



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIENE TOMÉ OLIVEIRA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ELETRODOS COM E SEM FILMES DEPOSITADOS
POR NITRETAÇÃO APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS
UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO**

FORTALEZA

2017

JULIENE TOMÉ OLIVEIRA

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ELETRODOS COM E SEM FILMES
DEPOSITADOS POR NITRETAÇÃO APLICADOS AO TRATAMENTO DE
EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE
ELETROCOAGULAÇÃO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientador: Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O47e Oliveira, Juliene Tomé.
Estudo da Eficiência de Eletrodos com e sem Filmes Depositados por Nitretação Aplicados ao Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando a Tecnologia de Eletrocoagulação / Juliene Tomé Oliveira. – 2017.
126 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto.
1. Nitretação. 2. Plasma. 3. Eletrocoagulação. 4. Corante Têxtil. I. Título.

CDD 540

JULIENE TOMÉ OLIVEIRA

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ELETRODOS COM E SEM FILMES DEPOSITADOS
POR NITRETAÇÃO APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS
UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Dedico este trabalho aos meus pais, Aíres e Carlos, a minha irmã Juliane e ao meu namorado, Gustavo, que sempre me apoiaram e deram força total nesta realização profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre me acompanhar, iluminando os meus passos ao longo dessa vida e por sempre me guiar pelo melhor caminho.

Aos meus pais, Carlos Alberto e Aíres que são meus exemplos de vida, pelo amor, dedicação a tudo que me ensinaram, por terem me dado à oportunidade de estudar e não desistir dos meus sonhos. Pai e Mãe, obrigada por tudo.

Aos meus irmãos Juliane, Juliele e Júnior que sempre torcem e acreditam em mim. Agradeço pelo amor e apoio incondicional.

Ao meu namorado Gustavo pelo amor, companheirismo constante e auxílio nos experimentos.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela orientação, pela oportunidade concedida para realização deste trabalho e acreditar em meu potencial, pelo exemplo de profissionalismo e competência.

Ao Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) do grupo de Física dos Materiais da UFPI, pela parceria e realização da nitretação dos eletrodos utilizados nesse trabalho.

Aos professores Odair Pastor Ferreira, pela colaboração durante a realização da caracterização das amostras.

Ao professor Francisco Belmino Romero, pela sua ajuda ao longo desse trabalho e pelo auxílio constante.

Aos meus amigos do Laboratório de Análises de Traços (LAT): Carla, Giselle, Rouse, André Henrique, Pablo, Fátima Itana, Jhonyson, Clêrton, Renata, Fran, Tatiana, Vitor, Hélio.

Aos meus amigos do Laboratório de Processo Oxidativo Avançado (LABPOA): Ari Clesius, André Gadelha, Liana, Jefferson, Thiago, Álvaro, Igor, Luiza, Eliezer, Ramon.

Ao Eliezer pela co-orientação ao longo do meu mestrado. Obrigada pelas orientações, incentivo, apoio e amizade.

A Liana, Gadelha e Jefferson pelo auxílio durante a realização desse trabalho. Obrigada pelos momentos de troca de conhecimento e amizade.

Aos professores do Departamento de Química Analítica e Físico-Química e ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Química Analítica e Físico-Química, pelo auxílio durante o curso de mestrado.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que de alguma forma foram importantes para a realização deste trabalho.

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”. (Isaac Newton)

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo investigar a tecnologia de eletrocoagulação (EC) na remoção do corante têxtil Remazol Azul Brilhante R utilizando eletrodos de alumínio e aço inoxidável AISI 304 modificados por nitretação à plasma convencional e com a configuração de gaiola catódica de aço inoxidável e de titânio. A caracterização estrutural e morfológicas dos eletrodos foram realizadas através da Difração de Raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de dispersão de energia de Raio-X (EDS) e Espectroscopia Raman. A partir da análise de DRX foi possível observar a presença de picos característicos do AlN, Fe₃N e Ti₂N nas amostras tratadas. As amostras AIGCT e AIGCT foram as únicas que apresentaram filme finos homogêneos a partir dos resultados no MEV. Através do EDS, foi possível identificar a presença dos elementos Al, Fe, Ti e N, constituintes dos nitretos. Os espectros Raman apresentaram sinais pertencentes aos modos vibracional (TA) e (TO) do TiN e (E₂¹) e (E₁) do AlN. Após caracterização do material eletródico, realizamos os experimentos de eletrocoagulação/oxidação com intuito de investigar a eficiência na remoção do corante utilizando oitos eletrodos diferentes. A partir desses experimentos foi possível observar que os melhores percentuais de remoção de cor e COT (99,00% e 87,65%, respectivamente), foram obtidos quando o eletrodo de aço inoxidável tratado à plasma com gaiola catódica de titânio foi utilizado no processo. Ao realizarmos o estudo de cinética de eletrocoagulação os resultados demonstraram que a reação segue uma cinética de primeira ordem. Os experimentos utilizando estes eletrodos apresentaram menor consumo energético (2,99 kWh m⁻³) quando comparado com os eletrodos de aço inoxidável sem modificação. Assim, este estudo demonstrou que a utilização de eletrodos modificados por deposição à plasma melhoram a eficiência do tratamento do corante têxtil estudado. Nos experimentos de EC utilizando o eletrodo EIGT no tratamento de um efluente têxtil, os valores de remoção de cor, turbidez e COT, alcançaram 93,72%, 94,14% e 40,08%, respectivamente.

Palavras-chaves: Nitretação. Plasma. Eletrocoagulação. Corante Têxtil.

ABSTRACT

The objective of the present work is to investigate the electrocoagulation technology (EC) in the removal of the Remazol Azul Brilhante R dye using aluminum and AISI 304 stainless steel electrodes modified by conventional plasma nitriding and with the cathodic cage configuration of stainless steel and titanium. The structural and morphological characterization of the electrodes was performed using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and Raman Spectroscopy. From the XRD analysis it was possible to observe the presence of AlN, Fe₃N and Ti₂N characteristic peaks in the treated samples. The AlGCT and TiGCT samples were the only ones that presented homogeneous thin films from the SEM results. Through the EDS, it was possible to identify the presence of the elements Al, Fe, Ti and N, constituents of the nitrides. The Raman spectra presented signals belonging to the vibrational modes (TA) and (TO) of the TiN and (E₂) and (E₁) of the AlN. After characterization of the electrode material, we carried out the electrocoagulation / oxidation experiments in order to investigate the efficiency in the removal of the dye using different electrodes. From these experiments it was possible to observe that the best percentages of color removal and TOC (99,00% and 87,65%, respectively) were obtained when the stainless steel electrode treated with plasma with cathodic titanium cage was used in the process. In the study of electrocoagulation kinetics the results showed that the reaction follows a first order kinetics. The experiments using these electrodes presented lower energy consumption (2.99 kWh m⁻³) when compared to unmodified stainless steel electrodes. Thus, this study demonstrated that the use of electrodes modified by plasma deposition improves the treatment efficiency of the textile dye studied. In the experiments of EC using the TiGCT electrode in the treatment of a textile effluent, the values of color removal, turbidity and TOC reached 93,72%, 94,14% and 40,08%, respectively.

Keywords: Nitration. Plasma. Electrocoagulation. Textile dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura química do corante Vermelho Ácido 27	25
Figura 2	– Estrutura química do corante índigo	25
Figura 3	– Estrutura química do 9,10-antraquinona	26
Figura 4	– Classificação dos corantes segundo sua fixação às fibras têxteis	26
Figura 5	– Estrutura química do corante Remazol Azul Brillhante	29
Figura 6	– Fluxograma das etapas de beneficiamento na indústria têxtil	30
Figura 7	– Representação esquemática de um processo eletrolítico convencional	37
Figura 8	– Interações que ocorrem dentro de um reator de EC	40
Figura 9	– Diagrama de Pourbaix para o ferro	43
Figura 10	– Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio $Al(OH)_{3(s)}$, considerando apenas espécies de alumínio mononucleares	45
Figura 11	– Diagrama de Pourbaix para Al-H ₂ O a 25 °C	46
Figura 12	– Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica	49
Figura 13	– Representação esquemática das prováveis interações dos íons do plasma com o substrato	50
Figura 14	– Representação esquemática em corte do reator de nitretação iônica com configuração em gaiola catódica, mostrando detalhe da gaiola	51
Figura 15	– Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola catódica	52
Figura 16	– Desenho esquemático do equipamento de deposição por plasma (a) e (b) equipamento de deposição por plasma localizado no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma)	56
Figura 17	– Reator eletrolítico e agitador magnético utilizado neste estudo	59

Figura 18 – Conjunto de eletrodos utilizados nos ensaios de EC com espaçamento de 3 mm	60
Figura 19 – Equipamentos utilizados no processo de eletrocoagulação: (a) fonte de tensão; (b) multímetro digital; (c) multímetro de bancada e (d) osciloscópio	61
Figura 20 – Imagens das amostras de aço inoxidável (a) e de alumínio (b) após o tratamento de deposição por plasma	68
Figura 21 – Difractogramas de Raio-X dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA e (h) EAGT (continua)	70
Figura 22 – Análises de MEV-EDS dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA e (h) EAGT (continua)	73
Figura 23 – Espectros EDS dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA e (h) EAGT (continua)	76
Figura 24 – Espectro Raman das amostras: a) EAN, b) EAGT e c) EIGT	80
Figura 25 – Espectro de absorbância na região do UV-Vis (a) e aspecto visual da solução do corante RBBR (b)	81
Figura 26 – Remoção de cor no efluente tratado por EC no decorrer de 60 minutos	82
Figura 27 – Valores de COT final no efluente sintético tratado por EC no decorrer de 60 minutos	83
Figura 28 – Imagem do reator após 60 min de EC: a) eletrodo de aço inoxidável e b) eletrodo de alumínio	84
Figura 29 – Comportamento da temperatura durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	85
Figura 30 – Comportamento da temperatura durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	86
Figura 31 – Comportamento do pH durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	87

Figura 32 – Comportamento do pH durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	88
Figura 33 – Curva de distribuição de espécies do corante Remazol Azul Brillhante R	89
Figura 34 – Comportamento da condutividade elétrica durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	90
Figura 35 – Comportamento da condutividade elétrica durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	91
Figura 36 – Comportamento da turbidez durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	93
Figura 37 – Comportamento da turbidez durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	94
Figura 38 – Comportamento da turbidez durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio	95
Figura 39 – Comportamento do ORP durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	96
Figura 40 – Comportamento do ORP durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	97
Figura 41 – Comportamento do COT durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	98
Figura 42 – Comportamento do COT durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	99
Figura 43 – Variação da cor durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável	102
Figura 44 – Variação da cor durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio	103
Figura 45 – Espectro de absorbância na região do UV-Vis (a) e aspecto visual do efluente têxtil (b)	109
Figura 46 – Imagem do reator de Ec: a) inicial e b) após 90 min de operação	110

Figura 47 – Resultados referentes ao processo de descoloração do efluente 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Porcentagem de diferentes tipos de corante fixados e lançados no efluente	33
Tabela 2	– Composição química do aço inoxidável AISI 304 utilizado no trabalho	54
Tabela 3	– Composição química do metal alumínio utilizado no trabalho	55
Tabela 4	– Condições de tratamento de deposição por plasma das amostras	57
Tabela 5	– Propriedades físico-químicas do corante	62
Tabela 6	– Análise quantitativa por EDS do percentual atômico encontrados nas amostras	78
Tabela 7	– Parâmetros dos modelos de cinética de primeira e segunda ordem da remoção de COT para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio	100
Tabela 8	– Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do modelo de cinética de primeira ordem de remoção de COT para os experimentos utilizando eletrodos de aço inoxidável e de alumínio	101
Tabela 9	– Valores de concentração dos íons metálicos em solução após o processo de EC utilizando os eletrodos de aço inoxidável e alumínio	104
Tabela 10	– Desgaste teórico e experimental para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio	105
Tabela 11	– Desgaste do eletrodo em cada batelada para os eletrodos de aço inoxidável e de alumínio	106
Figura 12	– Tempo de desgaste dos eletrodos de aço inoxidável e de alumínio	106

Tabela 13 – Consumo e custo energético dos experimentos de eletrocoagulação para os conjuntos de eletrodos de aço inoxidável e de alumínio	108
Tabela 14 – Resultados dos parâmetros analisados para o tratamento do efluente têxtil	111

LISTA DE SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CC	Corrente contínua
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Corrente pulsada
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EA	Eletrodo de alumínio
EAN	Eletrodo de alumínio após nitretação convencional
EAGA	Eletrodo de alumínio após nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável
EAGT	Eletrodo de alumínio após nitretação com gaiola catódica de titânio
EC	Eletrocoagulação
EI	Eletrodo de aço inoxidável
EIN	Eletrodo de aço inoxidável após nitretação convencional
EIGA	Eletrodo de aço inoxidável após nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável
EIGT	Eletrodo de aço inoxidável após nitretação com gaiola catódica de titânio

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Equivalente eletroquímico
F	Constante de Faraday
I	Corrente
K	Constante cinética
m_{e1}	Massa do eletrodo
T	Tempo de eletrólise
U	Tensão aplicada
V	Volume d efluente tratado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Corantes têxteis	24
2.2	Indústria têxtil	29
2.3	Efluentes têxteis	32
2.4	Técnicas de tratamento de efluentes têxteis	34
2.4.1	<i>Tipos de processos</i>	34
2.4.2	<i>Tecnologias de tratamento aplicadas em efluentes têxteis</i>	35
2.5	Tratamento eletrolítico	37
2.6	Eletrocoagulação	38
2.6.1	<i>Mecanismos do processo de EC</i>	39
2.6.2	<i>Principais reações químicas</i>	41
2.6.2.1	<i>Reações químicas em presença do ferro</i>	41
2.6.2.2	<i>Reações químicas em presença de alumínio</i>	43
2.6.3	<i>Parâmetros associados ao processo de EC</i>	46
2.6.3.1	<i>Tipo de corrente</i>	46
2.6.3.2	<i>Material do eletrodo</i>	47
2.7	Nitretação	48
2.7.1	<i>Nitretação utilizando gaiola catódica</i>	50
3	OBJETIVOS	53
3.1	Geral	53
3.2	Específicos	53
4	METODOLOGIA	54
4.1	Tipos de eletrodos metálicos utilizados nos processos de deposição	54
4.1.1	<i>Aço inoxidável</i>	54
4.1.2	<i>Alumínio</i>	54
4.2	Deposição dos filmes por plasma	55
4.2.1	<i>Preparação dos eletrodos</i>	55
4.2.2	<i>Processo de deposição por plasma</i>	55

4.3	Caracterização dos eletrodos depositados por plasma	57
4.3.1	<i>Difração de Raio-X</i>	58
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raio X (EDS)</i>	58
4.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	58
4.4	Aparato experimental de eletrocoagulação	59
4.5	Experimentos de eletrocoagulação	61
4.5.1	<i>Reagentes</i>	61
4.5.2	<i>Preparo da solução sintética</i>	62
4.5.3	<i>Processo de eletrocoagulação</i>	62
4.6	Análises físico-químicas	63
4.7	Estudo de cinética de eletrocoagulação	64
4.8	Desgaste do eletrodo	65
4.9	Tempo de desgaste do eletrodo	65
4.10	Consumo energético	66
4.11	Aplicação do tratamento em efluente real	66
4.12	Amostragem do efluente têxtil	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Caracterização dos eletrodos tratados	68
5.1.1	<i>Análise por Difração de Raio-X</i>	69
5.1.2	<i>Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	72
5.1.3	<i>Análise por Espectroscopia Raman</i>	78
5.2	Experimentos de Eletrocoagulação	80
5.2.1	<i>Seleção do comprimento de onda de máxima absorção</i>	80
5.2.2	<i>Determinação do tempo de tratamento</i>	81
5.2.3	<i>Avaliação dos parâmetros físico-químicos</i>	84
5.2.3.1	<i>Temperatura</i>	84
5.2.3.2	<i>pH</i>	87
5.2.3.3	<i>Condutividade elétrica</i>	90
5.2.3.4	<i>Turbidez</i>	92
5.2.3.5	<i>Potencial de Oxidação-Redução (ORP).....</i>	95

5.2.3.6	<i>Carbono Orgânico Total (COT)</i>	98
5.2.3.7	<i>Cor</i>	101
5.2.3.8	<i>Determinação de íons metálicos</i>	103
5.3	Cálculo do desgaste do eletrodo	104
5.4	Consumo energético	107
5.5	Tratamento do efluente têxtil	108
6	CONCLUSÃO	112
	REFERÊNCIAS	114
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA PARA OS EXPERIMENTOS DE EC: a) EI, b) EIN, c) EIGA, d) EIGT, e) EA, f) EAN, g) EAGA e h) EAGT	125
	APÊNDICE B – GRÁFICOS DE CORRENTES VERSUS TEMPO PARA OS EXPERIMENTOS DE EC: a) EI, b) EIN, c) EIGA, d) EIGT, e) EA, f) EAN, g) EAGA e h) EAGT	127

1 INTRODUÇÃO

A preservação da qualidade da água é uma grande preocupação, uma vez que o volume considerado como potável é baixo em comparação com os totais disponíveis em todo o mundo (PALÁCIO *et al.*, 2015). A presença de poluentes orgânicos nos corpos d'água, particularmente os corantes, causam alterações visuais, como a presença de cor, interferindo, assim, nos processos de fotossíntese devido à não penetração de luz (SANTOS *et al.*, 2007).

Entre as indústrias poluentes, a têxtil tem um grande impacto ambiental, devido, principalmente, a duas razões: a produção de grandes volumes de águas residuais por causa da quantidade de água consumida durante os processos e o baixo nível de fixação de matérias-primas, tais como amidos, corantes, detergentes e outros, que produzem efluentes com elevados níveis de material orgânico e forte coloração (SOUZA *et al.*, 2004).

Os efluentes têxteis caracterizam-se também por possuírem pH altamente flutuante, temperatura alta, Demanda Química de Oxigênio (DQO) elevada e considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni e Cu) (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Outro fator agravante são as características deste efluente, o qual se mostra bastante complexo e de difícil degradação, em virtude da presença, na maioria das vezes, de corantes de diferentes classes, além de outros insumos como: gomas sintéticas, sais e tensoativos. A descarga de efluentes têxteis nos corpos d'água tem potencializado os riscos à saúde das pessoas, os quais estão associados à entrada de componentes tóxicos nas cadeias alimentares de animais e seres humanos. Estudos recentes apontam ainda que algumas classes de corantes, principalmente os azos corantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (YILMAZ *et al.*, 2011; AFTAB *et al.*, 2011).

Na indústria têxtil brasileira, os processos de tratamento de efluentes comumente empregados são os primários e os secundários, destacando-se a operação de sistemas físico-químicos de coagulação-floculação, seguidos por oxidação biológica. Esses processos convencionais, em geral, devido à presença de compostos bastante solúveis (como a maioria dos corantes) e recalcitrantes no efluente têxtil, não são capazes de degradar a matéria orgânica na sua totalidade, podendo originar subprodutos mais nocivos do que o poluente original, entre outros inconvenientes como a geração de grandes quantidades de lodos contaminados e longos tempos de detenção hidráulica (ALEXANDRE, 2015).

Devido a estas limitações, o desenvolvimento de tecnologias mais efetivas e limpas vem sendo incentivadas para o tratamento de efluentes oriundos da indústria têxteis. Dentre elas podem ser mencionadas: a filtração por membranas, os métodos fotocatalíticos, a ozonização, a sonicação, os tratamentos enzimáticos e a eletro-coagulação-oxidação-flotação.

O processo de eletrocoagulação (EC) apresenta-se como um método alternativo no tratamento de efluentes industriais, devido à sua versatilidade e à compatibilidade ambiental (PERTILLE, 2014). A eletrocoagulação é baseada no método eletroquímico da eletrólise, onde a oxidação dos eletrodos metálicos é responsável pela formação do agente coagulante, sem a necessidade da adição de compostos químicos para promover a coagulação e a formação de poluentes secundários (KOBYA *et al.*, 2015).

Dentre os parâmetros que afetam o processo de EC podemos destacar o tipo de corrente aplicada e o material do eletrodo. A escolha do material eletródico é importante pois influencia tanto na seletividade como no consumo específico de energia do processo de EC. Nos últimos anos vários pesquisadores investigam o desenvolvimento de novos materiais eletródicos (HUSSIN *et al.*, 2017; SILVA, *et al.*, 2017; PLESKOV *et al.*, 2016).

Diante desse contexto surgiu o interesse no tema de investigação aqui apresentado, visando avaliar a eficiência na degradação de um corante sintético utilizando eletrodos modificados por plasma através do processo de EC operando com corrente pulsada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes têxteis

Os corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas cuja finalidade é conferir coloração a um determinado material. A utilização de corantes pelo ser humano data de milhares de anos atrás, os quais utilizavam pigmentos, oriundos de fontes naturais, para fazerem gravuras rupestres nos interiores de cavernas, como também o uso no tingimento de tecidos, dado que existem relatos sobre tecidos coloridos encontrados em uma múmia egípcia de 2 500 a.C. Alguns desses corantes até hoje são utilizados, como exemplo, o índigo, a alizarina e a hena (GOMES, 2009).

Em 1856, William H. Perkin tentando sintetizar a quinina, descobriu o primeiro corante sintético; este corante foi denominado de malveína devido à sua cor lilás. Em seguida Perkin fundou a primeira fábrica de corantes sintéticos (GOMES, 2009). Com essa descoberta, ocorreu o surgimento de um grande número de corantes. Estas substâncias possuem propriedades como: estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem; o que confere aos corantes sintéticos características vantajosas (CARREIRA, 2006).

Os corantes são utilizados para diversos fins, como por exemplo, a indústria de artefatos de couro, papel, plásticos, alimentícia, tintas e vernizes, madeiras, cosméticos e, principalmente, em indústria têxtil (GOMES, 2009).

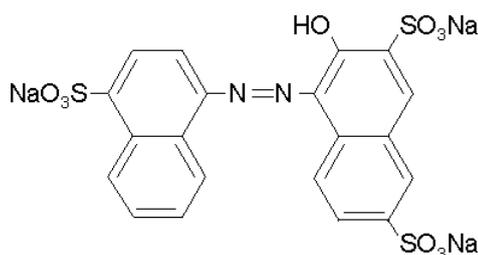
Segundo Souza (2006), os corantes têxteis são substâncias que se fixam às fibras de substrato têxtil, que podem reagir com esse componente, durante o processo de tingimento. As fibras têxteis governam os mecanismos de fixação da molécula cromófora ao substrato e constituem a base para a classificação dos corantes têxteis em categorias. Dependendo do tipo de fibra, exige-se uma determinada categoria de corante.

Os corantes também podem ser classificados de acordo com sua estrutura química. A classificação utilizando como critério a estrutura química subdivide-se em várias classes, como por exemplo: azo, nitrofenol, nitrosofenol, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina (SOUZA, 2006). Eles se ligam as fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes.

Os principais grupos de corantes classificados quanto a sua estrutura química são descritos abaixo:

- **Corantes azos:** apresentam em sua estrutura um ou mais grupamentos $-N=N-$, denominados azos, associados com anéis aromáticos e auxocromos ($-OH$, $-SO_3$, dentre outros). Representam cerca de 60-70% dos corantes sintéticos; no setor têxtil, cerca de 60% dos corantes utilizados são os azos corantes (FERNANDES *et al*, 2004; WANG *et al.*, 2003). A Figura 1 representa a estrutura química de um azo corante:

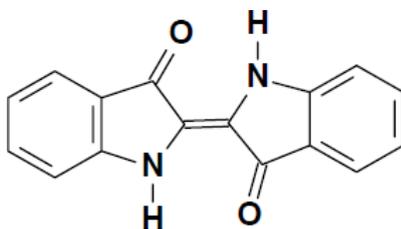
Figura 1- Estrutura química do corante Vermelho Ácido 27.



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2008).

- **Corantes indigóides:** são considerados os corantes mais antigos. Podem ser produzidos a partir de plantas, por exemplo a *Indigofera suffruticosa* (conhecida como anileira), das quais podem ser extraídos o corante em tom azul (HUNGER, 2003). Ou podem ser sintetizados a partir do ácido cloro acético e da anilina (GOMES, 2009). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 2. Este corante ainda é muito utilizado no tingimento de jeans.

Figura 2- Estrutura química do corante índigo.

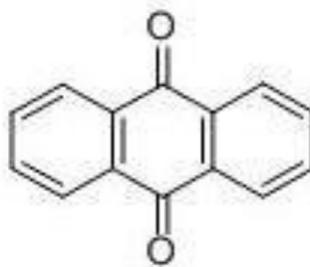


Fonte: Adaptado de SALA & GUTIÉRREZ-BOUZÁN (2012).

- **Corantes antraquinonas:** correspondem à segunda maior classe de corantes. São baseados na estrutura 9,10-antraquinona (Figura 3). As cores dos corantes antraquinonas estão relacionadas ao núcleo antraquinona e é modificada pelo tipo,

número e posição dos substituintes (HUNGER, 2003; EPOLITO et. al., 2005).

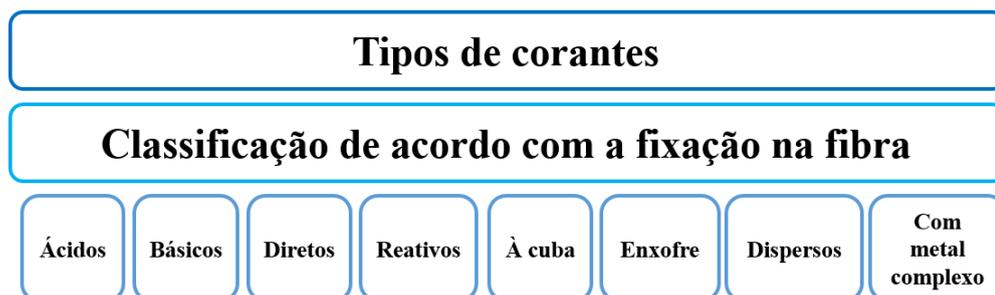
Figura 3- Estrutura química do 9,10-antraquinona.



Fonte: Adaptado de RODRÍGUEZ (2013).

Os principais grupos de corantes têxteis classificados de acordo com o tipo de interação com a fibra têxtil, segundo Guaratini e Zanoni (2000), são descritos na Figura 4.

Figura 4- Classificação dos corantes segundo sua fixação às fibras têxteis



Fonte: Adaptado de SALA & GUTIÉRREZ-BOUZÁN (2012).

A seguir será discutido sobre os principais grupos de corantes têxteis classificados de acordo com a fixação na fibra:

- **Ácidos:** são corantes aniônicos portadores de uma a três grupos sulfônicos. Estes grupos tornam o corante solúvel em água, e possuem vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas, como a lã e a seda. No processo de tingimento, o corante se liga à fibra por ligações iônicas. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que conferem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARATINI & ZANONI, 2000).
- **Básicos:** conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Estes corantes dividem-se em várias classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina,

oxima, acridina e quinolina (ANDRADE, 2003). Possuem baixa fixação, são empregados em fibras naturais e contribuem para os despejos alcalinos para as estações de efluentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

- **Diretos:** compreende compostos solúveis em água e se ligam à fibra da celulose por ligações de van der Waals. O tingimento é realizado em meio aquoso neutro ou fracamente alcalino, e com a adição de eletrólitos a afinidade do corante às fibras pode ser aumentada. Esta classe é constituída principalmente por corantes que contêm mais de um grupo azo em sua estrutura (diazó, triazo, etc) ou pré-transformados em complexos metálicos (UEDA, 2006; HUNGER, 2003).
- **Reativos:** esse grupo de corantes estabelece com a fibra ligações covalentes, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido após tingimento quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração ocorre através de ligações de maior intensidade. Porém, tem a restrição no tratamento com cloro agride o meio ambiente. Os principais grupos reativos encontrados nestes corantes são clorotriazina e a vinilsulfona. Esta classe de corantes apresenta grupos cromóforos em sua estrutura como: azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazan e oxazina, além de estruturas simples e elevada solubilidade em água (GOMES, 2009).

Os corantes reativos podem ser subdivididos em subclasses no qual se enquadram os corantes do tipo remazóis, utilizado nos experimentos desta dissertação. Esses tipos de corantes apresentam em sua estrutura um grupamento sulfato-etilsulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) como substituinte característico no qual é hidrolisado a vinil sulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) e então é formado uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra têxtil (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Essa classe de corantes apresenta como vantagens: rapidez no tingimento, solidez, estabilidade química, facilidade de operação e o baixo consumo de energia na aplicação contribuindo para a sua popularidade industrial (RIBEIRO, 2011). Devido a sua estabilidade química esses corantes são resistentes a tratamentos convencionais (CARNEIRO *et al.*, 2004).

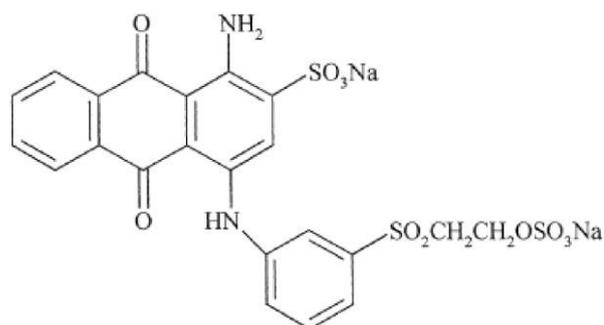
- **A cuba:** são corantes insolúveis em água podendo ser convertidos em compostos solúveis por meio de um meio alcalino e agente redutor. Possuem afinidade pela celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença do ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra, apresentando excelentes propriedades de fixação (GUARATINI & ZANONI, 2000). Estes corantes constituem uma importante

classe baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides (UEDA, 2006).

- **Dispersos:** são definidas como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, como exemplo o acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São empregados também no tingimento de poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas (MARTINS, 2011; BASTIAN *et al.*, 2009).
- **Ao enxofre:** são insolúveis em água, devido à presença de macromoléculas com pontes de polisulfetos ($-S_n-$). Possuem estruturas intermediárias e formam um grupo relativamente pequeno de baixo custo. Esses corantes são mais resistentes aos agentes oxidantes, à remoção por lavagem, apresentam média e boa resistência a luz. Porém, estes corantes originam resíduos bastante tóxicos (UEDA, 2006).
- **Azóicos:** são compostos coloridos, insolúveis em água, e são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Durante esse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar produzir um corante diretamente sob a fibra, permite um método de tingimento com alto padrão de fixação e alta resistência a luz e umidade (GUARATINI & ZANONI, 2000).

