



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS – PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS – MCN



CRISLÂNIA CARLA DE OLIVEIRA MORAIS

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE CORANTE FTALOCIANÍNICO UTILIZANDO ÂNODOS
DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS**

MOSSORÓ – RN

2016

CRISLÂNIA CARLA DE OLIVEIRA MORAIS

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO ÂNODOS
DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, Área de Concentração: Recursos Naturais e Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Suely Souza Leal de Castro (UERN).

Co-Orientador: Prof.^a Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira.

MOSSORÓ – RN

2016

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Morais, Crislânia Carla de Oliveira

Eletro-oxidação de corante ftalocianínico utilizando ânodos dimensionalmente estáveis / Crislânia Carla de Oliveira Moraes. - Mossoró, RN, 2016.

98f.

Orientador(a): Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro.

Co-Orientador: Pro. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Oxidação Eletroquímica. 2. Tratamento de efluentes. 3. Degradação de Corantes . 4. Efluentes Têxteis I. Castro, Suely Souza Leal de . II. Oliveira, Thiago Mielle Brito Ferreira. III. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. IV. Título.

UERN/ BC

CDD 530

Bibliotecário: Aline Karoline da Silva Araújo – CRB - 15/783

Dedico essa dissertação especialmente ao meu filho Rafael Benedicty com todo meu amor e carinho. Ao meu esposo Luciano, com todo respeito e admiração. Carinhosamente a toda a minha família, a minha mãe Joana, ao meu pai Benedito (*in memoriam*), aos meus irmãos Chaguinha e Chiquinho, as minhas irmãs Lucinha e Ângela, aos meus sobrinhos Helder, Emanuel e Benedito, a minha Sobrinha Vitória, a todos os meus cunhados e cunhadas, sogro e principalmente a minha sogra Maria de Lourdes, e a todos aqueles que se fizeram presentes durante essa minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a DEUS, por estar sempre presente em minha vida e que nas horas difíceis me deu sabedoria e discernimento para tomar as decisões sábias.

Ao meu filho Rafael Benedicty e ao meu esposo Luciano, que tanto sofreram com a minha ausência de mãe e esposa, além de aguentarem incansavelmente os meus momentos de estresse que pareciam eternos e mesmo assim nunca deixaram de demonstrar o amor que sentem por mim.

A grande e extraordinária mulher, minha sogra Maria de Lourdes, uma segunda mãe que DEUS me deu, que na minha ausência, com amor, zelo e carinho cuidou do meu filho, do meu esposo e da minha casa, sem a sua ajuda jamais teria chegado até aqui, minha eterna gratidão.

A minha família: Pai (*in memorian*), mãe, irmãos, irmãs, sobrinhos e sobrinha, cunhados e cunhadas, que são meus pilares, minha força, minha inspiração, meu refúgio, e sempre me apoiaram e me incentivaram nos estudos.

À Professora Dra. Suely Souza Leal de Castro, pelos seus ensinamentos e conselhos, e principalmente porque confiou na minha capacidade desde o primeiro ano aqui na universidade, e me deu a oportunidade para realização deste trabalho, um muito obrigado.

À professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves, pelas suas contribuições e principalmente a sua amizade verdadeira.

Ao meu grande amigo Francisco Adriano de Góis Oliveira, que esteve sempre ao meu lado me apoiando nos momentos difíceis.

A todos os amigos que fiz durante a minha jornada na Universidade, em especial Janailça e Hudny companheiras inseparáveis, Alex, Damião, Gilberto e Danielle, amigos do peito.

Aos integrantes da atual família LEQA: Ruilliane, Lilyane, Jefferson, Anderson, Matheus, Emília, Luma, Adriana, Mônica, Wallas e Douglas, pelos momentos de descontração e muito trabalho.

Aos integrantes da família LEQA, que já cumpriram sua jornada: Leonardo, André. Rodrigo, Edna, Maycon, Patrícia, Larissa, pelos momentos “ímpar” que tivemos.

Ao Dr. Thiago Mielle, pela sua amizade e principalmente suas imensuráveis contribuições.

A todos os técnicos: Adriana, Simone, Alzineide, e em especial Williane pela sua imensurável amizade.

Aos professores Luiz di Souza e Anne Gabrielle, ao técnico da biologia Fábio Mesquita que, quando precisei nunca mediram esforços em me ajudar, doando reagente e equipamentos que se fizeram necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do curso de graduação em licenciatura em química por seus ensinamentos práticos e teóricos.

Aos professores Martinez-Huitle e Carmem Zanta que, de forma direta e/ou indireta contribuíram com nossos estudos de eletro-oxidação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pela oportunidade.

À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

À De Nora® pelo fornecimento dos eletrodos.

À fábrica de redes ISSAC LTDA pelo fornecimento dos corantes utilizados nesse estudo.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

UM MUITO OBRIGADO!

“Determinação, coragem e autoconfiança, são fatores decisivos para o sucesso. Não importam quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho”.

Dalai Lama

“há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a Vontade.”

Albert Einstein

RESUMO

Por conta das implicações causadas ao meio ambiente pelo descarte inapropriado de efluentes oriundos das indústrias têxteis, diferentes técnicas de degradação vêm sendo estudadas. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de Ânodos Dimensionalmente Estáveis (Ti/RuO₂-TiO₂ e Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂) na eletro-oxidação de amostras sintéticas contendo o corante Reactive Blue 21 (50 mg L⁻¹), em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Para ambos os eletrodos, inicialmente foi feito um estudo em diferentes pH (1,0; 8,0 e 11,0), em quatro densidades de corrente (j: 5, 10 20 e 30 mA cm⁻²), à 25 °C, por um período de 360 minutos, definindo-se a melhor condição em termos de remoção de cor e COT e tempo de degradação. Usando a condição selecionada, avaliou-se a influência da temperatura (45 °C e 65 °C) e diferentes concentrações de NaCl (0,05; 0,01; 0,005 e 0,001 mol L⁻¹) na eletro-oxidação do corante. Os resultados mostraram que a melhor condição foi obtida em pH 8,0 e densidade de corrente de 30 mA cm⁻², que propiciou uma remoção de 100% de cor e COT em 30 e 60 minutos, respectivamente, quando foi utilizado o eletrodo de Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂, e em 120 e 180 minutos usando o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂. O aumento da temperatura deste meio reacional não influenciou significativamente na velocidade de degradação do corante (remoção de cor e COT), mas a adição de íons cloreto teve impacto significativo na remoção de 100% da cor, independentemente da concentração adicionada, sendo que, quanto maior a concentração de cloreto, mais rapidamente ocorreu a descoloração. Entretanto, em relação à remoção de COT, esse comportamento foi contrário; a degradação da matéria orgânica foi consideravelmente desfavorecida. Por outro lado, o aumento da temperatura do meio reacional contendo cloreto favoreceu o processo eletro-oxidativo quando utilizou-se o eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂; foi obtido uma remoção de 100% de COT em 90 minutos, na temperatura de 65 °C. Esse trabalho mostrou que os eletrodos de Ti/RuO₂-TiO₂ e Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ têm boa eficiência na degradação do corante Reactive Blue 21 e são uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes reais contendo corantes dessa natureza.

Palavras-chaves: Oxidação Eletroquímica; Tratamento de efluentes; Degradação de Corantes; Efluentes Têxteis.

ABSTRACT

Because of the implications to the environment caused by inappropriate disposal of effluents from textile industries, different degradation techniques have been studied. This study evaluated the performance of dimensionally stable anodes (Ti/RuO₂-TiO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂) containing the dye Reactive Blue 21 (50 mg L⁻¹) in the middle of Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹. For both electrodes, a study was first done at different pH (1.0, 8.0 and 11.0), four current densities (j: 5, 10 20 and 30 mA cm⁻²) at 25 °C for a period of 360 minutes, defining the best conditions in terms of colour and TOC removal and degradation time. Using the selected condition, we evaluated the effect of temperature (45 °C and 65 °C) and different NaCl concentrations (0.05, 0.01, 0.005 and 0.001 mol L⁻¹) in the electro-oxidation of the dye. The results showed that the best condition was obtained at pH 8.0 and current density of 30 mA cm⁻², which provided a 100% removal of colour and TOC at 30 and 60 minutes, respectively, using the electrode of Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂, and 120 and 180 minutes using the electrode Ti/RuO₂-TiO₂. Increasing the temperature of the reaction medium did not significantly influence the dye degradation rate (removal of colour and TOC), but the addition of chloride ions has a significant impact on removing 100% of the colour, independent of the added concentration, and, as the higher the chloride concentration, the faster the discoloration occurred. However, regarding the removal of TOC, this behaviour was contrary; the degradation of organic matter was considerably disadvantaged. On the other hand, increasing the temperature of the reaction medium containing chloride favoured the electro-oxidation process when the electrode of Ti/RuO₂-TiO₂ was used; a removal of 100% of TOC was obtained in 90 minutes at 65 °C. This work shows that the electrodes of Ti/RuO₂-TiO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ have good efficiency in the degradation of Reactive Blue 21 dye and are a promising alternative for the treatment of real effluents containing dyes of this nature.

Keywords: Electrochemical Oxidation, Wastewater Treatment; Degradation of Dyes; Textile Effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Principais etapas de uma indústria têxtil, com as respectivas etapas que demandam água gerando efluentes ao final do processo.....	23
Figura 3.2: Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes, dos corantes têxteis.....	27
Figura 3.3: Exemplo de interação iônica do corante (D) e os grupos amino da lã.....	29
Figura 3.4: Exemplo de interação covalente entre corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.....	29
Figura 3.5: Exemplo de interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.....	30
Figura 3.6: Estrutura química do Reactive Blue 21.....	31
Figura 3.7: Estrutura molecular das ftalocianinas: a) com o metal complexado e b) sem o metal complexado.....	31
Figura 3.8: Mecanismo de oxidação via direta e via indireta dos POEAs, onde (a) é a forma direta, (b) é a via indireta reversível e (c) a via indireta Irreversível.....	41
Figura 3.9: Representação do mecanismo de oxidação sobre uma superfície anódica em que (2) representa a eletrólise da H ₂ O; (3) composto orgânico mineralizado sobre a superfície anódica de um eletrodo não ativo; (4) RDO, reação paralela à etapa anterior; (6) formação de óxido superior na superfície anódica de um eletrodo ativo; (7) composto orgânico oxidado sobre superfície anódica de um eletrodo ativo e (8) RDO, reação paralela à etapa anterior em um eletrodo ativo.....	44
Figura 4.1: Sistema de eletrólise: a) fonte de alimentação, b) eletrodos (Ti/RuO ₂ -TiO ₂ ou Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ e placas de titânio), c) barra magnética e d) agitador magnético.....	51
Figura 5.1: Curvas de voltametria linear anódica dos ADE: A) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ e B) Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ , em sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ ; pH 1,0, 8,0 e 11,0; temperatura de 25 °C e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	56
Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de 50 ppm de RB21, usando os ânodos Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (A, B e C) e Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ (D, E e F) em eletrólito suporte de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0, 8,0 e 11,0, respectivamente, à 25 °C. Velocidade de varredura = 50 mV s ⁻¹	58
Figura 5.3: Espectros de UV-Vis obtidos para o corante RB21 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ , em diferentes pH: 1,0 (—); 8,0 (—) e 11,0 (—).....	59

Figura 5.4: Porcentagem de remoção de cor em função do tempo de eletrólise do corante RB21, realizada em diferentes densidades de corrente aplicada, usando os eletrodos de Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (A, C e E) e Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ (B, D e F) em eletrólito suporte de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0, 8,0 e 11,0, respectivamente, à 25 °C.....	61
Figura 5.5: Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise do corante RB21, realizada em diferentes densidades de corrente aplicada, usando os eletrodos de Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (A, C e E) e Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ (B, D e F) em eletrólito suporte de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0, 8,0 e 11,0, respectivamente, à 25 °C.....	62
Figura 5.6: Remoção de cor em função do tempo de eletrólise do corante RB21, em diferentes temperaturas usando os ânodos: A) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ e B) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂	64
Figura 5.7: Remoção do COT em função do tempo de eletrólise do corante RB21, em diferentes temperaturas usando os ânodos: A) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ e B) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂	65
Figura 5.8: Estudo cinético do RB21 nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C em função da tempo de eletrólise, usando os ânodos A) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ e B) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂	66
Figura 6.1: Curvas de voltametria linear anódica dos ADE: A) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ e B) Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ , em sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,1 mol L ⁻¹ à temperatura de 25 °C e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	72
Figura 6.2: Espectros de UV-Vis obtidos durante a degradação eletroquímica do corante RB21, em sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e diferentes concentrações de cloreto de sódio (0,001 mol L ⁻¹ ; 0,005 mol L ⁻¹ ; 0,01 mol L ⁻¹ e 0,05 mol L ⁻¹), sendo que A, C, E e G correspondem ao estudo usando o eletrodo Ti/RuO ₂ -TiO ₂ , e B, D, F e H ao eletrodo Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ , respectivamente. Condições experimentais: j = 30 mA cm ⁻² e temperatura de 25 °C.....	74
Figura 6.3: Produção das espécies de HOCl/OCl ⁻ em função do pH.....	75
Figura 6.4: Remoção de COT (%) em função do tempo de eletrólise do corante RB21 em diferentes concentrações de cloreto (0,001; 0,005; 0,01 e 0,05), usando os eletrodos A) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ e B) Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ . T = 25 °C e j = 30 mA cm ²	76
Figura 6.5: Espectros de UV-Vis registrados durante a degradação eletroquímica do corante RB21 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas (45 °C e 65 °C), para ambos os materiais eletródicos, Ti/TiO ₂ -RuO ₂ (A e C) e Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ (C e D), respectivamente. j = 30 mA cm ⁻²	78
Figura 6.6: Porcentagem de Remoção de COT em função do tempo de eletrólise do corante RB21 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ ,	79

em diferentes temperaturas de 45 °C e 65 °C usando os eletrodos: A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ ambos na densidade de corrente de 30 mA cm².....

Figura 6.7: Figura 6.7: Estudo cinético do RB21 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001 mol L⁻¹, nas temperaturas de 25°C, 45°C e 65 °C em função da tempo de eletrólise, usando os ânodos A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais poluentes presentes no efluente têxtil.....	33
Tabela 3.2: Processos de tratamento de efluentes têxteis.....	35
Tabela 3.3: Potencial padrão de algumas espécies oxidantes.....	36
Tabela 3.4: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	38
Tabela 5.1: Parâmetros físico-químicos monitorados antes e após a eletro-oxidação do RB21, na temperatura de 25°C, 45°C e 65°C, em meio de íons sulfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 8,0, aplicando uma densidade de corrente de 30 mAcm ⁻² .	68
Tabela 5.2: Consumo de energia requerido no processo de eletro-oxidação do RB21 na densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² , nas diferentes temperaturas, para os dois materiais eletródicos.....	70
Tabela 6.1: Parâmetros físico-químicos monitorados antes e após a eletro-oxidação do RB21 nas temperaturas de 25°C, 45°C e 65°C, em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , para ambos os materiais eletrocatalíticos, utilizando a densidade de corrente de 30 mA cm ⁻²	81
Tabela 6.2: Consumo de energia requerido no processo de eletro-oxidação do RB21, em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas (25 °C, 45 °C e 65 °C), para os dois materiais eletródicos.....	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 GERAL	20
2.2 ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS	22
3.1.1 Histórico	22
3.1.2 Aspectos Socioeconômicos	22
3.1.3 Impactos Ambientais	23
3.1.4 Processamento Têxtil	23
3.1.5 Preparação da fibra.....	24
3.1.6 Beneficiamento.....	25
3.1.7 Tecelagem ou Malharia	26
3.1.8 Confeção.....	26
3.1.9 Corantes Têxteis	26
3.1.10 Classificação dos Corantes	27
3.1.11 Fixação dos Corantes de Acordo com a Interação Química.....	30
3.1.12 Corante Azul Turquesa Remazol G 133%	31
3.1.13 Ftalocianinas e Metalofitalocianinas	32
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS	33
3.2.1 Legislação Ambiental.....	34
3.2.2 Tratamento de Efluentes Têxteis	35
3.3 PROSESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	37
3.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA	40
3.4.1 Mecanismos de Oxidação.....	41
3.4.2 Eletrodos Ativos e Não-Ativos.....	43
3.4.3 Ânodos Dimensionalmente Estáveis	45
3.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	46
4. METODOLOGIA.....	51
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	51
4.2 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS	51
4.3 ESTUDO POTENCIODINÂMICO	51

4.4 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	52
4.5 PARÂMETROS DE ANÁLISE	53
4.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	54
4.7 ANALISES DA VIABILIDADE ECONÔMICA	55
5. DESEMPENHO DOS ÂNODOS Ti/RuO₂TiO₂ E Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ NA ELETRO- OXIDAÇÃO DOS CORANTES RB21: PARTE 1) EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA.....	57
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1.1 Medidas potenciodinâmicas	57
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	60
5.1.3 Influência da densidade de corrente no estudo de degradação.....	61
5.1.4 Efeito temperatura.....	65
5.1.5 Estudo cinético	66
5.1.6 Parâmetros físico-químicos.....	68
4.1.6.7 Consumo energético.....	70
6. DESEMPENHO DOS ÂNODOS Ti/RuO₂TiO₂ E Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ NA ELETRO- OXIDAÇÃO DO CORANTE RB21: PARTE 2) EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS CLORETO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	73
6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
6.1.1 Medidas Potenciodinâmicas.....	73
6.1.2 Influência da concentração dos íons cloreto na descoloração do RB21.....	74
6.1.3 Influência da concentração dos íons cloreto na remoção do COT.....	77
6.1.4 Efeito da temperatura na remoção da cor e do COT.....	78
6.1.5 Parâmetros físico-químicos.....	81
6.1.6 Consumo energético.....	82
7. CONCLUSÕES.....	85
8. PERSPECTIVAS FUTURAS	88
REFERÊNCIAS	90

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial a toda e qualquer forma de vida. Entretanto, nos últimos anos os recursos hídricos estão sendo sinônimos de degradação, associados à industrialização rápida e irrestrita, levando à geração de rejeitos, na maioria das vezes tóxicos.

Neste cenário, ressaltam as indústrias têxteis que, apesar de possuírem um alto poder aquisitivo no setor econômico do país, possuem um grande problema no que diz respeito à geração de efluentes altamente coloridos e com alta carga orgânica, que causam desequilíbrio nos ecossistemas quando são lançados sem tratamento adequado (MANENTI, 2011; PANIZZA e CERISOLA, 2008). Esta é uma preocupação eminente, pois das 700.000 toneladas de corantes consumidos anualmente, cerca de 26.500 toneladas são consumidas apenas no Brasil (SOUZA *et al.*, 2007).

Essas substâncias são classificadas de acordo com a sua estrutura química ou pelo tipo de interação do corante com a fibra (reativos, diretos, azoicos, dispersos, ácidos, básicos e metalizados). Durante o processamento têxtil, os corantes podem ser aplicados puros, em solução, ou suspensão, formando uma ligação com a fibra, que deve ser estável à luz ou às lavagens, como também apresentar fixação uniforme com todo o substrato (ROCHA, 2011; SOUZA *et al.*, 2007; KAMMRADT, 2004 e GRIEP, 2007).

Diante da grande variedade de corantes têxteis existentes no mercado, a classe da ftalocianina apresenta características intrínsecas, como a elevada capacidade tintorial em tons azuis e verdes, excelente estabilidade química e solidez à luz. Porém, do ponto de vista ambiental, esta classe é uma das responsáveis pela baixa eficiência nas tecnologias de tratamento convencionais, devido à presença de metais complexados em sua estrutura (OSUGI *et al.* 2005).

Por consequência, o setor têxtil é um dos maiores contribuintes para a poluição dos recursos hídricos, necessitando revisões dos processos produtivos para identificar as fontes de desperdícios e intensificação das pesquisas com novas tecnologias para o tratamento dos seus efluentes gerados (MANENTI, 2011).

