

## TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM CROMÓFOROS

Isabella Targino Borges de Carvalho (1); Bruna Kattielly Costa Xavier (2); Lucas León Silva Luna (3); Sávio José Pontes da Rocha Barros (4).

*Universidade Federal de Campina Grande, isabella-targino@hotmail.com<sup>1</sup>, brunacosta93@gmail.com<sup>2</sup>, leon.lunna@gmail.com<sup>3</sup>, saviojose155@hotmail.com<sup>4</sup>*

**Resumo:** As indústrias têxteis tem se destacado negativamente pela elevada carga poluidora, visto que, há produção de efluentes com alta carga orgânica e forte coloração. Os corantes são os principais resíduos desses efluentes, sendo compostos de difícil remoção e quando degradados de maneira incompleta pode gerar subprodutos altamente tóxicos ao homem e as biotas aquáticas. Existe uma grande variedade de métodos para tratar esses compostos, contudo, parte dessas tecnologias são ineficientes ou possuem elevado custo operacional. Consequentemente, surge urgentemente um desafio, que é o desenvolvimento de novas tecnologias ecologicamente corretas, capazes de remover completamente esses compostos. O tratamento eletroquímico é um processo de degradação de substâncias orgânicas que apresenta vantagens em relação aos tratamentos convencionais, e nos últimos anos vem se destacando pela sua compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência de energia, seletividade e eficácia de custo. Esse trabalho teve por principal objetivo fazer uma revisão dos tratamentos eletroquímicos utilizados para tratamento de águas residuais de indústrias têxteis e suas vantagens em relação aos demais métodos convencionais.

**Palavras-chave:** corantes, efluentes têxteis, tratamentos eletroquímicos.

### Introdução

A cadeia produtiva do setor têxtil demanda um consumo elevado de água e produtos químicos, gerando consequentemente quantidades consideráveis de efluentes líquidos de composição bastante variada (ALMEIDA et al., 2016). O Colour Index listou mais de 8000 produtos químicos que são usados no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros (ARSLAN-ALATON et al., 2008; SOARES, 1998).

Corantes são materiais que em solução e fixam-se, por meio de algum mecanismo, a um substrato. São largamente empregados e possuem uma diversidade considerável, uma vez que para cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (KRELL, 2018). No que diz respeito aos impactos ambientais, é sabido que corantes são altamente maléficos, visto que possuem alta estabilidade biológica, alto peso molecular, presença de anéis aromáticos e grande parte é resistente à biodegradação, fotodegradação e à ação de agentes oxidantes (GUARATINI e ZAZONI, 2000).

De acordo com a Resolução 357/05 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento.

Os tratamentos convencionais de efluentes de indústrias têxteis apresentam muitas limitações e baixa eficácia na remoção de corantes dos rejeitos industriais, contaminando biotas aquáticas, por estar fora do padrão espectrofotométricamente permitido. De acordo com Abreu et al. (2008) as empresas investem apenas o básico no tratamento de seus resíduos, devido principalmente ao custo de implantação e operação para outras tecnologias mais eficientes.

Aplicar tratamentos eletroquímicos apresentam vantagens devido a compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência de energia, seletividade e eficácia de custo (MOLLAH et al., 2004). Alguns dos métodos estudados no tratamento de corantes são: eletrocoagulação, redução eletroquímica, eletrofloculação, eletrooxidação indireta mediada por oxidantes, eletrooxidação direta e processos foto-assistidos (MONDAL, 2008).

### **Desenvolvimento**

- Corantes

Os corantes, também chamados de cromóforos, quando presentes em efluentes, tem coloração acentuada em concentrações tão baixas quanto um ppm (GUARATINI E ZANONI, 2000). Mais de 700.000 ton de corantes são produzidos anualmente para uso nas indústrias têxteis (BURKINSHAW E SALIHU, 2013) e cerca de 10% destes compostos são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI et al., 2015). No Brasil, utilizava-se em média 20 Ton/dia de corantes com cerca de 20% deste total indo para os efluentes cuja composição é variável e complexa (FURTADO, 1996).

Estes compostos, além de interferir na estética do corpo aquático, interferem diretamente na transparência da água, impedindo a penetração da luz solar nas camadas mais profundas do corpo aquático, alterando a atividade fotossintética, e na solubilidade dos gases, podendo levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desse ecossistema resultando em deterioração da qualidade dessa água e efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (ALMEIDA, et al. , 2016).