O corante Remazol Azul Brilhante R ou Reactive Blue 19 (RBBR) é o corante estudado no presente trabalho. É um corante reativo, antraquinônico e aniônico (Figura 5). Assim como os outros corantes reativos, que apresentam o grupo cromóforo antraquinona, esse corante caracteriza-se por ser altamente solúvel em água e dar estabilidade à cor dos tecidos, devido a formação de ligações covalentes entre a fibra e o corante (GUARATINI & ZANONI, 2000). É utilizado principalmente no tingimento de algodão e couro, já que fornece cores brilhantes, resistência à luz e seu cromóforo é estável nos meios ácidos e básicos (HUNGER, 2007). Apresentam tonalidades azuis, roxas e verdes (FONTENOT *et al.*, 2002).

Figura 5- Estrutura química do corante Remazol Azul Brillhante.



Fonte: Adaptado RODRÍGUEZ (2013).

O RBBR, um corante industrialmente importante que é frequentemente usado como material de partida na produção de corantes poliméricos. O RBBR é um derivado de antraceno e representa uma importante classe de organopoluentes tóxicos e recalcitrantes (OSMA *et al.*, 2010).

2.2 Indústria têxtil

A indústria têxtil atua na manipulação de fibras e de fios em tecidos, tornando possível a produção de peças de vestuário e artigos têxteis domésticos, até artigos para aplicações técnicas como filtros, redes de pesca, cintos de segurança, dentre outros. Atualmente, a maioria dos produtos fabricados dependem da presença de componentes têxteis como matéria-prima. (ALEXANDRE, 2015).

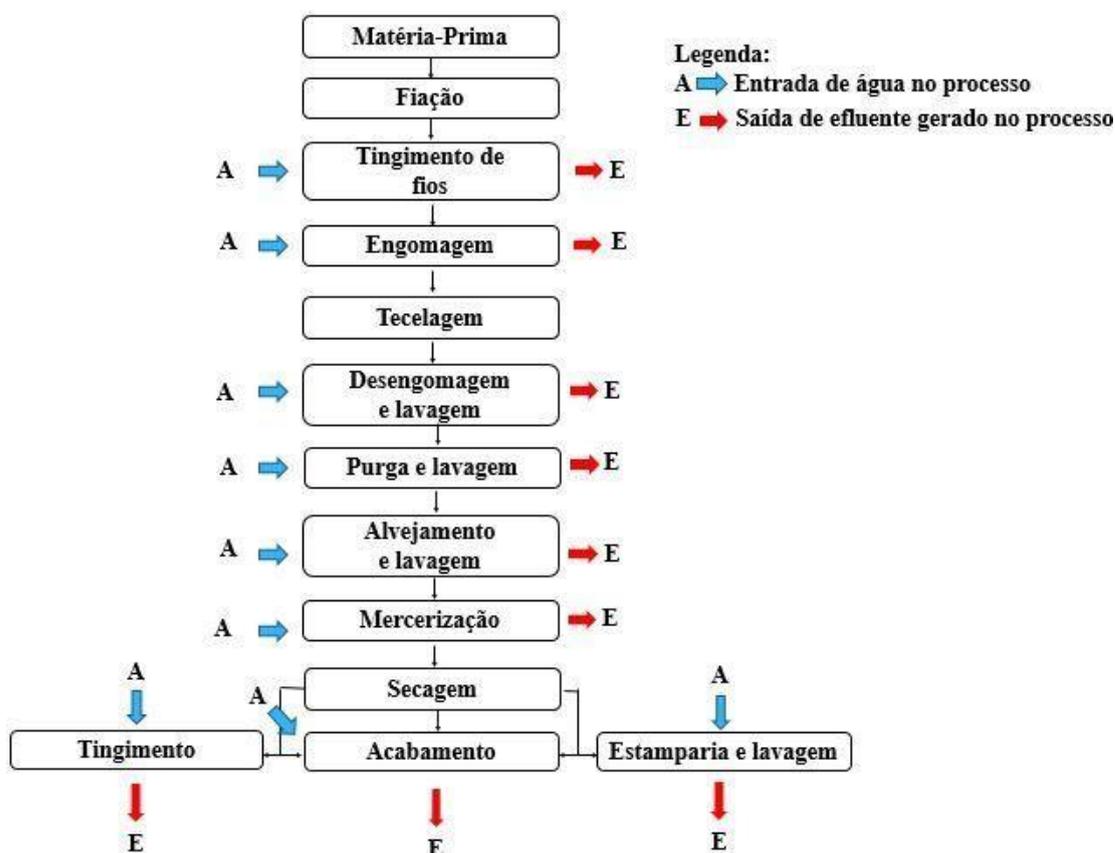
O setor têxtil e de confecção, no Brasil, é uma atividade com cerca de 200 anos, impulsionou muitas outras indústrias e contribuiu para a Revolução Industrial. Hoje, o País ocupa o quinto lugar na produção têxtil mundial e o quarto de confecção, empregando 1,7 milhão de pessoas de forma direta, através de mais de 300 empresas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2014).

Na região Nordeste, a indústria têxtil produz predominantemente fios, tecidos e malhas de fibras naturais, particularmente o algodão (VIANA, 2005). O Estado do Ceará é o maior representante da indústria têxtil no Nordeste do Brasil e nele encontra-se o município de Jaguaruana, conhecido como "Terra da Rede de Dormir". Nesse município, existem cerca de 160 unidades fabricantes de rede de dormir, empregando 5.000 pessoas, com uma produção quantitativa média de 10.000 unidades de redes/mês com 6% dessa produção voltada para o

mercado externo (CARNEIRO, 2013).

As indústrias têxteis possuem processo produtivo muito diversificado, isto é, algumas podem possuir todas as etapas do processo (fiação, tecelagem e beneficiamento) outras possuem apenas um dos processos (somente fiação, somente tecelagem, somente beneficiamento ou somente fiação e tecelagem, dentre outros). O processo de beneficiamento tem como finalidade transformar os tecidos a partir do seu estado cru em um material têxtil com características visuais e de toque melhoradas (GOMES, 2009). A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo o processo produtivo têxtil.

Figura 6-Fluxograma das etapas de beneficiamento na indústria têxtil.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental e o Sindicato das Indústrias Têxteis do Estado de São Paulo (2009), o beneficiamento têxtil é uma etapa de preparação dos fios para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retenção e tratamentos especiais, já o enobrecimento é uma etapa de preparação, tingimento,

estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados. Durante essas duas etapas os efluentes têxteis são gerados. As principais operações que fazem parte dessas etapas, foram descritas resumidamente abaixo:

- **Engomagem:** é um processo onde ocorre a aplicação de produtos químicos (uma goma), com a finalidade de aumentar a resistência à torção e à abrasão. Dentre os agentes naturais utilizados destacam-se os amidos e fécula de milho, batata e mandioca e dentre as gomas semissintéticas e sintéticas, a carboximetil celulose e os poliacrilatos, respectivamente (RIBEIRO, 2011).
- **Desengomagem:** ocorre a remoção da goma aplicada ao fio durante a etapa de engomagem de fios. É uma etapa necessária, pois a goma pode interferir ou impedir alguns processos subsequentes de enobrecimento. Pode ser realizada através de uma lavagem à quente, utilizando substâncias oxidantes, tensoativos e sais (silicato de sódio, cloreto de magnésio ou cloreto de sódio), agentes complexantes, álcali ou enzimas (ALEXANDRE, 2015).
- **Purga/limpeza:** ocorre a remoção de proteínas, peptídeos, substâncias graxas e minerais existentes nas fibras. Estas substâncias conferem caráter hidrofóbico das fibras e fornecem uma coloração amarelada. Com isso, a purga tem como objetivo oferecer hidrofiliabilidade ao substrato para que este possa ser processado durante o beneficiamento. A purga pode ser realizada em meio alcalino, com a presença de produtos alcalinos e agentes sequestrantes, porém, o pH dos efluentes deve ser neutralizado utilizando ácido sulfúrico ou dióxido de carbono (GOMES, 2009).
- **Alveamento:** é um tratamento químico empregado na descoloração de materiais têxteis que se deseje branquear. É realizado por meio de uma reação de oxidação (utilizando hipoclorito de sódio, clorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio) ou redução (com hidrossulfito de sódio, formaldeído sulfoxilado de sódio, bissulfito de sódio ou dióxido de tiuréia. Podem ser utilizados também álcalis, ácidos e tensoativos. Este processo consome grande volume de água devido à necessidade de remoção dos compostos adicionados, uma vez que estes compostos podem provocar a oxidação dos corantes que serão utilizados no processo de tingimento (PEREIRA, 2009).
- **Mercerização:** é a aplicação a frio de hidróxido de sódio concentrado sobre o tecido. Tem como objetivo proporcionar ao material celulósico maior afinidade aos corantes,

toque mais macio, brilho acentuado e maior resistência mecânica. Posteriormente o tecido precisa ser lavado e neutralizado através de um banho de ácido, para que não ocorra interferência nos processos posteriores (GOMES,2009).

- **Tingimento e estampagem:** processos onde ocorre a aplicação de matérias colorantes ao material têxtil, são as etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis. O tingimento envolve o uso de produtos químicos capazes de se combinar com a molécula da fibra têxtil, geralmente quando em solução aquosa. Na estampagem a coloração ocorre apenas na face do tecido, podendo fazer uma cor lisa ou desenhos. Durante o tingimento, alguns fatores influenciam o processo, tais como a temperatura, produtos químicos auxiliares (como sais, tensoativos, ácidos, bases, etc), ação mecânica causada pela agitação do banho de tingimento e o substrato têxtil em processamento (GOMES, 2009).
- **Acabamento:** proporciona ao material têxtil características finais adequadas para o mercado consumidor. Estas características são: encorpamento, aumento de rigidez, maior brilho, toque mais macio, impermeabilidade, resistência, repelência a sujeira, à água e ao fogo. Pode ser realizado por tratamento mecânico ou químico (ALEXANDRE, 2015).

2.3 Efluentes têxteis

Durante o processo produtivo têxtil ocorre um baixo aproveitamento da água e de outros insumos (tais como: corantes, engomantes, amaciantes, dentre outros), contribuindo para a geração de um elevado volume de efluente. A diversidade de operações, técnicas e produtos utilizados durante esse processo, fazem com que o efluente têxtil possua características bastante variáveis. Porém, este apresenta uma coloração intensa, alta concentração de matéria orgânica e recalcitrância (ALEXANDRE, 2015).

A indústria têxtil é considerada uma das maiores poluidoras dentre os diversos setores industriais. Essas empresas descartam grandes quantidades de corantes que não se fixam nas fibras durante o tingimento, devido ao problema de baixa eficiência de agregação dos corantes a fibra (CARNEIRO, 2007). A Tabela 1 apresenta alguns valores estimados para o percentual de corante fixado para alguns dos principais tipos de corantes.

O tingimento é a etapa que apresenta o maior risco ao meio ambiente, uma vez que esta requer altas concentrações não só de corantes orgânicos, como também de aditivos e sais

(MERZOUK *et al.*, 2011).

Os efluentes têxteis são caracterizados por possuírem uma grande variedade nos parâmetros de análise de poluição, como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, cor e salinidade (GOMES, 2009). Apresentam também uma alta quantidade de sólidos suspensos e considerável quantidade de metais pesados, tais como cromo, níquel e cobre (ARAÚJO *et al.*, 2006). Dentre os principais poluentes têxteis estão os produtos orgânicos e inorgânicos utilizados no processo de acabamento, compostos clorados, sais, substâncias colorantes, fosfato total, sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão e sólidos totais (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Tabela 1- Porcentagem de diferentes tipos de corante fixados e lançados no efluente.

Classe do corante	Gau de fixação (%)	Perdas para o efluente (%)
Ácidos	89-95	5-11
Diretos	70-95	5-30
Dispersos	90-100	0-10
Reativos	60-70	30-40
Sulforosos	60-90	0-40

Fonte: adaptado de RAMOS (2002).

A forte coloração dos efluentes têxteis, além da poluição visual, provoca também o impedimento da penetração dos raios solares, interferindo assim no processo de fotossíntese, acarretando conseqüentemente o aumento da mortalidade dos peixes e dos outros seres vivos presentes no corpo d'água em virtude da redução de oxigênio dissolvido (ALEXANDRE, 2015).

AFTAB *et al.*, (2011) afirmam que os corantes azo e seus subprodutos podem ter caráter carcinogênico e/ou mutagênico e podem formar paralelamente complexos com outros produtos descartados no efluente.

Assim, a aplicação de tratamentos que permitam a redução efetiva desses contaminantes presentes nos efluentes têxteis além de importante é extremamente necessária para a preservação de corpos hídricos como também para a saúde humana.

2.4 Técnicas de tratamento de efluentes têxteis

2.4.1 Tipos de processos

Com a legislação ambiental mais atuante e rigorosa (Resolução n° 2/2017 da COEMA e Resolução n° 430/2011 do CONAMA), a indústria têxtil tem dificuldade de se adaptar. O principal problema é a remoção de cor dos efluentes, devido aos corantes utilizados no processo de tingimento. Na maioria das vezes os tratamentos tornam-se difíceis devido às constantes trocas de corantes no tingimento, provocando uma considerável variação nas características do efluente, tais como pH, cor, demanda química de oxigênio (DQO), dentre outros. Em vista disso, tanto as empresas têxteis como os cientistas investem cada vez mais nas pesquisas em busca por novos tratamentos e tecnologias que visam a descoloração dos efluentes têxteis (RIBEIRO, 2011).

Como a composição do efluentes têxteis é muito diversificada e dependente do tipo de processo e dos insumos químicos utilizados, os processos existentes não apresentam a mesma eficiência para o tratamento de todos os tipos de corantes. Para o tratamento de cada tipo de efluente tem uma sequência adequada, sendo necessário o estudo de cada caso e nunca descartar a possibilidade de associar tecnologias (MACHADO, 2007).

É importante que os tipos de processos de tratamento de efluentes estudados e avaliados estejam de acordo com cada situação obtendo a melhor relação custo x benefício e ainda conseguir atender aos padrões de lançamento da legislação vigente (ALEXANDRE, 2015). Geralmente, estes processos são divididos em três grandes grupos: processos físicos, químicos e biológicos.

- **Processos físicos:** ocorrem a predominância de fenômenos físicos. Envolvem o uso de sistemas de separação de fases (flotação, sedimentação, decantação, centrifugação e filtração), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solvente, adsorção) e separação molecular (microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise) Estes processos podem ser utilizados em etapa de pré-tratamento ou polimento do processo final sendo essenciais para alcançar um resultado satisfatório para um sistema de tratamento (ALEXANDRE, 2015).
- **Processos químicos:** são caracterizados pela utilização de produtos químicos ou ocorrência de reações químicas durante a remoção ou conversão de contaminantes. Dentre estes, destacam-se a coagulação-floculação, a precipitação química, a oxidação

química, a cloração, a correção de pH e a incineração. São geralmente utilizados em conjunto com os processos físicos (ALEXANDRE 2015).

- **Processos biológicos:** a remoção do contaminante ocorre por meio de atividade biológica. Dentre os existentes, destacam-se: os lodos ativados e suas variações, os filtros biológicos anaeróbios e aeróbios, as lagoas de estabilização aeradas, facultativas ou anaeróbias e os digestores anaeróbios de fluxo ascendente (VON SPERLING, 2002; ALEXANDRE, 2015).

2.4.2 Tecnologias de tratamento aplicadas em efluentes têxteis

Diversos tratamentos e suas combinações têm sido estudados e avaliados buscando-se obter uma remoção eficaz dos poluentes presentes nos efluentes têxteis. Dentre estes, os mais discutidos são: a coagulação, a adsorção, a oxidação biológica, os métodos fotocatalíticos, a ozonização, o uso de membranas e a eletrocoagulação (ALEXANDRE, 2015).

- **Coagulação química:** é considerada um dos tratamentos primários mais utilizados e práticos na redução de poluentes de águas residuais têxteis. Exige o uso de produtos químicos, aumentando o custo do tratamento. A dose do coagulante irá depender da concentração do corante e de outros produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil. Apresenta como outras desvantagens a alta concentração remanescente de sólidos dissolvidos no efluente tratado e a geração de um grande volume de lodo contaminado de difícil disposição (DASGUPTA *et al.*, 2015).
- **Adsorção:** é eficaz na diminuição da matéria orgânica dissolvida no efluente (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Porém, possui como desvantagens: difícil disposição dos adsorventes usados, dificuldade na regeneração de adsorventes gastos, redução na eficiência de adsorventes reativos e custo elevado de adsorventes utilizados (VERMA *et al.*, 2012).
- **Oxidação biológica:** dependendo da forma como é aplicado pode ser um processo econômico. Porém, não pode ser aplicado diretamente no efluente têxtil, tornando-se necessário um pré-tratamento físico-químico que elimine ou minimize a carga tóxica oriunda de corantes e outros compostos nele contido, a fim de tornar-se apresentável para o microrganismo, sem que ocorra a inibição do crescimento dos mesmos. Apresenta como outras desvantagens: longo tempo de detenção hidráulica, extrema

sensibilidade as condições experimentais (pH, temperatura e concentração de nutrientes) e necessidade de ampla área de instalação (ALEXANDRE, 2015).

- **Ozonização e Fotocatálise:** não são processos economicamente atrativos. O ozônio tem tempo de meia-vida curto, tornando-se um inconveniente. Já os processos fotocatalíticos permitem uma rápida mineralização de inúmeras espécies presentes no efluente têxtil, porém apresentam inviabilidade econômica. Além disso, apresentam algumas limitações, como: necessidade de fontes artificiais, dificuldades na penetração da radiação no meio de reação, dificuldades na separação dos fotocatalisadores, como também dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala (DASGUPTA *et al.*, 2015, KUNZ *et al.*, 2002).
- **Utilização de membranas:** incluem as tecnologias de microfiltração, ultrafiltração nanofiltração e osmose reversa. São consideradas tecnologias com simplicidade de escalonamento, onde não ocorre formação de subprodutos ou poluentes secundários e possuem eficiências de retenção apreciáveis (DASGUPTA *et al.*, 2015). Além disso, a água recuperada é geralmente caracterizada por baixa dureza tornando-a adequada para o reuso em instalações têxteis (RANGANATHAN *et al.*, 2007). Porém, uma grande desvantagem desses processos são as incrustações das membranas, sendo necessárias retrolavagens químicas periódicas. Como também, esses processos são de alto custo e poucos testes foram realizados em escala comercial (ROBINSON *et al.*, 2001; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2008).
- **Eletrocoagulação:** é um processo simples e confiável, que proporciona um menor tempo de detenção, maior velocidade de sedimentação do lodo, que é formado em menor quantidade e pode ser desidratado mais facilmente. As principais vantagens da EC sobre as outras técnicas convencionais, são a geração *in situ* dos agentes coagulante, não geração de subprodutos e a compacticidade do equipamento. Porém essa técnica apresenta algumas limitações, dentre elas, pode ser citado: o custo operacional alto pois utiliza corrente elétrica e a passivação do eletrodo, que gera uma resistência ao fluxo de corrente elétrica, causando uma perda na eficiência no processo de EC quando a corrente contínua é utilizada (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; MOUSSA *et al.*, 2016; KOBAYA; DEMIRBAS, 2015; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

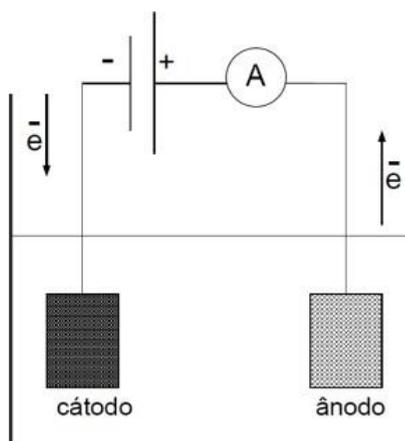
2.5 Tratamento eletrolítico

O tratamento eletrolítico aborda diversos processos que ocorrem no interior de uma célula eletrolítica, tais como: floculação, flotação, oxidação, cloração, precipitação, eletrólise, dentre outros (MAIA, 2014).

Os processos eletrolíticos apresentam como vantagens a utilização do elétron como reagente, a formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, a simplicidade de operação e desempenho confiável para uma ampla variedade de compostos tóxicos (FORNAZARI *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2008). Porém, a atividade catalítica e a consequente eficiência de degradação, são dependentes do tipo de material que o eletrodo é constituído e sua estrutura morfológica (ZAINAL; LEE, 2006).

Ticianelli e Gonzalez (2005) descrevem a eletrólise da seguinte forma: no mínimo dois eletrodos ou condutores elétricos, são devidamente espaçados entre si e mergulhados em um eletrólito (condutor iônico) contido em um recipiente conhecido como célula unitária. Estes eletrodos são ligados aos polos de uma fonte de corrente contínua onde o polo positivo, liga-se ao ânodo, e ao negativo, o cátodo (Figura 7). Ao se aplicar uma diferença de potencial através dos eletrodos, forma-se um campo elétrico entre eles. Este campo elétrico irá permitir que ocorra a oxidação ou redução de íons metálicos, íon cianeto, compostos organoclorados, hidrocarbonetos alifáticos e seus derivados (CLARO *et al.*, 2006).

Figura 7- Representação esquemática de um processo eletrolítico convencional.



Fonte: MONEGO (2007).

As reações de oxidação e redução que ocorrem durante o processo eletrolítico podem ser governadas por fenômenos associados a eletrólise, que por sua vez, é dependente da

diferença de potencial aplicada (SILVA; MAINIER, 2005). Os fenômenos que ocorrem na eletrólise podem ser explicados pelas leis, estabelecidas por Michael Faraday em 1835.

De acordo com a primeira lei de Faraday, a passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica.

Ticianelli e Gonzalez (2005), explicaram resumidamente a segunda lei de Faraday da seguinte forma: a magnitude do efeito químico, em equivalente químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Ou seja, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico deverá ser reduzido ou oxidado.

2.6 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) consiste em um tipo de tratamento eletrolítico, onde a oxidação dos eletrodos metálicos é responsável pela formação do agente coagulante, sem a necessidade da adição de compostos químicos para promover a coagulação. Os íons liberados neutralizam as cargas das partículas poluentes e, assim, inicia-se a coagulação. Isso será permitido a partir da tensão elétrica aplicada através dos eletrodos. Assim, os íons metálicos correspondentes à composição do ânodo representam uma alternativa ao uso de sais metálicos (como, sulfato de alumínio e cloreto férrico) ou polímeros e polieletrólitos adicionados para quebra de emulsões e suspensões estáveis (MOUSSA, *et al*, 2016).

Na eletrocoagulação, um conjunto de eletrodos é geralmente ligado a uma fonte externa e se baseia na geração de coagulantes “in situ” por dissolução anódica (de alumínio ou ferro,) e produção de hidróxido através da hidrólise da água no cátodo, que desestabilizam e agregam as partículas promovendo a adsorção dos contaminantes dissolvidos e a sua precipitação (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

O material utilizado para a construção dos eletrodos, portanto, determina o tipo de coagulante produzido. Dentre os materiais que estão sendo utilizados para tal função estão o alumínio e o ferro. Entretanto, o processo eletrolítico pode também apresentar simultaneamente, os processos de eletrofloculação, eletroflotação e a eletro-oxidação (ALEXANDRE, 2015).

Segundo Kobya *et al* (2016), a interação entre o coagulante e o poluente é o aspecto mais complicado do processo de EC. Uma vez que o metal dissolvido em água sofre hidrólise

formando espécies monoméricas e poliméricas (hidróxidos metálicos diferentes), assim como precipitados de hidróxido de metal. Os tipos e quantidades das espécies produzidas dependerão principalmente da concentração do metal como também do valor de pH. Da mesma forma, os mecanismos de coagulação/deposição e eficiência de remoção estão relacionados com as espécies anticoagulantes presentes no sistema.

Ao ser comparado com a coagulação química, a EC tem em teoria a vantagem de remover as menores partículas (coloidais). Isso porque as partículas menores quando carregadas eletricamente possuem maior probabilidade de serem coaguladas devido ao campo elétrico que as põe em movimento. A EC permite uma geração menor de lodo, reduzindo assim o custo com o descarte do mesmo e o lodo é facilmente separado (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

A eletrocoagulação possui outras vantagens, tais como: os flocos formados por EC são similares aos flocos químicos, porém os flocos formados por EC tendem a ser menores, contêm menos água na fronteira; produção de efluentes com menos sólidos totais dissolvidos (STD), as bolhas de gás produzidas durante a eletrólise possibilitam o carreamento do poluente ao topo da solução onde pode ser mais facilmente concentrado, coletado e removido e pode ser convenientemente usada nas áreas rurais onde a eletricidade não está disponível desde que um painel solar seja acoplado a unidade, e seja suficiente para realizar o processo (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOUSSA, *et al*, 2016).

2.6.1 Mecanismos do processo de EC

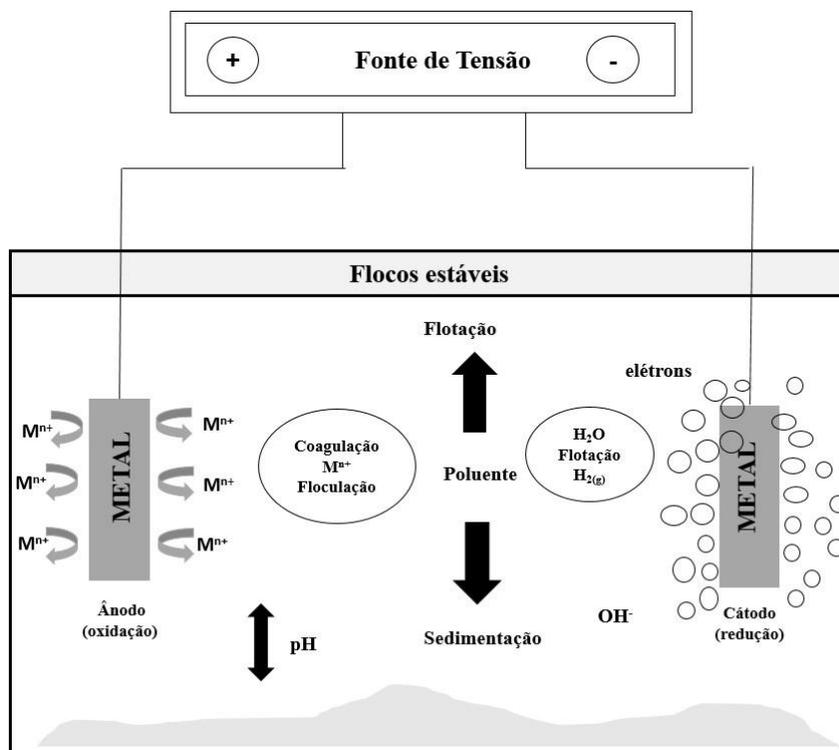
A EC é um processo complexo, com mecanismos que operam sinergicamente para remover poluentes (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015) e envolve muitos fenômenos químicos e físicos. O metal (Al ou Fe) que compõe o ânodo é hidrolisado quase que imediatamente ao hidróxido polimérico de ferro ou de alumínio. A partir daí são produzidos continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança do ânodo. A coagulação acontece quando estes cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o ânodo sob a influência de um campo elétrico, desestabilizando-as. Os contaminantes presentes na corrente de água residual são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais que estão sendo gerados pela oxidação do eletrodo (MOUSSA, *et al*, 2016).

Paralelamente a esse processo ocorre a geração de microbolhas principalmente de

gás hidrogênio (H_2) no cátodo, formadas pela hidrólise da água, as quais sobem à superfície carregando por arraste os flocos formados pelas impurezas, promovendo a clarificação do efluente (eletroflotação). A especiação do coagulante é um aspecto mais delicado da EC, uma vez que o cátion metálico ativo pode formar complexos monoméricos e poliméricos, como também precipitados de hidróxido de metal. Os tipos e quantidades de espécies produzidas dependerão principalmente da concentração de íon metálico que migra para a solução e do valor do pH (ALEXANDRE, 2015).

A Figura 8 mostra os principais mecanismos que acontecem no processo de EC, tais como: coagulação, precipitação, floculação e sedimentação.

Figura 8- Interações que ocorrem dentro de um reator de EC



Fonte: Adaptado de HOLT (HOLT *et al.*, 2002).

Segundo Mollah *et al.* (2004) e Can *et al.* (2006) a EC pode ser resumida na seguinte sequência de estágios:

- A formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício;
- A desestabilização dos contaminantes, da suspensão particulada e quebra das emulsões;
- A agregação das fases desestabilizadas para formar e promover o crescimento dos flocos (eletrofloculação);

d) Remoção por sedimentação ou flotação (eletroflotação).

De acordo com Moussa *et al* (2016), o tipo de coagulante utilizado e a sua distribuição no meio líquido a ser tratado influenciam no processo de coagulação e separação por sua especiação, no trajeto de remoção e subprodutos associados e nos gases eletrolíticos. O cátion metálico tem uma variedade de trajetos disponíveis- que é dependente das propriedades do poluente, do pH da solução e da concentração – ele poderá interagir diretamente com o poluente, poderá hidrolisar para formar um complexo hidróxido metálico, ou poderá precipitar. Logo, a especiação do cátion é importante para compreender o processo de EC.

2.6.2 Principais reações químicas

As reações que explicam o processo de eletrocoagulação são dependentes da condutividade, do pH, natureza da composição da solução a ser tratada, da tensão aplicada, do material componente dos eletrodos, da corrente elétrica e da densidade de corrente, dentre outros fatores.

2.6.2.1 Reações químicas em presença de ferro

Quando o ânodo que contém ferro é utilizado, o íon Fe^{2+} é gerado no efluente a partir da reação de oxidação que ocorre no ânodo ($E^\circ = 0,44 \text{ V}$) (Reação 1), enquanto que, a partir da reação de redução da água são produzidos gás hidrogênio e íon hidroxila ($E^\circ = 0,83 \text{ V}$) (Reação 2) (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).



De acordo Brillas e Martínez-Huitile (2015), a produção de OH^- a partir da reação de redução da água, provoca um aumento no valor de pH durante a eletrólise. O $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é formado no ânodo (Reação 3), através da combinação dos íons ferrosos (Fe^{2+}) com os íons hidroxilas, resultantes das reações (1) e (2) apresentadas acima.