Dos tratamentos investigados, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão em ascensão por serem tecnologias eficientes, quando comparados aos tratamentos convencionais, que, geralmente, apresentam problemas operacionais como a formação de lodos (apenas transferindo o poluente de fase), além do uso de extensas áreas para implantação do tratamento (MORAIS *et al.*, 2013).

Os POAs são sistemas que se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente potentes, como os radicais hidroxila, $\cdot\text{OH}$, $E^0 = 2,8 \text{ V vs EPH}$, que são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos apresentando-se, assim, como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes, como aqueles oriundos das etapas de tingimento do setor têxtil (REZENDE *et al.*, 2010; BRITO e SILVA, 2012; MORAIS *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2013; TAVARES *et al.*, 2012).

Os POAs dividem-se em homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos ocorrem em uma única fase e envolvem reações com ozônio (O_3) e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e os sistemas heterogêneos empregam semicondutores como catalisadores, ambos com ou sem radiação UV ou visível. Entre os processos heterogêneos encontram-se os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA), que utilizam semicondutores como catalizadores na geração dos $\cdot\text{OH}$.

Dos materiais eletródicos atualmente utilizados encontram-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), do inglês dimensionally stable anodes (DSA®). Uma variedade de trabalhos comprova a eficiência destes eletrodos, tanto na mineralização dos compostos orgânicos, quanto na oxidação a compostos menos tóxicos (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; REZENDE *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2011; ZHOU, 2011, DA SILVA *et al.*, 2013; MORAIS *et al.*, 2013).

Porém, trabalhos envolvendo o corante Remazol Turquoise Blue G 133 % (Reactive Blue 21), da classe das ftalocianinas, são escassos. Assim, pesquisas envolvendo a degradação de corantes via tecnologia eletroquímica tem sido considerada muito importante, pois podem contribuir para o desenvolvimento de metodologias eficientes de tratamento de efluentes das indústrias têxteis e, com isto, minimizar os impactos que esses compostos possam vir a causar no meio ambiente.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o desempenho dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ e $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$) na degradação de amostras sintéticas do corante Reactive Blue 21.

2.2 ESPECÍFICOS

1. Averiguar o comportamento dos eletrólitos suporte nas duas superfícies eletródicas por meio da voltametria de varredura linear;
2. Investigar o comportamento eletroquímico do corante nos diferentes materiais eletródicos por meio de estudo de voltametria cíclica;
3. Analisar a influência do pH da solução de eletrólise na descoloração e degradação do corante, em diferentes densidades de corrente;
4. Verificar a influência da temperatura da solução eletrolítica no processo de descoloração e degradação do corante;
5. Avaliar o efeito de íons cloreto na descoloração e degradação do corante;
6. Verificar a formação de alguns íons inorgânicos após o processo eletroquímico;
7. Comparar os diferentes sistemas eletroquímicos utilizados, visando definir o mais apropriado em termos de remoção de cor e COT, tempo e consumo energético.

CAPÍTULO 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

3.1.1 Histórico

A prática de confecção de tecidos é uma das mais velhas tecnologias do homem. Historicamente, o setor têxtil teve um importante papel no desenvolvimento industrial do mundo, porque em meados dos séculos XVIII e XIX este setor já absorvia grande parte da mão-de-obra. De acordo com ROCHA (2011), as primeiras indústrias têxteis foram introduzidas no Brasil por volta de 1850. Após 100 anos, o setor têxtil continuou crescendo, inclusive por todo o período da Segunda Guerra Mundial, consolidando assim a indústria têxtil no país.

Desde então, a indústria têxtil brasileira vivenciou diferentes momentos, sempre influenciados por fatos históricos, políticos e econômicos nacionais e internacionais, que foram fundamentais para o crescimento desse parque industrial (MANENTI, 2011). Atualmente, a indústria têxtil é um dos maiores setores industriais do mundo, em termos de produção e número de empregados.

3.1.2 Aspectos Socioeconômicos

O setor têxtil e de confecção brasileiro destaca-se no cenário mundial, não apenas por seu profissionalismo, criatividade e tecnologia, mas também pelas dimensões de seu parque têxtil: é a quinta maior indústria têxtil do mundo e a quarta maior em confecção, constituindo uma atividade de grande importância na economia do Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL - ABIT, 2012). É constituído por mais de 30 mil empresas, sendo portanto, de extrema relevância para a economia brasileira, uma vez que se trata do 2º maior gerador do primeiro emprego e do 2º maior empregador da indústria de transformação.

Segundo a ABIT (2012), o setor emprega mais de 4 milhões de brasileiros, sendo 1,7 milhão de forma direta, o restante de forma indireta. Mais de 70 % desses trabalhadores são de mulheres, das quais muitas são chefes de família. No ano de 2011, o setor foi responsável por 16,5 % da empregabilidade total, correspondendo a quarta maior folha de pagamento da indústria de transformação, com R\$ 13,8 bilhões.

Na Região Nordeste, o principal estado produtor é o Ceará, ocupando o segundo lugar no País. A indústria têxtil responde por 16,5% do PIB estadual. São 15 empresas que geram 18

mil empregos. Além destas, segue-se também uma ramificação mais artesanal focada no segmento de produção de redes nos municípios de Jaguaruana e Irauçuba, esta também com bordados (VIANA *et al.*, 2008).

3.1.3 Impactos Ambientais

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (BRAGA, 2013). O avanço tecnológico resultou em uma série de produtos que se tornaram essenciais na sociedade atual. Os impactos ambientais devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água.

Sem dúvida, a contaminação dos corpos hídricos é um dos grandes problemas que a sociedade moderna enfrenta. O descarte de efluentes nos ecossistemas acarreta uma sobrecarga de contaminantes acima da capacidade de autorregeneração e autorregulação do meio, causando um desequilíbrio ecológico (FONTES, 2010; DA SILVA, 2013).

Segundo CERQUEIRA (2009), dentre os processos industriais atualmente existentes, o setor têxtil tem destaque no que diz respeito à geração de efluentes líquidos, sendo este o maior problema ambiental enfrentado por este setor, visto que, em processo produtivo, é necessária a utilização de uma elevada quantidade de água, corantes e produtos químicos, gerando efluentes potencialmente poluidores, com elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos que são, em sua maioria, não biodegradáveis.

Estima-se que pelo menos 20 % dos corantes usados durante o beneficiamento das indústrias têxteis não conseguem fixar-se a fibra de forma eficiente e são perdidos durante o processamento na forma de efluentes (AQUINO NETO *et al.*, 2011).

Diante desses fatos, os problemas causados pela crescente contaminação ambiental vêm despertando interesses de pesquisadores, das autoridades e da população, uma vez que seus efeitos estão cada vez mais presentes no cotidiano.

3.1.4 Processamento Têxtil

O processo têxtil de produção consiste em diversas etapas, que vão desde a chegada da matéria-prima até o produto final, ou seja, a transformação da fibra em fios, de fios em tecidos e dos tecidos em roupas. As etapas do processo encontram-se simplificados na Figura 3.1.

3.1.6 Beneficiamento

O beneficiamento consiste em preparar os fios para o seu uso final ou não, envolvendo as etapas da chamuscagem até o acabamento final, conforme descrito na Figura 1.

- ❖ Chamuscagem: Passagem do tecido sobre grelhas incandescentes para queima da penugem;
- ❖ Purga e Limpeza: Remover materiais oleosos (graxos ou não) e impurezas através de reações de saponificação, emulsão e solvência para proporcionar hidrofiliabilidade ao substrato. Quando necessário, as lavadeiras utilizam outros produtos químicos, como agentes oxidantes e enzimas, dependendo do grau da sujidade do material.
- ❖ Alvejamento: Remover a coloração amarelada (natural) do material têxtil. Esta etapa consiste no branqueamento do pano, de forma mais apurada, para a obtenção de uma malha ou tecido com bastante nitidez e uniformidade. O hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio são alguns dos produtos químicos bastante agressivos usados nesta etapa.
- ❖ Mercerização: Tratamento alcalino do material têxtil com objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas da fibra (brilho, aumento da afinidade por corante, estabilidade dimensional, etc.).
- ❖ Tingimento e Estamparia: O Tingimento consiste em um processo de tinturas de tecidos, variando sobre uma infinidade de cores, muitas vezes semelhantes, com pouca diversidade no tom, mas que exigem uma especificação própria para sua confecção. Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados, e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado que não se fixou às fibras nas etapas precedentes. Esta etapa é a principal responsável pela intensa coloração dos resíduos gerados; já a Estamparia, é o processo em que os tecidos recebem estampas, podendo ser efetuadas por meio de cilindros ou quadros com corantes ou pigmentos.
- ❖ Amaciamento ou Acabamento: Consiste na etapa final do processo, na linha de produção úmida do beneficiamento. Ele pode ser executado em máquinas individuais para este fim, ou em um último banho nas lavadoras. Também podem ser aplicadas gomas e resinas que são secadas em temperaturas controladas, a fim de que o tecido receba o toque solicitado pelo cliente, o que é feito por meio de processos mecânicos ou químicos.

3.1.7 Tecelagem ou Malharia

Essa etapa consiste na elaboração de tecidos planos, tecidos de malha circular ou retilínea a partir dos fios tratados, com o auxílio de máquinas circulares ou retilíneas.

3.1.8 Confeção

A confeção é a etapa final do processo têxtil, na qual são realizadas operações físicas de corte e costura, para dar forma e modelagem aos artigos têxteis. Boa parte das indústrias têxteis não implanta o ciclo completo das etapas de produção, incluindo as confeções, e muitas vezes terceirizam etapas do processo para outra empresa.

O sucesso comercial dos produtos têxteis é dependente da etapa do processo de tingimento, visto que o consumidor exige, além da beleza da cor, um elevado grau de fixação da cor em relação à ação da luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após o uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração devem apresentar alta afinidade à fibra têxtil, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente.

3.1.9 Corantes Têxteis

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, gráficas, fotográficas, como aditivos em derivados de petróleo, dentre outras (VASQUES, 2008).

Os corantes têxteis são moléculas orgânicas pequenas, cuja finalidade é dar cor às fibras através de processos pré-estabelecidos. Estas moléculas contêm dois componentes principais, o cromóforo responsável pela cor e o grupo funcional responsável pela fixação ao substrato. Eles impregnam as fibras e podem reagir com o material durante o processo de tingimento. Para cada tipo de fibra existe uma determinada categoria de corante (SALEM, 2008).

Na indústria têxtil os corantes mais utilizados são os sintéticos. Aproximadamente 10 mil diferentes tipos de corantes são produzidos industrialmente. Entretanto, estima-se que mais de dois mil tipos de corantes estejam disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias bem definidas (LIU e CHIOU, 2005).

Os corantes são divididos em dois grandes grupos, os naturais, obtidos a partir de vegetais ou, eventualmente de animais, e os sintéticos, produzidos em laboratório. Eles podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra.

De acordo com SILVA (2011), os corantes compreendem três componentes principais: a) o grupo cromóforo responsável pela cor, geralmente grupos retiradores de elétrons, cujos mais importantes são C=C-, -C=N-, -C=O, -N=N-, -NO₂ e -NO; b) os grupos auxocromos, que intensificam a cor e proporciona qualidades tintoriais, como os grupos aminos, aminos substituídos, carboxílicos e hidroxílicos; e c) os grupos solubilizantes responsáveis pela solubilidade e fixação ao substrato, como o grupo sulfônico.

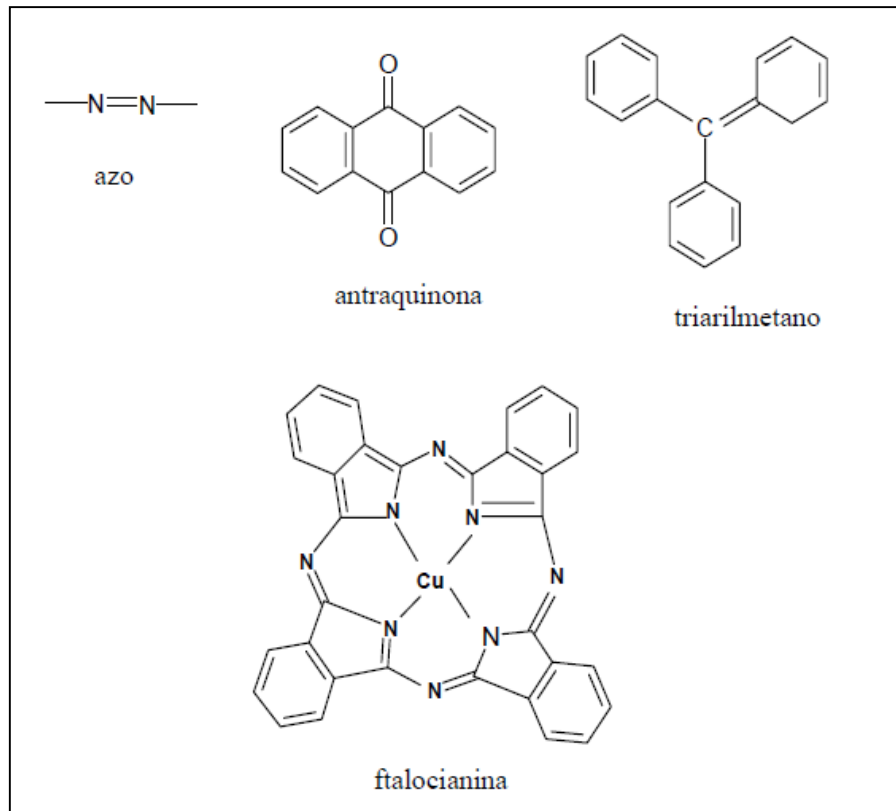
3.1.10 Classificação dos Corantes

A classificação dos corantes é feita de acordo com sua estrutura química ou pelo método que é fixado à fibra têxtil. Baseados na estrutura química, cerca de 20 a 30 diferentes grupos de corantes podem ser identificados, como os corantes azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina e triarilmetano (Figura 3.2).

A classificação mais adotada é a do Colour Index (CI), que é um catálogo editado e publicado desde 1924 pela The Society of Dyers and Colourists, em conjunto com a Association of Textile Chemists and Colorists que, por sua vez, utilizam a classificação de acordo com o modo de fixação do corante ao substrato (BASTIAN *et al.*, 2009). Conforme descrito por Silva (2011), a última edição do Color Index listava aproximadamente cerca de 13.000 diferentes corantes, sendo atribuído a cada um deles um nome genérico CI, determinado de acordo com sua aplicação e cor.

A seguir estão descritos alguns grupos de corantes mais utilizados pelas indústrias têxteis (MANENTI, 2011), sendo que a classe dos reativos é a mais importante, contando com cerca de 20 a 30 % dos corantes utilizados atualmente.

Figura 3.2: Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes dos corantes têxteis.



Fonte: Adaptado de SILVA (2011).

- ❖ Corantes à tina (VAT DYES): Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico (C=O) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico toma a forma reduzida (C—OH), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior. Essa classe de corantes é aplicada em fibras celulósicas.
- ❖ Corantes reativos: Os corantes reativos se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose. Daí estes corantes se chamarem corantes reativos. São aplicados basicamente em fibras celulósicas e em menor escala em fibras proteicas e poliamidas.
- ❖ Corantes dispersos ou plastosolúveis: Os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas,

a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São também empregados para tingir poliéster, acetato, tri-acetato e em alguns casos poliamida e fibras acrílicas.

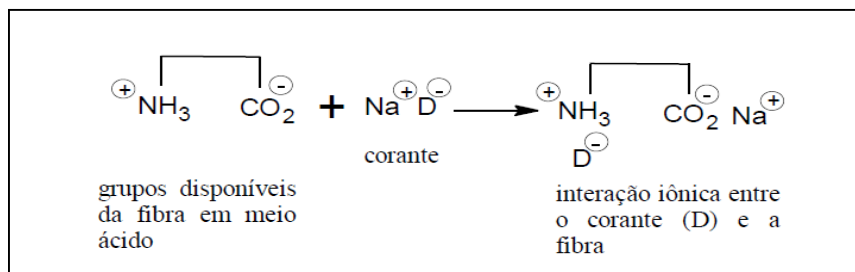
- ❖ Corantes diretos: São corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose, apresentando uma maneira mais simples de colorir, uma vez que são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, no qual é aplicado cloreto ou sulfato de sódio em quantidades e intervalos de tempo apropriados.
- ❖ Corantes ácidos: São corantes aniônicos, bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas, sendo, entretanto, largamente empregados para a poliamida. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez. Alguns corantes ácidos são metalizados e absolutamente indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil (alta solidez). A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja flutuações de pH e temperatura.
- ❖ Corantes catiônicos (básicos modificados): São corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH_2). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas e em casos especiais, para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez. Já os antigos corantes básicos (catiônicos não modificados), devido à sua pouca solidez (principalmente à luz), hoje em dia, possuem utilização têxtil bastante reduzida, tendo sofrido forte pressão do mercado quanto à segurança de seu manuseio, visto que grande parte dos mesmos utiliza a benzidina (Chemical Abstracts Service, CAS-92-87-5) como matéria-prima, produto reconhecidamente carcinogênico.
- ❖ Corantes ao enxofre (sulfurosos): É uma classe de corantes que se caracteriza por ter compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (—S—S—). Os mesmos são insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel, por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro.

3.1.11 Fixação dos Corantes de Acordo com a Interação Química

A fixação do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações:

- ❖ **Ligação Iônica:** São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilato presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa, conforme apresentado na Figura 3.3. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

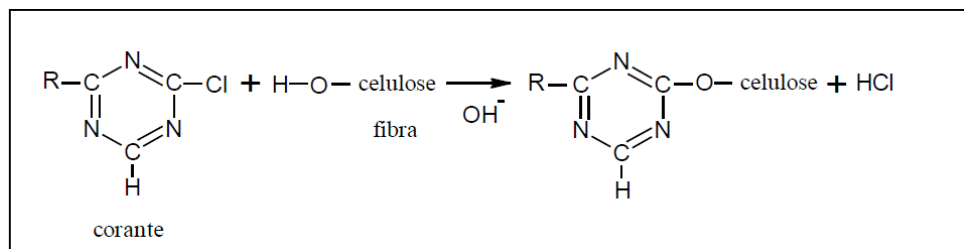
Figura 3.3: Exemplo de interação iônica do corante (D) e os grupos amino da lã.



Fonte: MANENTI (2011); MARTINS (2011).

- ❖ **Ligação Covalente:** São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupos reativos (grupo eletrolítico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão, conforme apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Exemplo de interação covalente entre corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.



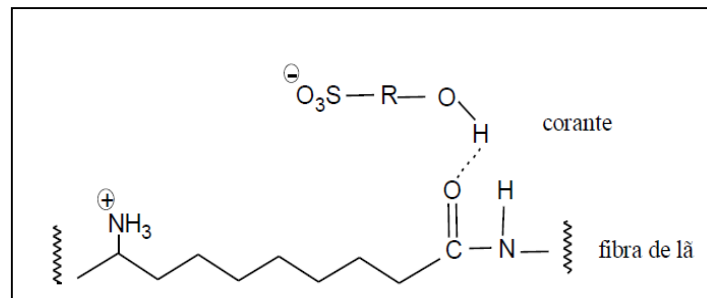
Fonte: MANENTI (2011); MARTINS (2011).

- ❖ **Interações de Van der Waals:** São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais *p* do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva

quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

- ❖ Ligação de Hidrogênio: Tanto as fibras como os corantes possuem grupos com átomos de O, N ou S, altamente polares. Grupos -OH são capazes de fazer ligações hidrogênio, a mais forte interação intermolecular (Figura 3.5). Os grupos fenólicos, nos corantes, têm dupla função: atuam como auxocromos e fornecem sítios para ligações hidrogênio. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Figura 3.5: Exemplo de interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.