As categorias dos corantes englobam a estrutura química da molécula ou o mecanismo de fixação do composto a estrutura da fibra têxtil, são apresentados no Quadro (1).

Quadro 1 - Relação de corantes têxteis com suas principais aplicações.

<b>Tipos de Corantes</b>	<b>Principal destino do corante</b>
Ácidos	Couro, fibras sintéticas ( <i>nylon</i> e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, <i>nylon</i> ) e fibras artificiais de acetato e viscose.
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.
À Cuba	Fibras naturais de algodão.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.

Fonte: (VELOSO, L. A., 2012)

- Tratamentos de efluentes têxteis

Existe uma grande variedade de métodos para tratar esses compostos cromóforos, contudo não há um sistema geral de tratamento para efluentes com alta coloração (ALMEIDA et al., 2016). Métodos de clarificação primária, incluindo sedimentação e flotação, não são efetivos para a remoção de cor sem tratamento químico simultâneo. Processos como membranas, coagulação eletrocinética, precipitação química, ozonização, fotodegradação, oxidação biológica, adsorção e métodos de troca iônica são também empregados para remoção dos corantes, onde grande parte das tecnologias possui alto custo operacional. Os métodos combinados de tratamento dos efluentes da indústria têxtil tem sido utilizados, unindo vantagens e desvantagens dos diferentes processos (SOARES, 1998; ALMEIDA et al., 2016).

- Vantagens do tratamento eletroquímico

A utilização de eletricidade para tratar a água foi proposta primeiramente na Inglaterra em 1889. Devido ao investimento relativamente alto em comparação ao produto químico e do alto custo da eletricidade, tecnologias eletroquímicas para o tratamento de água ou de água residuária tinha pouca aplicação no mundo (HOLT et al, 2002).

Com o padrão sempre crescente para fontes de água potável e os regulamentos ambientais estritos a respeito da descarga de efluentes, as tecnologias eletroquímicas ganharam novamente importância no mundo. Algumas vantagens mais relevantes dessas tecnologias

para o tratamento de efluentes são: economia da energia, melhor desempenho e facilidade de controle, desde que a cinética dos processos seja determinada pelo potencial de trabalho e/ou densidade de corrente (WIMMER, 2008). Hoje em dia, as tecnologias eletroquímicas alcançaram tal estado que são não somente comparáveis com outras tecnologias em termos de custo, mas são também mais eficientes e mais compactas. Os sistemas baseados em eletroquímica permitem reações controladas e rápidas, os sistemas menores tornam-se viáveis e, em vez de usar produtos químicos e microorganismos, os sistemas empregam somente elétrons para facilitar o tratamento de água (MOLLAH, 2004).

- Fenômenos envolvidos no tratamento eletrolítico

O fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema, caracterizado pelos fenômenos: transferência de carga, condução iônica e deslocamento dos potenciais dos eletrodos (WIMMER, 2008).

- Eletrocoagulação

Neste processo, um potencial é aplicado aos anodos do metal, que causam reações separadas de dissolução da placa metálica, formando íons que é hidrolisado quase imediatamente ao hidróxido polimérico do material metálico, e hidrólise da água (MOLLAH, 2004). Estes hidróxidos poliméricos são agentes coagulantes excelentes.

A coagulação ocorre quando cátions do metal combinam-se com as partículas negativas carregadas para o anodo pelo movimento eletroforético. Ao invés da adição de produtos químicos coagulantes como no processo convencional de coagulação, estes agentes coagulantes são gerados *in situ* (MOLLAH, et al, 2001).

Essa técnica pode ser convenientemente usada nas áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, desde que um painel solar unido à unidade seja suficiente para realizar o processo.

- Eletroflotação

A eletroflotação flota os poluentes para a superfície da água por bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas pela eletrólise da água. Uma corrente baixa produz uma densidade baixa de bolhas, conduzindo às baixas condições ascendentes de fluxo – o que favorece a sedimentação sobre a flotação. Assim que a corrente é aumentada, a densidade de bolhas aumenta

resultando um fluxo ascendente maior e assim uma remoção mais provável por flotação (WIMMER, 2008).