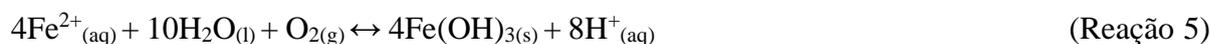


Assim, a equação global para o processo eletrolítico a partir da sequência de reações

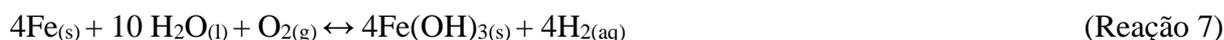
(1) a (3) é representada abaixo:



Considerando que exista a presença de oxigênio, os íons ferrosos poderão ser oxidados pela formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Reação 5) e prótons (H^+) podem ser diretamente reduzidos formando gás hidrogênio (Reação 6):

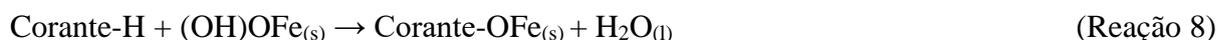


Logo, a combinação das reações (1), (5) e (6), resulta na reação global abaixo (Reação 7):



Os íons férricos gerados na reação de oxidação poderão se submeter imediatamente a reações espontâneas adicionais para produzir não só hidróxidos férricos, bem como complexos hidroxí-poliméricos, tais como: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$, dependendo do pH do meio aquoso. Esses compostos hidróxidos, poli hidróxidos e poli hidróxidos metálicos possuem forte afinidade por partículas dispersas e também íons que causam coagulação (MOLLAH *et al.*, 2004).

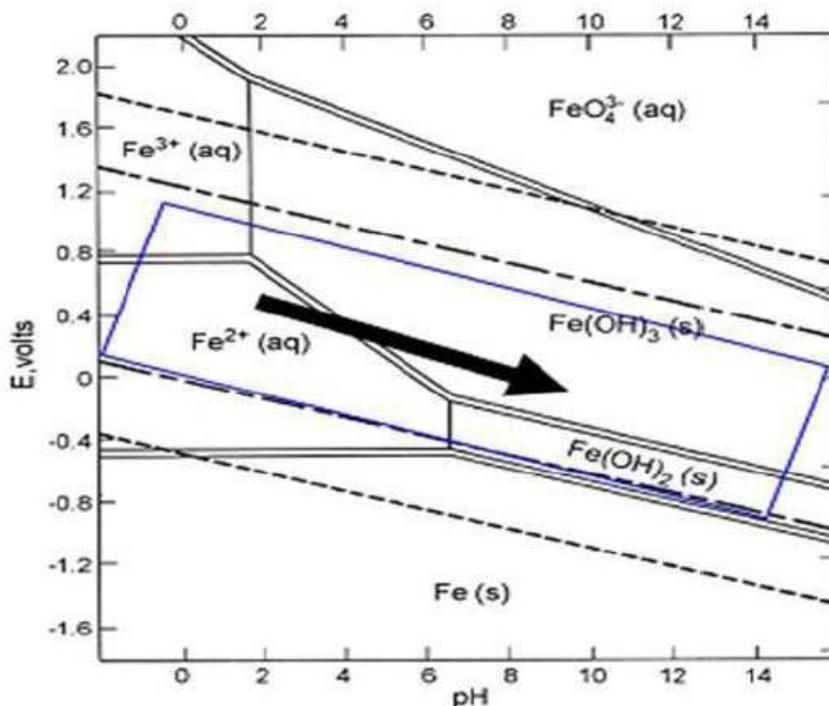
Ainda de acordo com Brillas e Martínez-Huitle (2015) a forma mais estável de compostos férricos é o composto $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, que pode formar complexos em que o corante atua como ligante, de acordo com a Reação 8:



Moreno-Casilhas *et al.* (2007) afirmaram que o processo de eletrocoagulação

parece ocorrer em uma região paralela à linha representativa da evolução do hidrogênio e que as condições tendem a mudar para a direita, como destacado na Figura 9. As reações de precipitação de Fe(OH)_2 e Fe(OH)_3 iniciam-se em valores de pH entre 6 e 9, propiciando a formação de flocos de cor verde. A faixa de pH que os hidróxidos de ferro são menos solúveis está entre 7 e 8.

Figura 9- Diagrama de Pourbaix para o ferro.



Fonte: Moreno-Casilhas *et al.* (2007)

2.6.2.2 Reações químicas em presença de alumínio

Quando o eletrodo de alumínio é utilizado, ocorre a reação anódica de Al a Al^{3+} solúvel ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$) e a redução catódica da água ao íon hidroxila e gás H_2 da seguinte forma (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUTLE, 2015; MERZOUK *et al.*, 2011; PAJOOTAN *et al.*, 2012):



Os íons metálicos e íons hidroxila gerados na superfície do eletrodo reagem nas águas residuais para formar espécies monoméricas solúveis tais como Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ e

Al(OH)_3 em meio ácido e Al(OH)_4^- em meio alcalino. Os dois cátions podem também evoluir para espécies poliméricas tais como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ e assim por diante. Todas essas espécies são também convertidas em $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ através da seguinte reação global:



Em meio alcalino, contudo, o cátodo de Al pode ser atacado quimicamente pela hidroxila gerada na Reação 10 e se dissolver na forma de Al(OH)_4^- insolúvel, levando a maior quantidade de íons alumínio nas águas residuais do que os esperados da Reação 9 (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Um excesso de alumínio em solução também pode ocorrer por corrosão anódica na presença de íons Cl^- (MERZOUK *et al.*, 2011).

As grandes cadeias de Al-O-Al-OH no $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ podem remover corantes de águas residuais por complexação superficial ou atração eletrostática (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015.; MERZOUK *et al.*, 2011). O mecanismo anterior envolvendo porções de alumínio hidratado ocorre de acordo com a Reação 12:



A precipitação por neutralização de cargas predomina em meio ácido, ocorrendo a ação do corante com espécies monoméricas em $\text{pH} < 5,0$ (Reação 13) e com espécies poliméricas em $\text{pH} 5-6$ (Reação 14). Em contraste, a adsorção em flocos de Al(OH)_3 seguido de coagulação produz lodo em $\text{pH} > 6,5$ através da Reação 15 (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

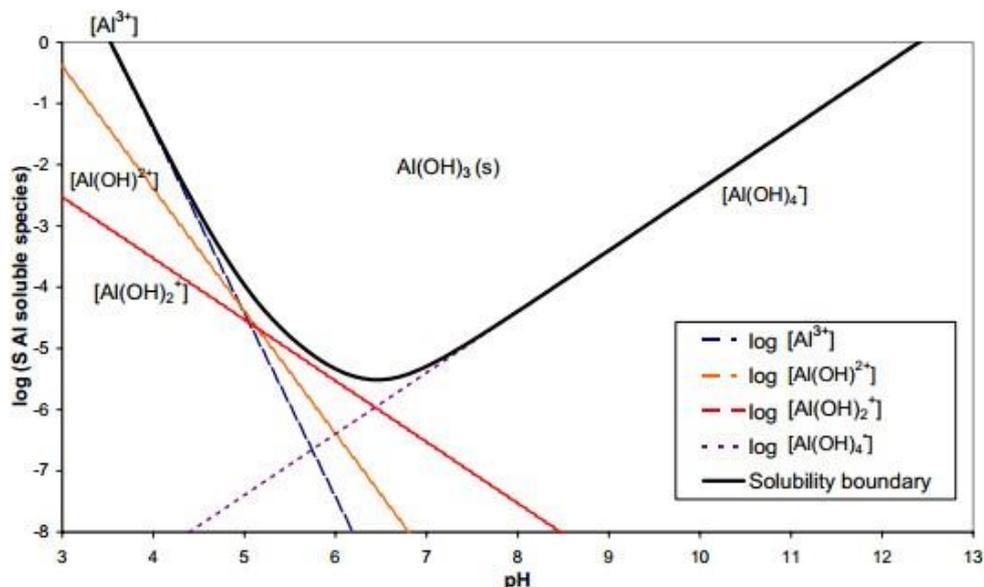


Além disso, os flocos formados de Al(OH)_3 podem adsorver orgânicos solúveis e/ou capturar partículas coloidais, que podem, por sua vez, ser separadas da solução (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Segundo Holt et al (2002), a observação das reações secundárias permite perceber

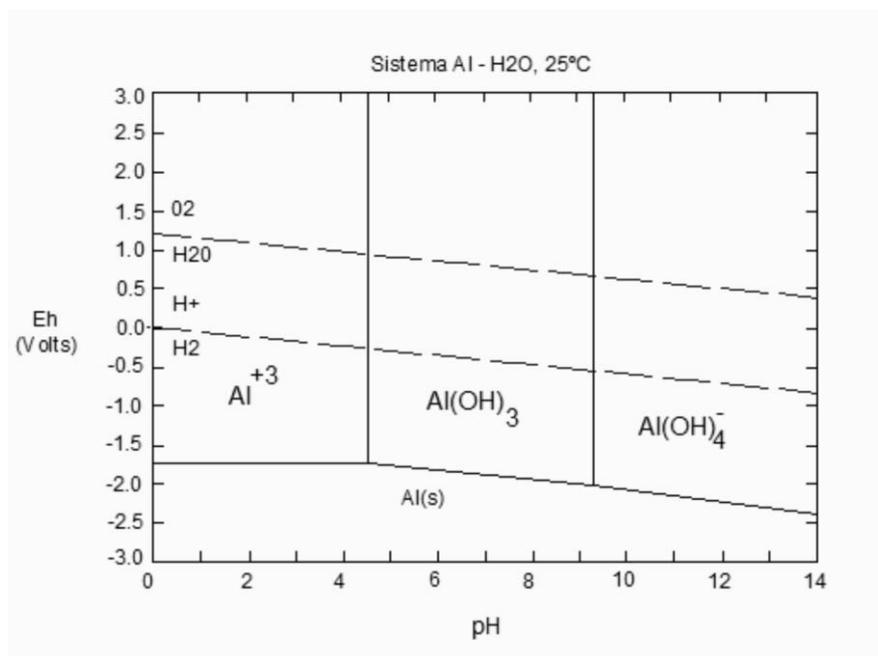
a formação de alguns complexos de alumínio, que geram uma camada gelatinosa no meio. A formação dos complexos gelatinosos ocorre à medida que o pH, encontra-se acima de 7, conforme a Figura 10.

Figura 10- Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$, considerando apenas espécies de alumínio mononucleares.



Fonte: Holt *et al.*, (2002).

O diagrama de Pourbaix é um gráfico que relaciona o potencial do eletrodo de um material e o pH do meio em um ambiente isotérmico, que são calculados a partir da equação de Nernst. Uma vez que, a eletrocoagulação requer corrosão do alumínio, a Figura 11 apresenta o equilíbrio eletroquímico para o sistema alumínio-água, identificando as regiões de imunidade, de passivação e de corrosão. Assim, tornar-se possível determinar a região de predominância das espécies presentes na solução, e por outro lado, as condições ótimas de corrosão de alumínio (HOLT *et al.*, 2002).

Figura 11- Diagrama de Pourbaix para Al-H₂O a 25 °C.

Fonte: Adaptado Holt *et al* (2002).

2.6.3 Parâmetros associados ao processo de EC

2.6.3.1 Tipo de corrente elétrica

Vários estudos relatados na literatura utilizam a corrente contínua (CC) no processo de EC. Porém, como afirmam Khandegar e Saroha (2013), o uso de CC provoca a corrosão no ânodo devido à oxidação, como também a passivação no cátodo reduzindo assim o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência de remoção dos poluentes. Além disto, a passivação do eletrodo também aumenta o consumo de energia. Em busca de uma solução para essas limitações, alguns estudos investigam a utilização de outros tipos de corrente elétrica na EC, mesmo que em um número bastante reduzido (ALEXANDRE, 2015).

A corrente pulsada (CP) vêm apresentando resultados eficientes na redução da passivação (KESHMIRIZADEH *et al.*, 2011; GOLDER *et al.*, 2011). A CP é caracterizada por um fluxo uni ou bidirecional de partículas carregadas, que periodicamente param por um determinado tempo finito (FUIRINI JR, 2005). A corrente pulsada gera um campo elétrico uniformemente variado pelo paralelismo entre os eletrodos que estão energizados na frequência

de pulso utilizada no processo eletrolítico. Com isso, busca-se alcançar o princípio da superposição, quando duas ou mais ondas ocupam ao mesmo tempo um determinado espaço, os deslocamentos causados por cada uma delas se somam em cada ponto, isto é, quando a crista de uma onda se superpõe à crista de outra, seus efeitos individuais se somam e produzem uma onda resultante com maior amplitude (HEWITT, 2002; SERWAY *et al.*, 2011; TIPLER, 2009).

O processo eletrolítico baseado nestes princípios pode apresentar muitas vantagens em comparação com a eletrólise por corrente contínua, pois, além de seguir os aspectos inerentes do campo uniforme, o mesmo poderá ser favorecido de acordo com a frequência dos pulsos aplicada, através do fenômeno de ressonância, avaliando a possibilidade de romper ligações moleculares mais facilmente e em um tempo menor e ainda, diminuir o consumo de energia elétrica (NETO, 2012).

O poder do pulso empregado induz reações descontínuas de conversão de energia elétrica em energia química, incluindo a oxidação do ânodo e a redução da água formando H_2/OH^- . Essa conversão de energia da corrente pulsada é mais eficiente que a da corrente contínua porque concentra a energia elétrica na eletrólise no eletrodo e evita o desvio para o desperdício da eletrólise da água que produz oxigênio perto do ânodo. A utilização eficiente de energia contribui para a conservação da mesma (CHEN *et al.*, 2011).

2.6.3.2 *Material de eletrodo*

O tipo de material do eletrodo é considerado um parâmetro fundamental, por ter efeito significativo na eficiência do tratamento através do processo de EC. Na sua escolha não se deve utilizar materiais considerados tóxicos (SILVA, 2013).

Silva (2013) comenta que os materiais de eletrodos mais utilizados nos processos de eletrocoagulação são de alumínio e ferro, pois estes apresentam baixo custo e fácil disponibilidade.

Segundo Crespilho e Rezende (2004), a desvantagem do uso do eletrodo de ferro reside na possibilidade do efluente vir a adquirir coloração amarelada ou esverdeada, devido a presença dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} remanescentes.

A correta seleção do material eletródico é um fator crítico para determinar a viabilidade do processo, devido a influência tanto na seletividade como no consumo específico de energia. Durante as últimas décadas tem-se registrado um grande avanço nesse campo,

devido ao desenvolvimento de diferentes materiais eletródicos (metais, óxidos metálicos, polímeros, carbono, etc) adequados para a sua aplicação em diferentes tecnologias eletroquímicas (SOUZA, 2013).

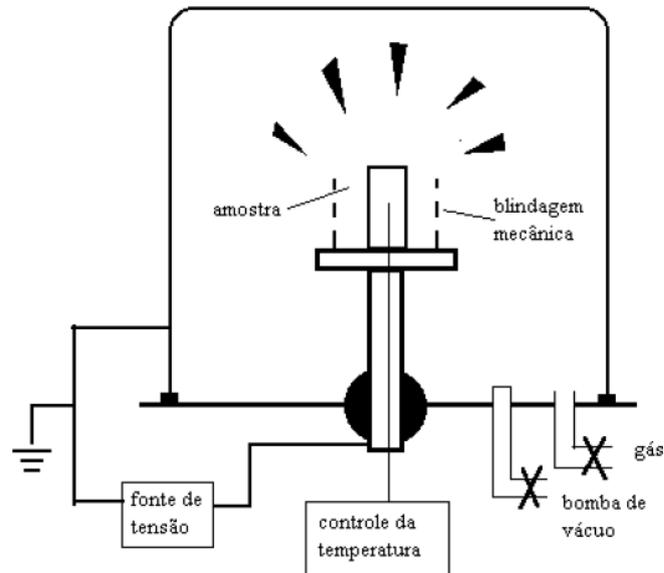
Ao longo dos anos diversas técnicas de modificação superficial vêm sendo reportada na literatura. Estas técnicas fazem uso de plasmas, lasers, feixes de íons e de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural e/ou da composição da superfície, ou ainda deposição de filmes finos (ALVES, 2001). Esses tratamentos vêm sendo empregados a fim de aumentar o desempenho de propriedade físico-químicas, morfológicas, magnéticas, térmicas, elétricas, mecânicas e tribológicas de materiais, para as mais diversas aplicações, sem a necessidade de reprocessamento de todo o material (MOLOSSI, 2014)

2.7 Nitretação

A nitretação a plasma (ou nitretação iônica) é um método de modificação superficial que, utilizando íons e espécies ativas, introduz nitrogênio na superfície de peças do metal, para posterior difusão do mesmo para o interior do material (FIGUEREDO, 2004).

Tomiello (2012) descreve o processo de nitretação da seguinte forma: os componentes metálicos (peças a serem tratadas) são os cátodos de um circuito elétrico, enquanto a câmara de vácuo (o reator) tornar-se o ânodo (Figura 12). Introduzindo-se o gás nitretante (normalmente misturas de N_2-H_2) e aplicando-se uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, que varia de 400-1220 V, ocorre a geração do plasma, a pressões na ordem de $0,01-0,25 \times 10^{-2}$ bar, cobre o cátodo (peça a ser nitretada) (MEDEIROS, 2014).

Figura 12- Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica.



Fonte: Adaptado de ALVES. (ALVES, 2001).

Desta forma, o nitrogênio é transferido ao componente e se difunde para o interior da peça, onde se combina formando nitretos com cromo, alumínio, vanádio e ferro do aço, produzindo assim a clássica estrutura nitretada, com ou sem uma camada de compósitos na superfície e uma zona de difusão para suportá-la, gerando um gradiente de dureza (MAHBOUBI, 2005).

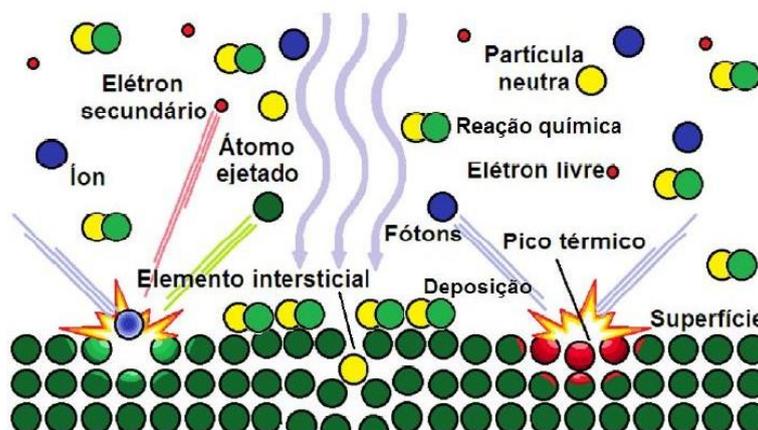
De acordo com Alves (2001) e Howatson (1965), quando uma diferença de potencial é aplicada entre o ânodo e o cátodo, contidos em um sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons através da seguinte reação:



Onde G^{0} é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^{+} representa um íon deste gás.

A Figura 13 apresenta uma representação esquemática das prováveis interações dos íons do plasma sob a superfície de um material condutor.

Figura 13- Representação esquemática das prováveis interações dos íons do plasma com o substrato.



Fonte: Barbosa (2011).

Segundo Lieberman (1994), a atividade do plasma com a superfície pode ser direcionada em duas interações: química e física. Na interação química, o plasma é composto por um gás que é capaz de se ligar quimicamente como os elementos de um material modificando sua superfície, ou formar grupos funcionais antes de atingir o substrato. Já a interação física é atribuída aos impactos de íons presentes na descarga que são direcionados a superfície do substrato devido ao campo elétrico originado da diferença de potencial da amostra e uma referência positivamente eletrizada. Geralmente nos tratamentos de deposição os gases do plasma são misturas de interação e um deles é reativo. Assim, as duas interações ocorrem simultaneamente, uma vez que a erosão da superfície é ocasionada pelo ataque químico da molécula e/ou átomo reativo e a colisão dos íons resulta em um arrancamento de materiais da superfície e a deposição de outras partículas, levando a formação de radicais livres naquela região (LIEBERMAN, 1994).

2.7.1 Nitretação utilizando gaiola catódica

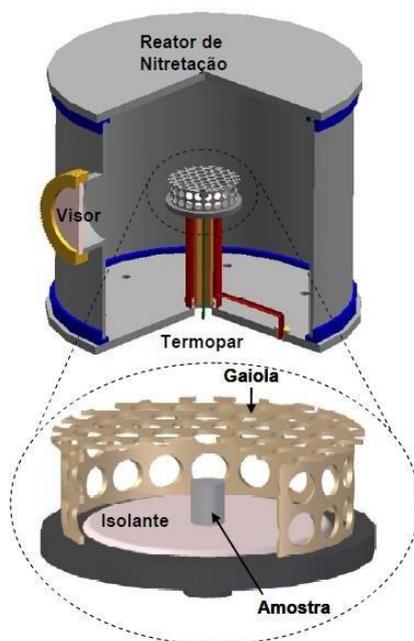
A gaiola catódica é uma adaptação da nitretação iônica desenvolvida no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), com o intuito de diminuir os defeitos gerados pela técnica convencional. A finalidade deste dispositivo é minimizar alguns defeitos da técnica convencional, tais como efeito de borda, abertura de arcos elétricos e o efeito do cátodo oco que ocorre em amostras com geometria complexas (SOUSA *et al.*, 2009; LEITÃO, 2016).

Nesta nova técnica utiliza-se uma chapa metálica furada com diâmetro e distância

entre furos devidamente definidos. A gaiola catódica também se utiliza do efeito de múltiplos cátodos ocos, que é responsável pela obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais (ARAÚJO, 2006). De acordo com Leitão (2016), a gaiola catódica consiste em uma chapa cilíndrica com furos devidamente divididos e espaçados e uma tampa circular também com furos similares, conforme apresentado na Figura 14.

Conforme Sousa *et al.* (2007) nesta configuração, a gaiola funciona como cátodo, onde é aplicado uma tensão elétrica em relação às paredes da câmara do reator (ânodo). Dessa forma, o plasma é concentrado na gaiola e não diretamente na amostra, a qual permanece eletricamente isolada sob um disco de alumina. Esta técnica de deposição apresenta como principal vantagem a formação de uma camada mais uniforme, independentemente do tamanho ou da geometria da amostra.

Figura 14- Representação esquemática em corte do reator de nitretação iônica com configuração em gaiola catódica, mostrando detalhe da gaiola.



Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.*, 2008.

A Figura 15 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola catódica, onde é possível observar sua intensificação luminosa em cada furo, quando é atingida uma determinada pressão de trabalho (SOUSA, 2007). Este efeito, típico do cátodo oco, apresenta um direcionamento da região luminescente para fora do dispositivo, impedindo a presença do campo elétrico no seu interior. Assim, o *sputtering* dos átomos ocorre sob a gaiola, evitando assim que a superfície das amostras sofra qualquer dano ou defeito superficial indesejável

(ARAÚJO, 2006).

Figura 15- Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola catódica.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Essa técnica permite a obtenção de um filme mais homogêneo devido a diminuição do efeito de borda, que pode ser comprovado por uma dureza uniforme em toda a amostra, além de diminuir a abertura de arcos e o efeito de cátodo oco na amostra (GALLO; DONG, 2010; HUBBARD *et al.*, 2010).

De acordo com Araújo (2006), os átomos arrancados da superfície da gaiola catódica combinam-se com o gás reativo da atmosfera do plasma e o composto formado condensa-se na superfície da amostra. Em virtude disso, a gaiola catódica deve ser confeccionada no material do qual se deseja depositar e as espécies ativas do plasma podem atingir todos os pontos da superfície da amostra, permitindo a formação de um filme uniforme.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Investigar o uso de eletrodos nitretados aplicados a tecnologia eletrolítica via eletrocoagulação, por corrente pulsada, tratando corante têxtil.

3.2 Específicos

- Caracterizar as propriedades estruturais e morfológicas dos eletrodos nitretados;
- Testar e avaliar a eficiência dos eletrodos de aço inoxidável e de alumínio sem modificação e após o processo de nitretação, em um reator eletrolítico em escala laboratorial tratando os efluentes sintéticos;
- Testar e avaliar a eficiência do tratamento de um efluente real oriundo de uma indústria de tingimento de “rede de dormir” utilizando o eletrodo que demonstrar maior eficiência nos testes com a solução sintética;
- Avaliar o desgaste do eletrodo após o processo eletrolítico;
- Determinar o tempo de vida útil dos eletrodos;
- Avaliar o consumo energético do processo eletrolítico em escala laboratorial.

4 METODOLOGIA

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

4.1 Tipos de eletrodos metálicos utilizados nos processos de deposição

4.1.1 Aço inoxidável

Um dos materiais base utilizados nesse estudo foi o aço inoxidável austenítico AISI 304 que se caracteriza por ser resistente mecânica e à corrosão. É um aço ferro-cromo-níquel austenítico com baixo teor de carbono. A escolha desse tipo de aço foi feita devido à sua larga utilização na indústria e por possuir diversas aplicações em condições ambientais adversas. Como o mesmo será utilizado como eletrodo em processo eletrolítico, um revestimento superficial é uma alternativa viável para uma diminuição na passivação que ocorre durante o processo. A composição química nominal de um aço austenítico AISI 304 é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2- Composição química do aço inoxidável AISI 304 utilizado no trabalho.

Composição química – Aço inoxidável AISI 304 (%)							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
0,08	2,00	1,00	0,045	0,03	18,00	8,00	70,84

Fonte: Associação Brasileira de Aço Inoxidável (2014).

4.1.2 Alumínio

O outro metal utilizado nesse estudo é o alumínio. Esse metal caracteriza-se por possuir uma boa resistência à corrosão em meio ácido e ao ataque químico. A escolha desse metal foi devido a sua ampla utilização em diversos setores. Esse metal também será utilizado em processo eletrolítico como eletrodo. Seu revestimento superficial é uma alternativa tendo como objetivo a diminuição da passivação desses eletrodos durante o processo. Uma amostra de alumínio foi analisada por Fluorescência de Raio-X e sua composição básica é mostrado, na Tabela 3.

Tabela 3- Composição química do metal alumínio utilizado no trabalho.

Composição química – Alumínio (%)					
Al	Si	Cl	Mn	Fe	Cu
97,66	0,94	0,32	0,24	0,60	0,07

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

4.2 Deposição dos filmes por plasma

4.2.1 Preparação dos eletrodos

Neste trabalho foram utilizadas placas retangulares de aço inoxidável AISI 304 e de alumínio. Estas foram usinadas em forma de retângulos com dimensões 2,3 x 5,0 x 0,3 cm, utilizando uma serra elétrica, na Oficina Mecânica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

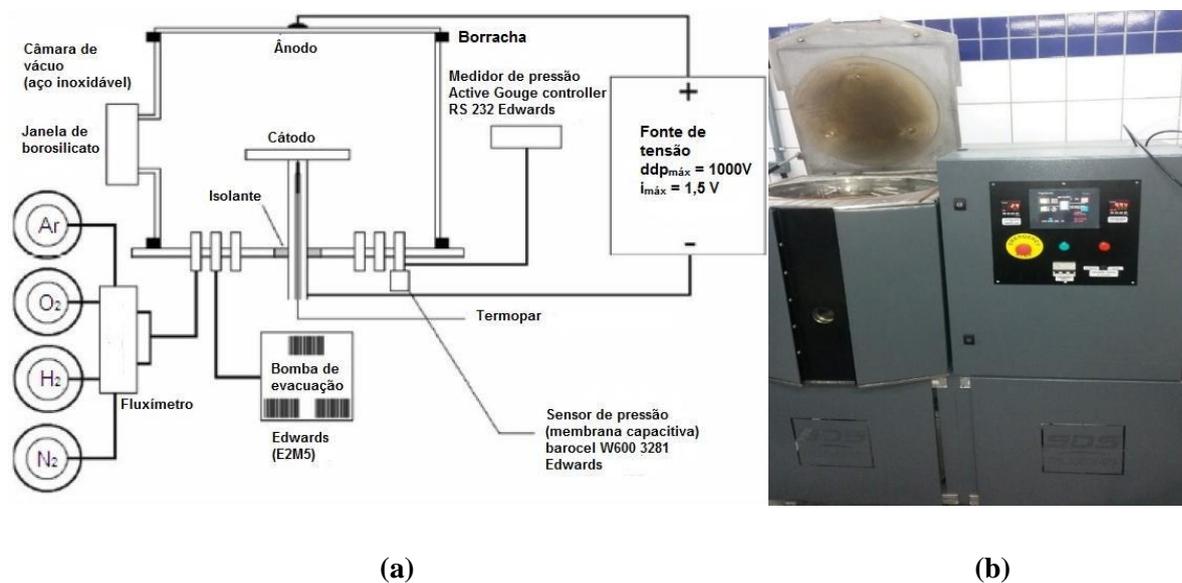
Depois de usinadas, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma), no Centro de Ciências da Natureza (CCN) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Então foram polidas em discos de feltro com pasta de alumina e colocadas em acetona com agitação ultrassônica por 10 minutos. Por fim, foram secas em um secador comum através de um jato de ar quente.

4.2.2 Processo de deposição por plasma

O processo de deposição utilizado na formação dos filmes finos de nitretos de alumínio, de ferro e de titânio foi realizado em um equipamento disponível no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) na Universidade Federal do Piauí (UFPI).

A deposição foi realizada em equipamento para a nitretação convencional, modificado com a adição de uma gaiola catódica de aço inoxidável e uma gaiola catódica de titânio. Este equipamento é constituído, basicamente, de uma câmara de vácuo (reator), um sistema de alimentação de gases, fonte de tensão, cilindros de gases, sistema de vácuo e sensores eletrônicos (periféricos) (Figura 16).

Figura 16- Desenho esquemático do equipamento de deposição por plasma (a) e (b) equipamento de deposição por plasma localizado no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma).



Fonte: Adaptado de SOUSA *et al.*, 2015.

As deposições foram realizadas em dois estágios. No primeiro estágio denominado de “*pré-sputtering*” foi efetuado um bombardeamento com a mistura gasosa de hidrogênio (H_2) e argônio (Ar) introduzida na câmara na proporção em fluxo de 40 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) e 40 sccm de Argônio, respectivamente, pressão de 1 torr, durante 60 minutos a 350 °C. Essas etapas são necessárias para ser efetuada uma limpeza superficial e pré-aquecer o material, eliminando óxidos e contaminações. Com a introdução da mistura de Ar/ H_2 , foi aplicado ao sistema uma diferença de potencial AC entre o ânodo e o cátodo para criar um plasma.

No segundo estágio foi efetuada uma deposição com a técnica convencional (sem gaiola catódica) e com a técnica de gaiola catódica via plasma pulsado com uma pressão de 3,5 torr, durante 5 horas a 400 °C.