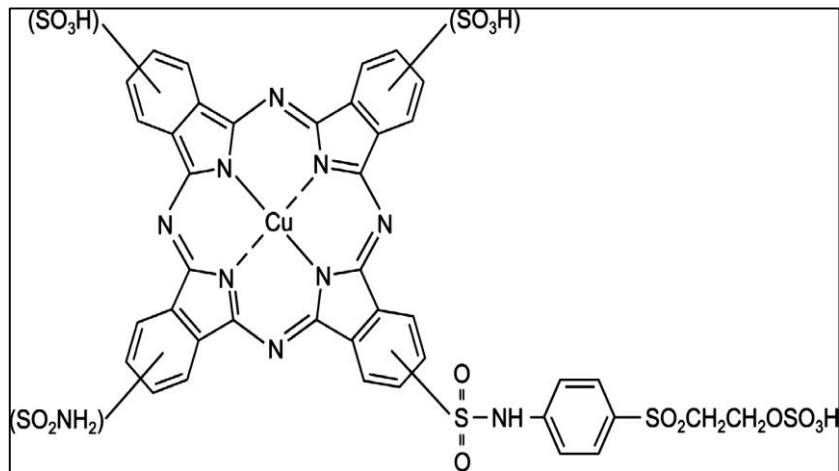


Fonte: MANENTI (2011); MARTINS (2011).

3.1.12 Corante Azul Turquesa Remazol G 133%

O corante Azul Turquesa Remazol G 133% (CI: Reactive Blue 21, RB21) estudado nesse trabalho, pertence ao grupo das metaloftalocianinas, da classe dos corantes reativos, em que a cor é atribuída ao complexo metalizado (Cu), sendo este o cromóforo principal, tendo como ligantes aos substratos os grupos sulfonados e/ou vinilas (Figura 3.6). O grupo das metaloftalocianinas é a classe de corantes mais estáveis entre todas utilizadas atualmente, em que assume tonalidades verdes ou azuis dependendo do metal complexado.

Figura 3.6: Estrutura química do Reactive Blue 21.

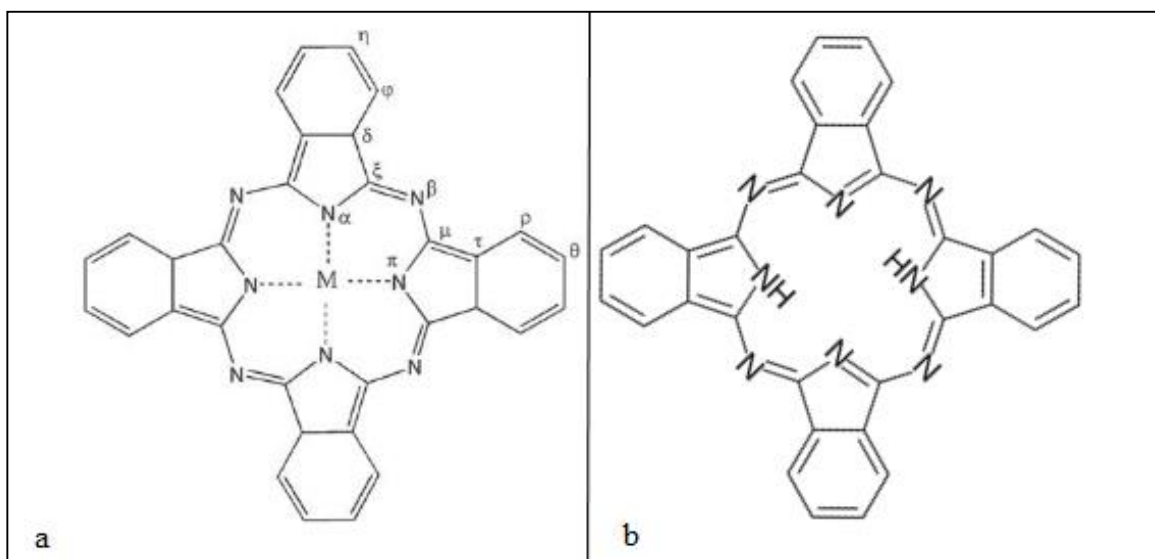


Fonte: SILVA *et al.*, (2012).

3.1.13 Ftalocianinas e Metaloftalocianinas

A ftalocianina é uma molécula composta por 56 átomos, sendo 36 de carbonos, 16 hidrogênios e 8 nitrogênios, podendo hospedar em seu centro um átomo metálico como o Zn, Cu, Mn, Ni, Pt e Al, ou simplesmente dois hidrogênios. Quando uma espécie metálica ocupa a região central da molécula, ela passa a ser denominada de metalofthalocianina (MPc) ou ftalocianina metalada, e quando não possui um metal é denominada ftalocianina de base livre (H₂Pc), que possui dois hidrogênios ligados ao centro (Figura 3.7).

Figura 3.7: Estrutura molecular das ftalocianinas: a) com o metal complexado e b) sem o metal complexado.



Fonte: SILVA (2011).

As primeiras ftalocianinas foram produzidas acidentalmente em 1907, por Braun e Tcherniac, durante um estudo das propriedades das 1,2 cianobenzamida, em que, durante o aquecimento da solução alcoólica da benzamida, formou-se um precipitado azul. Vinte anos depois, a primeira metolftalocianina de cobre foi obtida durante uma reação de 1,2 dicianobenzeno para dibromobenzeno e cianeto de cobre, por Diesbach e Von der Weid (HELENO, 2007; LEITE, 2014).

As metolftalocianinas são moléculas planares e simétricas que possuem alta estabilidade química e térmica, estrutura eletrônica altamente conjugada (conferida pelos 18 elétrons π do complexo) que, aliada à semicondutividade e fotocondutividade, favoreceram a sua utilização não apenas pela indústria têxtil, mas também em aplicações tecnológicas, na formação de filmes finos, em dispositivos sensoriais e em eletrônica molecular (CORDEIRO, 2004; HELENO, 2007; LEITE, 2014).

Essas macromoléculas são intensamente coloridas, com espectros de absorção típicos na região do UV/Visível, sendo caracterizado por bandas de absorção na região de 200 a 800 nm. Essas bandas são atribuídas às transições de orbital π HOMO (High Occupied Molecular Orbital) para o orbital π^* LUMO (Low Occupied Molecular Orbital) do anel conjugado do macrociclo. A primeira destas bandas é encontrada na região de 200 a 400 nm, chamada de banda B ou Soret, e a segunda banda, a mais intensa, é encontrada na região de 400 a 800 nm, conhecida como banda Q, o que justifica a sua primeira aplicação industrial como corante (CORDEIRO, 2004; LEITE, 2014).

3.2 EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil é um dos mais expressivos consumidores de água limpa e produtos químicos, dentre os setores industriais existentes. Calcula-se que são gastos aproximadamente 50 L de água para cada Kg de tecido beneficiado (CARDOSO, 2010). No beneficiamento têxtil, a maior parte do consumo de água encontra-se em setores como o da lavagem (purga e limpeza), alvejamento e tingimento. Portanto, estas etapas são as principais responsáveis pela alta carga orgânica e cor intensa dos efluentes têxteis (LEAL, 2014). Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis são perdidos durante a etapa do beneficiamento, devido às perdas ocasionadas pela não fixação dos corantes às fibras têxteis.

De acordo com Martins (2011), os efluentes provenientes da indústria têxtil, quando não tratados convenientemente, são uma preocupação ecológica emergente, devido ao problema

relacionado com a cor. Quando estes efluentes são descartados nos corpos hídricos, a sua turbidez aumenta, impedindo a penetração da luz solar, provocando alterações drásticas nos ciclos biológicos da biota aquática, principalmente os processos de fotossíntese, afetando assim os seres vivos que dependem dela tanto direta como indiretamente. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (MORAIS, *et al*, 2013). Na Tabela 3.1 encontra-se descrito um resumo dos principais componentes encontrados em efluentes de indústrias têxteis, conforme descrito por Niebisch (2009).

Diante dessa problemática, o tratamento dos efluentes têxteis é de fundamental importância, devido à necessidade de se diminuir a quantidade de contaminantes e a poluição dos corpos receptores.

Tabela 3.1: Principais poluentes presentes no efluente têxtil.

Poluente	Principais substâncias	Origem
Matéria Orgânica	Amidos, enzimas, gorduras, graxas, surfactantes e ácido acético	Limpeza, lavagens e tingimentos
Cor	Corantes, impurezas da lã	Lavagem e tingimento
Nutrientes	Sais de amônia, uréia, tampões e surfactantes	Tingimento
pH e Sais	Hidróxido de sódio, ácidos minerais e orgânicos, cloreto de sódio, silicatos, sulfatos e carbonatos	Limpeza, alvejamento, tingimento e finalização
Enxofre	Sulfatos, sulfitos e hidrosulfitos e ácido sulfúrico	Tingimento
Compostos Tóxicos	Metais pesados, agentes oxidantes e redutores, biocidas e sais de amônio quaternário	Limpeza, alvejamento, tingimento e finalização

Fonte: Adaptado de NIEBISCH (2009).

3.2.1 Legislação Ambiental

É de fundamental importância o conhecimento sobre a legislação, regulamentos e normas, relativas ao uso da água e descarte de efluentes. No Brasil, as normas para classificação

dos corpos de água e lançamento de efluentes são estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio das seguintes resoluções:

Resolução Nº. 357 de 17 de Março 2005, que “*dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências*” (BRASIL, 2012);

Resolução Nº. 430 de 17 de Março 2011, que “*dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)*” (BRASIL, 2012).

Dessa forma, o lançamento de efluentes ao meio ambiente deve estar de acordo com as legislações em vigor. No caso dos efluentes têxteis não existe uma norma específica para o descarte dos mesmos no meio ambiente, se fazendo necessário seguir a Resolução nº 430/2011. Assim, são cada vez maiores os investimentos em pesquisas que objetivam o desenvolvimento de tecnologias eficazes e economicamente viáveis no tratamento de efluentes, de diversas matrizes, inclusive as da indústria têxtil.

3.2.2 Tratamento de Efluentes Têxteis

O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes tem sido o alvo de interesse de muitos pesquisadores, por conta do aumento da conscientização e da rigidez das normas ambientais. A escolha da tecnologia mais adequada para o tratamento de um efluente depende da análise detalhada dos tipos e características dos contaminantes que deverão ser eliminados e/ou minimizados.

Diante desse pressuposto, levando em conta a complexidade do efluente têxtil, devido à variedade dos corantes e ao uso rotineiro de vários aditivos químicos (Tabela 1), o processo de tratamento dos efluentes têxteis torna-se desafiador, no que diz respeito ao baixo custo e eficiência do processo. Atualmente, existem várias técnicas de tratamento de efluentes industriais têxteis, e de acordo com Ghaly *et al.* (2014) e Leal (2014), estas podem ser distribuídas em três categorias: Primário, Secundário e Terciário, segundo o nível de purificação obtido por cada processo. De acordo com Leal (2014), os tipos de tratamento mais utilizados atualmente pela indústria têxtil brasileira são os de nível primário e secundário, visto que o tratamento terciário requer um maior custo de operação.

- ❖ Tratamento Primário: remove a parte grosseira dos sólidos suspensos e matéria orgânica, porém o efluente permanece com considerável teor de matéria orgânica e uma alta demanda bioquímica de oxigênio.

- ❖ Tratamento secundário: remove os sólidos suspensos e a matéria orgânica biodegradável, podendo-se ainda realizar desinfecção.
- ❖ Tratamentos terciários e avançados: são tratamentos considerados minuciosos, pois envolvem processos muito específicos. São empregados com a finalidade de reciclar água e/ou produtos.

Na Tabela 3.2 encontram-se, de forma simplificada, os processos para o tratamento primário, secundário e terciário de efluentes das indústrias têxteis.

Tabela 3.2: Processos de tratamento de efluentes têxteis.

ETAPA DO TRATAMENTO	PROCESSO	OPERAÇÃO
PRIMÁRIO	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/Sedimentação
SECUNDÁRIO	Biológico	Lodo ativado Filtro biológico Lagoa de estabilização
	Físico-químico	Adsorção
TERCIÁRIO	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (adsorção) Ultrafiltração Osmose reversa Evaporação

Fonte: Adaptado de GHALY *et al.*, (2014); LEAL (2014).

De acordo com Sirés *et al.* (2014), algumas dessas técnicas utilizadas aparentam desvantagens como, por exemplo, o fato dos tratamentos físicos e físico-químicos serem processos de separação, onde não ocorre nenhum tipo de reação. Nesses métodos, os contaminantes são separados do meio aquoso, sem degradá-los, por precipitação, floculação, coagulação, sedimentação, adsorção sobre carvão ativo ou filtração com membranas. No caso dos tratamentos biológicos, a oxidação pode ser dificultada devido à presença de compostos tóxicos e moléculas biorefratárias, além de requerer uma demanda de tempo e grande área territorial. Já no caso dos tratamentos químicos, o uso do cloro durante a cloração pode gerar intermediários mais prejudiciais do que aqueles contidos nos efluentes iniciais. Com isso, percebe-se a necessidade de desenvolvimento de técnicas de tratamento ambientalmente exequíveis.

3.3 PROSESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nos últimos anos, uma nova técnica de tratamento que possibilita eliminar os poluentes presentes em efluentes vem sendo proeminentemente estudada: é a técnica de oxidação conhecida por Processos Oxidativos Avançados (POAs) (MORAIS *et al.*, 2013). Os POAs se baseiam na geração *in situ* de um agente altamente oxidante, potente e não seletivo denominado de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem um alto potencial de oxidação $E^0 = 2,8 \text{ V vs EPH}$, sendo superado apenas pelo flúor (PANIZZA e CERISOLA, 2007; SIRÉS *et al.*, 2014), conforme pode ser observado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Potencial padrão de algumas espécies oxidantes.

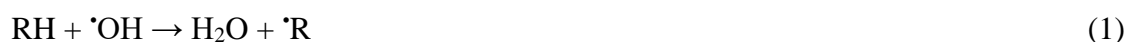
Agente Oxidante	E^0 (EPH), Volt (25°C)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio (Atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (Molecular)	1,23

Fonte: Adaptado de SIRÉS *et al.*, (2014).

Este radical é capaz de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, inorgânicos, assim como também os organometálicos, levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis e, muitas vezes, à total mineralização em um tempo reacional relativamente curto (DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014).

Portanto, os POAs caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO₂, H₂O e íons inorgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009; REZENDE *et al.*, 2010; DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014). Esta característica faz com que os POAs apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental, proporcionando assim, condições aptas para o desenvolvimento de técnicas de tratamento sem agressões ao meio ambiente.

De acordo com Sirés *et al.* (2014), o radical [•]OH pode reagir com a matéria orgânica (R) pela abstração de um átomo de hidrogênio de cadeia alifática (Equação 1 a 3) ou a adição de uma ligação insaturada em anéis aromáticos (Equação 4 a 6), para iniciar uma oxidação do radical na cadeia.



Os POAs oferecem diferentes maneiras para a produção de radicais [•]OH, sendo classificado como sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 3.4). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos por ocorrerem em uma única fase (PALACIO, 2009; CARDOSO, 2010; MORAIS, *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014).

Como pode ser observado na Tabela 3.4, os POAs homogêneos utilizam o ozônio (O₃) e/ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como gerador de [•]OH, na presença ou na ausência de irradiação. A molécula de ozônio (O₃), com E⁰ = 2,08 V (Tabela 3), em soluções ácidas (pH < 4), decompõe-se rapidamente em oxigênio e espécies radicalares que, por sua vez, reagem diretamente com os compostos orgânicos e inorgânicos por adição eletrofílica a espécies de densidades de carga negativas, como N, P, O, carbonos nucleofílicos ou carbonos com ligações duplas ou triplas. Em soluções alcalinas (pH > 9) promove a oxidação dos compostos por meio

da geração de $\cdot\text{OH}$. Entretanto, a baixa solubilidade do O_3 em água e os problemas de transporte, associados à toxicidade, são fatores limitantes nos processos (GOMES, 2009).

Tabela 3.4: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro/Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Eletrocatalise (eletroquímico)
$\text{O}_3//\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	Foto-eletroquímico	-

Fonte: Adaptado de CARDOSO (2010).

Os radicais $\cdot\text{OH}$ também podem ser gerados a partir da quebra homolítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), $E^0 = 1,78 \text{ V}$ (Tabela 3), promovida por radiação UV. Entretanto, uma das desvantagens é a formação de água como subproduto, sendo necessário a adição constante de reagente, o que se torna inviável, pois o próprio H_2O_2 atua como sequestrador dos radicais $\cdot\text{OH}$ (SAUER *et al.*, 2006; GOMES, 2009).

No que diz respeito ao processo Fenton, este promove a formação de $\cdot\text{OH}$ pela reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por meio de íons Fe^{2+} (HASAN, 2012). De acordo com Brillas (2014), este processo apresenta eficiência sobre os processos O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para degradação de certas espécies orgânicas, entretanto o pH deve ser mantido constante em 2,8 e 3,0, visto que acima desse valor, os íons ferrosos são facilmente transformados em íons férricos, que tem a tendência de formar hidróxidos insolúveis, formando lodo e sendo, portanto, necessário uma etapa adicional de separação.

Nos processos heterogêneos as reações ocorrem em fases distintas, que também pode se dar com ou sem irradiação. Estes se baseiam na geração de $\cdot\text{OH}$ quando um semicondutor sólido absorve energia (natural ou artificial) igual ou superior ao seu “band-gap”, promovendo a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) em sua superfície.

A lacuna tem caráter fortemente oxidante (+2,0 a 3,5 V), podendo reagir com a água adsorvida na superfície do semicondutor produzindo $\cdot\text{OH}$ ou oxidando diretamente as moléculas orgânicas situadas nas vizinhanças até completa mineralização, enquanto o elétron

(e^-) na BC reage com o O_2 , formando espécies de oxigênio reativas como peróxidos e ânions superóxidos. Um aspecto crítico da eficiência deste processo é a alta probabilidade da recombinação elétron/lacuna, que compete com a separação entre as cargas geradas (DA SILVA, 2013).

Quando a energia para promover o elétron da BV para a BC é fornecida por fótons de radiação o processo é denominado de foto-eletroquímico ou fotocatalise heterogênea; quando a energia é fornecida por processos eletroquímicos é chamado de eletroquímico ou eletrocatalise heterogênea (DA SILVA, 2013).

Porém, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas desvantagens. Os fotocatalisadores utilizados na forma de pó em suspensão necessitam de separação do meio reacional; já os fotocatalisadores imobilizados podem apresentar uma redução na eficiência do processo fotoquímico devido a recombinação e^-/h^+ , dificultando a oxidação dos compostos, sendo necessário a utilização de irradiação com aplicação simultânea de potencial anódico sobre um eletrodo semiconductor, forçando assim a separação das espécies carregadas (CATANHO *et al.*, 2006; DA SILVA, 2013).

Assim, a eletrocatalise heterogênea vem se destacando como alternativa de degradação de uma variedade de contaminantes, como os denominados de contaminantes emergentes (AQUINO NETO e ANDRADE, 2009; HOMEM e SANTOS, 2011; PEREIRA *et al.*, 2012; TURABIK *et al.*, 2014) e os metais pesados (FU e WANG, 2011), mostrando excelentes resultados nas mais variadas matrizes, dentre estas, os resíduos farmacêuticos (SIRÉS e BRILLAS, 2012), os resíduos de laticínios (CONTERATO, 2008), os banhos carrapaticidas (GROMBONI e NOGUEIRA, 2008), a aquicultura (MOOK *et al.*, 2012), o chorume (PANIZZA, DELUCCHI e SIRÉS, 2010), a água produzida (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; RAMALHO *et al.*, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2014), os efluentes industriais têxteis (CATANHO *et al.*, 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2007; PANIZZA e CERISOLA, 2008; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; GUO *et al.*, 2012, MORAIS, *et al.*, 2013) entre outros.

3.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

O estudo da aplicação de técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes tem aumentado nos últimos anos, principalmente para eliminação de cor e para a redução da toxicidade em efluentes têxteis (ALVES *et al.*, 2010; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2012;

DIAGNE *et al.*, 2014). Essas técnicas fornecem uma base para métodos ambientalmente compatíveis e podem oferecer opções viáveis para resolver problemas de contaminação.