- Eletrooxidação

O processo de oxidação eletroquímica, as moléculas de materiais orgânicos se decompõem em produtos como dióxido de carbono, água, amônia e outros. No caso de degradação incompleta da molécula, resulta na formação de produtos orgânicos mais simples, não tóxicos ou menos tóxicos, os quais podem ser degradados pelo uso de outras metodologias de tratamento do efluente, como oxidação biológica (WIMMER, 2008).

Os poluentes são destruídos tanto por processo de oxidação direto, onde a molécula é primeiramente adsorvida na superfície do ânodo e então degradada pela reação de transferência de elétron anódica, ou indireto, que degrada em solução pela reação de oxidação do intermediário reativo gerado, que podem ser oxidantes fortes tais como hipoclorito/cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio (MONEGO, 2007; WIMMER, 2008).

Os eletrodos e a configuração geométrica das células são construídos de forma a minimizar as perdas de energia devido à distribuição ineficiente de corrente e reações paralelas. Esses processos podem tratar muitos poluentes e em quantidades de microlitros para milhões de litros (SALES, 2014).

No processo eletrolítico, o desprendimento de oxigênio ocorre simultaneamente, e a oxidação indireta é processo que promove maior transferência de átomos de oxigênio para o material que deve ser oxidado. Ocorre a formação de radicais hidroxilas, que adsorvem fisicamente na superfície do eletrodo (GOMES, 2009).

- Processos Oxidativos Avançados (POA)

Estes processos se baseiam na formação de radicais hidroxila de alto poder oxidante. Os radicais hidroxila têm vida curta e podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e ozônio ( $O_3$ ), combinados ou não com radiação. Representa uma alternativa simples e eficiente para descoloração de corantes reativos (GUIMARÃES, 2000). Ainda são poucos os estudos de aplicação em grande escala no tratamento de efluentes industriais. A modelagem fenomenológica do tratamento de efluentes através de processos POA's é muito complexa devido ao uso de equações de balanço de energia radiante,

distribuição espacial da radiação absorvida, transferência de massa e aos mecanismos de degradação fotoquímicos ou fotocatalíticos envolvendo espécies de radicais (DIAS, 2013).

Quadro 2- Processos oxidativos avançados mais utilizados

Abreviação	Descrição
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozônio combinado com peróxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta
O <sub>3</sub> /UV	Ozônio combinado com radiação ultravioleta
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta combinados
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Reagente de Fenton – Peróxido de hidrogênio com íon ferroso
UV/Fenton	Foto-Fenton – Reagente de Fenton combinado com radiação ultravioleta
UV/TiO <sub>2</sub>	Radiação ultravioleta com fotocatalisador dióxido de titânio
Ultra-Som	Aplicação de ultra-son
O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Ozônio combinado com hidroxila
O <sub>2</sub> /UV/TiO <sub>2</sub>	Oxigênio combinado com radiação ultravioleta com fotocatalisador dióxido de titânio
Eletro-Fenton	Eletrólise combinada com aplicação do reagente de Fenton
Feixe de elétrons	Aplicação de feixe de elétrons

Fonte: (DIAS, 2013)

- Fotocatálise

A fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução (RIBEIRO, 2009).

A fotocatálise consiste na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso por hidroxilas gerados pela incidência de luz UV no sistema eletroquímico e/ou uma fotólise intermediária rápida na solução tratada (BRILLAS E MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

- Ozonização fotocatalítica

Consiste na combinação das técnicas de fotocatálise e ozonização. O efeito sinérgico ocorre entre os dois métodos, onde os elétrons fotogerados podem reagir com as moléculas de ozônio

gerando radicais oxidantes, responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas, o que consequentemente resulta em uma alta eficiência de degradação de compostos orgânicos (MOREIRA et al., 2016).