O tratamento de deposição nos seis conjuntos de amostras deu-se conforme as condições apresentadas na Tabela 4. São destacadas a mistura gasosa utilizada, pressão, temperatura e tempo de exposição das amostras ao plasma pulsado. As amostras foram nomeadas da seguinte forma: amostras de alumínio (EA – Eletrodo de alumínio sem nitretação, EAN – Nitretação por plasma convencional, EAGA – Nitretação por plasma utilizando a configuração com gaiola catódica de aço inoxidável e EAGT - Nitretação por plasma utilizando

a configuração com gaiola catódica de titânio) e as amostras de aço inoxidável AISI 304 (EIN – Nitretação por plasma convencional, EIGA – Nitretação por plasma utilizando a configuração com gaiola catódica de aço inoxidável e EIGT - Nitretação por plasma utilizando a configuração com gaiola catódica de titânio).

Tabela 4- Condições de tratamento de deposição por plasma das amostras.

Amostra	Pré-Sputtering	Tratamento
EAN	40 sccm Ar / 40 sccm H ₂ ; 1 torr; 350°C; 1 hora	Deposição a plasma convencional: 60 sccm H ₂ / 20 sccm N ₂ (3,5torr); 500°C; 5h
EAGA		Configuração com Gaiola catódica de aço inoxidável: 20 sccm H ₂ / 60 sccm N ₂ (3,5torr); 500°C; 5h
EAGT		Configuração com Gaiola catódica de titânio: 20 sccm H ₂ / 60 sccm N ₂ (3,5torr); 500°C; 5h
EIN		Deposição a plasma convencional: 60 sccm H ₂ / 20 sccm N ₂ (3,5 torr); 500°C; 5h
EIGA		Configuração com Gaiola catódica de aço inoxidável: 20 sccm H ₂ / 60 sccm N ₂ (3,5torr); 500°C; 5h
EIGT		Configuração com Gaiola catódica de titânio: 20 sccm H ₂ / 60 sccm N ₂ (3,5torr); 500°C; 5h

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

4.3 Caracterização dos eletrodos depositados por plasma

As técnicas de caracterização físico-químicas empregadas tiveram como foco à avaliação da composição química, estrutura e morfologia dos filmes preparados. Tais técnicas incluem Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS).

4.3.1 Difração de Raio-X

As medidas de difração de Raios-X foram conduzidas em difratômetro para amostras policristalinas modelo D8 Advance da Bruker, usando radiação $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda = 0,154$ nm), operando a 40 mA de corrente e 40 kV de tensão elétrica. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5° - 85° (2θ) e passo de $0,02^\circ$ com tempo de total de aquisição de 1s por passo, no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Vibracional (LEMV), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

A identificação da fase existente na amostra foi feita com a ajuda do programa X'Pert HighScore Plus que através da comparação de intensidade relativa e posição dos picos de difração, permite a comparação da amostra medida com um banco de dados de padrões de difração chamado ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Após a escolha do candidato, o código de coleta da substância é anotado para obtenção da microficha correspondente na base de dados ICSD.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raio X (EDS)

As propriedades morfológicas dos sólidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio fabricado pelo FEI, modelo Inspec S50, instalado no Laboratório da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Para a determinação quantitativa das composições dos elementos presentes nos filmes em uma determinada região foi utilizado um detector de energia dispersiva de raios X (EDS). As amostras foram preparadas depositando-as sobre fita de carbono ou diretamente na superfície da porta amostra de alumínio (*stubs*). As imagens foram obtidas com variação de tensão de aceleração do feixe primário no intervalo de 10 - 20 kV.

4.3.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman também foi utilizada para a caracterização dos filmes finos contendo nitretos de alumínio (AlN), nitretos de ferro (Fe_xN_y) e nitreto de titânio (Ti_xN_y). Os espectros foram obtidos utilizando espectrômetro Raman modelo LabRAM HR da marca HORIBA Scientific, do Laboratório de Espectroscopia Molecular e Vibracional

(LEVM), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A excitação espectral foi realizada com os lasers utilizando as linhas de 632,8 nm e de 785 nm, com filtros ajustáveis D1 e D2 (com potências efetivas de 10,7 W e 151 W respectivamente) com 20 segundos.

4.4 Aparato experimental de eletrocoagulação

Os experimentos de eletrocoagulação foram realizados no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (UFC).

O sistema eletrolítico foi composto por: célula eletrolítica de bancada, um conjunto de eletrodos metálicos, uma fonte de tensão elétrica, um circuito elétrico, um multímetro digital, um multímetro de bancada e um agitador magnético. O reator de EC foi operado em batelada, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17- Reator eletrolítico e agitador magnético utilizado neste estudo.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

O reator eletrolítico foi construído em formato cilíndrico, de polipropileno, com dimensões de 17,0 cm de altura e 6,6 cm de diâmetro, resultando em um volume total de 581,6 cm³. Para homogeneização da solução teste utilizada nos experimentos, utilizou-se um agitador

magnético fabricado pela KASVI K-40-1820H.

O material polipropileno foi preferido por possibilitar um melhor acompanhamento das reações envolvidas através da sua transparência. Quanto ao formato cilíndrico, foi utilizado a fim de proporcionar uma excelente área de contato do efluente com os eletrodos.

Os eletrodos utilizados nesse trabalho foram compostos por duas placas conectadas por um arranjo bipolar em paralelo, 2,3 x 5,0 x 0,3 cm, resultando numa área superficial total de 23 cm² (Figura 18). Espaçadores de teflon permitiram o ajuste da distância entre os eletrodos a 3 mm.

Figura 18- Conjunto de eletrodos utilizados nos ensaios de EC com espaçamento de 3 mm.

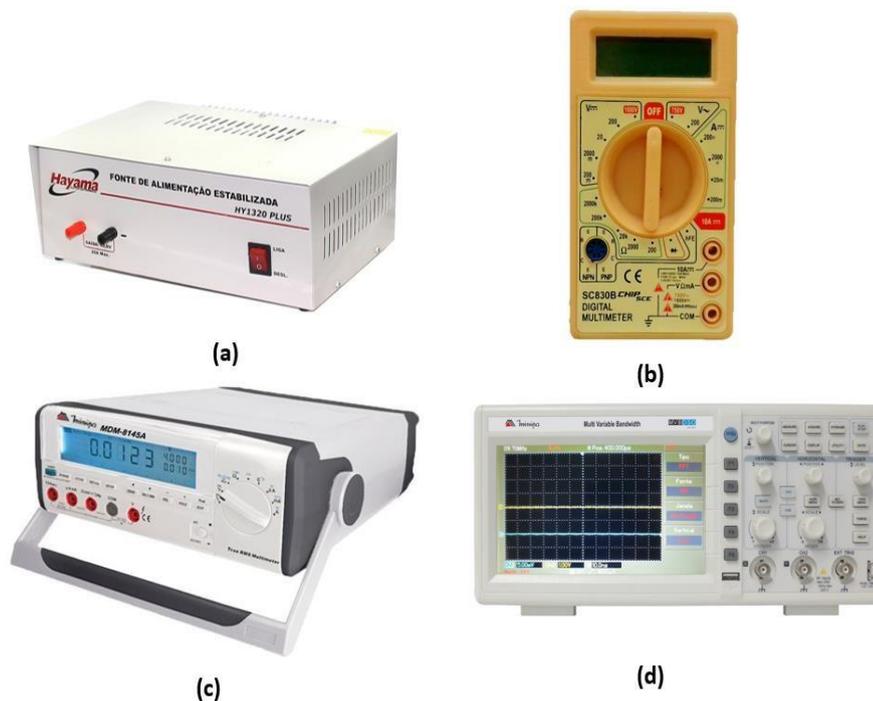


Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A tensão aplicada no sistema de EC foi monitorada por meio de um multímetro digital da marca CHIP SCE modelo SC830B (Figura 19-b) e a corrente aplicada por meio de um multímetro de bancada da marca Minipa modelo MDM-8145A (Figura 19-c).

A fonte alimentação de corrente utilizada foi da marca Hayama[®] HY-1320 Plus[™] 220 V - 13,8 V 20 A (Figura 19-a), conectada a um circuito elétrico capaz de gerar pulsos de corrente, caracterizando-se como uma forma de aplicação de corrente pulsada. Este circuito elétrico foi configurado para emitir pulsos, em uma faixa de frequência regulável de 0 a 2200 Hz, aos eletrodos submersos no efluente. A frequência do pulso utilizado foi monitorada por um osciloscópio de banda variável da marca Minipa modelo MV- DSO Series (Figura 19- d).

Figura 19- Equipamentos utilizados no processo de eletrocoagulação: (a) fonte de tensão; (b) multímetro digital; (c) multímetro de bancada e (d) osciloscópio.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

4.5 Experimentos de eletrocoagulação

4.5.1 Reagentes

O corante utilizado foi o Remazol Azul Brilhante (RAB - C.I Reactive Blue 19) cedido pela empresa *DyStar*. As propriedades físico-químicas do corante estudado são apresentadas na Tabela 5. Como eletrólito foi utilizado NaCl da marca Merck. Essas soluções foram preparadas utilizando-se água de abastecimento em uma concentração de 100 mg.L^{-1} .

Tabela 5- Propriedades físico-químicas do corante.

Categoria:	Reativo
Nome genérico (color index):	C.I Reactive Blue 19
Sinônimo:	Remazol Azul Brilhante R
Fórmula molecular:	$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$
Massa molar (g mol⁻¹):	626,53
Solubilidade (g L⁻¹):	> 100 (25° C)

Fonte: Adaptado de SILVA (SILVA, 2013).

4.5.2 Preparo da solução sintética

No preparo da solução sintética de 100 mg L⁻¹, o corante foi adicionado à água de abastecimento sem correção de pH. Em seguida, 0,1348 g de NaCl foi adicionado à solução. Para cada experimento foram utilizados 700 mL de solução.

4.5.3 Processo de eletrocoagulação

Os experimentos foram realizados variando-se somente os eletrodos utilizados, deixando-se constante a tensão aplicada (13,6 V), a frequência de pulso (117,59 Hz), os espaçamentos entre as placas de eletrodos (3 mm), a velocidade de agitação (100 rpm) e concentração de eletrólito (NaCl) de 190 mg L⁻¹.

No reator de EC foram adicionados 700 mL da solução sintética do corante têxtil e em seguida os eletrodos foram inseridos de maneira que ficaram submersos no líquido. Posteriormente, a fonte de tensão foi conectada ao circuito elétrico e este aos eletrodos. Em seguida, ligou-se a fonte e acionou-se o cronômetro, monitorando o efluente durante os 60 min de eletrólise. Foram retiradas alíquotas de 25 mL, antes do início de cada experimento e no intervalo de tempo de 20 min do processo de EC, as quais eram armazenadas em tubos de falcon para a realização das análises dos parâmetros físico-químicos. Além desses parâmetros, também

foi realizado o monitoramento da corrente elétrica.

Após a coleta nos tempos de tratamento estabelecidos, as alíquotas ficaram em repouso e os flocos contidos foram sedimentados até alcançar uma visível separação em duas fases. O período de 1 hora de repouso foi considerado com o padrão para a realização das análises físico-químicas.

4.6 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas com o efluente bruto e o efluente tratado resultante do experimento de EC. Estas foram realizadas em triplicata e os parâmetros físico-químicos foram determinados segundo metodologias recomendadas pela American Public Health Association (APHA, 2005).

Após a coleta nos tempos de EC estabelecidos, realizou-se as análises desses parâmetros. Em seguida, as alíquotas ficavam em repouso e os flocos contidos sofriam o processo de sedimentação, até alcançar uma visível separação em duas fases. Após esta separação, a análise de turbidez foi realizada novamente tornando-se possível realizar um estudo da remoção de turbidez. A turbidez foi realizada a partir do método nefelométrico em um turbidímetro portátil da QUIMIS modelo 0279P.

O valor do pH, de Potencial de Oxidação-Redução (ORP) e temperatura foram determinados pelo método eletrométrico utilizando um equipamento multiparâmetro da marca HANNA modelo HI 2221. A medida da condutividade foi realizada com um condutivímetro da marca HANNA modelo edge EC.

As análises de cor e COT foram realizadas com o sobrenadante das amostras após separação dos sólidos suspensos, através da centrifugação a 4000 rpm durante o tempo de 5 minutos em uma centrífuga da marca eppendorf modelo Centrifuge 5430. Este cuidado foi tomado, pois nestas análises é importante que a amostra esteja livre de sólidos suspensos evitando assim, interferência na amostra.

As medidas de COT foram realizadas em equipamento da SHIMADZU modelo TOC-L serie. O COT foi utilizado para monitorar o processo de mineralização da matéria orgânica em função do tempo de tratamento.

Para a análise de cor foi realizada uma varredura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu modelo UV-1800), no intervalo de 190-800 nm. A

remoção de cor foi avaliada através do valor de absorvância no comprimento de onda que se apresentou dominante na caracterização da solução sintética de corante (592 nm). As amostras foram previamente centrifugadas e posteriormente diluídas (1:50) em água *Milli-Q*. A eficiência de descoloração foi estimada a partir das absorvâncias medidas segundo a Equação 1:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(1 - \frac{A_f}{A_0}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

As concentrações dos metais ferro, cromo, níquel e manganês foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com chama Varian modelo AA240FS do Laboratório de Análises de Água no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará. Usando lâmpadas de cátodo oco e detecção nos comprimentos de onda: Fe (248,3 nm), Cr (357,9 nm), Ni (232 nm) e Mn (279,5 nm). Esses metais foram analisados por serem os principais constituintes do material dos eletrodos utilizados (aço inox 304 e alumínio) (Tabela 2 e 3), como também constarem como parâmetros para descarte nas legislações ambientais vigentes.

As determinações dos metais alumínio, ferro e manganês foram realizadas no Laboratório de Ensino em Química Analítica Aplicada (LEQA) na Universidade Federal do Ceará (UFC) usando um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Perkin Elmer, Optima 4300 Series Dual View. A amostra foi introduzida usando nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização de duplo-passo. Os parâmetros operacionais do ICP OES aplicados foram os seguintes: gerador de radiofrequência de 40 MHz; 1,1 kW de potência; vazão do gás do plasma de argônio 15 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar de 0,5 L min⁻¹; vazão do gás do nebulizador 0,8 L min⁻¹ e fluxo da amostra de 1,4 L min⁻¹. Os comprimentos de onda dos elementos utilizados nas análises são: Al (396,15 nm), Fe (238,24 nm) e Mn (257,610 nm).

4.7 Estudo de cinética de eletrocoagulação

No estudo de cinética foi considerado como parâmetro o carbono orgânico total (COT). A remoção do COT pode ser descrita através das leis de velocidade integrada de primeira e segunda ordem, representadas pelas equações 2 e 3, respectivamente. Assim, estes dois modelos de cinéticas foram avaliados no presente trabalho.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (\text{Equação 2})$$

$$C_t = \frac{C_0}{1+ktC_0} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde C_0 e C_t , representam a concentração do corante (mg L^{-1}) no início e depois de um tempo específico de tratamento de EC, nesta ordem. k é a constante de velocidade de acordo com cada modelo e t é o tempo de tratamento (minutos).

4.8 Desgaste do eletrodo

No processo de EC, os eletrodos ou o conjunto de eletrodos são conectados a uma fonte externa de corrente elétrica. Como resultado dessa passagem de corrente, certa massa do eletrodo é depositada ou dissolvida na solução eletrolítica formando assim o agente coagulante (THEODORO, 2010). O consumo de elétrons é estabelecido pelas leis de Faraday, pois está associado a quantidade total de substâncias reagentes. Assim, a EC está diretamente relacionada ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante (CERQUEIRA, 2006).

Segundo Crespilho e Resende (2004), a massa do eletrodo que é consumida na EC é definida matematicamente pela seguinte equação:

$$m_{el} = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot z} \quad (\text{Equação 4})$$

m_{el} = quantidade máxima do eletrodo consumida, em g.

i = corrente aplicada, em A.

t = tempo de aplicação da corrente, em s.

M = massa molar do elemento predominante do eletrodo, em g mol^{-1} .

z = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento no ânodo.

F = constante de Faraday, $96\,500 \text{ C mol}^{-1}$.

4.9 Tempo de desgaste do eletrodo

Para obter o peso real dos eletrodos realizou uma limpeza com água corrente. O conjunto de eletrodos foi desmontado e as placas foram limpas individualmente extraindo todo o resíduo impregnado, após a lavagem foram acondicionadas em uma estufa para secagem e posteriormente pesadas em uma balança de precisão.

Também, através da lei de Faraday, é possível calcular o tempo de vida útil do

eletrodo, Equação 5, (WIENDL, 1998):

$$t = \frac{m_o}{\alpha.i} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

t= tempo de desgaste do eletrodo, em h.

m_o = massa do conjunto de eletrodos, em g.

α = equivalente eletroquímico do material do eletrodo, em g A⁻¹ h⁻¹.

i = corrente aplicada, em A.

4.10 Consumo energético

O consumo energético do reator foi calculado de acordo com Kobya *et al.*, 2006, os quais apresentaram o consumo energético em um reator operando em batelada expresso pela Equação 6:

$$C_{energia} (kWhm^{-3}) = \frac{U.i.t}{V} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

C_{energia}: consumo de energia (Wh m⁻³);

U: tensão aplicada no sistema (V);

i: corrente elétrica aplicada (A);

t: tempo de aplicação da corrente (h) e

V: volume de efluente tratado (m³)

4.11 Aplicação do tratamento em efluente real

Após os testes de remoção de cor utilizando os eletrodos nitretados, verificou-se a aplicação do tratamento em um efluente real. Para esta etapa foi utilizado o eletrodo de aço inoxidável nitretado utilizando a gaiola catódica de titânio, um volume de solução de 700 mL sem correção de pH. O tempo de eletrocoagulação foi de 60 minutos. As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas a cada 15 minutos de experimento.

4.12 Amostragem do efluente têxtil

Para a execução dos experimentos de EC com efluente real foi utilizado um

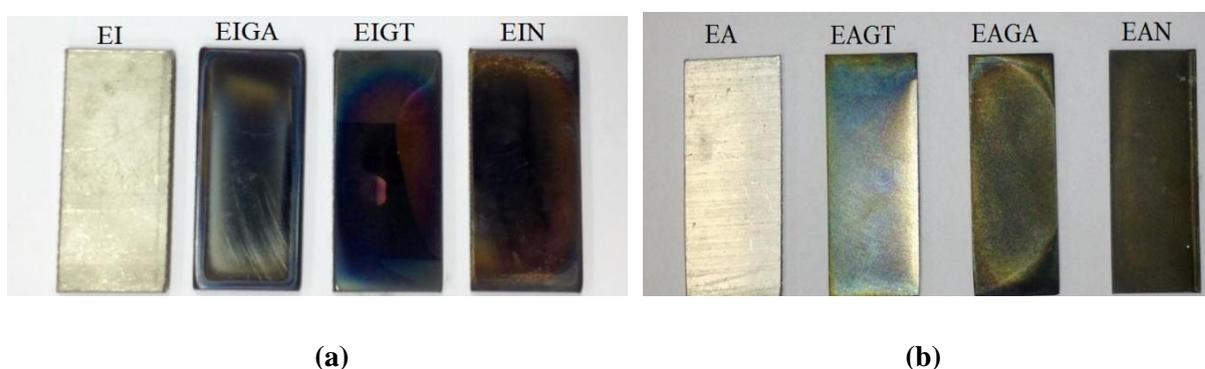
efluente resultante da etapa de beneficiamento têxtil de uma indústria de rede de dormir localizada no município de Jaguaruana, interior do Estado do Ceará. A amostra foi coletada em um frasco de 5 L de polietileno e armazenada em caixa térmica a 4 °C de acordo com a Agência Nacional das Águas (ANA) e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CESTEB) (2011), através do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos eletrodos tratados

O exame visual das amostras de eletrodos tratados revela que a deposição por plasma com a técnica da gaiola catódica produz uma superfície uniforme e filmes finos nos eletrodos de aço inoxidável, mas o mesmo não é observado nos eletrodos de alumínio, como mostrado na Figura 20.

Figura 20- Imagens das amostras de aço inoxidável (a) e de alumínio (b) após o tratamento de deposição por plasma..



Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Todas as amostras de eletrodos tratados apresentam grande diferença na coloração após a deposição do filme fino formado. Um filme mais uniforme e homogêneo é observado nas amostras de aço inoxidável (EIN, EIGA, EIGT). As amostras de aço inoxidável que foram tratadas por nitretação a plasma na configuração com gaiola catódica (EIGA e EIGT) apresentaram filme mais uniforme e homogêneo comprovando a eficiência da técnica da gaiola catódica onde se utiliza o efeito do cátodo oco nos furos da mesma para obter elevada taxa de deposição. A amostra EAN apresentou uma leve degradação do revestimento provocado por estresse do filme, possivelmente devido à alta temperatura e ao longo tempo de tratamento.

Observa-se também que houve deposições de filmes nas laterais das amostras, evidenciando assim a proteção que a gaiola catódica oferece às mesmas. Do contrário, seria observado os efeitos de borda que ocorre devido ao *sputtering* não uniforme nos tratamentos

convencionais sem a utilização da gaiola, como ocorreu nas amostras EAN e EIN (LEITÃO, 2016).

5.1.1 Análise por Difração de Raios-X

A Figura 21 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de alumínio e aço inoxidável AISI 304 submetidas ao tratamento de deposição por plasma convencional e utilizando gaiola catódica onde são observadas as fases presentes nos revestimentos (filmes depositados). Os resultados de difração de Raios-X mostram que houve a formação de novas fases nas camadas de filme depositado sob plasma pulsado em temperatura de 500°C por um período de 5h para todas as amostras utilizadas.

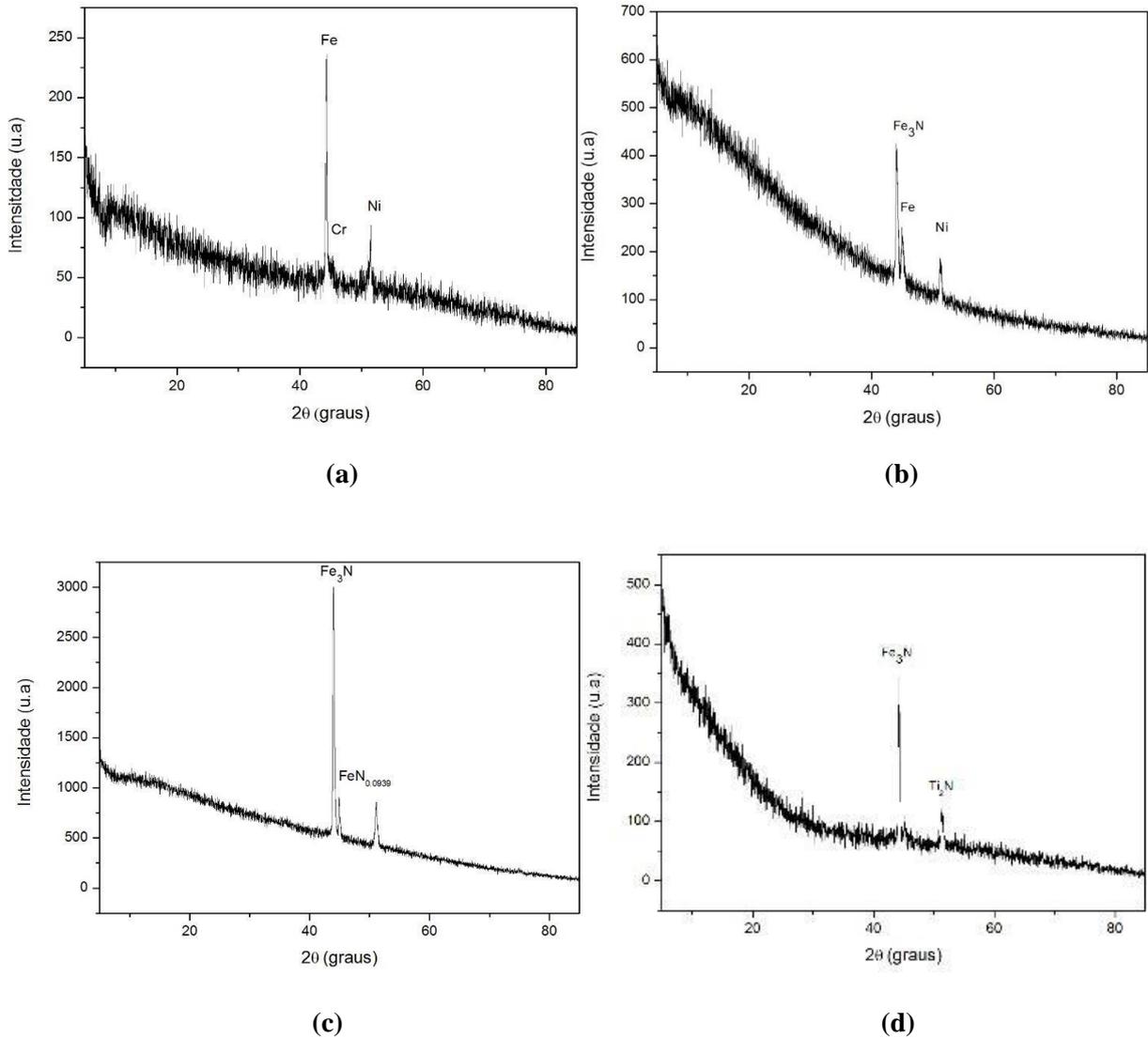
O aço inoxidável puro apresenta picos característicos para dois de seus principais componentes (Fe e Ni). O pico intenso centrado em 44,3° atribuído o pico basal (110) é corresponde ao Fe (ICSD 064795). O pico que ocorre em 51,5° relacionado à orientação (200) pertence ao Ni (PDF 00-001-1258).

Nos difratogramas de Raios-X do eletrodo de aço inoxidável por deposição à plasma pulsado (Figura 21-b), observa-se a presença de picos correspondentes ao nitreto de ferro. Esses picos ocorrem em 43,9° e 44,9°, relacionados às orientações (-1-11) e (110), respectivamente (ICSD 033576 e ICSD 031914). No eletrodo de aço inoxidável onde ocorreu a deposição à plasma com a configuração em gaiola catódica de aço inoxidável (Figura 21-c), é possível observar que o pico similar ao encontrado na Figura 21-f (43,9°).

É possível observar na Figura 21-d, além do pico correspondente ao Fe₃N, um pico pertencente ao Ti₂N. O pico pertencente ao nitreto Fe₃N é similar ao encontrado nos outros eletrodos (43,9°). Esse eletrodo apresenta um pico intenso centrado em 51,0° (2θ) atribuído ao plano basal [211] (ICSD 033715).

A partir das Figuras 21-f e 21-g é possível notar a formação de filmes finos de nitreto de alumínio (AlN) nas duas amostras. Os principais picos de absorção de AlN (Figura 21-b) no eletrodo de alumínio onde os filmes foram depositados por deposição à plasma utilizando gaiola catódica de aço inoxidável, ocorrem em 37,7°, 40°, 45,7° e 66,7° (2θ), relacionados às orientações (111), (222), (400) e (440), respectivamente (PDF 00-034-0679 e PDF 00-025-1495).

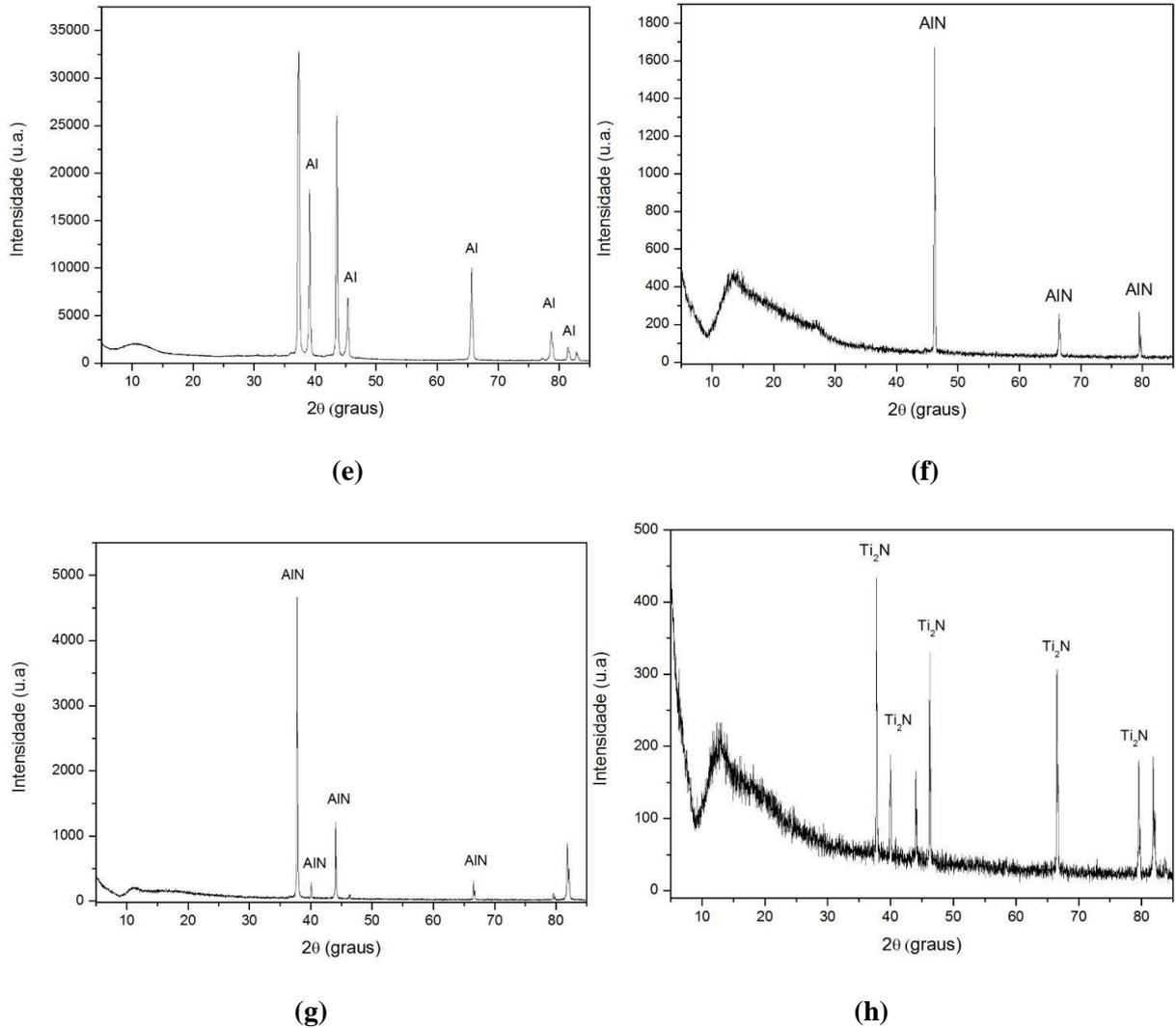
Figura 21- Difratomogramas de Raio-X dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA e (h) EAGT (continua).



Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 21 - Difratomogramas de Raio-X dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA e (h) EAGT (continuação).



Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Na Figura 21-h, o processo utilizado para a formação do filme fino foi a deposição à plasma com configuração de gaiola catódica de titânio. É possível observar a presença de picos correspondentes ao Ti₂N e AlN. Os principais picos de Ti₂N ocorrem em 37,5°, 41,0°,

68,6° e 79,7°, relacionados às orientações (103), (004), (301) e (107), respectivamente (PDF 01-007-1893). O pico correspondente ao nitreto de alumínio ocorre em 45,7° atribuído ao plano basal (400).

5.1.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

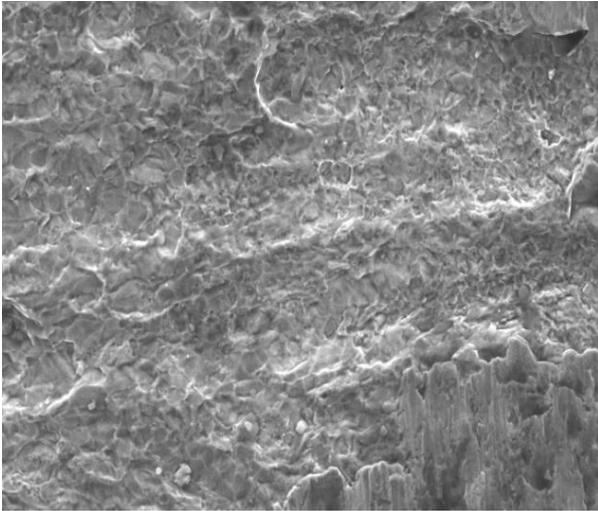
As técnicas de caracterização MEV e EDS são consideradas relevantes para a análise das composições dos elementos presentes nos filmes finos depositados em um determinado substrato como também para a caracterização superficial e estrutural de materiais sólidos.

Na Figura 22 é apresentada a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 2500X na superfície do filme depositado, das amostras submetidas ao tratamento de deposição por plasma contendo nitretos (AlN e Fe₃N) e ao tratamento de deposição por plasma com gaiola catódica contendo nitretos (AlN, Ti₂N e Fe₃N). Cada amostra está identificada de acordo com a Figura 22.

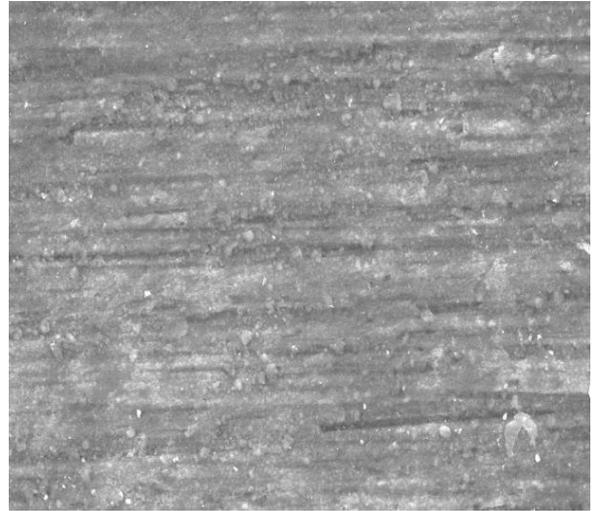
Pela Figura 22 pode ser observada a homogeneidade e uniformidade do filme fino formado nas amostras EIGA, EIGCT e EAGT. Das análises morfológicas superficiais do alumínio e do aço inoxidável AISI 304 submetidos ao tratamento, pode ser observado um filme depositado recobrendo totalmente o substrato, confirmando a eficiência da técnica de gaiola catódica. A amostra EAGA não apresentou filme uniforme depositado. Já pela morfologia superficial da amostra EAN, observa-se mais uma vez um filme uniforme, porém com um aglomerado depositado na superfície do substrato.

Na análise morfológica das quatro amostras tratadas submetidas ao processo de deposição por plasma, somente os eletrodos onde o filme fino é oriundo da utilização da gaiola catódica de titânio apresentaram um filme com aspecto “liso”, homogêneo e contínuo.

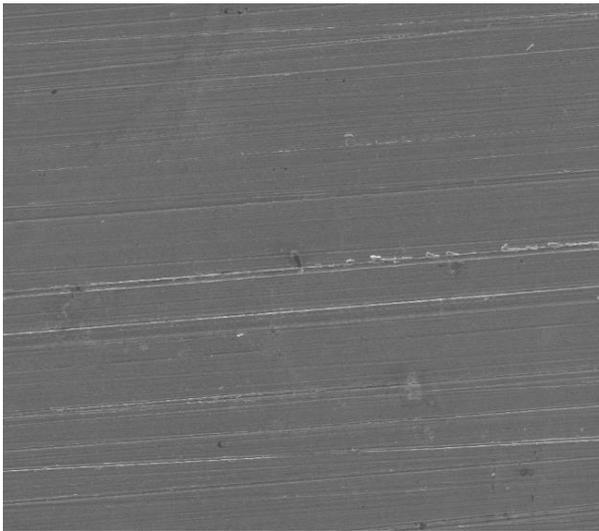
Figura 22- Análises de MEV-EDS dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA, (h) EAGT (continua).



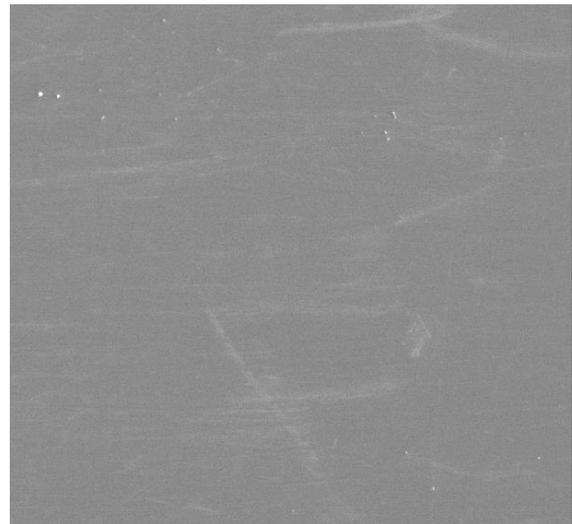
(a)



(b)



(c)

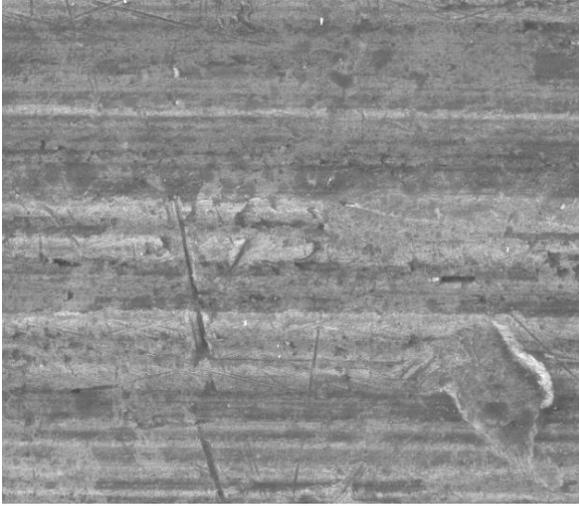


(d)

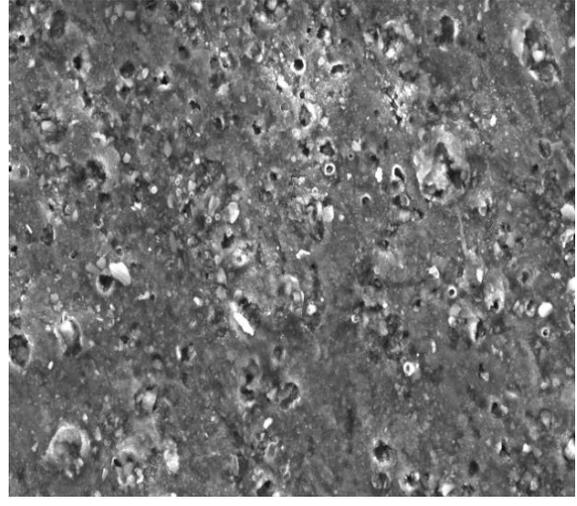
Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

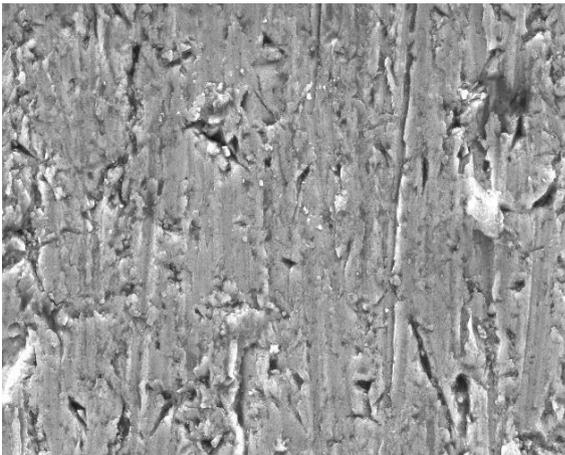
Figura 22 - Análises de MEV-EDS dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA, (h) EAGT (continuação).



(e)



(f)



(g)



(h)

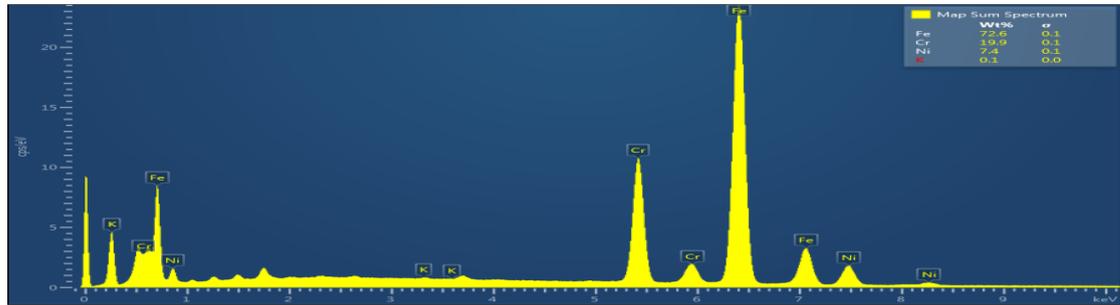
Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

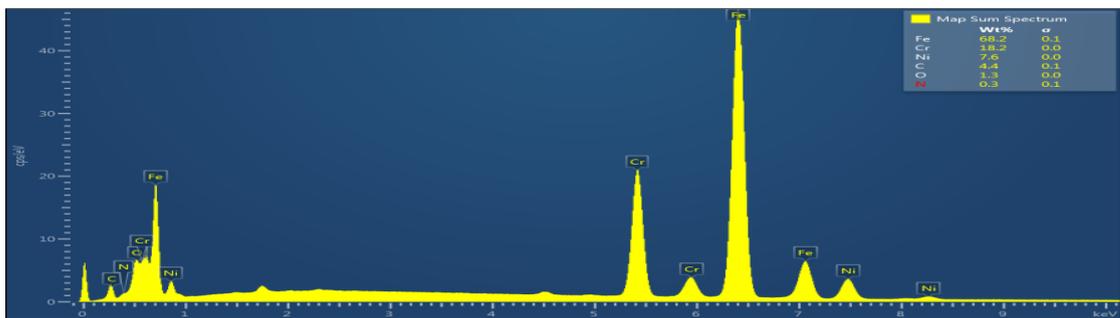
Na Figura 23 é apresentado o espectro de EDS das amostras de eletrodos sem os tratamentos e o filme formado nas amostras submetidas aos diferentes tratamentos, de acordo com suas condições analisadas anteriormente, onde é confirmada a presença dos elementos alumínio, ferro, titânio e nitrogênio através da análise desses espectros.

Nas espectrografias de EDS de todas as amostras, pode-se observar a presença dos elementos ferro, cromo, níquel, alumínio, o que é nitidamente aceitável, pois essas deposições foram feitas em um substrato de alumínio e aço inoxidável austenítico AISI 304, que apresentam tais elementos em sua composição.

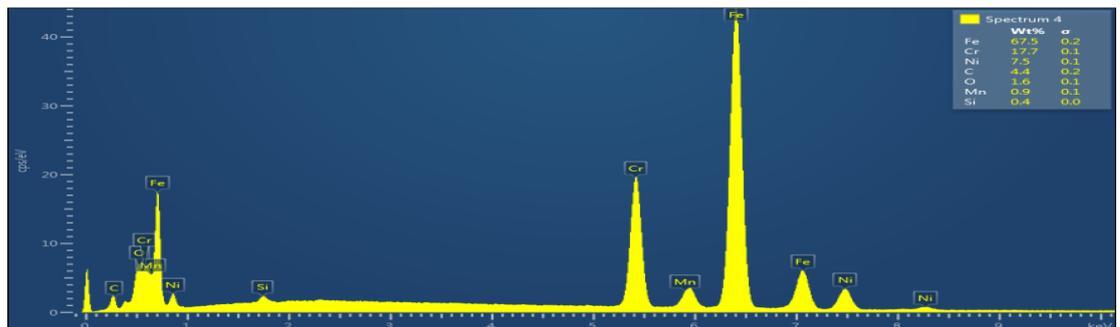
Figura 23- Espectros EDS dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA, (h) EAGT (continua).



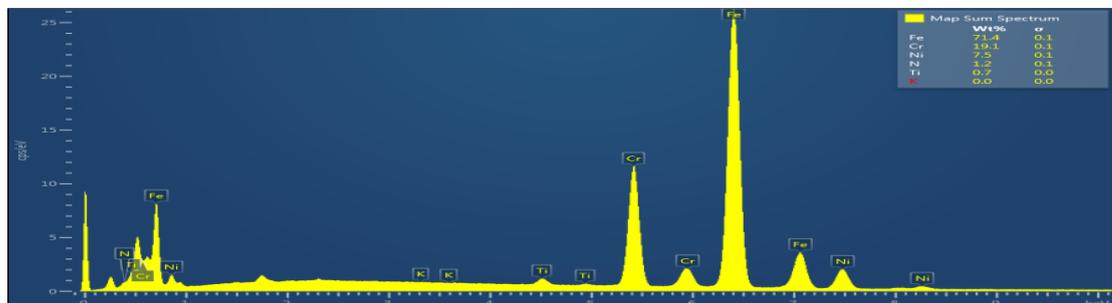
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 23 - Espectros EDS dos eletrodos: (a) EI, (b) EIN, (c) EIGA, (d) EIGT, (e) EA, (f) EAN, (g) EAGA, (h) EAGT (continuação).



(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A seguir é apresentada a Tabela 6, onde mostra a análise quantitativa por EDS do percentual atômico dos elementos presentes nos filmes e substrato.

Tabela 6- Análise quantitativa por EDS do percentual atômico encontrados nas amostras.

Eletrodo	Composição química (%)						
	Al	Fe	N	Ti	O	Cr	Ni
EI	-	72,6	-	-	-	19,9	7,4
EIN	-	68,2	0,3	-	1,3	18,2	7,6
EIGA	-	67,5	-	-	1,6	17,7	7,5
EIGT	-	71,4	1,2	0,7	-	19,1	7,5
EA	99,3	-	-	-	0,7	-	-
EAN	78,2	2,0	-	-	8,4	-	-
EAGA	81,2	6,7	-	-	7,4	-	-
EAGT	94,8	-	0,6	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

De acordo com a composição atômica do alumínio, pode-se observar que as quantidades presentes na Tabela 6 confirmam que os experimentos de EDS apresentaram também os elementos presentes nos substratos. Por exemplo, a análise quantitativa em percentual atômico do ferro no alumínio, de acordo com a Tabela 3 (composição do alumínio), é de 0,60. Assim, sugere-se que essa diferença é devido ao ferro, oriundo da gaiola de aço inoxidável, o qual se encontra no filme depositado. Já a presença do elemento oxigênio nas amostras EAN e EAGA, segundo Leitão (2016) é proveniente possivelmente dos óxidos encontrados no conjunto gaiola-tampa ou nas paredes do reator, e que são removidos pelo gás durante o tratamento, já que não houve o gás oxigênio na atmosfera do mesmo ou oxidação posterior.

A presença de uma quantidade percentual do elemento nitrogênio nas amostras EIGT e EAGT é o oriundo do gás nitrogênio contido na atmosfera do reator. A ausência desse elemento nos outros eletrodos pode ser justificada por um erro na análise já que foi possível determinar a presença de nitretos nos filmes formados por outras técnicas de caracterização.

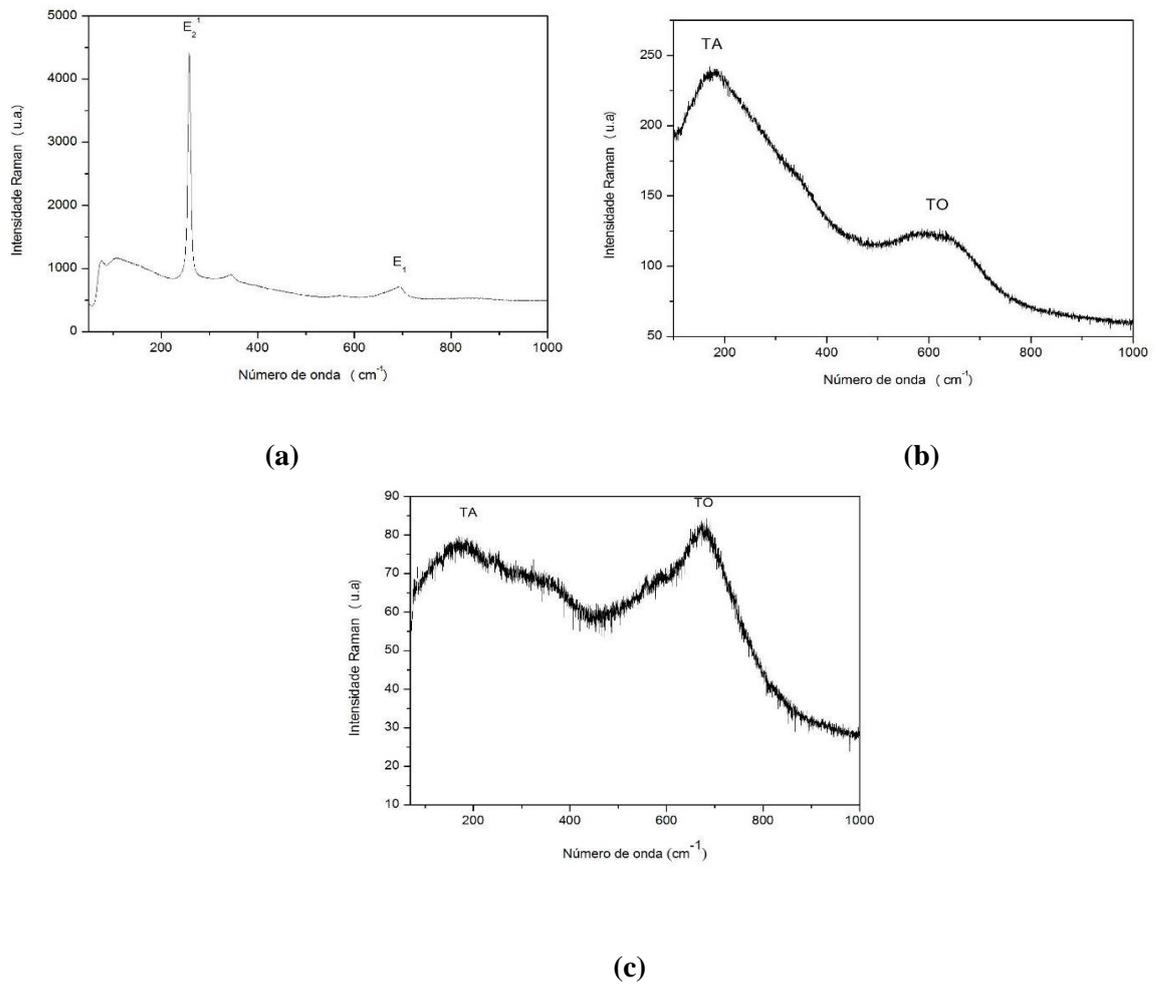
5.1.3 Análise por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica considerada por Leitão (2016) poderosa e não destrutiva, que fornece evidências sobre a microestrutura dos filmes depositados. Para os resultados de Raman buscou-se identificar as bandas características do AlN, TiN e FeN. Como é possível

observar, na Figura 24 estão ausentes os espectros Raman para as amostras EA, EAGA, EI, EIN e EIGA, essa ausência é justificada porque para tais condições não foram observados sinais Raman quando testadas. Porém para as demais amostras notam-se os picos 193 e 636 cm^{-1} (Figura 24-b e Figura 24-c), relacionados aos modos Acústico Transversal (TA) e Óptica Transversal (TO) do filme de TiN, respectivamente. Sousa *et. al.*, (2015), em seu trabalho reportaram os mesmos valores para os picos. Sendo, assim, os resultados obtidos nesse trabalho coincidem com valores já encontrados na literatura.

Na Figura 24-a, é possível observar os picos em aproximadamente 250 e 670 cm^{-1} , relacionados aos modos E_2^1 e polarização óptica longitudinal no plano (x,y) E_1 (LO) do AlN, respectivamente. A descrição da espectroscopia Raman para os filmes preparados nesse trabalho possui uma boa concordância com a leitura (MOURA, 2010; DAMASCENO, 2010; SOUSA *et al.*, 2015).

Figura 24- Espectro Raman das amostras: a) EAN, b) EAGT e c) EIGT.



Legenda: aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio nitretação convencional (EAN) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

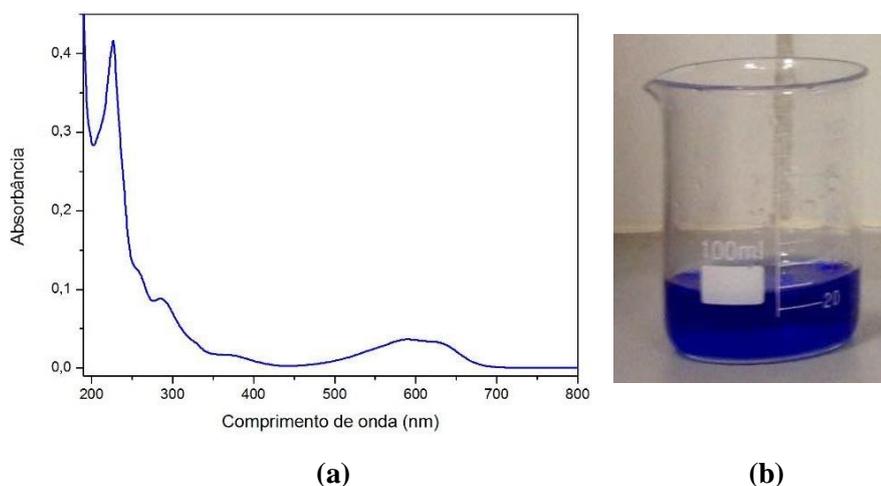
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

5.2 Experimentos de Eletrocoagulação

5.2.1 Seleção do comprimento de onda de máxima absorção

A solução sintética do corante têxtil 100 mg L^{-1} utilizada nesse trabalho apresentou uma coloração azul escura intensa e foi submetida à análise de absorbância na região do UV-Vis (Figura 25-b). Para essa análise a solução foi diluída 1:25 em água destilada.

Figura 25- Espectro de absorbância na região do UV-Vis (a) e aspecto visual da solução do corante RBBR (b).



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

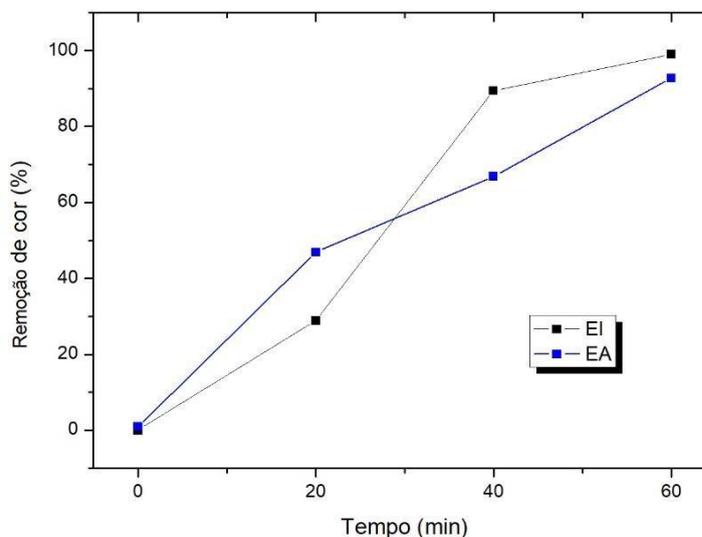
A partir do espectro obtido (Figura 25) foi observada a presença de uma banda seletiva em 592 nm, correspondendo ao comprimento de onda para a absorbância máxima na região do visível. Este comprimento foi utilizado como base para o cálculo de eficiência do tratamento por EC para remoção do corante utilizando os oito eletrodos estudados.

5.2.2 Determinação do tempo de tratamento

O tempo de tratamento por EC é o tempo considerado suficiente para que ocorra todo processo de coagulação das impurezas presentes na solução a ser tratada. Tornando-se, portanto, um parâmetro de maior relevância no processo de eletrocoagulação (MAIA, 2014).

A Figura 26 mostra os resultados obtidos para a concentração final do corante presente no efluente tratado no decorrer de 60 minutos de eletrocoagulação quando utilizados os eletrodos de aço inoxidável e alumínio. Observou-se um aumento significativo do percentual da remoção de cor do corante de 30 min (60%) para 60 min (90%) de tratamento.

Figura 26- Remoção de cor no efluente tratado por EC no decorrer de 60 minutos.



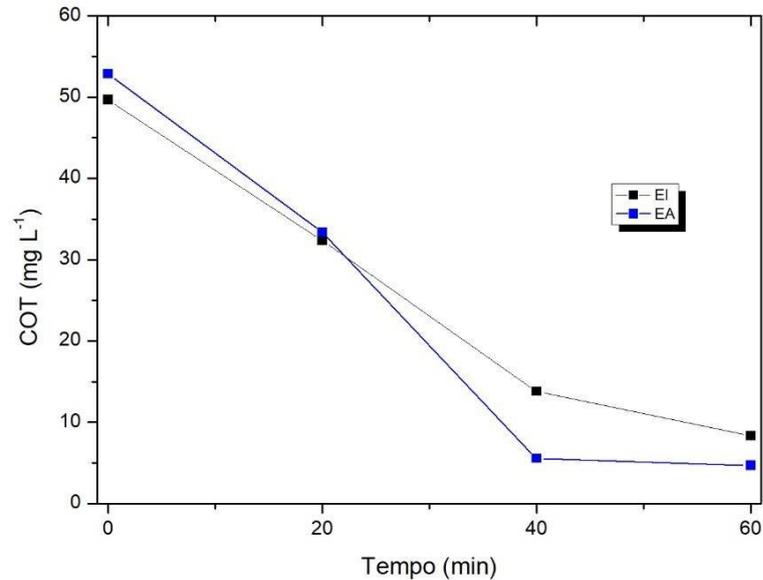
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: eletrodo de aço inoxidável 304 (EI) e alumínio (EA); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Aos 40 minutos de reação, a remoção da cor situou-se acima de 80% no tratamento utilizando o eletrodo de aço inoxidável e acima de 60% para o eletrodo de alumínio. Ao final do tratamento por EC a remoção de cor para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio foram 97,2 e 81,9%, respectivamente.

Os resultados de carbono orgânico total (COT) obtidos no decorrer de 60 minutos do tratamento por eletrocoagulação são mostrados na Figura 27. É possível observar que ocorreu um forte decaimento do COT nos primeiros 20 minutos de operação para os dois eletrodos estudados.

Figura 27- Valores de COT final no efluente sintético tratado por EC no decorrer de 60 minutos.



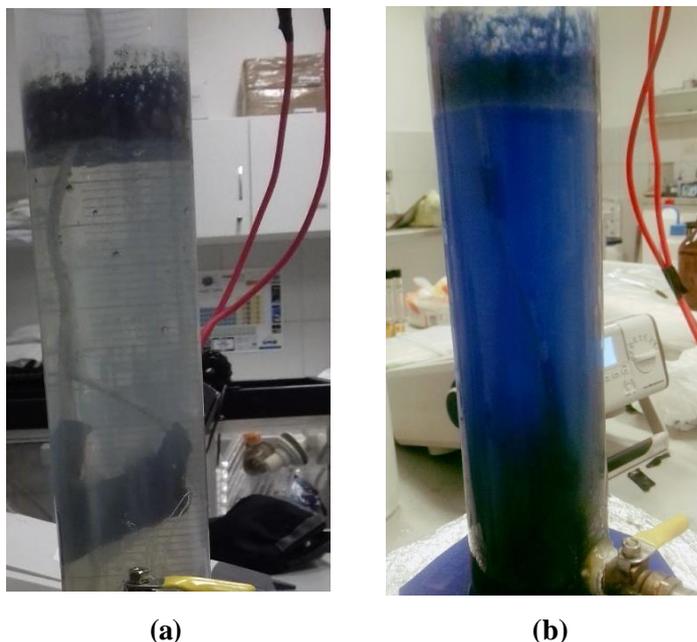
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: eletrodo de aço inoxidável 304 (EI) e alumínio (EA); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Com os resultados obtidos nos ensaios preliminares observamos que a partir dos 40 minutos de operação do sistema, os parâmetros avaliados não sofreram alterações significativas, desta forma decidiu-se trabalhar no intervalo de tempo de 60 minutos.

A Figura 28-a e 28-b mostra o reator eletrolítico após 60 minutos de operação utilizando o conjunto de eletrodos de aço inoxidável e alumínio, respectivamente. É possível observar o material flotado composto pelos flocos na superfície do líquido como também uma parcela dos flocos que sedimentaram. Esses fenômenos são mais visíveis nos experimentos de EC utilizando aço inoxidável (Figura 28-a). Observa-se que os experimentos utilizando o eletrodo de alumínio não apresentaram uma remoção de cor tão visível como o do eletrodo de aço inoxidável apresentou (Figura 28-b).