Dentre as tecnologias eletroquímicas, o Processo de Oxidação Eletroquímica Avançada (POEA) consistem basicamente na eletrólise do efluente, gerando radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície do ânodo, que transformam os poluentes em substâncias mais simples e às vezes até a completa mineralização. Além disso, a adição de reagentes químicos é normalmente limitada apenas às sub

stâncias que elevam a condutividade do meio - os chamados eletrólitos suporte. Com a utilização de um material eletrodico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação de lodo, além de que os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser controlados, facilitando a automação do sistema (TRASSATI, 2000; PANIZZA e CERISOLA, 2007; ALVES *et al.*, 2010; MORAIS *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014).

Os POEAs apresentam características atraentes, tais como a eficiência energética; o fácil manuseio e a segurança por operar em condições brandas; a versatilidade, podendo ser aplicado aos efluentes com demanda química de oxigênio no intervalo entre 0,1 a 100 g L⁻¹; o uso de equipamentos simples e baratos; além de serem compatíveis ambientalmente, uma vez que o elétron é o principal reagente (JUNTTNER, GAALLA e SCHMIEDER, 2000; TRASSATI, 2000; PANIZZA e CERISOLA, 2007; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; RANDAZZO *et al.*, 2011; SIRÉS *et al.*, 2014; KHATAEE *et al.*, 2014).

3.4.1 Mecanismos de Oxidação

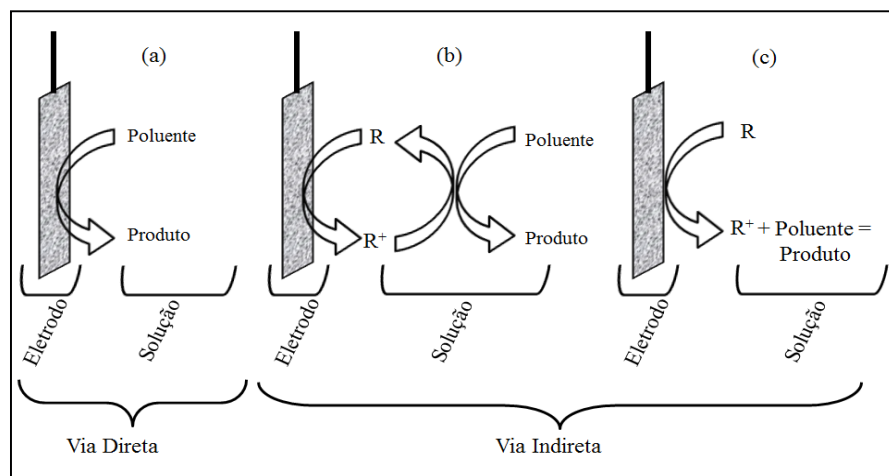
Os processos de oxidação eletroquímica ocorrem via dois mecanismos, oxidação direta e oxidação indireta (Figura 3.9) (COMNINELLIS, 1994; SCIALDONE *et al.*, 1997; PANIZZA e CERISOLA, 2009; SIRÉS e BRILLAS, 2012; MORAIS *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014).

Na eletrólise direta os compostos orgânicos são oxidados por meio da transferência direta de elétrons do substrato para o eletrodo após a sua adsorção na superfície do mesmo (Figura 3.8a, Equação 7) ou vice-versa no caso da redução (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; DA SILVA, 2013).



Teoricamente, segundo Ferro (2010), a eletro-oxidação direta só é possível a baixos potenciais, ou seja, antes da evolução de oxigênio. Porém, a velocidade da reação é cineticamente desfavorável e dependerá apenas da atividade eletrocatalítica do ânodo. Além disso, tem ainda como principal problema a possível formação de compostos indesejáveis na superfície do ânodo, reduzindo a sua área eletroativa, devido à passivação do eletrodo (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Figura 3.8: Mecanismo de oxidação via direta e via indireta dos POEAs, onde (a) é a forma direta, (b) é a via indireta reversível e (c) a via indireta irreversível.

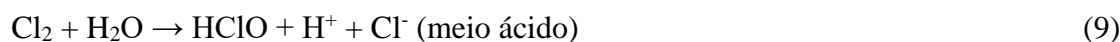


Fonte: Adaptado de GOMES (2009); DA SILVA (2013)

Em relação à oxidação indireta, esta ocorre por meio de espécies mediadoras que são eletrogeradas na solução, podendo ocorrer de forma reversível ou irreversível. No caso da oxidação indireta reversível, as espécies oxidantes são eletrogeradas e, subsequentemente, oxidam a matéria orgânica, retornando ao estado reduzido, podendo reiniciar o ciclo (Figura 3.8b); já na oxidação indireta irreversível, as espécies oxidantes eletrogeradas na superfície eletródica, por serem altamente reativas, não são regeneradas (Figura 3.8c).

Além dos radicais $\cdot\text{OH}$ eletrogerados na superfície anódica, outros oxidantes também podem ser eletrogerados, que dependerá do material eletródico como também das espécies presentes no meio. Na literatura as espécies de cloro são as mais reportadas, e de acordo com Juntner, *et al.* (2000); e Malpass *et al.* (2007), a concentração de cloreto disponível em solução deverá ser igual ou maior que 3 g/L. No entanto, a possível formação de intermediários organoclorados como produtos finais torna-se fator limitante e indesejável.

De acordo com Sirés *et al.* (2014), o mecanismo da eletrogeração das espécies de cloro começa quando os íons cloretos são oxidados formando o gás cloro que, por sua vez difunde-se em solução formando espécies como o ácido hipocloroso e íons cloreto, bem como o hipoclorito e os íons cloreto (Equações 8 a 10).



Outra etapa do mecanismo das espécies de cloro ativo é a desprotonação do ácido hipocloroso produzindo o hipoclorito (Equação 11), o principal produto, onde na literatura é mais comum encontrar a transformação direta de cloreto em hipoclorito, resumindo as outras etapas apenas na Equação (12) (SIRÉS *et al.*, 2014).



Além das espécies de cloro ativo, outros intermediários são eletrogerados eletroquimicamente, como o peroxidissulfato, o ozônio, o peróxido e o reagente Fenton, desde que as condições necessárias sejam obedecidas.

Segundo Martínez-Huitle (2004), Farmer e colaboradores propuseram que alguns metais (Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} e Ni^{2+}), quando presentes em soluções bastante ácidas, são oxidados a um estado de alta valência reativa, que podem atacar diretamente os poluentes orgânicos (a reação também pode produzir radicais hidroxila livres) e subsequentemente serem regenerados no ânodo, formando assim um ciclo fechado. Infelizmente, a poluição resultante dos metais pesados limita a sua aplicação.

3.4.2 Eletrodos Ativos e Não-Ativos

Segundo Comninellis (1994), os radicais $\cdot\text{OH}$ são eletrogerados a partir da oxidação de moléculas de água sobre a superfície do eletrodo (MOx), por meio da eletrólise (Equação 13). Dependendo do material anódico utilizado, os radicais $\cdot\text{OH}$ serão quimicamente ou fisicamente adsorvidos, classificando os materiais eletródicos como eletrodos ativos e não-ativos, respectivamente (GANZENKO *et al.*, 2014).



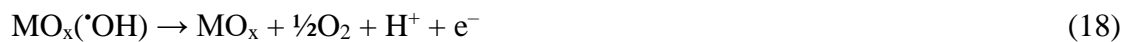
Dentre os eletrodos ativos encontram-se os ADEs, que formam os óxidos superiores (MO_{x+1}) sobre a superfície anódica (Equação 14), os quais oxidam, então, a matéria orgânica R (Equação 15).



Entretanto, a eficiência da oxidação anódica é reduzida pela reação secundária de despreendimento de oxigênio (RDO) (Equação 16).



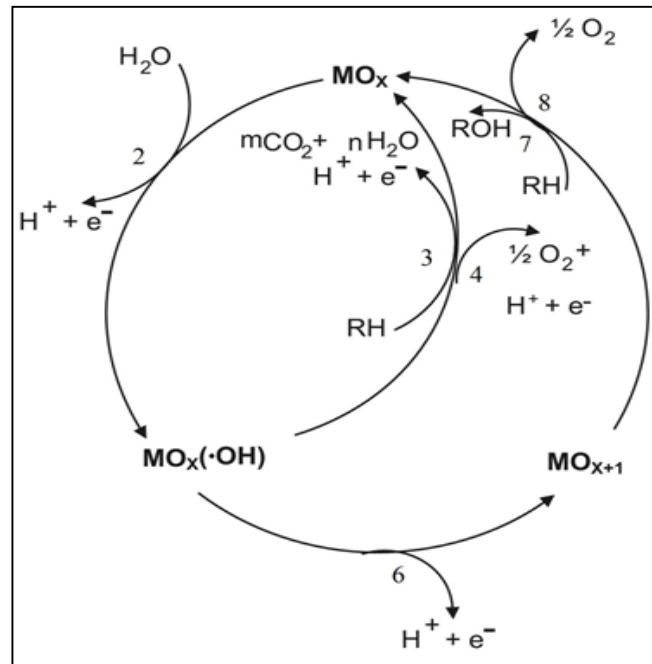
Já no caso dos eletrodos não-ativos, como por exemplo o Diamante Dopado com Boro (DDB) e o PbO_2 , os radicais $\cdot\text{OH}$ encontram-se fisicamente adsorvidos na superfície anódica, os quais oxidam os compostos orgânicos presentes em solução, resultando na sua combustão (Equação 17), que por sua vez competem com a RDO (Equação 18).



Assim, o mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos pode ser influenciado por todas as reações envolvidas. O ciclo de Comninellis (1994) resume todos os passos anteriores, conforme pode ser visto na Figura 3.9.

Diante do exposto, pode-se perceber que a eficiência dos processos de degradação depende das condições operacionais e, principalmente, do material de eletrodo selecionado, o qual define os mecanismos de oxidação anódica dos compostos orgânicos.

Figura 3.9: Representação do mecanismo de oxidação sobre uma superfície anódica em que (2) representa a eletrólise da H_2O ; (3) composto orgânico mineralizado sobre a superfície anódica de um eletrodo não ativo; (4) RDO, reação paralela à etapa anterior; (6) formação de óxido superior na superfície anódica de um eletrodo ativo; (7) composto orgânico oxidado sobre superfície anódica de um eletrodo ativo e (8) RDO, reação paralela à etapa anterior em um eletrodo ativo.



Fonte: Adaptado de COMNINELLIS (1994).

3.4.3 Ânodos Dimensionalmente Estáveis

O uso dos ADEs como material anódico foi intensificado quando H. B. Beer, na década de 60, descobriu que ânodos metálicos revestidos com óxidos de metais nobres possuem desempenho superior aos correspondentes metais puros (TROSTER *et al.*, 2002; TRASATTI, 2000), provocando uma revolução na indústria eletrolítica, sendo imediatamente adotada pela indústria cloro-álcali, na indústria de recuperação de metais, na eletrossíntese de compostos orgânicos e na degradação de resíduos industriais, apresentando alto poder catalítico na sua utilização (TRASATTI, 2000).

Os ADEs são constituídos de um suporte metálico, geralmente titânio por apresentar alta resistência mecânica, baixa densidade e resistência à corrosão (PANIZZA E CERISOLA, 2007), sobre o qual se depositam os sais precursores (decomposição térmica entre 400 a 500 °C) dissolvidos em um solvente apropriado. A forte adesão da mistura de óxidos como RuO_2 ,

IrO₂, Ta₂O₅ ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de TiO₂ durante a calcinação da mistura precursora (MALPASS, 2004; ALVES, 2010).

Algumas vantagens apresentadas pelos ADEs são: sobrepotencial anódico reduzido; estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial; maior durabilidade; facilidade de perfuração, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido; maior versatilidade de fabricação conforme exigência do desenho da célula; maior área eletroquimicamente ativa; menor custo de manutenção; menor consumo de energia, além de ser mais leve (SANTOS, 2006).

3.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários trabalhos envolvendo diferentes tecnologias no tratamento de efluentes oriundos das indústrias têxteis têm sido reportados na literatura, no intuito de minimizar os impactos desses contaminantes no meio ambiente (DASGUPTA *et al.*, 2015). Essas tecnologias envolvem adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas, descoloração por fotocatalise, coagulação e flotação, processos oxidativos, microbiológicos, enzimáticos, separação por membranas, entre outros (LEAL, 2014).

Porém, dentre os corantes investigados pela comunidade científica, poucos estudos relatam a degradação do corante RB21, sendo que grande parte destes estudos são atribuídos a atividades enzimáticas e/ou processos de adsorção, relatando na maioria das vezes, apenas a remoção da cor, conforme descrito a seguir.

Conneely, Smyth e McMullan (2002) estudaram a degradação de corantes a base de ftalocianina de cobre (Remazol Azul turquesa G133, Everzol Azul turquesa e Heligon Azul S4) por *Phanerochaete chrysosporium* (Fungo withe-rot), em que a remoção da cor (100% após 5 dias) e a detecção dos íons de cobre na solução final comprovaram a sua eficácia no processo de descoloração. Segundo os autores, inicialmente os corantes são bioissorvidos pelo fungo withe-rot, em seguida estes são metabolizados por suas enzimas extracelulares ligninolíticas. Seus intermediários foram identificados por eletroforese capilar e cromatografia líquida, cujo o mecanismo de degradação proposto foi a desulfonização seguida da oxidação do grupo da ftalocianina, gerando como produto final a ftalimida e outros intermediários menores não identificados.

Fontenot *et al.* (2003) investigaram a toxicidade e a descoloração reductiva biológica de 300 mg L⁻¹ dos corantes Azul Reativo 19 (RB 19), Azul Reativo 21 (RB 21) e Vermelho Reativo 198 (RR 198), sob condições metanogênicas mistas (condições anaeróbicas para gerar

o gás metano deixando o ambiente propício à geração do ácido acético que, posteriormente, é convertido também a gás metano). Os estudos mostraram que o RB 19 apresentou uma ação inibidora acidogênica muito mais significativa do que o RB 21, enquanto que o RB 198 não inibiu a cultura metanogênica; porém, após o tratamento os resultados mostraram que os produtos da descoloração do RB 19 são muito menos inibitórios do que o corante progenitor, e que para os demais corantes os resultados foram semelhantes após o tratamento, sendo que a remoção da cor foi de 19,95% para o RB 198, 79,9% para RB 21 e 92,5% para o RB 19.

Aksu e Isoglu (2006) estudaram a eficiência dos resíduos agrícolas da produção da polpa de beterraba como adsorventes na remoção do corante Gemazol Turquoise Blue-G (sinônimo do Remazol Azul turqueza G133). O estudo avaliou a influência do pH, temperatura e concentração inicial do corante, e os resultados indicaram que a adsorção foi fortemente dependente do pH e ligeiramente dependente da temperatura, sendo que as melhores condições para a remoção de 71% da concentração inicial do corante (800 mg L^{-1}) ocorreu em pH 2, à temperatura ambiente. Para a descrição matemática do equilíbrio de biossorção foram utilizados modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich, os modelos de adsorção de dois e três parâmetros, avaliando-se as constantes isotérmicas em função da temperatura. Ambos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson foram aplicáveis para descrever a biossorção de corante por polpa de beterraba seca nas concentrações ($100 - 800 \text{ mg L}^{-1}$) e temperaturas ($25 - 45^\circ\text{C}$) estudadas. A análise termodinâmica mostrou que o processo de adsorção foi exotérmico e a biossorção do corante sobre o adsorvente foi de natureza física, ou seja, interação eletrostática.

Gonen e Aksu (2009) avaliaram a capacidade da levedura *Candida utilis* na bioacumulação do corante Remazol Azul Turqueza-G. Para isso, os pesquisadores avaliaram diferentes concentrações do corante e da sacarose que foi utilizada no crescimento das leveduras. O experimento foi conduzido em diferentes condições experimentais, referentes à concentração do corante ($0, 50, 100, 275$ e 500 mg L^{-1}) e/ou da sacarose ($5, 10$ e 15 g L^{-1}) em pH 4. A análise estatística (modelo quadrático 2^2) indicou que o crescimento da levedura e a remoção do corante apresentaram condições favoráveis quando foi utilizado 15 g L^{-1} de sacarose e 50 mg L^{-1} do corante, removendo 82 % do corante pelo processo adsorptivo.

Matthews *et al.* (2009) investigaram a redução de hidrogênio catalisado por paládio granulado, e a descoloração de dois corantes reativos a base de ftalocianina, o Reactive Blue 7 (RB 7) e o Reactive Blue 21 (RB 21), e um composto modelo de ftalocianina (sal tetrasódico de ftalocianina ácido tetrassulfônico - PTSA). A taxa de descoloração do RB 21 foi significativamente mais elevada do que a de RB 7 e PTSA, que segundo os autores pode ser

atribuído às diferenças estruturais entre os corantes, sendo que o estudo de velocidade foi descrito usando cinética de pseudo-primeira ordem, visto que a taxa de remoção foi proporcional à concentração inicial do corante. Os principais produtos da descoloração foram sulfoftalamida, ácido sulfoftálico e sulfoftalamico, identificados por cromatografia líquida/espectrometria de massa (LC/MS). Os testes de toxicidade mostraram que a diminuição da toxidez pode ser devida ao efeito combinado da descoloração do corante e a diminuição do Cu livre, que foi provavelmente devido à complexação de Cu pelo catalisador.

Sismanoglu *et al.* (2010) investigaram a adsorção de dois corantes, Reactive Blue 21 (RB 21) e Reactive Red 195 (RB 195), ambos em uma única solução e em solução separada utilizando uma Zeólita natural *clinoptilolite* (ZEC) a temperatura ambiente. A remoção dos corantes foi determinada por espectroscopia UV-Visível, e o modelo de isoterma de Langmuir foi aplicado aos dados experimentais das amostras em soluções separadas e em soluções misturadas. As constantes isotérmicas foram calculadas em todos os estudos. Os resultados mostraram que as melhores condições foram obtidas nas soluções dos corantes separados, com um tempo de equilíbrio de adsorção de 90 min, e a adsorção em monocamadas com capacidade de adsorção do RB 21 e RB 195 foi de 9,652 e 3,186 mg/g dos corantes, respectivamente. Este fato foi atribuído à diferença entre as estruturas dos corantes, visto que a complexidade atribuída a estrutura do RB 21 e ao seu tamanho pode ter influenciado nesse processo absorptivo. O estudo cinético mostrou que o modelo matemático de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever o comportamento de adsorção dos corantes em soluções individuais e misturadas.

Silva *et al.* (2012) avaliaram a eficiência da enzima peroxidase extraída do nabo, na remoção de diversos corantes têxteis, foram eles a Turqueza Remazol G 133% (C. I. reactive blue 21), remazol brillante blue R (C. I. reactive blue 19), remazol brilliant orange 3R (C. I. reactive orange 16), levafix brilliant green E 5BA (C. I. reactive green 21), tellon blue RR (C. I. acid blue 62) e metil orange (C. I. acid orange 52). As reações de oxidação enzimática dos corantes têxteis foram conduzidas a 30 °C, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹, pH 7,0 (1,2 mL), A mistura reacional foi incubada em espectrofotômetro acoplado a um banho termostatizado e a absorbância dos corantes foi medida em diferentes tempos durante os experimentos utilizando um UV-Visível. Os corantes Reactive Blue 19 e Reactive Green 21 foram mais susceptíveis ao tratamento enzimático com 66% de remoção de cor, seguidos dos corantes Reactive Blue 21, Acid Orange 52 e Acid Blue 62, com remoção 60%, 47% e 50% da remoção da cor, respectivamente. Portanto, a enzima peroxidase extraída do nabo mostrou uma maior eficiência na remoção de corantes ftalocianínicos, antraquinona e triarilmetano, e baixa eficiência em corantes azo, como o reactive orange 16.