### **Considerações finais**

Os corantes e seus intermediários são suscetíveis a acumulação em plantas e outros organismos aquáticos além do fato de que alguns intermediários produzidos durante as etapas de descoloração podem ser altamente tóxicos e possuir menor biodegradabilidade (ALMEIDA et al., 2016). De forma complementar a Resolução CONAMA nº 357, a Resolução nº 430 do CONAMA, de maio 2011, estabelece critérios para a cobrança do atendimento aos parâmetros de toxicidade pelos órgãos ambientais estaduais. Com isto, estes órgãos já estão exigindo, por meio de Portarias e Resoluções, que as empresas atendam aos limites de toxicidade estabelecidos para efluentes (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Sendo assim, apesar dos processos serem recentemente implantados em escala industrial, é comprovado que o tratamento eletroquímico trata-se de uma metodologia eficiente, com alto poder de retorno capital de investimento para a empresa e com compatibilidade ambiental. Visto que utiliza características das interações iônicas entre as moléculas do agente cromóforo e os íons do eletrólito presente no sistema.

O desenvolvimento tecnológico é complexo, devido às equações de transferência de massa, cinética e termodinâmica eletroquímica, contudo, a probabilidade de degradação completa dos corantes via eletroquímica é muito maior, atualmente, se comparado as demais metodologias comumente utilizadas. O tratamento eletroquímico possui melhor desempenho que o tratamento por adsorção ou biodegradação, pois ele funciona devido a alteração dos parâmetros operacionais de corrente e potencial, o que garante um aumento da eficiência do sistema imediatamente.

### **Referências**

ABREU, C. S. A., SILVA, J. C. L., OLIVEIRA B. C., HOLANDA, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. *Gestão de Produção*, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.

ALMEIDA, E. J. R., DILARRI, G., CORSO, C. R., A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro – SP, 2016. Disponível em < <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a->

industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf > Acesso em 22 de maio de 2018.

ARSLAN-ALATON, I., GURSOY, B. H., SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008.

BURKINSHAW, S., SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. *Dyes and Pigments*, v.99, p. 548-560, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 22 maio 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução do CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 22 maio 2018.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166-167, p. 203-643, 2015.

DIAS, F. F. S. , LIRA, R. J.; CHIAVONE-FILHO O.; CARVALHO, F. O.; PACHECO, J. G.; Degradação de corante Reative Black 5 via processo fotoFenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA. vol. 9, num. 10, *SCIENTIA PLENA*, 2013. Disponível em: <[www.scientiaplena.org.br](http://www.scientiaplena.org.br)> Acesso em 22 de maio de 2018.

HOLT, P. K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A* 211 (2002) 233-248. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 23 de maio 2018.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GOMES, L. Degradação eletroquímica do corante alaranjado 3R utilizando diferentes eletrodos. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v.23, n. 01, p. 71-78, 2000.

GUIMARÃES, J. R. Apostila de Processos Oxidativos Avançados. Campinas, 2000.

KRELL, A. Corantes. [2018] Disponível em: < <http://alkimia.tripod.com/corantes.htm>> Acesso em: 17 de Abril de 2018.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) – science and applications. Journal of Hazardous Materials B84 (2001) 29-41. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 22 maio de 2018.

MOLLAH, M.Y.A., PATHAK, S.R., PATIL, P.K., VAYUVEGULA, M., AGRAWAL, T.S., GOMES, J.A.G., KESMEZ, M. and COCKE, D.L. Treatment of Orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials, 2004.

MONDAL, S. Methods of dye removal from dye house effluent: An overview. Environ.Eng.sci 25:383, 2008.

MONEGO, M. L. C. D. Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MOREIRA, N. F. F.; SOUSA, J. M.; MACEDO, G.; RIBEIRO, A. R.; BARREIOS, L.; PEDROSA, M.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; CASTRO-SILVA, S.; SEGUNDO, M. A.; MANAIA, C. M.; NUNES, O. C.; SILVA, A. M. T. Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO<sub>2</sub> with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. Water Research, v. 94, p. 10-22, 2016.

SALES, E. M. Avaliação de um reator eletroquímico utilizando eletrodo DSA (**Ti/Ru0,3Ti0,7O2**) na degradação do corante ar-88. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

SOARES, J. L., Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

RIBEIRO, A.R., Degradação de corante empregado em indústria têxtil por processos eletroquímico e fotoquímico: avaliação da toxicidade utilizando *Vibrio fischeri*. Universidade Estadual De Campinas – UNICAMP, São Paulo, 2009.

VELOSO, L. A., Corantes e Pigmentos. Dossiê técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2012.

WIMMER, A.C.S., Aplicação do Processo Eletrolítico no Tratamento de Efluentes de uma Indústria Petroquímica. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, p. 58 – 101, 2008.