Figura 28- Imagem do reator após 60 min de EC: a) eletrodo de aço inoxidável e b) eletrodo de alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: eletrodo de aço inoxidável 304 (EI) e alumínio (EA); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

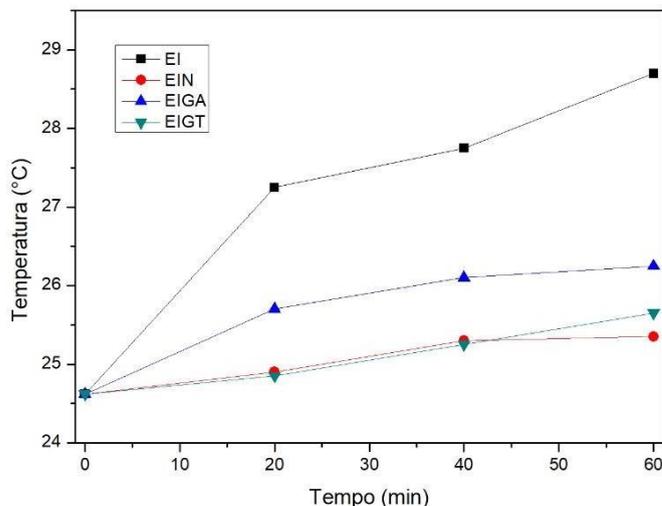
5.2.3 Avaliação dos parâmetros físico-químicos

Dentre os principais parâmetros que influenciam na eficiência do processo eletrolítico, destacam-se: pH, condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução (ORP), temperatura, turbidez e cor. No presente trabalho todos os parâmetros citados foram monitorados no decorrer dos experimentos. Diante do exposto, os resultados referentes a estas análises serão discutidos a seguir.

5.2.3.1 Temperatura

A Figura 29 mostra a variação da temperatura durante os 60 minutos de tratamento pelo processo de EC utilizando os conjuntos de eletrodos de aço inoxidável sem modificação e os modificados por nitretação.

Figura 29- Comportamento da temperatura durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretado convencional (EIN), aço inoxidável nitretado com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretado com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

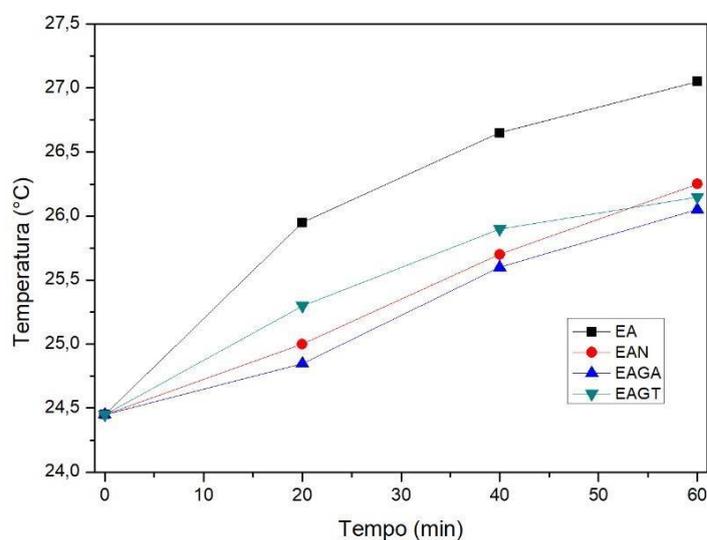
A temperatura do líquido sofreu uma variação máxima de 2,35 °C nos experimentos utilizando eletrodos de aço inoxidável sem modificação e mínima de 0,85°C nos experimentos utilizando de aço inoxidável nitretado com gaiola catódica de aço inoxidável.

A Figura 30 mostra a variação da temperatura durante os 60 minutos de operação do reator, para os eletrodos de alumínio sem modificação e os modificados por nitretação. O líquido proveniente do tratamento, quando os eletrodos de alumínio foram utilizados atingiu uma temperatura final de 27,05 °C.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 29 e 30, observa-se um aumento gradual da temperatura em todos os experimentos realizados para os oito eletrodos estudados. Dentre os vários fenômenos que ocorrem no processo de eletrocoagulação, destaca-se a transferência de carga que é um processo responsável pela passagem de elétrons em uma célula eletrolítica. Este processo resulta no efeito joule, pois a passagem da corrente elétrica provoca a colisão dos elétrons livres com as partículas do condutor eletrolítico, conseqüentemente ocorre o aumento da temperatura da solução. Deste modo, recebem parte da energia cinética

dos elétrons que tendem a vibrar com maior intensidade, contribuindo para outro o fenômeno de convecção ocorra, favorecendo assim a eficiência na remoção de contaminantes (ALEXANDRE, 2015).

Figura 30- Comportamento da temperatura durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

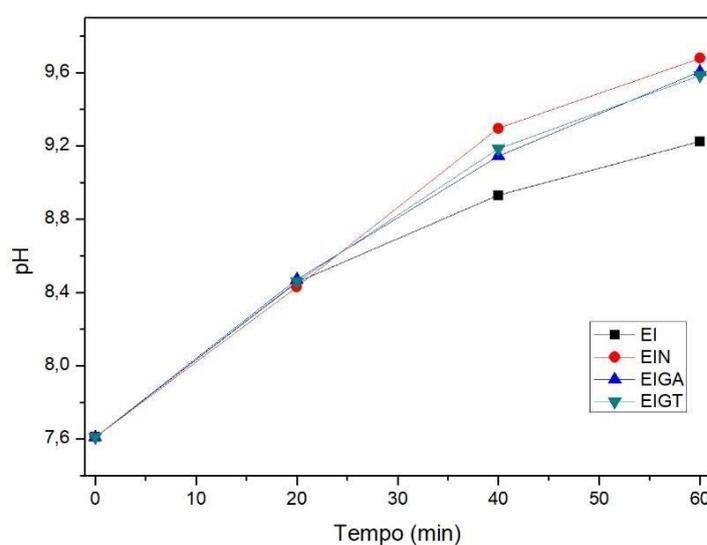
A temperatura tem influência direta na eficiência do processo eletrolítico com o aumento da temperatura, principalmente porque as microbolhas de gás hidrogênio gerado ascendem mais rapidamente para a camada de flocos eletroflotados acumulados na superfície da camada eletrolítica (GIORDANO & BARBOSA FILHO, 2000).

Segundo Chen (2004), o incremento na temperatura proporciona aumento da condutividade elétrica e uma diminuição do consumo energético. O aumento da temperatura da solução acarreta também o aumento da eficiência de remoção dos contaminantes, devido à maior movimentação dos íons produzidos nos eletrodos, facilitando, assim, a formação do coagulante. Entretanto, quando a temperatura for superior a 300K, ocorre a formação de flocos indesejados e também o aumento da solubilidade dos precipitados, diminuindo a eficiência de remoção (DANESHVAR *et al.* 2007; IBRAHIM *et al.* 2001).

5.2.3.2 pH

Como pode ser visto na Figura 31, os resultados para os experimentos com os eletrodos de aço inoxidável mostram um aumento nos valores de pH para todos os experimentos realizados. Esse o aumento no pH se deve ao fato de ocorrer à redução da molécula de água na superfície do cátodo, gerando o íon hidroxila sendo está a espécie química responsável por essa elevação do pH.

Figura 31- Comportamento do pH durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.



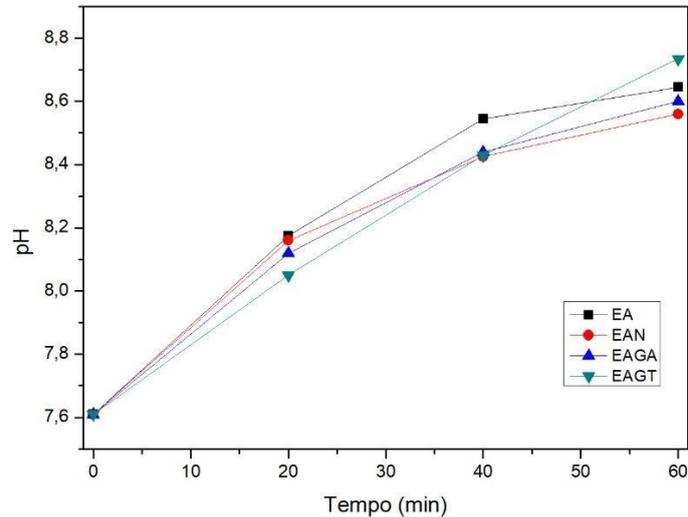
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Os eletrodos de alumínio sem modificação e os modificados apresentaram valores de pH menores quando comparado com os eletrodos de aço inoxidável como mostra a Figura 32. De acordo com as Figuras 31 e 32, o pH final em todos os experimentos permaneceu na faixa alcalina. Observou-se também que o valor de pH apresentou uma maior variação nos 40 minutos de processo. O valor de pH máximo foi alcançado nos experimentos com aço inoxidável e o valor mínimo nos experimentos com alumínio.

Kobyá *et al* (2014) e Alexandre (2015) observaram em seus estudos um comportamento semelhante do pH nos processos aplicados a efluente têxteis reais.

Figura 32- Comportamento do pH durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.



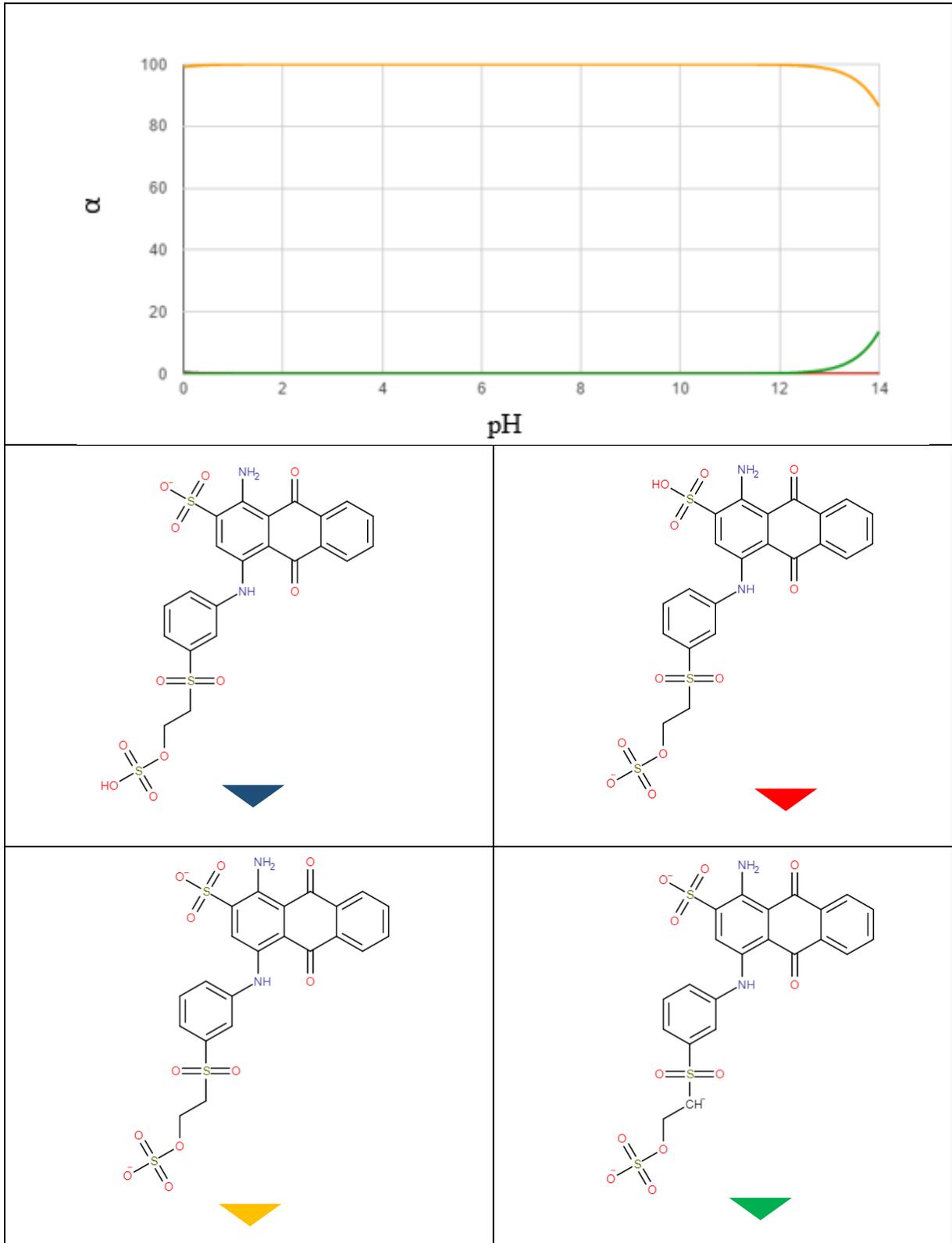
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Outro fator que deve ser levado em consideração é a especiação do corante em função do pH. Para todos os oitos eletrodos estudados nos experimentos de EC, foram utilizados os mesmos valores de pH iniciais, onde suas evoluções ao longo do processo de eletrocoagulação se comportaram de maneira semelhante.

A Figura 33 mostra a especiação do corante Remazol Azul Brilhante R em diferentes valores de pH envolve somente uma espécie do corante. A espécie provavelmente presente em solução durante o processo de tratamento no pH inicial 7,6, refere-se a cor amarela. Observa-se também que nos experimentos houve a presença do corante na sua forma iônica do que na forma molecular, o que pode ter favorecido o processo de atração entre o coagulante e o corante, desfavorecendo a eficiência de remoção de cor.

Figura 33- Curva de distribuição de espécies do corante Remazol Azul Brilhante R.



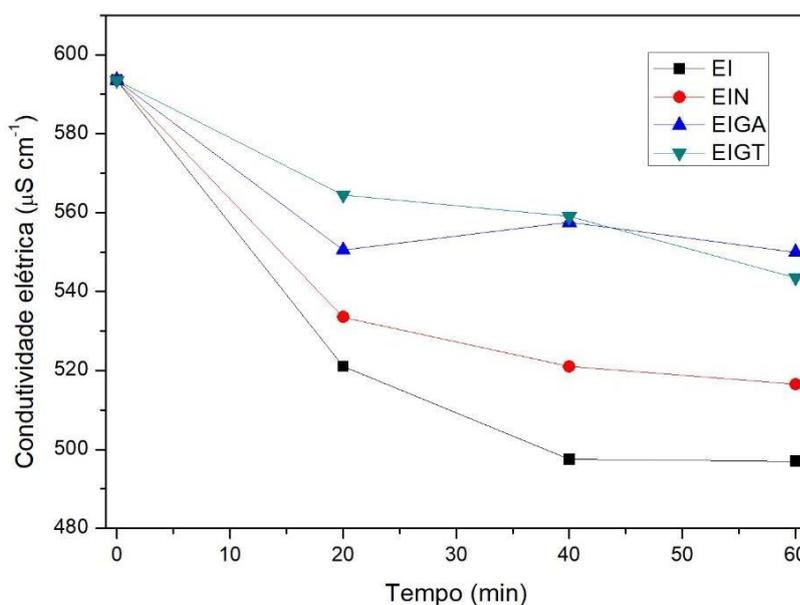
Fonte: <http://www.chemicalize.org>

5.2.3.3 Condutividade elétrica

A condutividade de uma solução é uma medida da capacidade em conduzir corrente elétrica, esta é dependente da presença de íons, de sua concentração total, mobilidade e valência; como também da temperatura de medição. Assim, o aumento da condutividade do efluente a ser tratado favorece a condução de corrente elétrica entre os eletrodos, e dessa forma, menor energia será requerida no processo de EC (CERQUEIRA, 2011).

A Figura 34 mostra a variação da condutividade elétrica durante os 60 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação utilizando os eletrodos de aço inoxidável sem modificação e os modificados por nitretação.

Figura 34- Comportamento da condutividade elétrica durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.

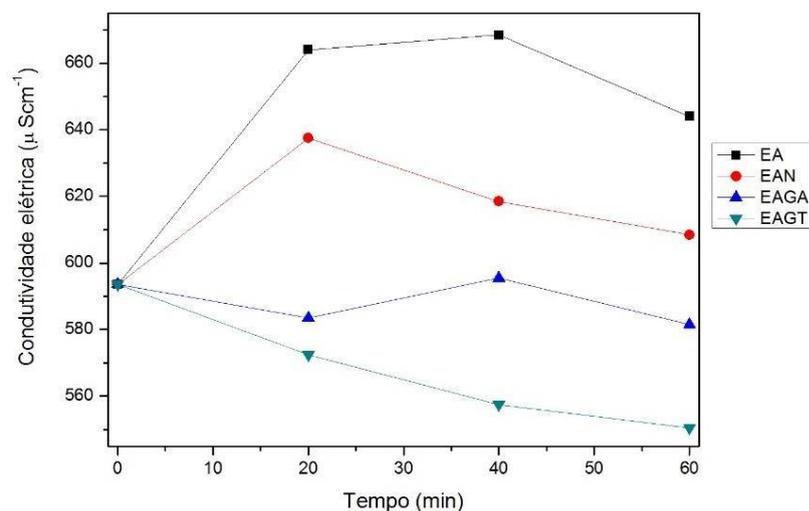


Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 35 mostra o comportamento da condutividade elétrica durante os 60 minutos de tratamento por eletrocoagulação utilizando os conjuntos de eletrodos de alumínio sem modificação e os modificados por nitretação.

Figura 35- Comportamento da condutividade elétrica durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A partir das Figuras 34 e 35, pode-se verificar que os valores de condutividade diminuíram ao longo do tempo de EC, em todos os experimentos utilizando os eletrodos de aço inoxidável. Esse resultado condiz com o comportamento do pH observado quando se utilizou esses eletrodos. Dependendo do pH do meio, os íons que são gerados pela reação de oxidação dos eletrodos podem formar íon monomérico e complexos poliméricos. Estes compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos possuem uma forte afinidade por partículas dispersas, assim como contra-íons ocasionando a coagulação (ALEXANDRE, 2015; MOLLAH *et al.*, 2004).

Pode-se justificar esse comportamento pelo fato de que os eletrodos de aço inoxidável sem modificação ou modificados por nitretação possuem em sua composição elementos além do ferro (Tabela 2); esses íons metálicos em valores altos de pH se hidrolizam formando íons monoméricos ou complexos poliméricos, diminuindo assim os íons em solução

pois estes se ligam às partículas dispersas durante o processo de EC, e conseqüentemente, a condutividade elétrica da solução também diminui.

Na Figura 35 é possível observar que a condutividade elétrica aumenta durante o processo de EC quando os eletrodos de alumínio são utilizados. Este comportamento condiz também com os valores de pH obtidos. Diferentemente dos eletrodos de aço inoxidável os eletrodos de alumínio são constituídos por 97,66% (Tabela 3), ou seja, a contribuição dos outros elementos constituintes é muito baixa durante o processo de EC. Ao utilizarmos esses eletrodos observou-se que os valores de pH não sofre um aumento significativo; assim, a geração de íon monoméricos e complexos poliméricos de alumínio é baixa, conseqüentemente a interação com o poluente será menor, não afetando significativamente nos valores de condutividade elétrica.

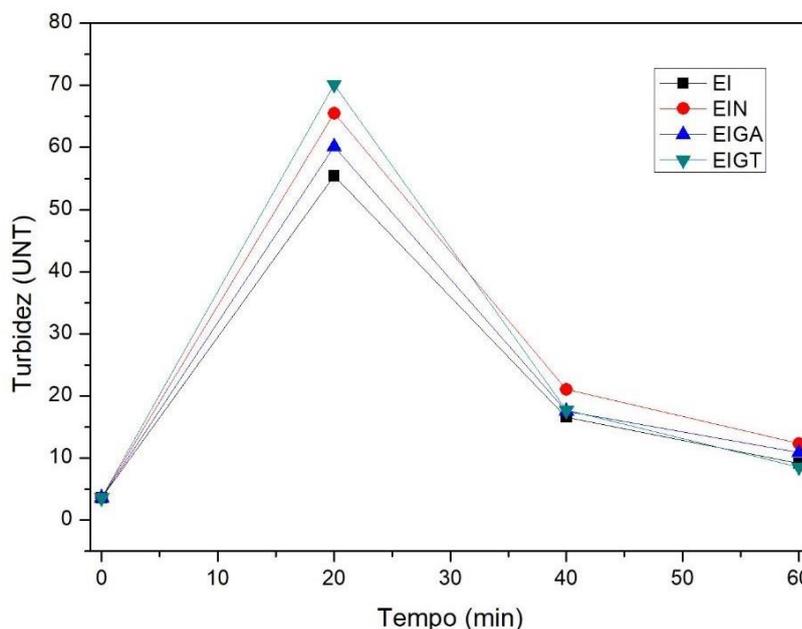
5.2.3.4 Turbidez

A turbidez é uma análise utilizada para avaliar a eficiência de remoção de contaminantes durante o processo de eletrocoagulação. Alexandre (2015) e Maia (2014) em seus estudos avaliaram a remoção dos poluentes após as amostras tratadas pelo processo de eletrocoagulação/flotação ficarem em repouso por um determinado tempo, para que os coágulos formados durante o tratamento pudessem decantar.

Neste trabalho optou-se por avaliar o comportamento da turbidez durante o tratamento e após as amostras ficarem em repouso. A partir da Figura 36, é possível observar a variação de turbidez durante os 60 minutos de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de aço inoxidável sem modificação e modificados por deposição a plasma.

Na Figura 36 é possível observar também que houve um aumento na turbidez até 20 minutos de tratamento para todos os eletrodos estudados seguido de uma diminuição até o final do tratamento. Isto pode ser justificado possivelmente pela composição dos materiais eletródicos. Por possuírem uma composição variada, podem liberar mais de uma espécie de íon metálico que posteriormente será hidrolizado, formando o coagulante que irá interagir com a molécula do corante formando flocos. Este processo possivelmente ocorre nos primeiros 20 minutos de EC, por isso o aumento tão acentuado neste período de tempo.

Figura 36- Comportamento da turbidez durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.



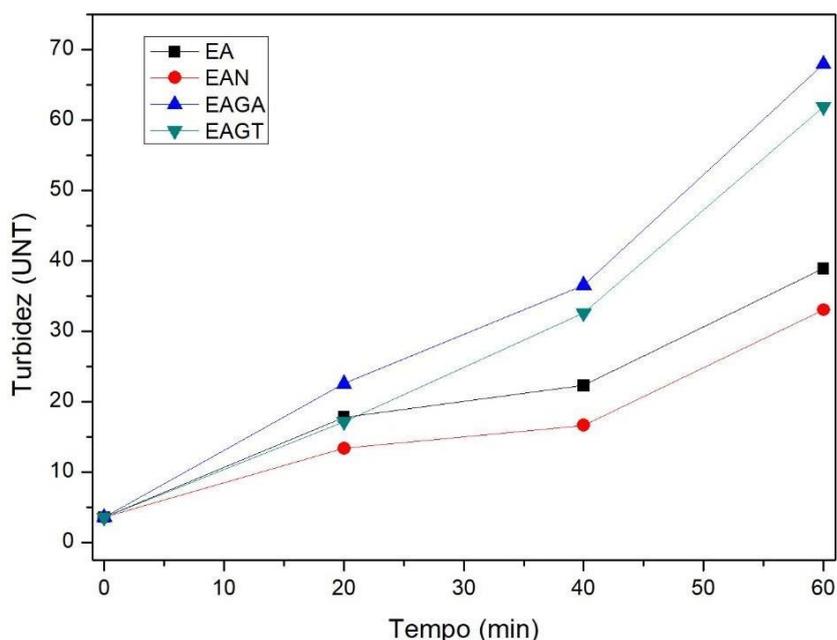
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 37 mostra a variação da temperatura durante os 60 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação utilizando os conjuntos de eletrodos de alumínio sem modificação e os modificados por nitretação.

Na Figura 37 observar-se que a turbidez aumentou ao longo do processo de EC. Este aumento da turbidez durante o processo de eletrocoagulação está possivelmente relacionado à formação de coagulante e adsorção de moléculas do corante presente na solução sintética, ou seja, inicialmente o corante estava dissolvido e após adsorção do mesmo pelo coagulante torna-se suspenso, elevando assim a turbidez.

Figura 37- Comportamento da turbidez durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.

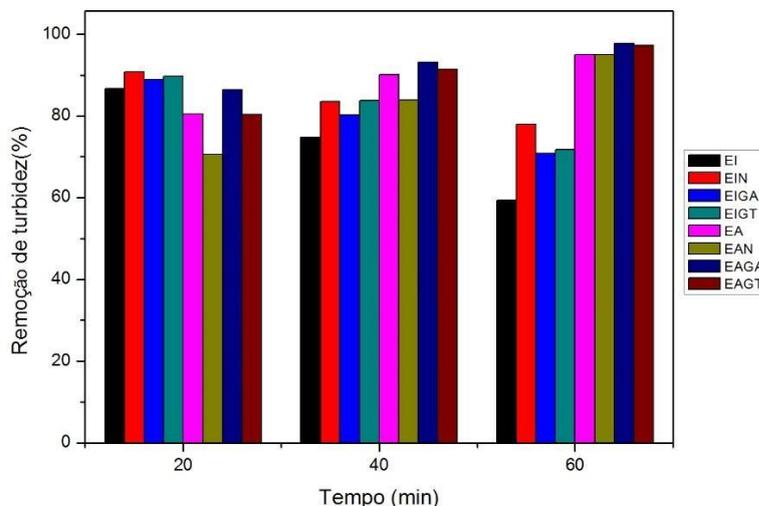


Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 38 mostra o percentual de remoção de turbidez após as amostras ficarem em repouso durante 1h após o tratamento quando utilizados os eletrodos de aço inoxidável e alumínio. O gráfico de remoção de turbidez com o tempo (Figura 38) mostra que para todos os experimentos a turbidez foi reduzida. A remoção de turbidez foi satisfatória para todos os eletrodos estudados, com o percentual de remoção acima de 79% em apenas 20 minutos de operação. Uma justificativa para a diminuição na remoção de turbidez nos experimentos utilizando os eletrodos de aço inoxidável seria que os flocos formados poderiam ter sido desconstruídos ao longo do tratamento, gerando um maior número de partículas em suspensão (ALEXANDRE, 2015).

Figura 38- Comportamento da turbidez durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Após 60 minutos de EC a remoção mínima foi em torno de 59,0% (valor final de 3,71 UNT) no experimento utilizando o eletrodo de aço inoxidável (EI) e máxima de aproximadamente (97,8%) (valor final de 1,49 UNT) no experimento utilizando o eletrodo de alumínio com nitreto de ferro depositado (EAGA). Segundo Maia (2014) uma explicação para justificar esses bons resultados seria a boa coagulação seguida de flotação que remove os sólidos suspensos.

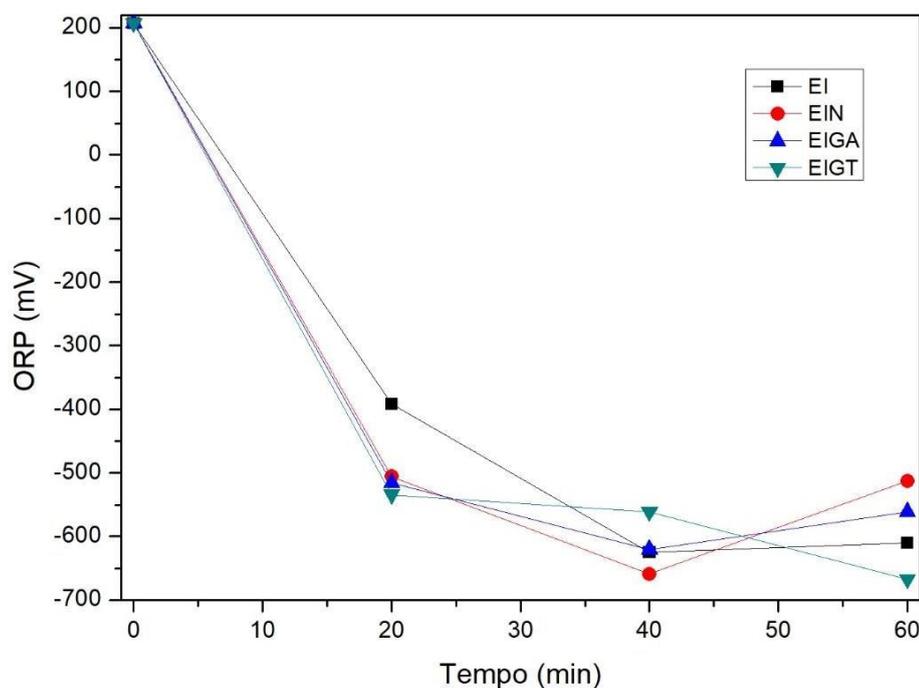
5.2.3.5 Potencial de Oxidação- Redução (ORP)

O potencial de oxidação-redução (ORP) é um parâmetro importante para entendermos que tipos de reações químicas podem estar ocorrendo durante um processo de tratamento de água ou efluente. O ORP nos fornece os potenciais de oxidação e de redução de um ambiente. Com o auxílio dos resultados dessas análises poderemos explicar melhor o

comportamento das espécies em solução durante o processo de eletrocoagulação.

A Figura 39 mostra a variação de ORP durante os 60 minutos de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de aço inoxidável sem modificação e modificados por nitretação.

Figura 39- Comportamento do ORP durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 40 mostra a variação de ORP durante os 60 minutos de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de alumínio sem modificação e modificados por nitretação. Nas Figuras 39 e 40 é possível observar que ao final dos tratamentos por eletrocoagulação, os valores de ORP apresentaram valores negativos para todos os eletrodos estudados. Esses resultados mostram que o potencial variou de um meio pouco oxidante para um meio bastante redutor (+ 207,4 à -667,4 mV para os eletrodos de aço inoxidável e +207,4 à -496,5 mV para os eletrodos de alumínio). Segundo Jardim (2014) valores positivos de ORP

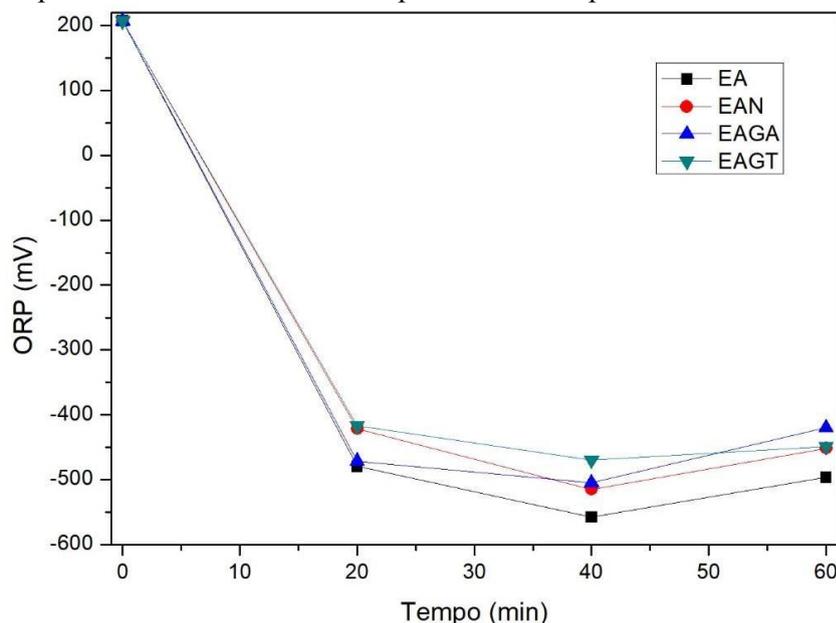
indicam condições oxidantes, enquanto que valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou condições redutoras.