Ardhan, Moore e Phalakornkule (2014) investigaram a degradação do Reactive Blue 21 utilizando a técnica de eletrocoagulação com um eletrodo de limalhas de ferro manufaturado em laboratório como o ânodo. O desempenho do material foi comparado ao de um ânodo tubular de ferro convencional, sendo verificado que o ânodo de limalhas de ferro foi mais eficiente, provavelmente devido a este eletrodo conter uma área superficial bem maior do que o eletrodo convencional. Porém, este eletrodo em termos de consumo energético foi menos eficiente que o eletrodo convencional, devido ao aumento da resistência associada ao aumento do sobrepotencial de concentração (volts) para este ânodo. O tempo necessário para a remoção máxima da cor (98,0%) e remoção da carga orgânica (93%) foi de 10 minutos a uma corrente de 0,9 A. De acordo com os autores faz-se necessário um aperfeiçoamento na parte instrumental do reator, no intuito de melhorar as condições de trabalho.

Ardhan *et al.* (2015) avaliaram o desempenho de dois eletrocoaguladores (em fluxo e em bancada) na degradação do Reactive Blue 21, usando ferro como ânodo. Os estudos mostraram que a degradação do corante no eletrocoagulador em bancada foi mais eficiente que o eletrocoagulador em fluxo, visto que este último teve um acréscimo na remoção do corante, em relação ao primeiro, de apenas 10%, o que pode ser desconsiderado quando acrescido os valores energéticos para manter o fluxo; os autores concluíram que a distribuição de espécies eletroativas no reator em batelada foi melhor do que no reator de fluxo contínuo. Portanto, de acordo com os pesquisadores, estudos futuros mais aprofundados deverão ser feitos para avaliar a transferência de massa como, por exemplo, pulverização de gás e mistura estática.

Esse levantamento bibliográfico mostrou que as pesquisas atualmente realizadas, em sua maioria, envolvem atividades biológicas e/ou processos de adsorção, focando apenas a remoção da cor. Assim, apresentamos a proposta de analisar o uso da técnica de eletrocatalise para remover a cor e a carga orgânica do corante Reactive Blue 21.

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Nos experimentos foi utilizado o corante Reactive Blue 21 (RB 21) da marca Dystar, fornecido pela fábrica de redes ISSAC-LTDA, da cidade de Jaguaruana - CE. As soluções sintéticas dos corantes, usados sem qualquer purificação adicional, foram preparadas em água deionizada a uma concentração de 50 ppm. Sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como eletrólito suporte porque este sal está presente em muitas águas residuais têxteis e apresenta boa condutividade elétrica. Os valores de pH (1,0; 8,0 ou 11,0) foram ajustados com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou hidróxido de sódio (NaOH) $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram construídos a partir de telas e placas de ADEs comerciais, fornecidas pela De Nora do Brasil, as quais foram recortadas em formato retangular com área geométrica de 64 cm^2 , tanto para os anodos ($\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$) quanto para os cátodos (Titânio). A conexão elétrica foi feita com um fio de cobre, que foi recoberto com solda e em seguida por uma resina epóxi para evitar infiltrações e, finalmente, com fita teflon.

4.3 ESTUDO POTENCIODINÂMICO

As curvas de voltametria linear anódica dos ADEs foram obtidas usando-se um potenciostato/galvanostato modelo $\mu\text{Autolab III}$, da marca Metrohm, interfaceado com o programa NOVA 1.10; e uma célula eletroquímica convencional na qual foram conectados o eletrodo de trabalho ($\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ ou $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$) com área geométrica de $0,2 \text{ cm}^2$, um eletrodo de $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$ como eletrodo de referência (mantido a uma distância de aproximadamente $0,5 \text{ cm}$ do eletrodo de trabalho) e como auxiliar um eletrodo de titânio com área geométrica de 1 cm^2 .

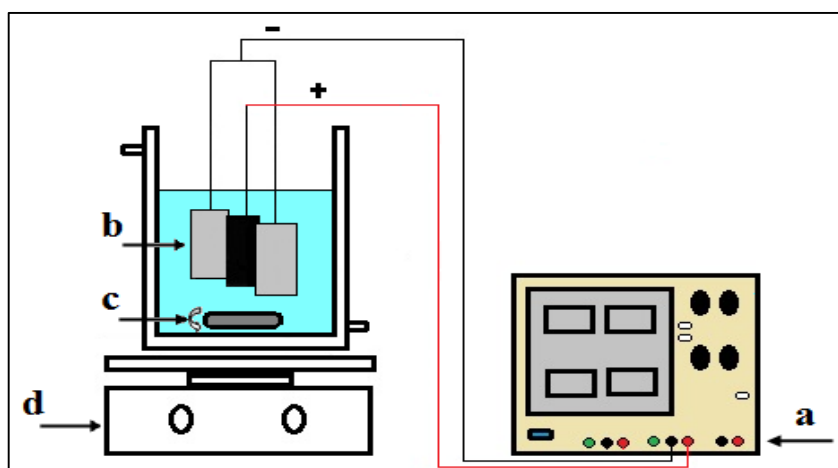
As curvas de voltametria linear foram realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , no intervalo de $0,2$ a $1,6 \text{ V}$ (sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH: 1,0; 8,0 e 11,0), e as curvas de voltametria cíclica (4 ciclos consecutivos) foram realizadas no intervalo de $-0,2$ a $1,4 \text{ V}$, nas mesmas condições operacionais da varredura linear, na ausência e na presença do corante RB21 na concentração de 50 ppm. Em seguida, foi feito o estudo de

velocidade de varredura cíclica de potencial (50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1}); todos os estudos potenciodinâmicos foram realizados em triplicata.

4.4 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os experimentos de eletro-oxidação do RB21 foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único, contendo 500 mL de amostra, no qual foram imersos os eletrodos, os quais foram montados em paralelo, sendo um ânodo e dois cátodos, intercalados a uma distância entre si de aproximadamente 0,5 cm (Figura 4.1). As eletrólises foram realizadas utilizando-se uma fonte geradora de corrente modelo MLP-3303, de 3A/5V, da marca Minipa.

Figura 4.1: Sistema de eletrólise: a) fonte de alimentação, b) eletrodos ($\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ ou $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ e placas de titânio), c) barra magnética e d) agitador magnético.



Fonte: MENEZES (2013).

Para ambos os eletrodos foram avaliadas quatro densidades de corrente ($j = 5, 10, 20$ e 40 mA cm^{-2}) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em eletrólito suporte de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH (1,0; 8,0 e 11,0). As condições operacionais que apresentaram o melhor resultado em termos de remoção de cor e de matéria orgânica foram utilizadas para avaliar a influência da temperatura ($45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$) e de íons cloreto ($0,001, 0,005, 0,01$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl , VETEC) na degradação do corante. Além disso, o efeito da temperatura também foi verificado no sistema contendo cloreto.

As diferentes temperaturas da solução eletrolítica foram controladas por meio de um banho-maria de óleo.

Ao final de cada eletrólise, os ânodos foram limpos da seguinte forma: primeiro foram submetidos ao um jato de água da torneira, depois foram lavados com água destilada e, em

seguida, foram imersos em uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando então foi aplicado uma corrente de 2 A durante 30 minutos, e finalizado com um enxague com água destilada.

4.5 PARÂMETROS DE ANÁLISE

Para avaliar o processo de eletro-oxidação do corante RB21, foram retiradas alíquotas de 2 mL a cada tempo pré-determinado, e posteriormente foram submetidas à análises de remoção da cor e do carbono orgânico total (COT).

A remoção da cor foi avaliada em função do tempo, por meio da espectrofotometria na região do UV-Visível, na faixa de 200 a 800 nm, usando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 Conc. Para estimar a porcentagem de descoloração das amostras utilizou-se a Equação 19 (Morais *et al.*, 2013).

$$\% \text{ descoloração} = [(Abs_0 - Abs_t / Abs_0) \times 100] \quad (19)$$

em que Abs_t é a absorbância em um determinado tempo de eletrólise e Abs_0 é a absorbância da solução antes do processo de degradação eletroquímica.

A remoção do COT foi determinada por titulação volumétrica de acordo com o método descrito pela EMBRAPA (2005). Este método foi adaptado de Yeomans e Bremner (1988) e utiliza a oxidação com dicromato em meio ácido. No procedimento, uma alíquota de 0,5 mL da amostra foi transferida para um tubo de digestão, onde adicionou-se 2,5 mL de solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $0,1667 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (que corresponde a uma concentração final de 1 mol L^{-1}) e 2,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Os tubos foram colocados em um bloco digestor pré-aquecido a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, e após 30 minutos foram retirados e colocados em uma capela para resfriamento. Três provas em branco (Baq) contendo a solução de dicromato, ácido sulfúrico e 0,5 mL de água deionizada foram submetidas ao mesmo processo de aquecimento. Após resfriado, o conteúdo dos tubos foi quantitativamente transferido para frascos erlenmeyer de 125 mL, onde adicionou-se 35 mL de água deionizada, e 5 gotas de indicador Ferroína, titulando-se a solução resultante com sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) teve sua concentração padronizada utilizando o branco sem aquecimento (Bf), e o ponto final foi detectado pela mudança da cor de verde para vermelho intenso. Para os cálculos foi utilizada a Equação 20.

$$\text{COT (g L}^{-1}\text{)} = (\text{A}) \times \text{SFA} \times 12/4 \quad (20)$$

sendo:

$$\text{A} = ((\text{Vbaq} - \text{Vam}) \times (\text{VBf} - \text{VBaq}) / \text{VBf}) + (\text{Vbaq} - \text{Vam})$$

Vbaq - volume de SFA gasto na titulação da prova em branco aquecida

Vam - volume de SFA gasto na titulação da amostra

VBf - volume de SFA gasto na titulação da prova em branco fria

SFA - concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal

12/4 - relação de equivalência do carbono P.M. = 12 e oxidação de valência 0 (valência média do carbono em substâncias húmicas) para valência + 4 (valência do carbono no CO₂).

4.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Antes e após o processo de degradação eletroquímica das amostras do corante RB21 foram realizadas análises de temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica (C), utilizando um medidor multiparamétrico da marca Orion, modelo 5 Star, devidamente calibrado. As análises de cobre foram realizadas após digestão das amostras (45 mL) em meio ácido (5 mL HNO₃) em um micro-ondas da marca Milestone, modelo ETHOS One, por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrômetro da Varian, modelo Espectr AA 50.

As análises de nitrato foram realizadas por intermédio da reação com salicilato de sódio (VIJAYASARATHY, 2011), que forma o composto paranitrosalicilato de sódio de coloração amarela. Este método se aplica a amostras que contém no máximo 800 ppm de cloreto. Para fazer o procedimento, pipetou-se 20 mL de amostra para um becker de 100 mL, adicionou-se 1 mL da solução de salicilato de sódio 1,5% e completou-se o volume para cerca de 50 mL com água deionizada. Esta mistura foi aquecida a 95 °C até a sua completa evaporação, com cautela para não queimar o resíduo. Em seguida, esperou-se esfriar até a temperatura ambiente (25 °C) e adicionou-se 2 mL de H₂SO₄ concentrado, de forma que todo resíduo ficasse molhado. Esperou-se 10 minutos e adicionou-se lentamente 10 mL de água deionizada; esperou-se novamente mais 10 minutos e adicionou-se 10 mL de solução alcalina (NaOH 40%) de tartarato duplo de sódio e potássio (0,8%), sob agitação. Depois, avolumou-se para 100 mL com água deionizada e fez-se a leitura de absorbância no espectrofotômetro de UV-Visível da marca Varian, modelo Cary 50 Conc, no comprimento de onda de 410 nm, determinando-se a concentração de nitrato pela curva de calibração.

As análises de nitrogênio amoniacal foram feitas pelo método indofenol 4500-NH₃-F, conforme descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Foram adicionados à 25 mL da amostra, 1 mL de nitroprussiato de sódio + 1 mL fenol (2%) e, após homogeneização, foram adicionados 2,5 mL da solução de hipoclorito de sódio (8%), e novamente homogeneizada. A mistura foi mantida em repouso no escuro por 60 minutos, para desenvolvimento da cor, e foi realizada a leitura a 640 nm, usando o método da curva de calibração no espectrofotômetro molecular descrito anteriormente.

4.7 ANALISES DA VIABILIDADE ECONÔMICA

A eficiência dos processos eletroquímicos de degradação foi avaliada em termos de consumo de energia por unidade de volume de água tratada (CE), usando-se a Equação 21 (MORAIS *et al.*, 2013).

$$CE = \frac{\Delta E c I t}{3600 V} \quad (21)$$

em que $\Delta E c$ é a média do potencial aplicado (Volts), I é a corrente (Amperes), t é o tempo de eletrólise (s) e V é o volume (dm³).

CAPÍTULO 5

5. DESEMPENHO DOS ÂNODOS Ti/RuO₂TiO₂ E Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ NA ELETRO- OXIDAÇÃO DOS CORANTES RB21: PARTE 1) EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA

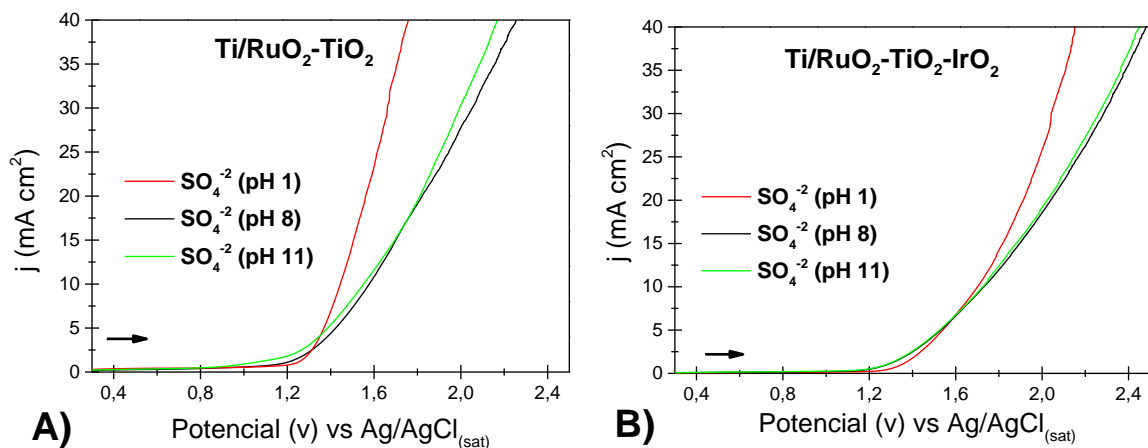
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Medidas potenciodinâmicas

As curvas de voltametria linear para os ADEs, obtidas em meio de sulfato de sódio, em diferentes pH (1,0; 8,0 e 11,0), à 25°C, apresentaram um baixo sobrepotencial para a RDO, iniciando a partir de 1,25 V (Figura 5.1). Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura, que descreve os ADEs como bons materiais eletrocatalíticos para a RDO (COMNINELLIS *et al.*, 1994; PANIZZA e CERISOLA, 2007; DA SILVA *et al.*, 2013).

Observa-se ainda na Figura 5.1, que em pH 8,0 e 11,0 as curvas da RDO apresentaram comportamentos semelhantes, enquanto que para o pH 1,0 a curva foi bem mais intensa em ambos estudos; porém, no eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ essa diferença só ocorre em densidades de corrente maiores que 10 mA cm⁻². Estes resultados sugerem que o meio eletrolítico em pH 1,0, quando comparado aos demais pH, poderá não apresentar um resultado tão satisfatório na oxidação da matéria orgânica, visto que a RDO poderá ser mais favorecida.

Figura 5.1: Curvas de voltametria linear anódica dos ADEs: A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹; pH 1,0, 8,0 e 11,0; temperatura de 25°C e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



A Figura 5.2 corresponde ao estudo do corante RB21. Os voltamogramas cíclicos apresentados para o eletrólito suporte (linha —) mostraram um comportamento redox clássico de ADEs recobertos com óxidos metálicos (RuO_2 , TiO_2 , IrO_2), preparados termicamente. A corrente capacitiva é atribuída à grande heterogeneidade da superfície do eletrodo, por causa da sobreposição dos processos redox (transição inferior/superior) do óxido metálico, conforme descrito por Panizza e Cerisola (2007).

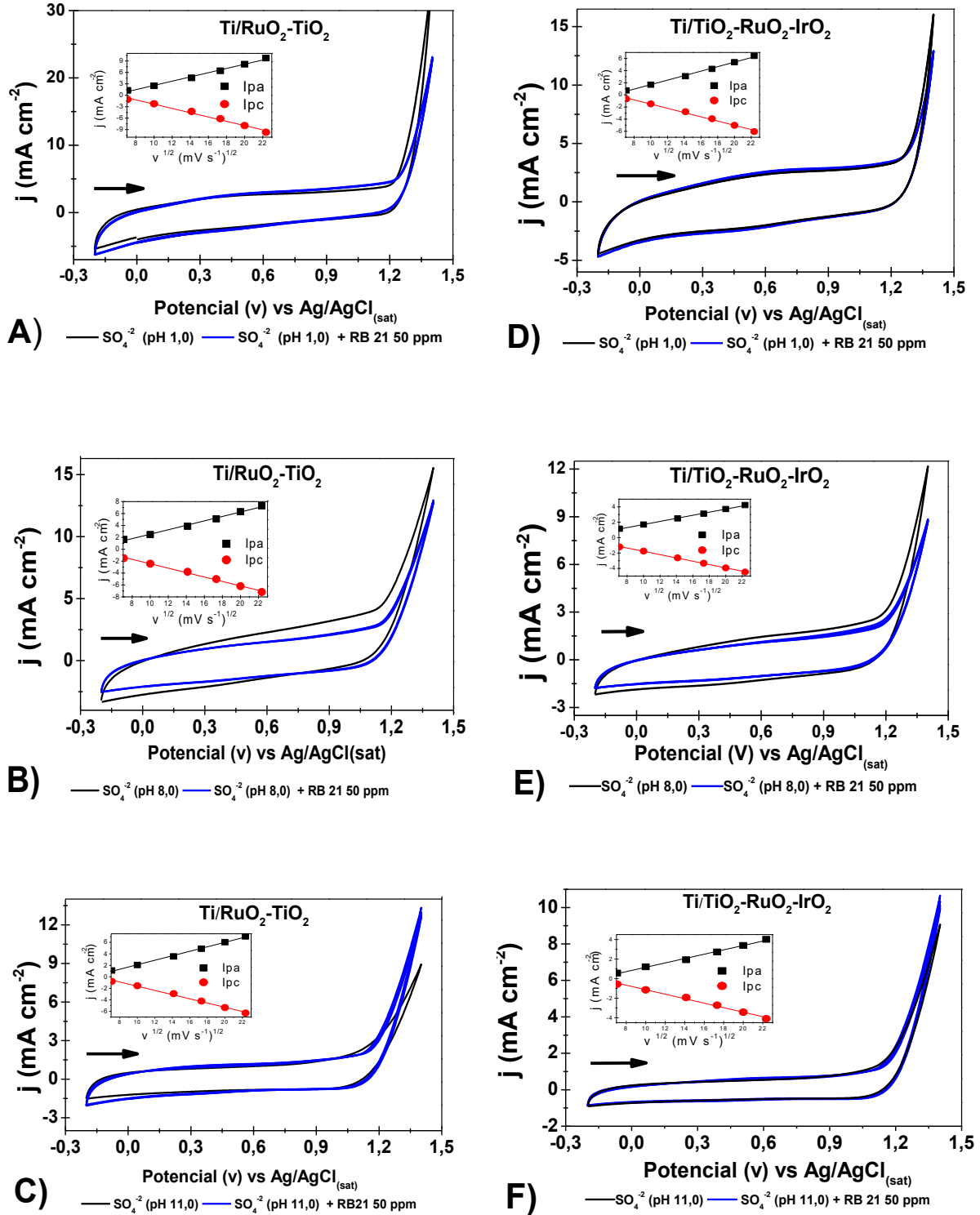
Já a aparente diminuição dos valores de corrente capacitiva à medida que o pH aumenta, pode ser atribuída à diferença da concentração de íons H^+ , uma vez que a sua mobilidade iônica difere da mobilidade iônica do íon hidróxido (OH^-), o que influencia significativamente no carregamento da dupla camada elétrica, interferindo na transferência de prótons entre os grupos superficiais do óxido e a solução (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006).