Em um corpo d'água natural ou como em qualquer outro meio, há momentos em que predominam concentrações de espécies que captam facilmente elétrons. Diz-se que este ambiente é oxidante. Como também há momentos em que predominam concentrações de espécies que doam facilmente elétrons. Este ambiente é chamado de redutor (LENZI *et al.*, 2009).

Essa variação pode ser atribuída provavelmente à formação de espécies redutoras durante o processo de eletrocoagulação, como é o caso do H_2 que é gerado pela oxidação da molécula da água na superfície do cátodo e dos coágulos formados durante o processo eletrolítico. Outra justificativa seria que a temperatura da solução provoca a diminuição da solubilidade dos gases, e conseqüentemente sua saída da solução (RIBEIRO, 2017).

Ainda segundo Ribeiro (2017), outro motivo que contribui para obter esses valores negativos é a concentração salina que era elevada da solução, o que dificulta a solubilização dos gases gerados durante o processo eletrolítico na solução.

Figura 40- Comportamento do ORP durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

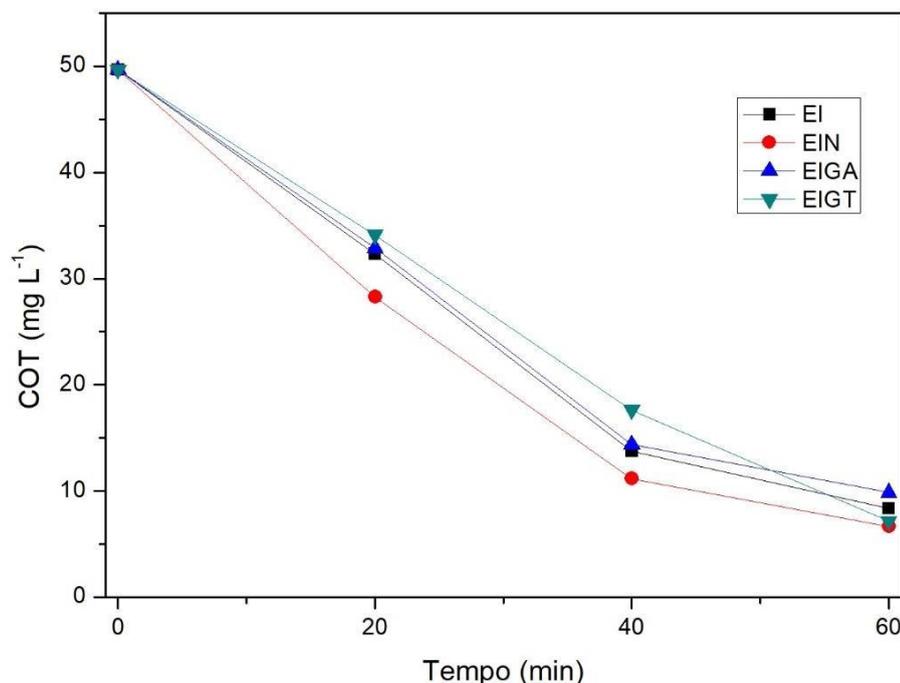
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

5.2.3.6 Carbono Orgânico total (COT)

O COT é um parâmetro relevante para a análise da poluição orgânica global de água e efluentes (THOMAS *et al.*, 1999). A partir desta análise é possível estabelecer o conteúdo de matéria orgânica na solução, antes e após os tratamentos, tornando possível monitorar o processo de mineralização da substância orgânica em função do tempo de tratamento (ALVES, 2010).

A Figura 41 mostra o comportamento do COT durante os 60 minutos de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de aço inoxidável sem modificação e modificados por nitretação.

Figura 41- Comportamento do COT durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.



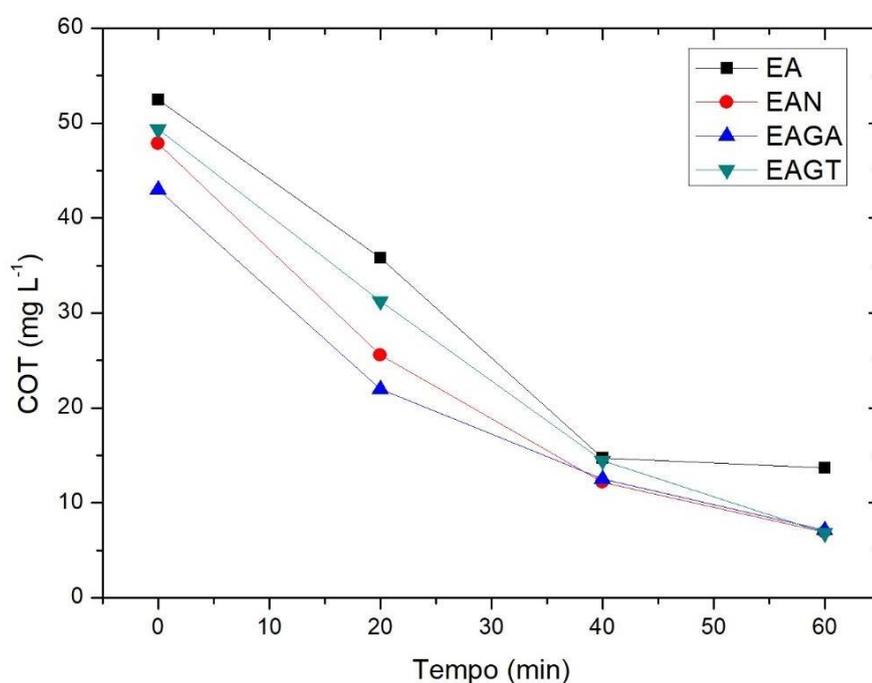
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz. Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 42 mostra o comportamento do COT durante os 60 minutos de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de alumínio sem modificação e por deposição a

plasma.

A partir dos resultados apresentados (Figuras 41 e 42), os valores de COT decresceram ao longo de todos os experimentos de eletrocoagulação, alcançando percentuais de remoção acima de 70% nos 40 minutos de operação. Dentre os experimentos utilizando os eletrodos de aço inoxidável, o experimento onde o eletrodo EIN foi utilizado apresentou o maior percentual de remoção de COT (86,57%) após 60 minutos de tratamento por EC. Nos experimentos utilizando os eletrodos de alumínio, o eletrodo EAGT apresentou maior percentual de remoção de COT (86,27%).

Figura 42- Comportamento do COT durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

O processo EC da solução de corante RBBR resulta em uma mineralização relativamente lenta pois somente após 40 min, o percentual de remoção de COT apresenta valores acima de 70 %. No entanto, ao continuar o processo de EC ocorre um aumento desse percentual, os valores de remoção de COT apresentam valores acima de 80 % após 60 minutos

de tratamento.

A cinética de remoção de COT foi estudada através do ajuste de regressão linear. Neste estudo verificou-se a significância estatística dos modelos de primeira e segunda ordem, através do valor de R^2 . A Tabela 7 mostra os dados referentes à cinética de remoção de COT, a partir dos experimentos de EC.

Tabela 7- Parâmetros dos modelos de cinética de primeira e segunda ordem da remoção de COT para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio

Eletrodo	Cinética de 1° ordem		Cinética de 2° ordem	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
EI	0,0307	0,9823	0,0017	0,9389
EIN	0,0341	0,9857	0,0022	0,9429
EIGA	0,0286	0,978	0,0014	0,9577
EIGT	0,0347	0,9863	0,002	0,8548
EA	0,0246	0,9158	0,001	0,9023
EAN	0,0327	0,9978	0,0021	0,9449
EAGA	0,0298	0,9981	0,0019	0,9515
EAGT	0,0335	0,9881	0,0021	0,8882

Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT);

Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

De acordo com a Tabela 7, pode ser visto bons valores de coeficiente de correlação R^2 foram obtidos, indicando que a forma linearizada do modelo de cinética de primeira ordem se adequa bem aos dados experimentais obtidos. Diante disto, o modelo de cinética de primeira ordem foi escolhido como base de análise para a remoção de COT no presente estudo.

A seguir, apresenta-se a Tabela 8 com os valores de meia-vida da concentração de COT segundo o modelo de cinética de primeira ordem, referentes aos experimentos com os eletrodos de aço inoxidável e alumínio.

Tabela 8- Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do modelo de cinética de primeira ordem de remoção do COT para os experimentos utilizando eletrodos de aço inoxidável e de alumínio.

Eletrodo	$t_{1/2}$ (min)
EI	10,7
EIN	8,71
EIGA	8,19
EIGT	8,32
EA	25,02
EAN	18,99
EAGA	25,11
EAGT	21,33

Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT);

Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

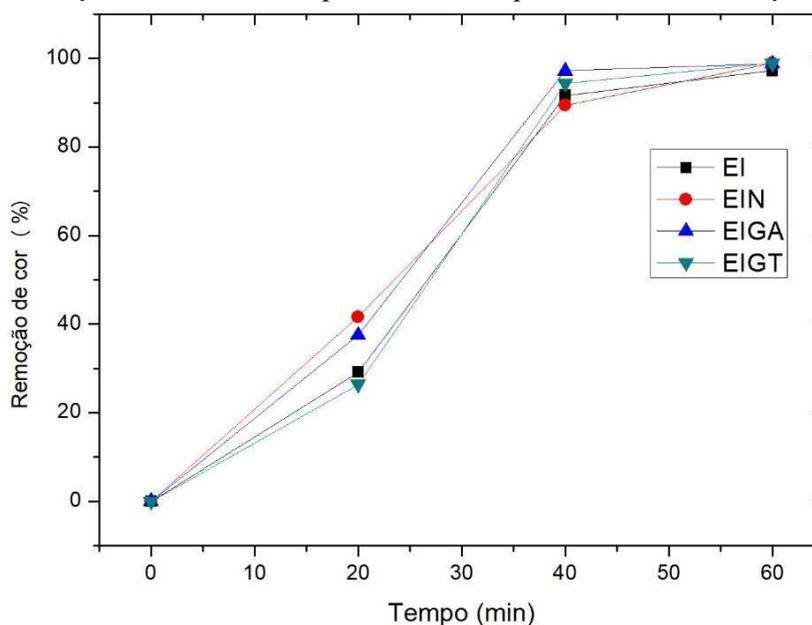
5.2.3.7 Cor

A cor é um parâmetro utilizado para avaliar a eficiência de remoção de qualquer processo de tratamento, principalmente quando os efluentes a serem tratados apresentam uma coloração intensa como é o caso de efluentes têxteis. Vários pesquisadores utilizam a análise desse parâmetro para avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação (CHEN *et al.*, 2011; AMANI-GHADIM *et al.*, 2013; ZALESCHI *et al.*, 2014; ALEXANDRE, 2015; MBACKÉ *et al.*, 2016).

Assim como a turbidez, a eficiência de remoção de cor está relacionada a formação de coagulantes em solução que é desencadeada pela oxidação do metal e a redução da molécula da água, que por migração iônica irão formar a espécie coagulante. Essa espécie coagulante desestabiliza o corante, reduzindo a dupla camada difusa, ou seja, as forças atrativas prevalecerão em relação as forças repulsivas, facilitando assim o contato entre o coagulante e o contaminante (RIBEIRO, 2017). A Figura 43 mostra a variação da cor em relação ao tempo de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de aço inoxidável sem modificação e

modificados por deposição a plasma.

Figura 43- Variação da cor durante o processo de EC para os eletrodos de aço inoxidável.



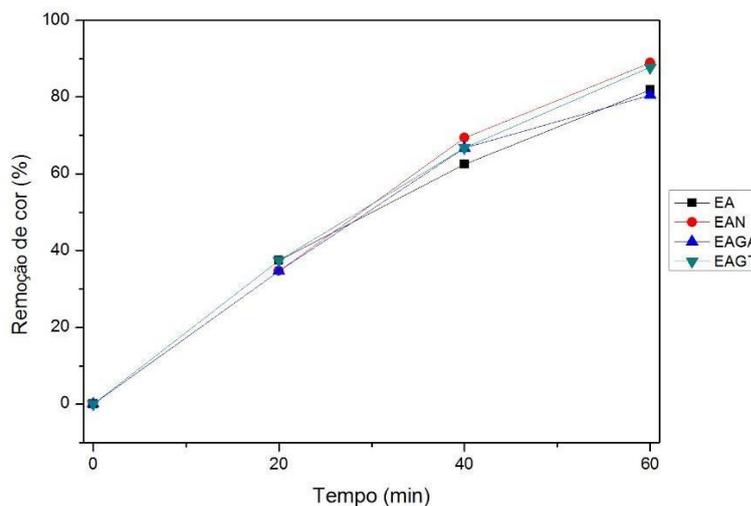
Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA) e aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 44 mostra a variação da cor em relação ao tempo de tratamento de EC utilizando o conjunto de eletrodos de alumínio sem modificação e modificados por deposição a plasma.

Nas Figuras 43 e 44 constata-se que ao longo do processo de tratamento houve uma elevação na eficiência de remoção de cor para os oito eletrodos estudados. Observa-se também que para os experimentos utilizando os eletrodos de aço inoxidável foi atingido um percentual de remoção de cor acima de 90% em 40 minutos de EC. Porém para os experimentos com os eletrodos de alumínio os valores atingidos foram acima de 80% somente em 60 minutos de tratamento. Assim, nas condições estudadas os eletrodos de aço inoxidável sem modificação e os modificados por deposição a plasma apresentaram os maiores percentuais de remoção de cor.

Figura 44- Variação da cor durante o processo de EC para os eletrodos de alumínio.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

É possível observar nas Figura 43 e 44 também que ao utilizarmos os eletrodos modificados por nitretação ocorreu um leve aumento no valor de remoção de cor. Os espectros de absorbância na região do UV-vis para os experimentos de EC são apresentados no APÊNDICE A.

5.2.3.8 Determinação de íons metálicos

A utilização dos eletrodos de aço inoxidável e de alumínio causou a liberação de íons ferro, alumínio, cromo, manganês e níquel na solução, pela dissolução dos eletrodos durante a eletrocoagulação.

A Tabela 9 mostra os valores da concentração dos íons metálicos em solução obtidos após o processo de EC utilizando os eletrodos de aço inoxidável e alumínio.

Tabela 9- Valores de concentração dos íons metálicos em solução após o processo de EC utilizando os eletrodos de aço inoxidável e alumínio.

Íons metálicos	Valores máximos permitidos (mg L ⁻¹)	Valores obtidos (mg L ⁻¹)							
		EI	EIN	EIGA	EIGT	EA	EAN	EAGA	EAGT
Ferro	15 ^{a,b}	1,29	0,55	0,56	0,25	1,45	1,49	1,49	1,51
Cromo	5 ^a	1,9	1,15	1,16	1,13	-	-	-	-
Níquel	2 ^{a,b}	0,75	0,7	0,35	0,26	-	-	-	-
Manganês	1 ^{a,b}	1,16	1,19	1,12	1,22	1,6	1,37	1,37	1,37
Alumínio	*	-	-	-	-	2,15	2,1	2,4	1,7

Legenda: * não é exigido para o lançamento de esgoto, - não determinado, ^a padrão de lançamento de acordo com a Resolução nº 2/2017 da COEMA, ^b padrão de lançamento de acordo com a Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

De acordo com os resultados das análises dos metais (alumínio, cromo, ferro, manganês e níquel) é importante destacar que nenhum deles, os quais eram constituintes dos eletrodos, apresentou a concentração final acima do valor permitido para o lançamento do efluente, o que indica que ao final do tratamento a maioria das espécies metálicas encontram-se agregadas aos flocos formados.

Alexandre (2015) e Maia (2014) ao estudarem a tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil e efluente doméstico obtiveram resultados similares.

5.3 Cálculo do desgaste do eletrodo

Conforme descrito anteriormente é possível calcular a quantidade máxima do material do eletrodo que foi consumido durante o processo de EC. Como a corrente elétrica variou durante o tratamento para todos os eletrodos estudados, foi realizada o cálculo da área do gráfico de corrente elétrica versus tempo (em segundos) para que fosse conhecido o valor $i \times t$ (Equação 4). Os gráficos de corrente elétrica *versus* tempo são apresentados no APÊNDICE B. Assim, a Tabela 10 apresenta os valores do desgaste teórico e o obtido através da pesagem para os oito eletrodos utilizados.

Tabela 10- Desgaste teórico e experimental para os eletrodos de aço inoxidável e alumínio.

Eletrodo	m_{teórica} (g)	m_{experimental} (g)
EI	0,1662	0,3783
EIN	0,1828	0,6735
EIGA	0,1659	0,5829
EIGT	0,1607	0,6131
EA	0,0773	0,3658
EAN	0,0674	0,3537
EAGA	0,0663	0,3766
EAGT	0,0498	0,4879

Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Observa-se na Tabela 10 que os valores experimentais do desgaste dos eletrodos foram maiores do que os valores teóricos. Observar-se também que ocorreu um aumento no desgaste dos eletrodos nitretados, provavelmente essa perda de massa corresponde ao desgaste do filme de nitreto depositado e não do eletrodo.

Para se compreender melhor esse desgaste, pode-se dividir o valor encontrado na Equação 4 pelo volume de solução sintética tratada expresso em m³. Como foi tratado 700 mL de solução sintética do corante RBBR em cada efluente, aplicou-se o valor de 0,0007 m³. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 11. Com os resultados da Tabela 11 é possível saber a massa do eletrodo que foi consumida a cada 700 mL de solução tratada.

Tabela 11- Desgaste do eletrodo em cada batelada para os eletrodos de aço inoxidável e de alumínio.

Eletrodo	Desgaste (mg L⁻¹)
EI	0,540
EIN	0,962
EIGA	0,833
EIGT	0,876
EA	0,522
EAN	0,505
EAGA	0,538
EAGT	0,697

Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

O cálculo do tempo de desgaste do eletrodo foi realizado de acordo com a Equação 5. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Tempo de desgaste dos eletrodos de aço inoxidável e de alumínio.

Eletrodo	T_{útil} (h)
EI	338,84
EIN	335,98
EIGA	349,70
EIGT	380,46
EA	242,11
EAN	290,90
EAGA	288,21
EAGT	403,24

Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Uma forma de aumentar a vida útil do eletrodo seria utilizar a inversão de

polaridade, que pode ser aumentada em até duas vezes. Pois durante essa inversão o eletrodo que é responsável pela oxidação passa a desempenhar a função de redução e vice-versa (MOLLAH *et al.*, 2001). Uma outra possibilidade seria utilizar a corrente pulsada, que é mais eficiente que a corrente contínua pois concentra a energia elétrica na eletrólise no eletrodo evitando assim o desvio para o desperdício.

E como pode ser visto pela Tabela 12, uma outra forma de aumentar a vida útil do eletrodo seria realizar a modificação superficial do eletrodo através do tratamento por nitretação a plasma. É possível observar também que os maiores tempos de vida útil foram obtidos para os eletrodos que possuem nitreto de titânio presente no filme fino.

5.4 Consumo energético

O consumo energético e seu custo, para os experimentos utilizando os oito eletrodos, está apresentado na Tabela 13. A partir da Tabela 13 é possível observar uma diminuição no consumo energético ao utilizar os eletrodos modificados por nitretação à plasma. Os menores valores foram obtidos quando foram utilizados os eletrodos com nitreto de titânio depositado, R\$ 11,94 m⁻³ para o eletrodo de aço inoxidável (EIGT) e R\$ 11,70 m⁻³ para o eletrodo de alumínio (EAGT).

É possível observar ainda que o eletrodo EIGT foi o mais eficiente entre os eletrodos estudados, apresentando os maiores percentuais de remoção de cor e COT para o corante estudado. Como também esse eletrodo apresentou o maior valor de vida útil dentre os eletrodos de aço inoxidável (380,46 h). Em virtude disso, o eletrodo EIGT foi utilizado no teste com o efluente real oriundo de uma indústria de tingimento de “rede de dormir”.

Tabela 13- Consumo e custo energético dos experimentos de eletrocoagulação para os conjuntos de eletrodos de aço inoxidável e de alumínio.

Eletrodo	Consumo energético (KWh m⁻³)	Custo de energia (R\$ m⁻³)	Remoção de cor (%)	Remoção de COT (%)
EI	3,10	12,34	97,2	82,87
EIN	3,41	13,58	98,9	85,94
EIGA	3,09	12,33	98,8	80,47
EIGT	2,99	11,94	99	87,65
EA	4,56	18,17	81,9	73,95
EAN	3,98	15,86	87,7	85,57
EAGA	3,91	15,59	80,5	83,49
EAGT	2,94	11,70	88,9	86,17

Legenda: aço inoxidável 304 (EI), aço inoxidável nitretação convencional (EIN), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGA), aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de titânio (EIGT), alumínio (EA), alumínio nitretação convencional (EAN), alumínio nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EAGA) e alumínio nitretação com gaiola catódica de titânio (EAGT).

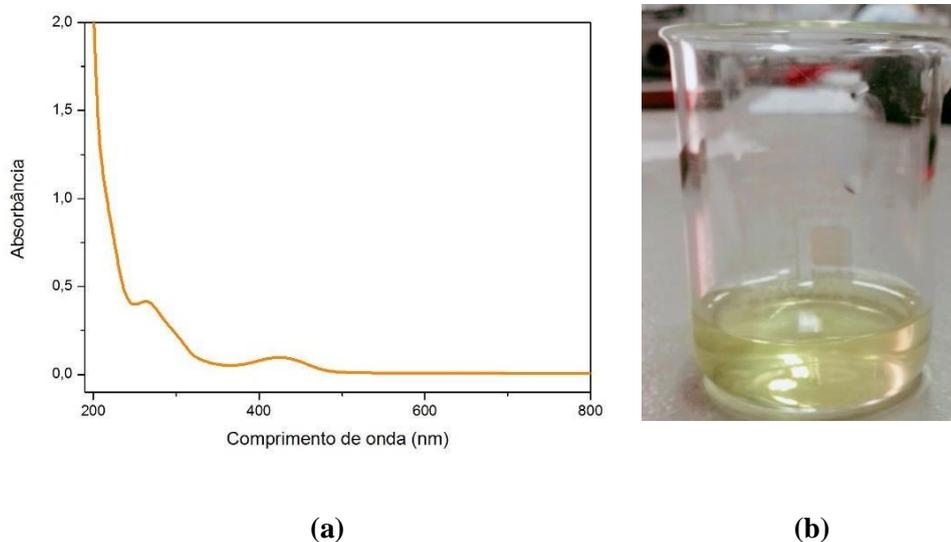
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

5.5 Tratamento do efluente têxtil

O estudo com o efluente real foi realizado com o intuito de verificar a aplicação do tratamento com o eletrodo EIGT em escala real. Nesse tratamento foram utilizadas as mesmas condições operacionais quando o efluente sintético foi tratado por EC.

O efluente têxtil utilizado nesse trabalho apresentou uma coloração amarelo claro e foi submetida à análise de absorvância na região do UV-Vis (Figura 45-b). Para essa análise a solução foi diluída 1:25 em água destilada

Figura 45- Espectro de absorbância na região do UV-Vis (a) e aspecto visual do efluente têxtil (b).

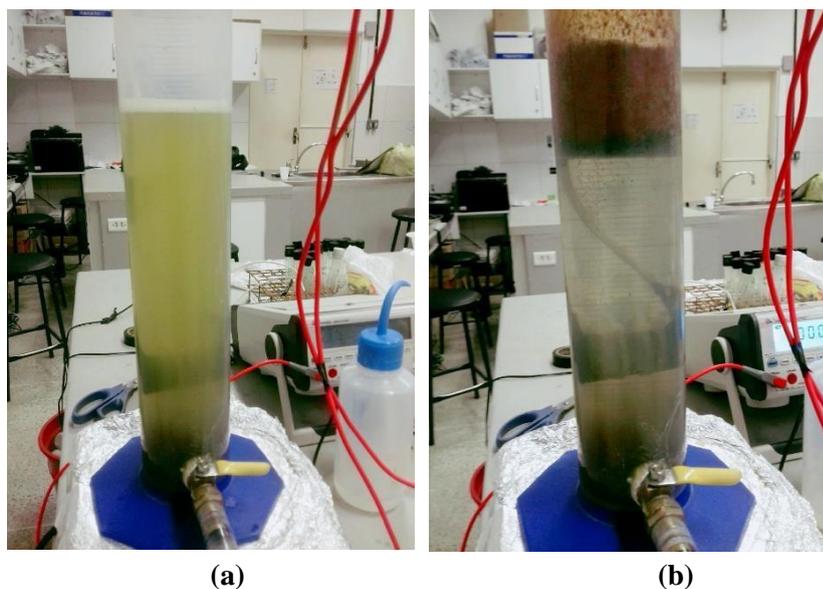


Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A partir do espectro obtido (Figura 45-a) foi observada a presença de uma banda em 421 nm, correspondendo ao comprimento de onda para a absorbância máxima. Este comprimento foi utilizado como base para o cálculo de eficiência do tratamento por EC para remoção do corante utilizando o eletrodo EIGT.

A Figura 46-a e 46-b mostra o reator eletrolítico após 90 minutos de operação utilizando o conjunto de eletrodos de EAGT. É possível observar após processo de EC ocorreu principalmente flotação e sedimentação. A Figura 46-a apresenta o reator antes de iniciar o processo de EC. Observa-se que ocorreu uma remoção de cor visível após o tempo de operação do reator (Figura 46-b).

Figura 46- Imagem do reator de EC: a) inicial e b) após 90 minutos de operação.

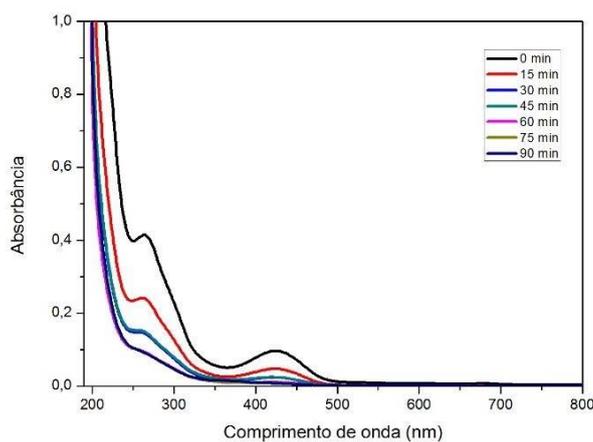


Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Tipo de eletrodo: eletrodo de aço inoxidável 304 (EI) e alumínio (EA); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Os resultados apresentados no espectro mostrados na Figura 47 indicam que houve uma boa eficiência de descoloração (93,72 %) após 90 minutos de tratamento por EC.

Figura 47- Resultados referentes ao processo de descoloração do efluente.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; eletrodos: aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGT); Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Na Tabela 14 são apresentados os resultados referentes aos demais parâmetros físico-químicos. Os resultados mostram que não ocorreu uma variação brusca de pH como no efluente sintético, que se deve possivelmente ao tamponamento do efluente por espécies como carbonato e bicarbonato. Os valores de COT sugerem que não houve uma mineralização intensa, que pode ter sido ocasionado provavelmente pelas altas concentrações dos corantes presentes no efluente, como também pela complexidade do efluente estudado.

Tabela 14- Resultados dos parâmetros analisados para o tratamento do efluente têxtil.

Tempo (min)	pH	Condutividade elétrica (mS cm⁻²)	Turbidez (UNT)	Temperatura (°C)	COT (mg L⁻¹)	ORP (mV)
0	7,21	3,11	79,2	26,2	239,2	216,15
15	7,51	3,08	5,48	28,45	153,0	-313,9
30	7,69	3,05	4,44	30,75	146,4	-335,4
45	7,76	3,03	7,79	32,45	139,2	-339,5
60	7,79	3,0	4,28	34,65	132,8	-372,4
75	7,85	2,97	10,5	36,3	130,5	-440,9
90	8,14	2,91	4,64	37,3	121,8	-626,8

Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; eletrodos: aço inoxidável nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável (EIGT; Volume do efluente: 700 mL; Tensão aplicada: 13,6 V e

Frequência de pulso aplicada: 117,6 Hz.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

6 CONCLUSÃO

A análise por DRX demonstrou a presença de nitreto de alumínio (AlN), nitreto de ferro (Fe_3N) e nitreto de titânio (Ti_2N) nas amostras tratadas indicando a eficiência do processo. A análise das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) composicional e topográfica comprovou a homogeneidade estrutural dos revestimentos (filmes finos), apresentando uma textura uniforme “lisa” e contínua, somente das amostras EAGT e EIGT.

Os espectros e as análises semi-quantitativas realizadas pelo EDS permitiram avaliar a presença dos elementos alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e nitrogênio (N) decorrentes dos processos de tratamento nas amostras de alumínio e aço inoxidável austenítico AISI 304 comprovando a deposição de filmes contendo nitretos desses elementos.

A partir dos resultados deste trabalho foi possível a confirmação efetividade do processo de EC por corrente pulsada utilizando os eletrodos nitretados, frente a remoção de cor, turbidez e COT da solução sintética do corante RBBR, alcançando remoções de (99%), (71,6%) e (87,6%), respectivamente, utilizando o eletrodo EIGT sugerindo assim que a presença do titânio nesses eletrodos favorece o processo de oxidação quando comparado ao ferro.

O estudo cinético demonstrou que o a remoção do COT segue uma cinética de primeira ordem. E o cálculo de tempo de meia-vida mostrou que o eletrodo EIGT apresentou o menor tempo de meia-vida, ou seja, necessitará de um tempo menor para que a metade do corante seja degradado durante o processo de EC quando esse eletrodo é utilizado.

O eletrodo EIGT aparentou também um menor consumo energético durante o processo de EC ($2,99 \text{ KWh m}^{-3}$) como também o maior tempo de vida útil dentre os eletrodos de aço inoxidável (380,46 h).

Foi possível confirmar a efetividade do processo de EC utilizando o eletrodo EIGT no tratamento de um efluente têxtil, os valores de remoção de cor, turbidez e COT desse efluente, alcançou remoções de (93,72 %), (94,14%) e (49,08%), respectivamente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo de planejamento experimental com o eletrodo em tamanho maior.
- Caracterizar a espuma gerada e estudar maneiras de aproveitá-la.
- Caracterizar o resíduo gerado e estudar maneiras de aproveitá-lo.
- Realizar experimentos com efluentes têxteis.
- Realizar testes em escala piloto para o tratamento de efluentes têxteis.
- Caracterização dos eletrodos após o processo de eletrocoagulação.