Após adicionar o corante RB21 (50 ppm) na solução de eletrólito suporte, em pH 1,0 e 11,0 (Figura 5.2 - A, C, D e F) observou-se que mesmo com o aumento do número de ciclos (4), nenhuma alteração perceptível foi detectada nos voltamogramas cíclicos (linha —) antes da região de descarga da água, pressupondo-se que no intervalo de potencial estudado o corante não sofreu adsorção na superfície eletródica. Porém, para o estudo em pH 8,0, nas mesmas condições citadas acima (Figura 5.2 – B e E), a supressão da corrente capacitiva demonstrada no gráfico sugere que ocorreu um processo de adsorção, o qual indica uma oxidação direta do substrato nas superfícies eletródicas.

Ainda na Figura 5.2, na região da RDO, para ambos os eletrodos em meio ácido e neutro (Figura 5.2 - A, B, D e E), houve uma redução na densidade de corrente correspondente à RDO, indicando que o processo de oxidação do corante não ocorre somente via intermediários da decomposição da água, mas principalmente via transferência direta de elétrons do substrato para o material eletrocatalítico (PANIZZA e CERISOLA, 2007).

Por outro lado, em meio básico, o comportamento foi o oposto (Figura 5.2 - C e F); para ambos os ânodos, ocorreu um aumento da densidade de corrente na região da RDO, indicando que a oxidação do corante ocorre, principalmente, via intermediários da evolução de oxigênio. Ainda na Figura 5.2 (insets), a relação linear entre a corrente de pico anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura mostra que o principal mecanismo de transporte de massa na eletro-oxidação do RB21 é o processo difusional.

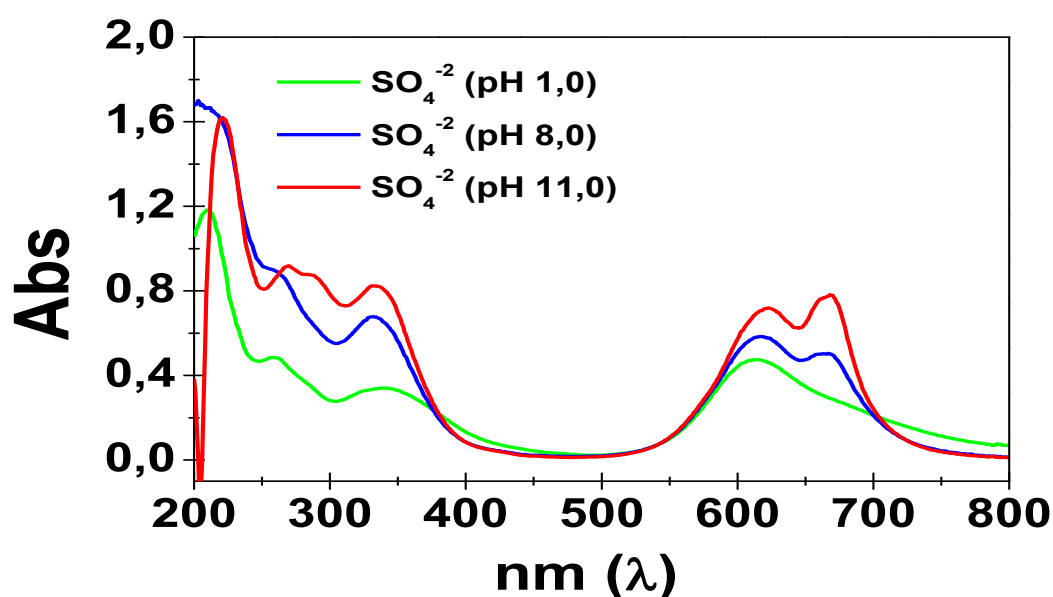
Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de 50 ppm de RB21, usando os ânodos Ti/RuO₂-TiO₂ (A, B e C) e Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ (D, E e F) em eletrólito suporte de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 1,0, 8,0 e 11,0, respectivamente, à 25 °C. Velocidade de varredura = 50 mV s⁻¹.



5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

Os espectros de absorção molecular do corante RB21 na concentração de 50 ppm, em diferentes pHs, são apresentados na Figura 5.3. Observa-se a formação de bandas de absorção tanto na região do ultravioleta quanto do visível, as quais são conhecidas na literatura como banda B ou Soret (bandas compreendidas na região de 200 a 400 nm) e banda Q (bandas compreendidas na região de 400 a 800 nm), respectivamente, sendo esta última a responsável pela cor (azul intenso brilhante) do corante. As transições eletrônicas são atribuídas aos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO) do anel do macro cíclico conjugado (SANTOS, 2012). Um fato que chamou a atenção, foi que as bandas de absorção molecular registradas na região do visível (400 a 800 nm) foram dependentes do pH da solução. Observa-se que em pH 1,0 apenas um pico foi detectado, enquanto que para os pHs 8,0 e 11,0 foram registrados dois picos, sendo que em pH 11,0 (meio mais básico) o segundo pico (678 nm) foi mais intenso. Esse fato é atribuído às interações que as moléculas dessa classe (ftalocianinas) têm umas com as outras quando em solução. Em meio ácido elas encontram-se na forma de dímeros por conta das interações atribuídas às ligações de hidrogênio quando a molécula é protonada, assim, na medida em que o pH aumenta, essas interações também diminuem e a forma monomérica é evidenciada (SANTOS, 2012).

Figura 5.3: Espectros de UV-Vis obtidos para o corante RB21 em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes pH: 1,0 (—); 8,0 (—) e 11,0 (—).



5.1.3 Influência da densidade de corrente no estudo de degradação

Para avaliar a influência da densidade de corrente aplicada no processo de degradação da molécula do corante RB21, nos diferentes meios de eletrólito suporte, para ambos os eletrodos, dois aspectos foram investigados: a remoção da cor, atribuída à destruição do grupo cromóforo da molécula, que neste caso é o complexo de cobre; e a remoção da matéria orgânica, que apresentou uma concentração inicial de 32 ppm de COT. A porcentagem de remoção da cor foi obtida em função do tempo de eletrólise, e os valores foram medidos no comprimento de onda $\lambda=622$ nm.

Os percentuais de descoloração, assim como os de remoção de COT, em função do tempo de eletrólise, em soluções do RB21 com diferentes pHs, para diferentes densidades de corrente aplicadas aos eletrodos, encontram-se representados nas Figuras 5.4 e 5.5.

Observa-se que a primeira etapa na degradação do RB21 é a quebra do grupo cromóforo responsável pela cor do composto, ou seja, o centro ftalocianínico e, posteriormente, a oxidação dos subprodutos gerados.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 – A e B encontram-se representados os estudos contendo o sulfato de sódio em pH ácido. Os resultados mostraram que a remoção da cor e do COT aumentou na medida em que a densidade de corrente aplicada foi aumentada de 5 para 20 mA cm⁻², removendo cerca de 90% da cor e 80% de COT quando 20 mA cm⁻² foi utilizada, em ambos os eletrodos. Este comportamento deve-se à maior carga percorrida na célula quando as densidades de corrente maiores foram aplicadas, favorecendo a geração de radicais •OH e, conseqüentemente, a remoção da cor e da matéria orgânica (PANIZZA e CERISOLA 2007; DA SILVA *et al.*, 2013). Entretanto, quando a densidade de corrente aplicada foi aumentada de 20 mA cm⁻² para 30 mA cm⁻², as percentagens de remoção da cor e do COT foram significativamente reduzidas, indicando o favorecimento da RDO em detrimento da oxidação da matéria orgânica, uma vez que estas reações ocorrem concomitantemente, limitando o processo de degradação do corante. Estes resultados corroboram com aqueles encontrados nos estudos de voltametria linear (Figura 5.1), que indicaram que em meio ácido e em densidades de corrente mais elevadas a RDO é mais intensa, o que dificultaria a oxidação da matéria orgânica, principalmente para o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂ (MORAIS *et al.*, 2013).

Figura 5.4: Porcentagem de remoção de cor em função do tempo de eletrólise do corante RB21, realizada em diferentes densidades de corrente aplicada, usando os eletrodos de Ti/RuO₂-TiO₂ (A, C e E) e Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ (B, D e F) em eletrólito suporte de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 1,0, 8,0 e 11,0, respectivamente, à 25 °C.

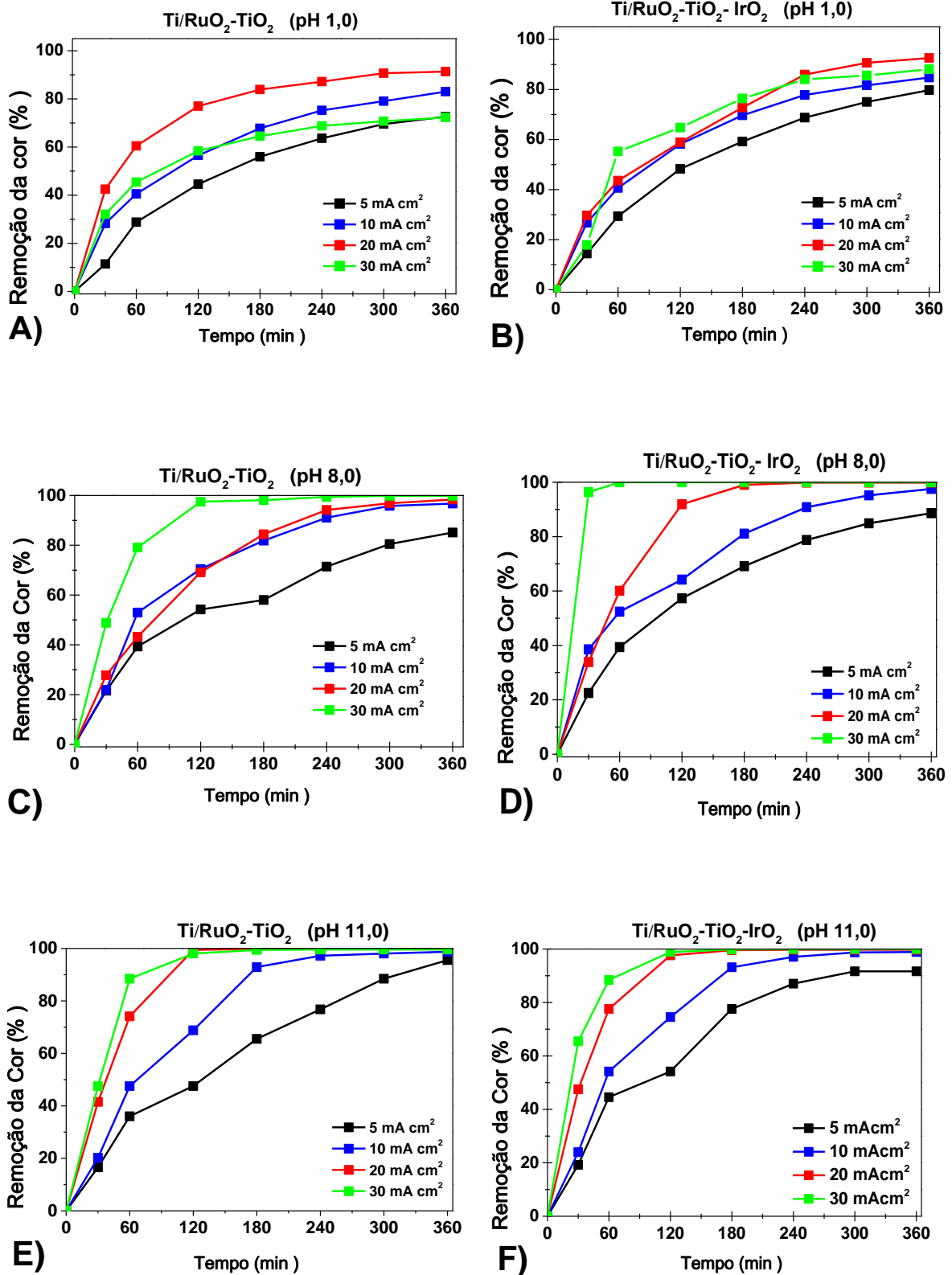
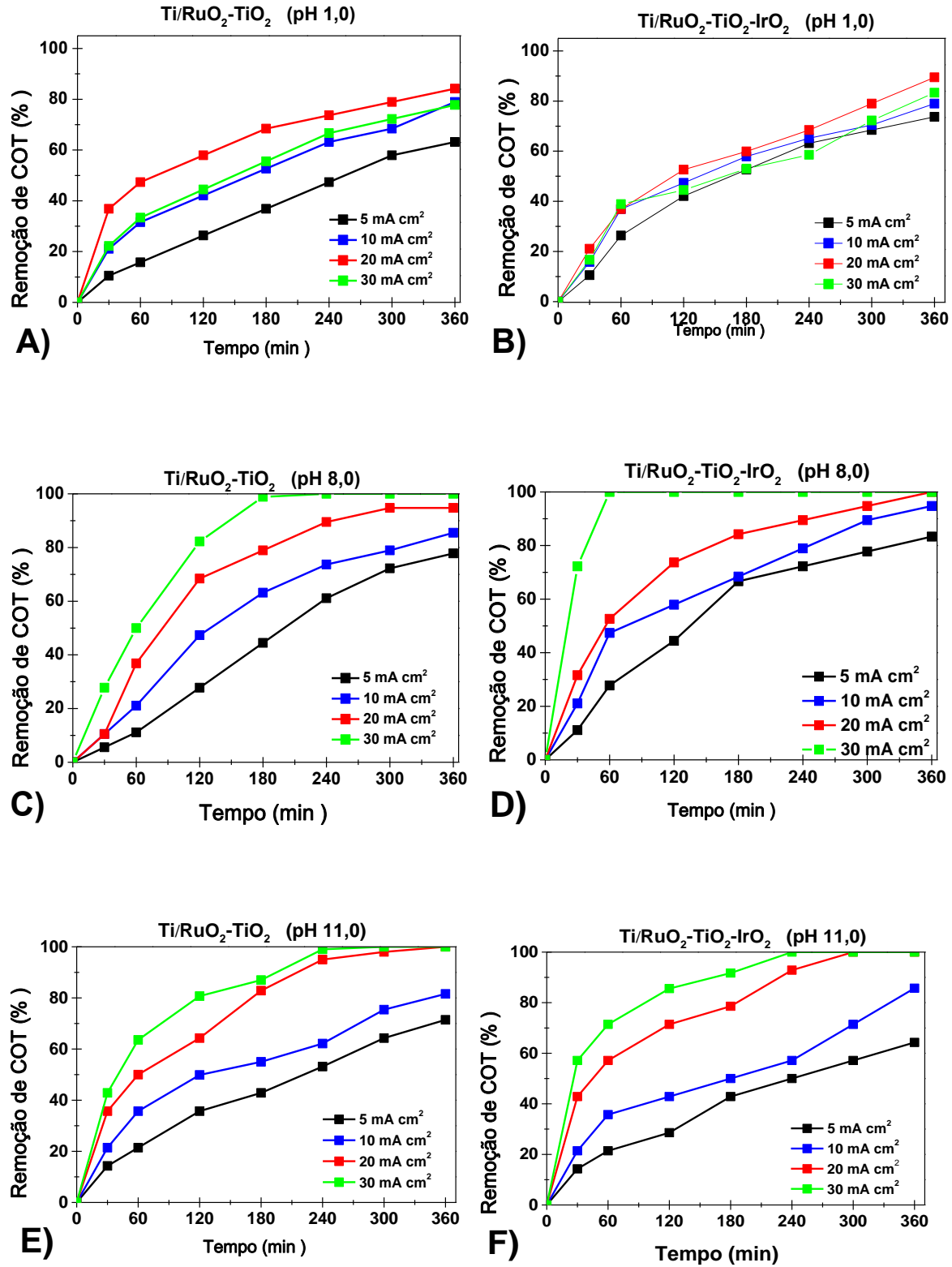


Figura 5.5: Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise do corante RB21, realizada em diferentes densidades de corrente aplicada, usando os eletrodos de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ (A, C e E) e $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ (B, D e F) em eletrólito suporte de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,0, 8,0 e 11,0, respectivamente, à 25°C .



Outro fator que pode ter dificultado o processo de degradação do corante RB21 em meio ácido foi a sua conformação dimérica (SANTOS, 2012), aumentando a estabilidade do corante e/ou dificultando o transporte de massa do seio da solução até a superfície do eletrodo, mesmo porque, de acordo com os dados experimentais obtidos nos estudos de voltametria cíclica (Inserts na Figura 5.2), o transporte de massa ocorre por um processo difusional. Assim, o rearranjo dimérico da molécula pode ter dificultado o seu transporte devido à diminuição da mobilidade, diminuindo o processo de eletro-oxidação direta do corante.

Já em relação ao estudo de degradação eletroquímica do corante RB21 em pH 8,0 e 11,0 as remoções da cor e do COT aumentaram quando a densidade de corrente aplicada foi aumentada de 5 para 30 mA cm⁻² (Figuras 5.4 e 5.5 – C, D, E e F), devido à maior produção de radicais •OH no meio, conforme descrito anteriormente. Observa-se que o melhor resultado foi obtido quando a densidade de corrente de 30 mA cm⁻² foi aplicada ao eletrodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, em meio de eletrólito suporte pH 8,0. Neste caso, a remoção completa da cor e do COT ocorreram entre 30 e 60 minutos de eletrólise, respectivamente; já quando o eletrodo Ti/TiO₂-RuO₂ foi utilizado nas mesmas condições, tanto a remoção da cor quanto do COT ocorreram em 180 minutos de eletrólise, mostrando que a cinética de degradação do RB21 utilizando o eletrodo Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ foi mais eficiente, para esta condição de estudo. Quando o meio básico (pH 11,0) foi utilizado, ambos os eletrodos apresentaram comportamentos semelhantes, sendo que nestes estudos os melhores resultados também foram com a densidade de 30 mA cm⁻², porém a remoção da cor e do COT ocorreu em 120 e 240 minutos de eletrólise, respectivamente. Esses resultados mostram que a eletro-oxidação do RB21 é dependente do pH do meio eletrolítico quando esses ADE são utilizados.

Relacionando os resultados das Figuras 5.4 e 5.5 com aqueles obtidos por meio das curvas de voltametria linear e voltametria cíclica apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, observa-se que eles encontram-se em concordância, visto que, no estudo de voltametria linear em ambos materiais eletrocatalítico em pH 8,0 e 11,0 já presumiam que estas seriam as condições em que os resultados de eletro-oxidação seriam promissores. Mais adiante quando fez-se o estudo de voltametria cíclica nestes meios reacionais (pH 8,0 e 11,0) com a adição do corante (RB21) o comportamento foi diferenciado, visto que, em pH 8,0 o resultado indicou que o processo de oxidação da molécula ocorreria não apenas por intermediários da RDO, mas também pela transferência direta de elétrons entre o substrato e o eletrodo, diferentemente do meio reacional em pH 11,0, que indicou que o processo ocorreria apenas por intermediários da RDO.

Desta forma, o estudo potenciodinâmico, em concordância com os resultados obtidos durante as eletrólises, mostra que o pH 8,0 é a condição mais favorável para a degradação da matéria orgânica.

Em relação à maior eficiência do eletrodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ quando comparado com o Ti/TiO₂-RuO₂ na degradação do corante, isto é atribuído à dopagem do material; o fato de acrescentar um terceiro óxido na estrutura do material pode ter aumentado as suas propriedades electrocatalíticas para oxidação da matéria orgânica e, conseqüentemente, auxiliado no processo de degradação. Como pode ser observado na Figura 5.1, para o eletrodo ternário a RDO é menos intensa que para o eletrodo binário.