REFERÊNCIAS

- AFTAB U.; KHAN M. R.; MAHFOOZ M.; ALI M.; ASLAM S.H.; REHMAN A. Decolorization and degradation of textile azo dyes by *coryne bacterium* SP. Isolated from industrial effluent. **Pakistan Journal of Zoology**, [s. l.], v. 43, p. 1-8, 2011.
- ALEXANDRE, J. E. C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. 2015. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- ALVES, P.A. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ALVES, C. **Nitretação a plasma. Fundamentos e aplicações**. 2001. 107 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2001.
- AMANI-GHADIM, A.R.; ABER, S.; OLAD, A.; ASHASSI-SORKHABI, H. Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 64, p. 68-78, 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19. WASHINGTON: APHA, AWWA, WPCF, 2005.
- ARAÚJO, F. O., SOUSA, R R. M.; COSTA, J. A. P.; ALVES JÚNIOR, C. Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. [s. l.], v. 27, n. 3, p. 149-152, 2008.
- ARAÚJO, F. O.D. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 2006. 111f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- ARAÚJO, F. V. F; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL DE CONFECÇÃO (ABIT). Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção – 2015 / 2018 Abit, 2014. São Paulo. Disponível em: www.abit.org.br. Acesso em: 10 junho 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL. Coletânea de informações técnicas – Aço inoxidável, composição e aplicações de aços inoxidáveis. p. 9. Disponível em: <http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/composicao-quimica.pdf>. Acesso em: 30 junho 2017.

BARBOSA, J. C. P. **Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio**. 2011. 144 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

BASTIAN, E. Y. O.; GUINÓGLIA, G. A.; LIMA, J. F. de; ROCCO, J. L. S.; ZAJAC, M. P. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**, São Paulo: CETESB –SINDITEXTIL, 2009.

BRASIL. Ministério da Educação. Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. **Portaria nº 206, de 4 de setembro de 2018**. Diário Oficial da União, Brasília, nº 172, 5 set. 2018. Seção 1, p. 22. Disponível em: http://www.imprensanacional.gov.br/materia//asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/39729251/do1-2018-09-05-portaria-n-206-de-4-de-setembro-de-2018-39729135. Acesso em: 19 out. 2018.

BRASIL. **Resolução Nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 01 julho 2017.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 166-167, p. 603-643, 2015.

CAN, O. T., KOBAYASHI, M., DEMIRBAS, E.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 181-187, 2006.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. 1ed. São Carlos, Rima, 96p. 2004.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CARNEIRO, F. M. **Indústria têxtil e crescimento econômico: uma abordagem geográfica da evolução, estrutura e dinâmica da aglomeração produtiva de redes de dormir de Jaguaruana- Ceará**. 2013. 244 f. Tese (Doutorado em Geografia), Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro – SP, 2013.

CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS**. 207. 179 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on monoporou TiO₂

thin-films electrodes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 49, n. 22-23, p. 3807-3820, 2004.

CEARÁ. GOVERNO DO ESTADO. **Resolução 2, de 02/02/2017**. Dispões sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=277693>. Acesso em: 09 de junho de 2017.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo**. 2011. 132 f. Tese (Pós-graduação em Meio Ambiente) –Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CERQUEIRA, A. A.; RUSSO, C. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. 109 f. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

CLARO, E. M. T.; OTENIOM, H.; BIDÓIA, E. D.; SILVA, N. M. M. G.; SANTOS, V. dos. Avaliação (em escala laboratorial) da aplicação do processo eletrolítico em efluente de lagoa de estabilização de esgoto urbano. **Química Nova**, [s. l.], v.33, n.3, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADODE SÃO PAULO; AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas**. São Paulo, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil – Série P + L**. São Paulo, 85p, 2009. Disponível em: http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf. Acesso em: 14 junho 2017.

CHEN, Y.; ZHOU, B.; LI, L.; SONG Y.; LI, J.; LIU, Y.; CAI, W. Application of pulse electrocoagulation to dye wastewater treatment. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 233-235, p. 444-451, 2011.

CRESPILO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. 1ed. São Carlos, Rima, 96p. 2004.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v.147, p.55-72, 2015.

DAMASCENO, E. M. **Deposição de AlN por Sputtering não reativo**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

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

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

FIURINI JR, N. **Parâmetros contemporâneos das correntes excitomotoras**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2005.

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. **2nd International Workshop – Advances in Cleaner Production**, São Paulo, Brasil, 2009.

FONTENOT, E. J.; BEYDILLI, M. I.; LEE, Y. H.; PAVLOSTATHIS, S. G. Kinetics and inhibition during the decolorization of reactive anthraquinone dyes under methanogenic conditions. **Water Science and Technology**, [s. l.], v.45, n. 10, p. 105-111, 2002.

GALLO, S. C.; DONG, H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding. **Vaccum**, [s. l.], v. 84, p. 321-325, 2010.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S.G.; MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging, applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 801, p. 267-299, 2017.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O. O processo eletrolítico aplicado ao saneamento ambiental de balneários. **In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

GOLDER, A. K.; CHANDA, A. K.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 76, n. 3, p. 345-350, 2011.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 147 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis - Revisão. **Química Nova**. [s. l.], v. 23, n.1, 2000.

HEWITT, P. G. **Física conceitual**. 9.ed. Porto Alegre: Bookmam, 2002.

HOLT, P. K; BARTON, G. W.; WARK M.; MITCHELL C. A.; A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 211, n. 2-3, p. 233-248, 2002.

HOWATSON, A.M. **Descargas elétricas em gases**. Madrid, Urmo, 1965.

HUBBARD, P.; DOWEY, S. J.; PARTRIDGE, J. G.; DOYLE, E.D.; MCCULLOCH, D. G. Investigation of nitrogen mass transfer either in an industrial plasma nitriding system II: application of a biased screen. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 204, p. 1151-1157, 2010.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, p. 685, 2003.

HUNGER, K.; HAMPRECHT, R.; MIEDERER, P.; HEID, C.; ENGEK, A.; KUNDE, K.; MENNICKE, W.; GRIFFITHS, J. Dye classes for principal applications. In: HUNGER K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. New York: Wiley, 2007.

HUSSIN, F.; ABNISA, F.; ISSABAYEVA, G.; AROVA, M.K.; Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 147, p. 206-216, 2017.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (eh) em matrizes ambientais. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

KESHMIRIZADEH, E.; YOUSEFI, S.; ROFOUEI, M. K. Na Investigation on the New Operational Parameter Effective in Cr (VI) Removal Efficiency: A Study on Electrocoagulation by Alternating Pulse Current. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v.190, n. 1-3, p.119-124, 2011.

KHANEGAR V.; SAROHA A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v.128, p.949-963, 2013.

KOBYA, M.; GENGEK, E.; DEMIRBAS, E. Operating parameters and costs assesments of a real dye house wastewater effluents treatment by a continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 101, p. 87-100, 2016.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E. Evolutions of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*, [s. l.], v. 8, p. 64–74, 2015.

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DERMIBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, [s. l.], v.190, n. 1-3, p.201–211, 2006.

KUNZ A.; PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s. l.], v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LEITÃO, A. B. V. **Deposição de óxidos e nitretos de molibdênio, e óxidos de tungstênio por plasma com gaiola catódica sobre aço inoxidável AISI 316**. 2016, 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

LIEBERMAN, M. A.; LICTEMBERG, A. J. **Principles of plasma discharge and materials**

processing. John Wiley and Sons, Inc., 1994.

LIENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. **Introdução à química da água – ciência, vida e sobrevivência.** 1.ed., LTC, 2009.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito de carvão/ Fe_2O_3 e pirita como catalizadores de peroxidação de efluentes têxteis.** 2007. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MAHBOUBI, F. M.; FATTAH, M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. **Vaccum**, [s. l.], v. 79, p. 1-6, 2005.

MAIA, L. G. C. **Estudo do processo de eletrocoagulação/floculação aplicado ao polimento de efluente doméstico.** 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MARTINS, L. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando seu reuso.** 2011. 109 f. Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente - Universidade Federal do Piauí, 2011.

MBACKÉ, M. K.; KANE, C.; DAILLO, N. O.; DIOP, C. M.; CHAUVET, F.; COMTAT, M.; TZEDAKIS, T. Electrocoagulation process applied on pollutants treatment-experimental optimization and fundamental investigation of the Crystal violet dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, p. 4001-4011, 2016.

MEDEIROS, T. V. R. **Comparação entre as técnicas de nitretação em cátodo oco e gaiola catódica na deposição de TiN.** 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; MADANI, K.; VIAL, C. H.; SEKKI, A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. **Desalination**. [s. l.], v.272, p.246–253, 2011.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M., PARGA, J. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. B114 (1-3),[s. l.], p.199-210, 2004.

MOLOSSI, M. **Avaliação físico-química e mecânica de zircônia nitretada a plasma.** 2014. 84 f. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

MONEGO, M. L. C. D. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil.** 2007. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORENO-CASILLAS, H. A.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.;

PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**. [s. l.], v.56, n.2, p.204-211, 2007.

MOURA, J. A. S. **Filmes manométricos de FeN e AlN crescidos por Sputtering e aplicação do efeito Peltier**. 2010. 145 f. Tese (Doutorado), Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MOUSSA, D. T.; EL-NASS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 186, p. 24-41, 2017.

NETO, E. F. A. **Pré e Pós-Tratamento por eletro-oxidação associada à catálise heterogênea em uma ETA por filtração direta visando a redução dos Percursos dos compostos organoclorados**. 2012. 239 f. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

OLIVEIRA, H. G. de. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro- assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares**. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química na área de Físico-Química), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, São Paulo, 2008.

OSMA, J. F.; TOCA-HERRERA, J. L.; RODRÍGUES-COUTO, S. Transformation pathway of Remazol Brilliant Blue R by immobilized laccase **Bioresource Technology**, [s. l.],v. 101, n.22, p. 8509-8514, 2010.

PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical**, [s. l.], v.43, p. 282–290, 2012.

PALÁCIO, S. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; OLIVEIRA, C.C.; GARCIA, J.C.; MONETI, D.R. Combinação de processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado. **Engevista**, [s. l.],v. 17, n. 3, p. 407-420, 2015.

PEREIRA, G. D.S. **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina – Unidade de Ensino de Araranguá. p. 101, 2009. Disponível em: https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/7/7d/Apostila_tecnologia.pdf. Acesso em: 05 de junho de 2017.

PERTILE, T. S. **Avaliação do processo de eletrocoagulação aplicados a efluentes cianídricos da indústria galvânica**. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

PLESKOV, Y. V.; KROTOVA, M. D.; ELKIN, V.V.; ELKIMOV, E.A. Electrochemical behavior of boron-doped Diamond compacts - a new electrode material. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 201, p. 268-273, 2016.

RAGANATHAN, K.; KARUNARAN, K.; SHARMA, D.C. Recycling of wastewaters of

textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis case studies. **Resource Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 50, p. 306-318, 2007.

RAMOS, J. R. **Aplicação de membranas dinâmicas ao tratamento de efluentes da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente), Universidade do Minho, Portugal, 2002.

RIBEIRO, J. P. **Descoloração de efluentes têxteis reais e sintéticos por processo eletrolítico com corrente direta pulsada visando o reuso no processo produtivo**. 2017. 170 f. Tese (Doutorado), área de concentração Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

RIBEIRO, J. P. **Estudo da otimização do processo H₂O₂/UV para degradação do corante Remazol vermelho RB 133%**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado), área de concentração Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 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**. [s. l.], v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRÍGUEZ, J. P. G. **Identificação dos compostos produzidos na degradação do corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR) pela ação do fungo do ambiente marinho *Tinctoporellus sp.*** 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2013.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. **International Journal of Photoenergy**, [s. l.], v. 2012, 2012.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B.V. Review paper on current Technologies for decolorization of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 98, p. 2369, 2007.

SERWAY, R. A.; JEWETT, J. R. **Princípios de Física: Eletromagnetismo**. 3ª.ed. São Paulo: Thomson. v.3, 2011.

SILVA, A. L.; CÔRREA, M. M.; OLIVEIRA, G. C. de; FLOREZ-RODRIGUEZ, P. P.; COSTA, C. A. R.; SERMAAN, F. S.; PONZIO, E.A. Development of grafite/silicone composites for use as flexible electrode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, [s. l.], p. 220-229, 2017.

SILVA, J. D. da; ANDRADE, M. de. Reciclagem de efluentes no processo de tingimento sintético em uma indústria têxtil: estudo de caso. E-Tech: **Tecnologias para Competitividade Industrial**. Florianópolis, v.6, n.1, p.98-112, 2013.

SILVA, J. P. V da. **Tratamento de efluentes de tanques de piscicultura aplicando a tecnologia de eletrocoagulação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), área de concentração Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental,

Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SILVA, C. P. da ; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho Bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n.1, 2008.

SILVA, P. C. F.; MAINIER, F. B. Tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes industriais. **In: Semana de engenharia da Universidade Federal Fluminense**, Seminário fluminense de engenharia, 2005.

SONG, S.; YAO, J.; HE, Z.; QIU, J.; CHEN, J. Effect of operational parameters on the decolorization of CI Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. [s. l.], v.152, p.204–210, 2008.

SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O.; COSTA, T. H. C.; NASCIMENTO, I. O.; ALVES JÚNIOR, C.; SANTOS, F. E. P.; FEITOR, M. C. Thin TiN and TiO₂ film deposition in glass samples by cathodic cage. **Materials Research**, [s. l.], v.18, p. 347-352, 2015.

SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O. de; RIBEIRO, K. J. B.; MENDES, M. W. D.; COSTA, J. A. P. da; ALVES JR, C. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Material Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 465, n. 1, p. 223-227, 2007.

SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O. de; COSTA, J. A. P. da; DUMELow, T.; OLIVEIRA, R. S. de; ALVES JÚNIOR, C. Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. **Vacuum**, [s. l.], v. 83, n. 11, p. 1402-1405, 2009.

SOUSA, R. R. M.; SATO, P.S.; VIANA, B.C.; ALVES JÚNIOR, C.; NISHIMOTO, A.; NASCENTE, P. A. P. Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicone substrates. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films**, [s. l.], v. 33, p. 041502 (1-5), 2015.

SOUSA, R.M.; DE ARAÚJO, F. O. BARBOSA, J. C. P.; OLIVEIRA, R. S.; RIBEIRO, K. J. B.; MENDES, M. W.D.; ALVES JÚNIOR, C. Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento. In: **Revista Matéria**, [s. l.], v. 13, n. 1, p.119-124, 2013.

SOUSA, R.R.M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. 2007. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestre em Química na área de Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, F. L. **Processos eletro-oxidativos aplicados à degradação de dimetil ftalato**. 2013. 202 f. Tese (Doutorado em Ciências). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade de São Paulo (São Carlos), 2013.

SOUZA, R. R., BRESOLIN, I. T. L., BIONI, T. L., GIMENES, M. L. & DIAS FILHO, B. P. The performance of a three-phase fluidized bed reactor in treatment of wastewater with high organic load. **Brazilian Journal Chemical Engineering**, [s. l.], v.21, p. 219-227, 2004.

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 136 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

THOMAS, O.; EL KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 743-749, 1999.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ªed. São Paulo: EDUSP, 2005.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para engenheiros e cientistas**. Rio de Janeiro: LTC, v.3, 2009.

TOMIELLO, S. S. **Tratamento termoquímico assistido a plasma para incremento da resistência à corrosão de aço-carbono**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2012.

UEDA, A. C. **Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VAN DER BRUGGEN, B.; MANTTARI, M.; NYSTROM, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v.63, p.251-263, 2008.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal Environmental Manage**. [s. l.], v.93, p.154-168, 2012.

VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil e de confecções no Nordeste: características, desafios e oportunidades**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: 3.Ed.–Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais.v.1, p.452, 2005.

WANG, C. X.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z. J.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye CI Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, [s. l.], v. 52, n. 7, p. 1225-1232, 2003.

WIENDL, W. G. **Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 1998, 367 p.

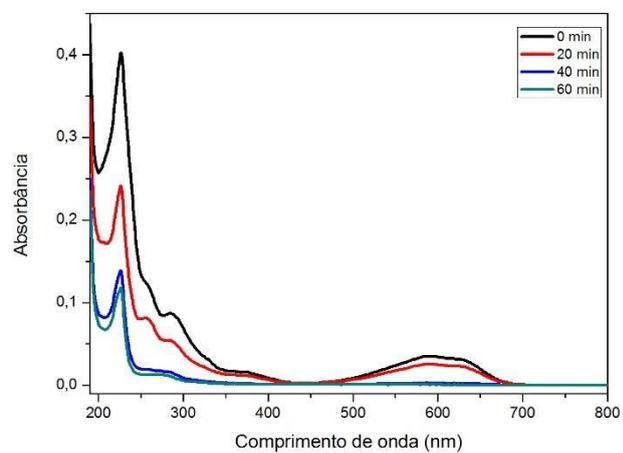
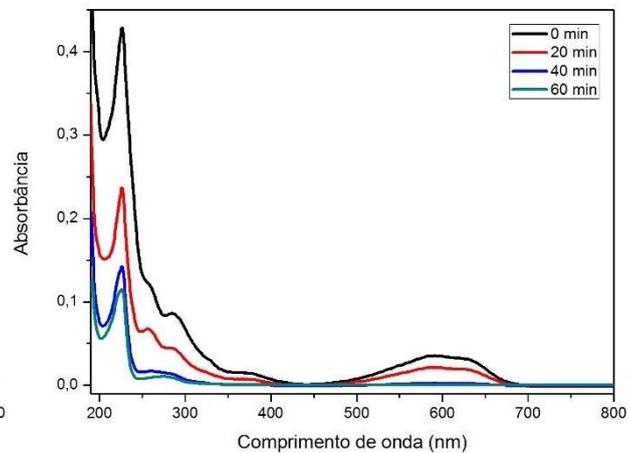
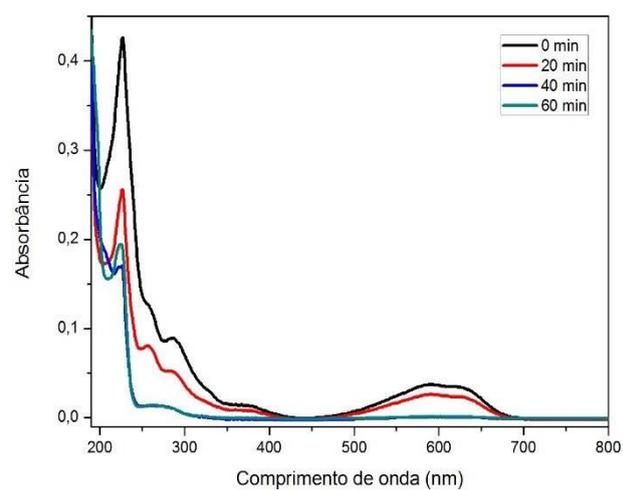
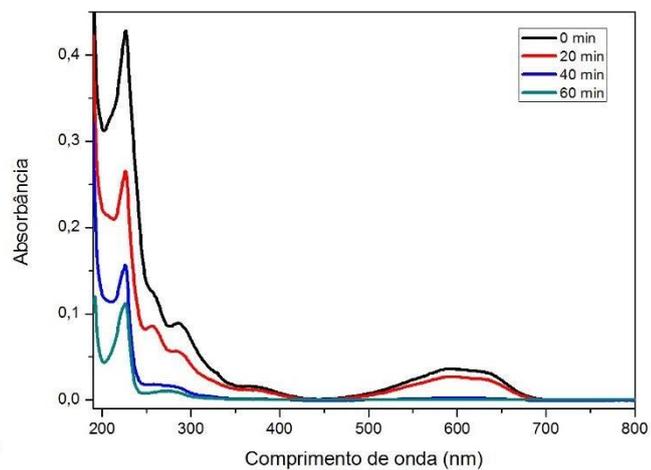
WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

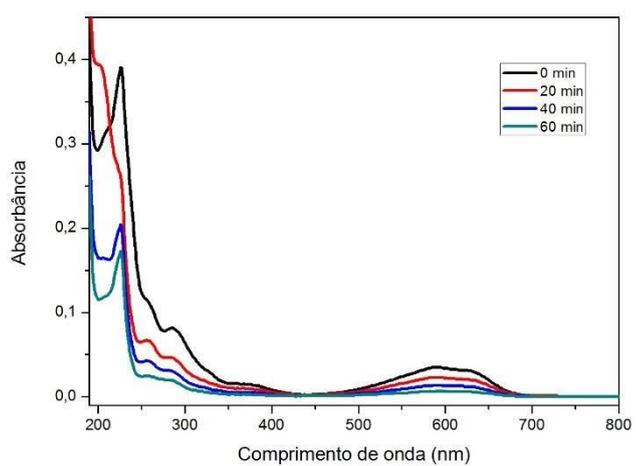
YILMAZ, A. E. ; BONCUKCUO R.; KOCAKERIM M.; KARAKA B. H. Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. **Desalination**, [s. l.], v.277, p.156 –163, 2011.

ZAINAL, Z.; LEE, C. Y. Properties and photoelectrocatalytic behavior of sol-gel derived TiO₂ thin films. **Journal Sol-Gel Science Environmental Safety**, [s. l.], v. 76, p. 182-186, 2012.

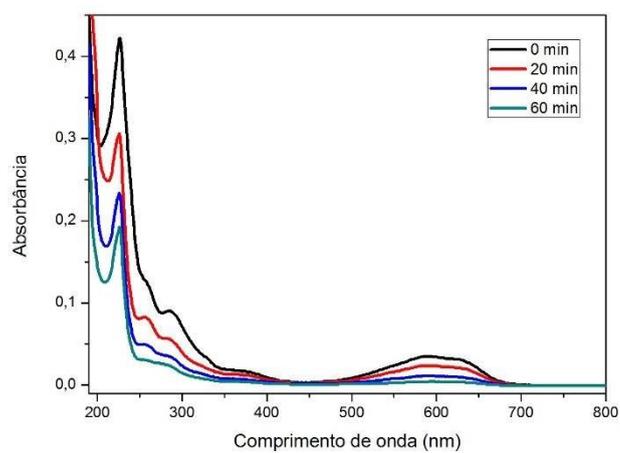
ZALESCHI, L.; SECULA, M. S.; TEODOSIU, C.; STAN, C. S.; CRETESCU, I. Removal of Rhodamine 6G from aqueous effluents by electrocoagulation in a batch reactor: assessment of operational parameters and process mechanism. **Water Air Soil Pollut**, [s. l.], v. 225, 2014.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA PARA OS EXPERIMENTOS DE EC: a) EI, b) EIN, c) EIGA, d) EIGT, e) EA, f) EAN, g) EAGA, h) EAGT.

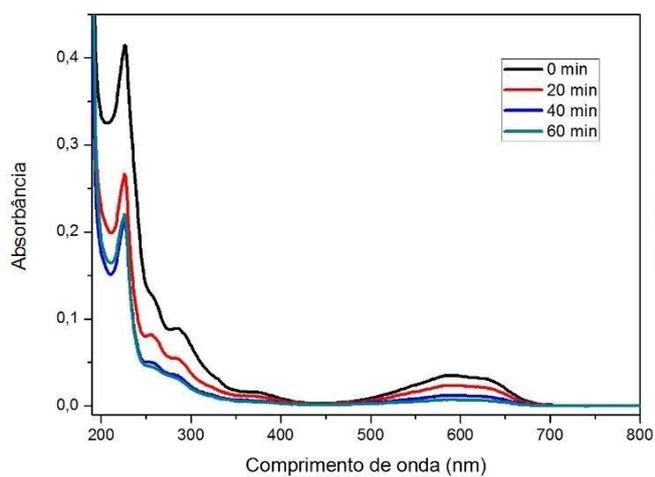
**(a)****(b)****(c)****(d)**



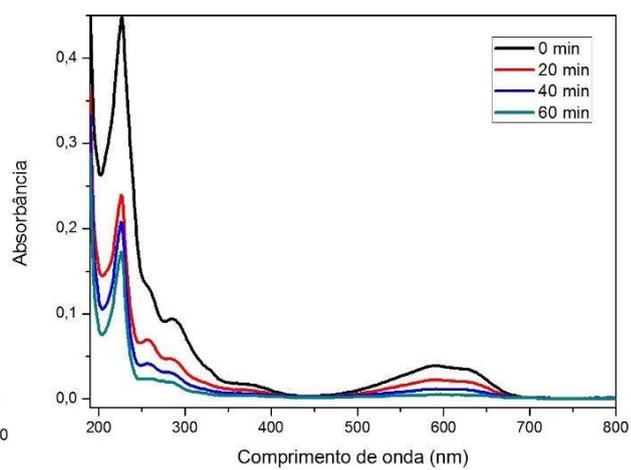
(e)



(f)

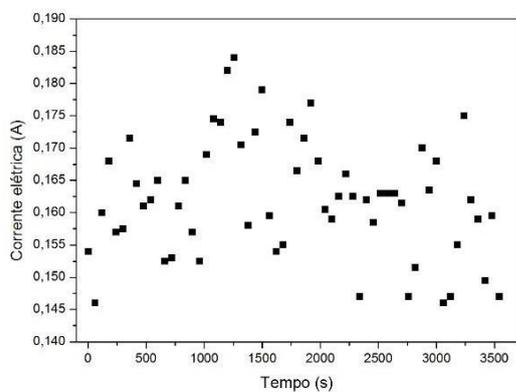
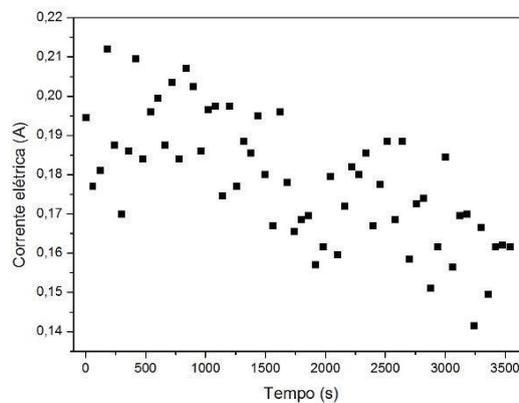
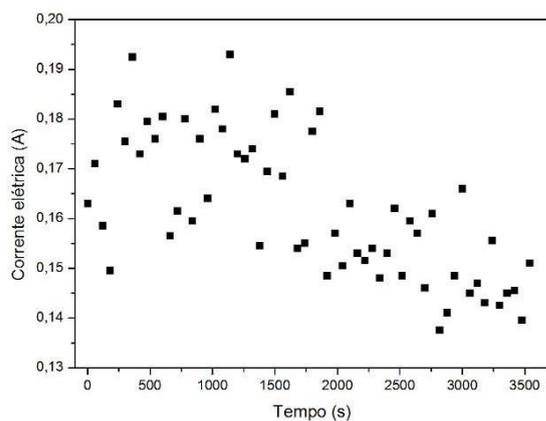
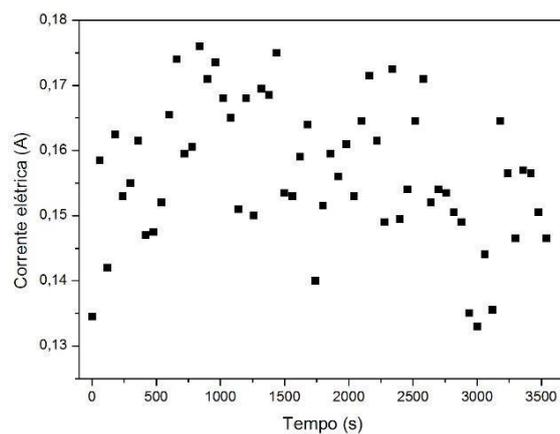


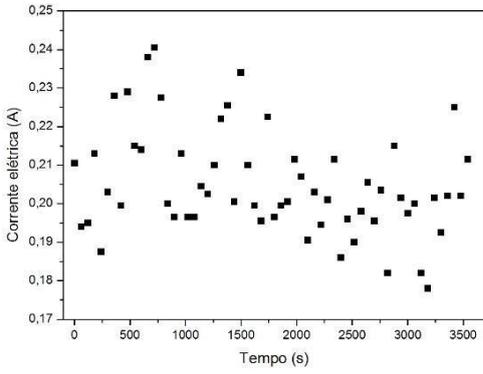
(g)



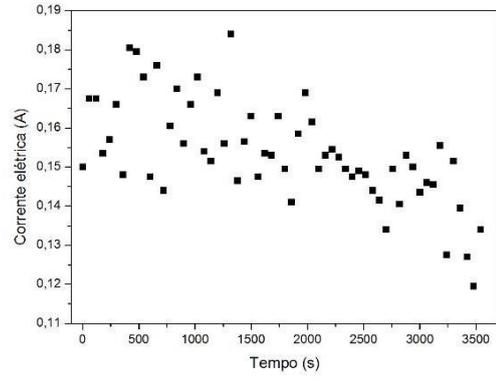
(h)

APÊNDICE B - GRÁFICOS DE CORRENTE VERSUS TEMPO PARA OS EXPERIMENTOS DE EC: a) EI, b) EIN, c) EIGA, d) EIGT, e) EA, f) EAN, g) EAGA, h) EAGT.

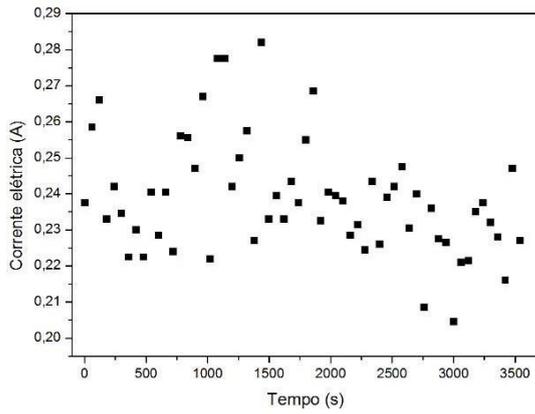
**(a)****(b)****(c)****(d)**



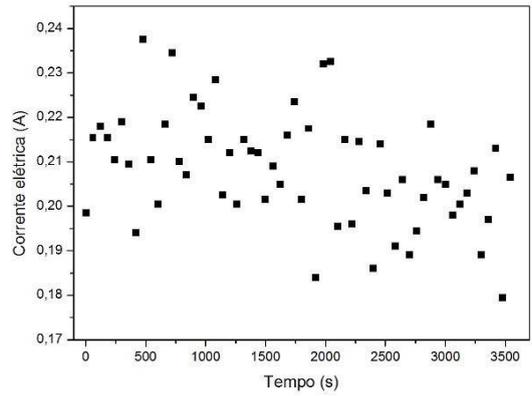
(e)



(f)



(g)



(h)