5.1.4 Efeito temperatura

Foi avaliada a influência da temperatura de 45 e 65 °C em ambos os eletrodos investigados, Ti/TiO₂-RuO₂ e Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, no meio eletrolítico que apresentou o melhor resultado (íons sulfato em pH 8,0 e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$). Esse estudo foi feito na perspectiva de uma possível otimização do processo de oxidação do RB21, já que os efluentes têxteis, quando são gerados, apresentam elevadas temperaturas, além de que na literatura, estudos relatam que o aumento da temperatura nos sistemas eletroquímicos também pode aumentar a taxa de degradação, diminuindo o tempo do tratamento e o custo energético, aumentando a eficiência do processo (MORAIS *et al.*, 2013).

Nas Figuras 5.6 - A e B e 5.7 - A e B estão representados os resultados de remoção da cor e do COT em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para diferentes temperaturas, usando ambos os eletrodos.

Figura 5.6: Remoção de cor em função do tempo de eletrólise do corante RB21 em diferentes temperaturas, usando os ânodos: A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂.

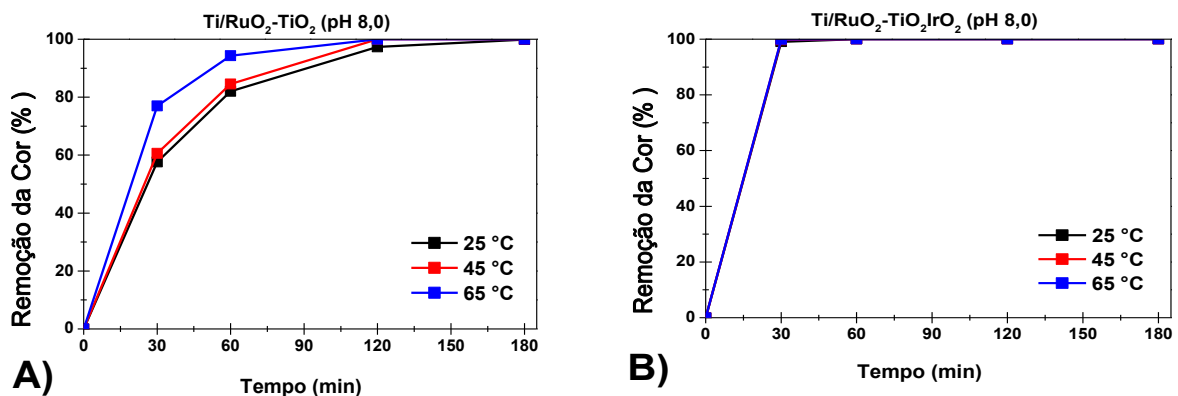
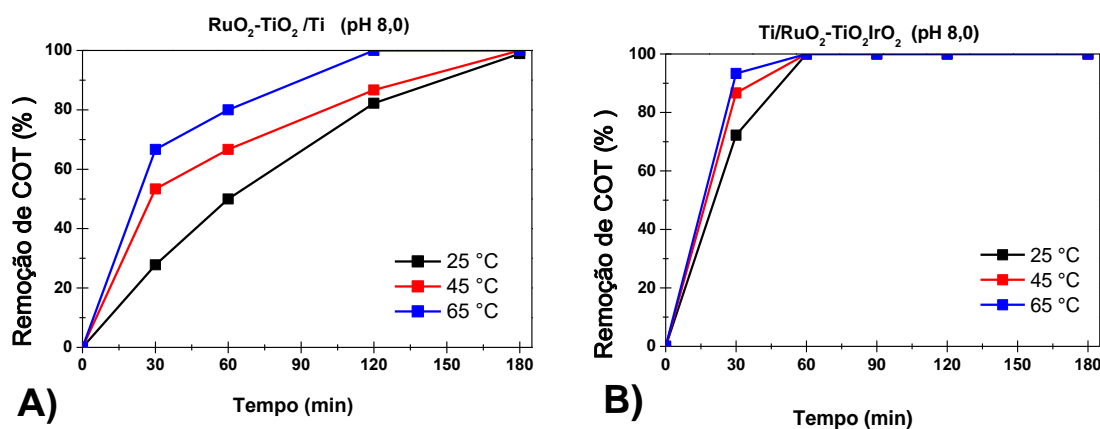


Figura 5.7: Remoção de COT em função do tempo de eletrólise do corante RB21 em diferentes temperaturas, usando os ânodos: A) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e B) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$.



Observa-se que a temperatura apresentou uma tênue influência no processo de degradação do corante RB21. Em relação ao tempo necessário para a remoção completa da cor do corante, não foi observada nenhuma variação significativa. Quanto à remoção de COT, com o eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, o tempo de degradação foi reduzido de 3 para 2 horas quando a temperatura de 65 °C foi utilizada; entretanto, com o eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$, independente da temperatura estudada, o tempo de degradação total do RB21 manteve-se constante. Porém, percebe-se que no tempo de 30 minutos a remoção da carga orgânica foi dependente da temperatura, visto que na temperatura de 25 °C a remoção foi cerca de 72% e quando a temperatura foi aumentada para 45 e 65 °C a remoção foi de 86 e 93%, respectivamente. Esse resultado pode ser atribuído ao fato do processo eletrolítico ter apresentado características de reações exotérmicas quando a eletrólise foi conduzida à temperatura ambiente (25 °C); ao final deste experimento (após 360 minutos) a temperatura registrada foi de 35 °C e 37 °C para o $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e o $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$, respectivamente. Portanto, o aumento da temperatura não proporcionou melhoria significativa no processo de degradação.

5.1.5 Estudo cinético

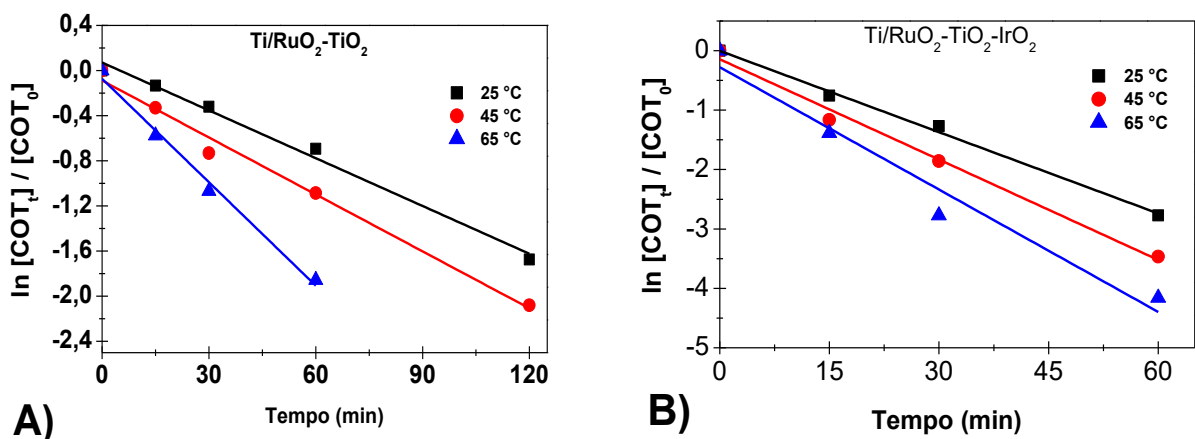
Um dos principais objetivos dos estudos cinéticos é a determinação das leis de velocidade a que as reações estão submetidas. Geralmente, os estudos cinéticos de corantes reportados na literatura seguem um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, devido ao comportamento exponencial apresentado nos gráficos de decaimento da matéria orgânica em função do tempo de eletrólise, além de admitir que a concentração da espécie reativa ($\bullet\text{OH}$) é

constante devido a eletrólise da água (SIRÉS e BRILLAS., 2012; PANIZZA e CERISOLA, 2009). Portanto, esse foi o modelo cinético aplicado no estudo de eletro-oxidação do RB21, que para isso utilizou-se a Equação (22).

$$\ln (COT_t/COT_0) = - k_{TOC} t \quad (22)$$

onde COT_t é o valor de COT no tempo t , COT_0 é o valor inicial, t é o tempo de eletrólise em minutos e k_{TOC} é a constante cinética, determinada pela inclinação do gráfico de $\ln (COT_t/COT_0)$ em função do tempo. Na Figura 5.8 - A e B encontra-se as curvas do estudo cinético da degradação do RB21 nas diferentes temperaturas. Quando foi utilizado o eletrodo de Ti/TiO₂-RuO₂, todos os valores de correlação (r^2) obtidos se apresentaram acima de 0,988 e as constantes cinéticas foram de 0,0141 min⁻¹, 0,0168 min⁻¹ e 0,0306 min⁻¹ para as temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C, respectivamente; e quando o Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ foi utilizado, os valores de r^2 foram de 0,959 à 0,994 e as constantes de velocidades foram 0,0456 min⁻¹, 0,0563 min⁻¹ e 0,0686 min⁻¹ para as temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C, respectivamente. Esses resultados confirmam que o aumento da temperatura não teve um impacto significativo nos processos de degradação do corante, uma vez que os valores das constantes cinéticas tiveram somente um pequeno aumento quando a temperatura foi aumentada.

Figura 5.8: Estudo cinético do RB21 nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C em função do tempo de eletrólise, usando os ânodos A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂.



Com os dados do estudo cinético em função da temperatura, utilizando a equação de Arrhenius (23), calculou-se a energia de ativação (E_a), ou seja, a energia mínima necessária para que uma reação ocorra.

$$\ln k_{(t1)} = \ln A + (-Ea/R).(1/T(t1)) \quad (23)$$

onde $\ln k_{(t1)}$ é o valor da constante de velocidade para uma determinada temperatura, $\ln A$ é a intersecção do gráfico, (Ea) é a energia de ativação, R é a constante geral dos gases e T é a temperatura absoluta em K. As reações que tem uma Ea acima de 60 kJ mol^{-1} têm uma forte dependência com o aumento temperatura, já as que tem Ea baixas, próxima de 10 kJ mol^{-1} , possuem velocidades que crescem muito pouco com o aumento da temperatura (KOTZ, 1998). Os valores obtidos de Ea para a degradação do RB21 com o aumento da temperatura mostraram que esta variável não influenciou diretamente na degradação do corante; os valores da Ea foram de $16,25$ e $8,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os eletrodos de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$, respectivamente.

5.1.6 Parâmetros físico-químicos

Na Tabela 5.1 encontram-se descritos os valores de pH, OD, CE, temperatura e de concentração de NO_3^- , NH_4^+ e cobre, avaliados antes e após a degradação eletroquímica do RB21 na densidade de 30 mA cm^{-2} à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados mostraram que após as eletrólises, para ambos os materiais eletródicos, na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, os valores de OD aumentaram, em virtude da reação de evolução de oxigênio. Entretanto, quando o estudo foi realizado nas temperaturas de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$, os valores de OD diminuíram, devido ao processo de solubilidade do O_2 na água ser inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

Em relação ao pH, observa-se que no final do processo este aumentou em quase uma unidade para todos os casos. Esse aumento pode ser atribuído ao consumo de H^+ decorrente da redução de hidrogênio no cátodo, levando a um aumento da quantidade de OH^- ; além de que, esta medida mostra que não houve a formação de ácidos de cadeia curta no final do processo de degradação, visto que o pH manteve-se levemente básico. Quanto aos valores de C, observa-se que após a eletro-oxidação houve um aumento, que foi dependente tanto da temperatura quanto do material eletrolítico utilizado, o qual é atribuído à formação de íons inorgânicos eletrogerados a partir dos heteroátomos presentes na estrutura do corante; já o aumento da condutividade elétrica quando a temperatura passou de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para $65 \text{ }^\circ\text{C}$, pode ser atribuído ao aumento da mobilidade iônica com o aumento da temperatura, auxiliando o transporte de carga.

As espécies inorgânicas que podem ser eletrogeradas a partir do heteroátomo de nitrogênio presentes nas estruturas de corantes, vão desde as espécies mais reduzidas até as

mais oxidadas, os íons NH_4^+ e NO_3^- , respectivamente (SOLANO *et al.*, 2015 e MORAIS *et al.*, 2013). Os dados reportados na Tabela 5.1 mostraram que destas espécies, apenas o íon NO_3^- foi eletrogerado como subproduto do processo de degradação do RB21, uma vez que o íon NH_4^+ não foi detectado com a metodologia utilizada. Portanto, estes valores atestam o alto poder oxidante dos radicais hidroxila, podendo levar à oxidação dos compostos orgânicos até a liberação dos íons inorgânicos a partir dos heteroátomos presentes na estrutura do composto (SOLANO *et al.*, 2015).

Tabela 5.1: Parâmetros físico-químicos monitorados antes e após a eletro-oxidação do RB21, na temperatura de 25°C, 45°C e 65°C, em meio de íons sulfato 0,1 mol L⁻¹, pH 8,0, aplicando uma densidade de corrente de 30 mAcm⁻².

Parâmetros Analisados	Antes do tratamento	Ti/RuO ₂ -TiO ₂			Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂		
		25 °C	45 °C	65 °C	25 °C	45 °C	65 °C
OD/mg L ⁻¹ de O ₂	7,8	8,5	6,1	5,9	9,1	6,9	6,4
C/mS cm ⁻¹	20,1	24,3	25,0	25,3	25,7	25,9	26,3
pH	8,0	8,8	9,0	9,0	9,0	9,1	9,1
T / °C	-	36	45	65	37	45	65
NO ₃ ⁻ / mg L ⁻¹	<LD	1,58	1,61	1,64	1,63	1,68	1,70
NH ₄ ⁺ / mg L ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu/ mg L ⁻¹	1,14	0,13	0,21	0,23	0,22	0,33	0,33

LD: Limite de detecção. LD (Cu) = 0,03; LD (NO₃⁻) = 0,01; LD (NH₄⁺) = 0,05.

Em relação à concentração do Cu, percebe-se que houve uma diminuição significativa desse metal após o processo oxidativo, entre 73 e 90 % de remoção. Acredita-se que esse metal pode ter sofrido oxidação no ânodo (CuO) e/ou redução no cátodo (Cu), uma vez que não houve a formação de nenhum precipitado no seio da solução. A remoção mostrou-se dependente tanto do material eletrocatalítico quanto da temperatura, uma vez que com o eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂, quando utilizado à temperatura ambiente (25 °C), obteve-se a maior remoção desse metal (90%). O motivo para esse comportamento deve-se à diferença de potencial eletrogerado na célula durante o processo eletrolítico, uma vez que quanto maior o potencial gerado (Tabela 5.2), maior foi a remoção de cobre. Esse potencial foi gerado em função da densidade de

corrente aplicada (30 mA cm^{-2}) entre o ânodo ($\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ ou $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$) e o cátodo (Titânio) na eletrólise galvanostática.

4.1.6.7 Consumo energético

Os dados obtidos durante a degradação eletroquímica do corante permitiram estimar o consumo energético (CE, Tabela 5.2), que expressa a quantidade de energia consumida por unidade de volume tratado (Equação 24), onde t é o tempo de eletrólise (s), ΔE_C o potencial médio da célula (V), I a corrente (A) e V o volume da amostra (dm^3) (MORAIS *et al.*, 2013).

$$CE = \frac{\Delta E_C t}{3600V} \quad (24)$$

Os dados mostram que com o aumento da temperatura da solução, para ambos os materiais eletródicos, o consumo energético diminuiu, o que está em concordância com o fato de que o aumento da temperatura diminui a resistência ôhmica, facilitando à passagem da corrente elétrica no meio reacional.

Tabela 5.2: Consumo de energia requerido no processo de eletro-oxidação do RB21 na densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , nas diferentes temperaturas, para os dois materiais eletródicos.

DSA	T (°C)	E (V)	i (A)	t (h)	CE (Kwh dm^3)
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	25	4,9	1,92	3.0	56,45
	45	4,5	1,92	3.0	51,84
	65	4,3	1,92	2.0	33,02
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂	25	3,8	1,92	1.0	14,59
	45	3,7	1,92	1.0	14,21
	65	3,6	1,92	1.0	13,82

Em relação ao material eletródico, observa-se que o ânodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ teve um consumo de energia maior do que o $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$, assim como também uma velocidade de remoção de COT mais lenta (Figura 5.5), tornando o processo mais caro, caso este material eletródico seja utilizado. Entretanto, apesar das taxas de consumo energético na degradação do

RB21 ter apresentado valores elevados, uma forma de minimizar este custo é a utilização de processos de degradação combinados ou de fontes alternativas de geração de energia, como por exemplo, a energia solar.

CAPÍTULO 6

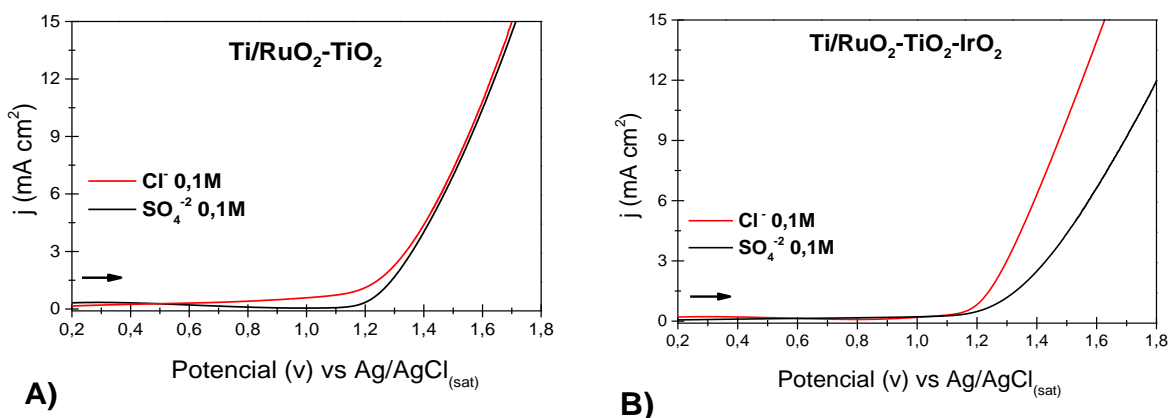
6. DESEMPENHO DOS ÂNODOS Ti/RuO₂TiO₂ E Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ NA ELETRO-OXIDAÇÃO DO CORANTE RB21: PARTE 2) EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS CLORETO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1.1 Medidas Potenciodinâmicas

Na Figura 6.1 - A e B encontram-se as curvas de voltametria linear anódica dos ADE Ti/RuO₂-TiO₂ e Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂, respectivamente, obtidas em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,1 mol L⁻¹ à 25 °C, a uma velocidade de 50 mVs⁻¹. As curvas apresentaram um baixo sobrepotencial (em torno de 1,2 V) tanto para a RDO em meio de Na₂SO₄, como para a reação de desprendimento de Cloro (RDCl) em meio de NaCl, para ambos os materiais electrocatalíticos. Porém, observa-se que o eletrodo Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ apresentou uma RDCl mais intensa quando comparada com o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂, o que é atribuído à dopagem dos materiais. Na literatura alguns autores relatam que o RuO₂ é mais susceptível à RDCl quando comparado com o IrO₂, mas que esta afirmativa só é válida quando os eletrodos são preparados nas mesmas condições e nas mesmas proporções de moles dos óxidos separados (LUU, KIM e YOON, 2015). Assim, nesse caso a adição do IrO₂ pode ter acentuado ainda mais a RDCl no Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂.

Figura 6.1: Curvas de voltametria linear anódica dos ADES: A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,1 mol L⁻¹ à temperatura de 25 °C e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



6.1.2 Influência da concentração dos íons cloreto na descoloração do RB21

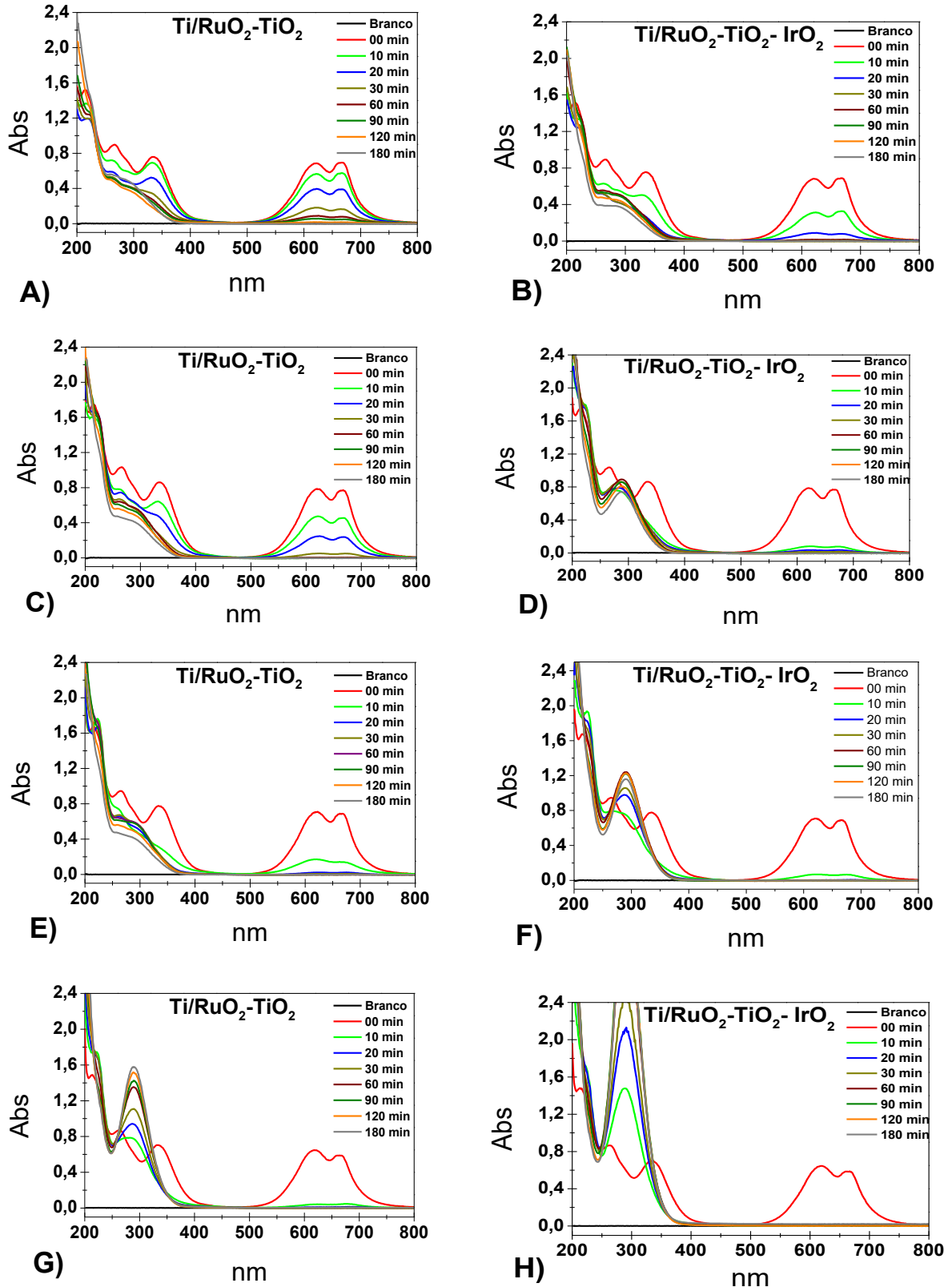
As soluções do corante RB21 possuem uma coloração azul intenso brilhante, atribuída ao anel macrocilo da ftalocianina de cobre (ARDHAN *et al.*, 2014). A Figura 6.2 mostra os espectros de absorção registrados durante 180 minutos de eletrólise de 50 mg L⁻¹ do corante RB21, na densidade de corrente aplicada de 30 mA cm⁻², em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, pH 8,0, nas diferentes concentrações de cloreto de sódio a 25 °C. Observa-se que os espectros da solução do corante, antes do processo eletrolítico, apresentaram os picos de absorção característicos da ftalocianina na região do ultravioleta e visível (bandas B ou Soret na região de 200 a 400 nm, e banda Q na região de 400 a 800 nm); as transições eletrônicas do visível são atribuídas aos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ da molécula.

Os espectros de absorção mostraram também que a remoção da cor da solução do corante, que corresponde a absorbância da região do visível (400 a 800 nm), foi dependente do tempo de eletrólise, assim como da concentração dos íons cloreto. Quando se utilizou o eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂ com a menor concentração de NaCl (0,001 mol L⁻¹), a descoloração total da solução ocorreu após 120 minutos de eletrólise; essa taxa de descoloração aumentou significativamente quando aumentou-se a concentração de íons NaCl (0,001 à 0,05 mol L⁻¹), diminuindo o tempo de descoloração para 20 minutos de eletrólise quando a maior concentração de NaCl foi utilizada.

Quando o eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ foi utilizado, o comportamento apresentado foi semelhante. Entretanto, a cinética de descoloração para esta superfície anódica foi mais eficiente quando comparada com o Ti/RuO₂-TiO₂, pois a descoloração total ocorreu em apenas 30 minutos de eletrólise quando a menor concentração de NaCl foi utilizada, e em menos de 10 minutos de eletrólise na presença da maior concentração de NaCl.

Conforme descrito na literatura, a oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos pode ocorrer por duas vias, a oxidação direta com a troca de elétrons entre o substrato e a superfície anódica ou por meio de intermediários que são eletrogerados na superfície dos eletrodos, como os radicais •OH e os intermediários oxidantes eletrogerados a partir de espécies presentes na solução (MOURA *at al.*, 2014).

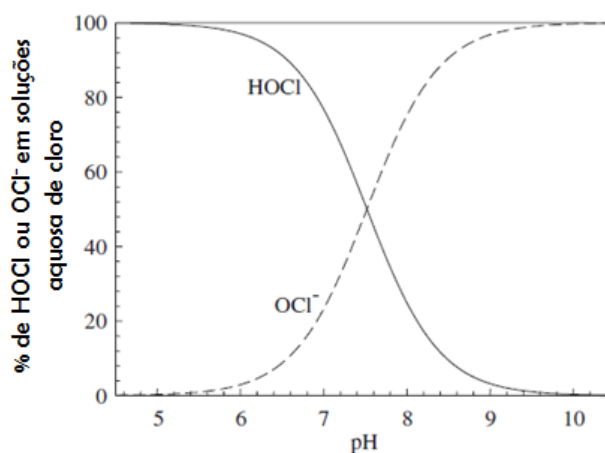
Figura 6.2: Espectros de UV-Vis obtidos durante a degradação eletroquímica do corante RB21, em sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de cloreto de sódio ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$; $0,005 \text{ mol L}^{-1}$; $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que A, C, E e G correspondem ao estudo usando o eletrodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, e B, D, F e H ao eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$, respectivamente. Condições experimentais: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 8,0.



Como pode ser observado na Figura 6.2, as espécies de cloro ativo provenientes dos íons cloreto tiveram forte influência na descoloração das soluções, auxiliando no processo, como foi indicado pelas curvas de voltametria linear, que apresentaram favorecimento da RDCI frente à RDO. WU *et al.* (2009) mostraram que em sistemas usando ADES a RDCI ocorre primeiro, e que parte da corrente que seria destinada para RDO é consumida para a RDCI, aumentando a eficiência do processo devido à produção das espécies de cloro ativo (OSUGI *et al.*, 2005; MALPASS *et al.*, 2007; MARTINEZ-HUILTE e BRILLAS, 2009 e DEGAKI *et al.*, 2014).

O mecanismo de eletrogeração de espécies de cloro ativo começa quando os íons cloreto são oxidados no ânodo formando o gás cloro, que por sua vez, difunde-se na solução formando ácido hipocloroso ou hipoclorito, dependendo do pH do meio. Analisando o pH das soluções de eletrólise, em torno de 8,0 e 9,0 (Tabela 5.1), percebe-se que a espécie de cloro ativo predominante durante as eletrólises, nas diferentes concentrações de íons Cl^- , foi o OCl^- ($E = 1,47 \text{ V vs. EPH}$), apesar de que o HOCl ($E = 1,63 \text{ V vs. EPH}$) também poderia estar ativo devido ao equilíbrio ($\text{pK}_a = 7,5$) existente entre estas espécies (Figura 6.3), conforme demonstrado por Feng, Smith e Bolton (2007). Acredita-se que além destas duas espécies de cloro ativo citadas acima, outras espécies de cloro também possam estar presentes no meio reacional, como por exemplo o clorito e o dióxido de cloro, em baixas concentrações (NEODO *et al.*, 2012).

Figura 6.3: Produção das espécies de HOCl/OCl^- em função do pH.



Fonte: FENG, SMITH e BOLTON 2007.

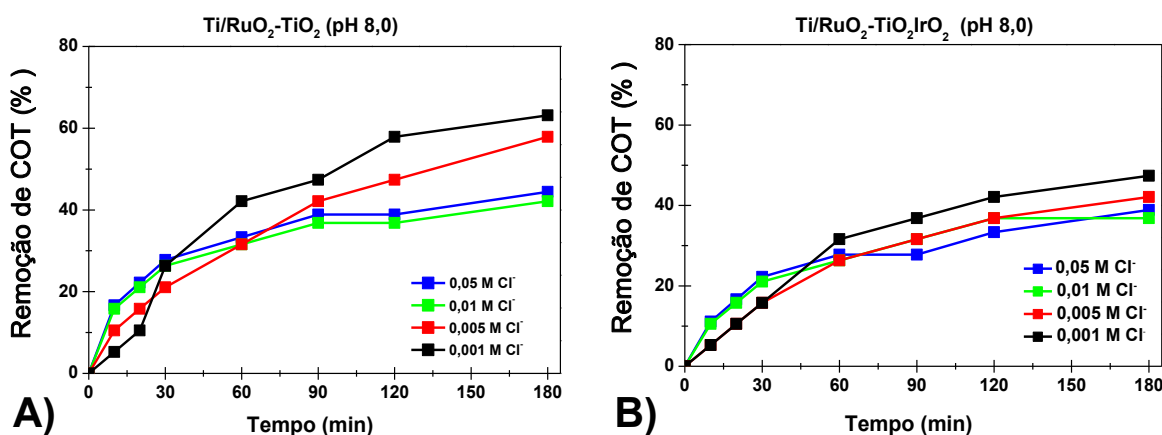
Por outro lado, observando a Figura 6.2 nota-se que na região do Ultravioleta (banda B ou Soret, de 200 a 400 nm) houve a formação de uma nova banda na região de 300 nm à medida

em que a solução do corante foi descolorida. Além disso, observa-se que a intensidade de absorção dessa banda foi dependente tanto da concentração dos íons cloreto quanto do material eletrodico utilizado, conforme apresentado nos espectros registrados. Esses resultados mostram que na medida em que a molécula do corante foi degradada, houve a formação de intermediários que absorveram energia nessa faixa do espectro de UV-Vis, assim como as espécies de OCl^- , que também absorvem nessa faixa do espectro (FENG *et al.*, 2007), o que justifica a intensa banda em 300 nm.

6.1.3 Influência da concentração dos íons cloreto na remoção do COT

Na Figura 6.4 - A e B encontram-se representadas as porcentagens de remoção de COT (32 mg L^{-1}) em função do tempo de eletrólise na densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , por 180 minutos, nas diferentes concentrações de Cl^- (0,001; 0,005; 0,01 e 0,05), para ambos os eletrodos ($\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$).

Figura 6.4: Remoção de COT (%) em função do tempo de eletrólise do corante RB21 em diferentes concentrações de cloreto (0,001; 0,005; 0,01 e 0,05), usando os eletrodos A) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e B) $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.



Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de íons Cl^- , menor foi a remoção da matéria orgânica, ou seja, um comportamento diferente do que foi observado anteriormente na remoção da cor (Figura 6.2), indicando que os subprodutos formados após a quebra do centro fitalocianínico da molécula do corante foram mais difíceis de degradar via eletro-oxidação. Resultados semelhantes foram descritos na literatura, tanto em amostras sintéticas (corantes e/ou outras moléculas orgânicas) como em efluentes reais, mostrando que

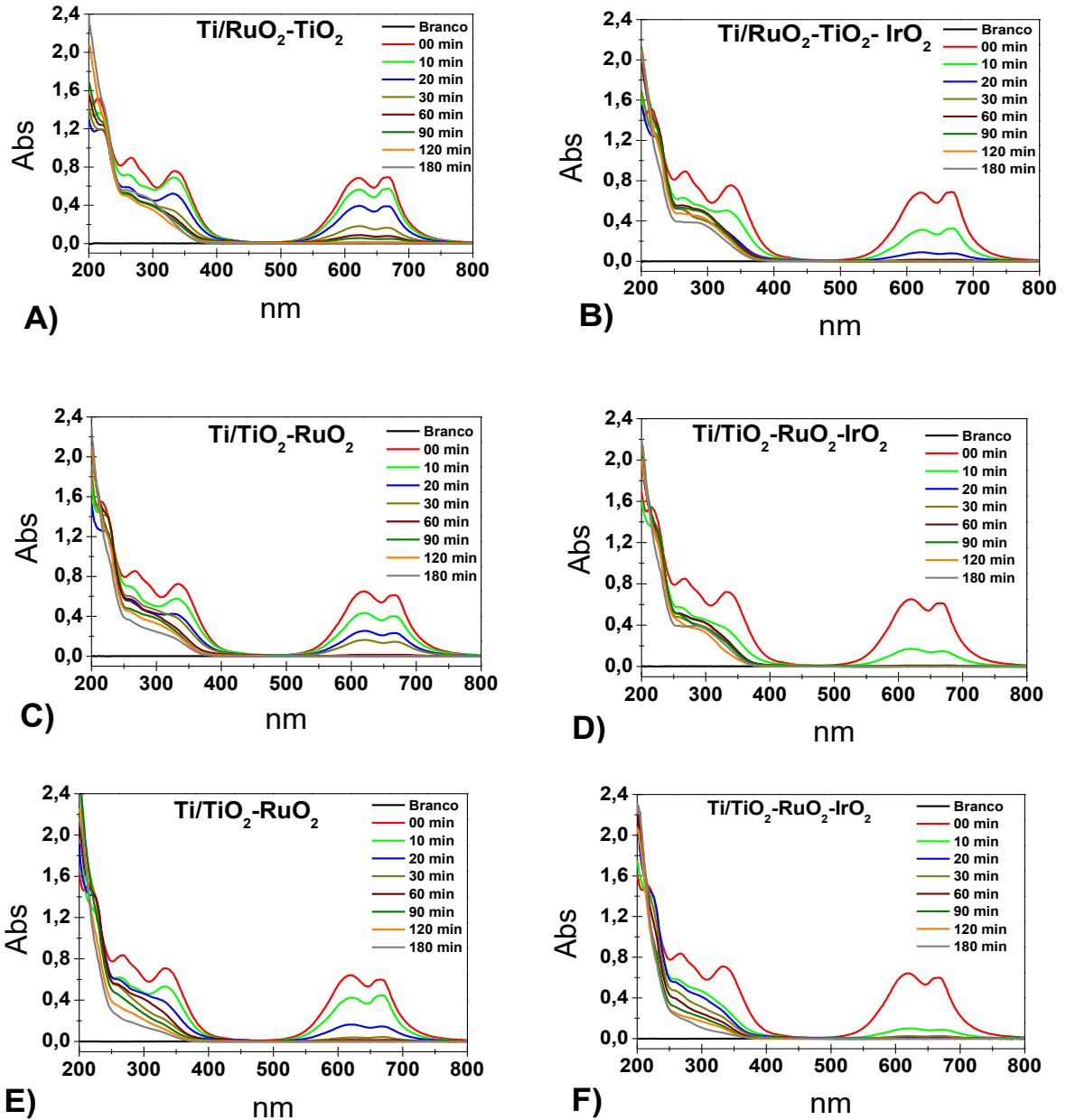
as espécies de cloro ativo tanto podem contribuir com a degradação de compostos orgânicos, principalmente na remoção da cor, como também podem ser responsáveis pela formação de substâncias tóxicas, como os organoclorados de difícil degradação. As reações dos compostos orgânicos com as espécies de cloro ativo podem ocorrer pela adição de cloro às duplas ligações formando N-clorados ou C-clorados, dificultando o processo eletro-oxidativo (PANIZZA e CERISOLA 2009; RAMALHO *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014). Na Figura 6.4 pode-se observar, ainda, que quando o eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂ foi utilizado as taxas de remoção de COT foram mais significativas, sendo que a maior remoção ocorreu quando a menor concentração de íons Cl⁻ foi adicionada (0,001 mol L⁻¹), com uma taxa de remoção de 63%. Quando o Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ foi utilizado nas mesmas condições, a taxa de remoção de COT foi de apenas 47%. Comparando esses resultados com os da Figura 6.1, percebe-se que o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂, por ser mais eletroativo para a RDCl, contribuiu significativamente para a remoção da cor, mas dificultou a remoção de COT. Este comportamento deve-se à formação de subprodutos mais recalcitrantes, principalmente quando altas concentrações de íons Cl⁻ foi adicionado, o que também foi evidenciado nos espectros de UV-Vis, pelo aparecimento de uma nova banda de absorção em ≈ 300 nm (Figura 6.2).

6.1.4 Efeito da temperatura na remoção da cor e do COT

A influência dos íons cloreto sobre o processo de remoção de cor e degradação do corante RB21 também foi avaliada em diferentes temperaturas (45 °C e 65 °C). Na Figura 6.5 encontram-se apresentados os espectros de absorção molecular nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C, em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001 mol L⁻¹, para ambos os materiais eletrocatalíticos, na densidade de corrente aplicada de 30 mA cm².

Como pode ser observado na Figura 6.5, com o aumento da temperatura a remoção da cor do corante foi favorecida, em ambos os materiais eletrocatalíticos. Usando o eletrodo Ti/TiO₂-RuO₂ o tempo de remoção da cor diminuiu de 120 minutos na temperatura de 25 °C, para 60 e 30 minutos de eletrólise quando a temperatura foi aumentada para 45 °C e para 65 °C, respectivamente; e quando o eletrodo Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ foi utilizado, esse tempo de descoloração caiu de 30 minutos à 25 °C, para 20 minutos quando aumentou-se a temperatura para 45 °C e 65 °C.

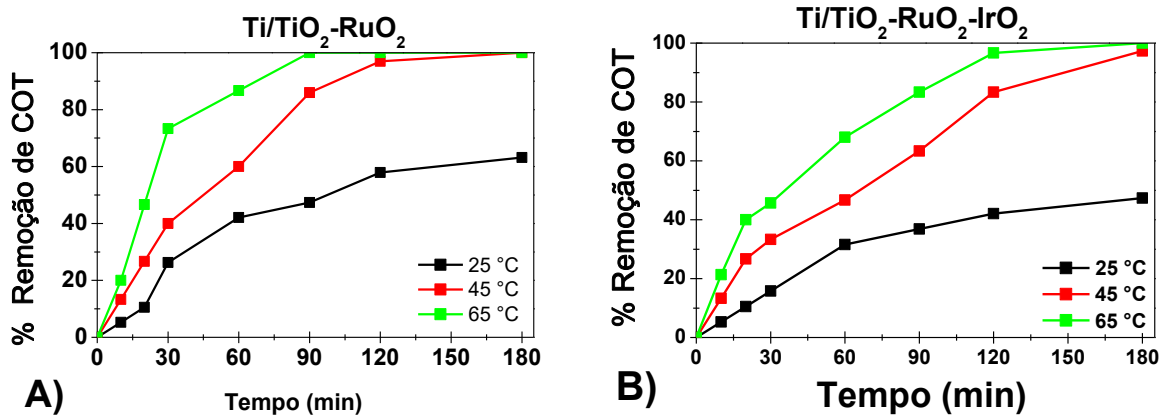
Figura 6.5: Espectros de UV-Vis registrados durante a degradação eletroquímica do corante RB21 em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas (45°C e 65°C), para ambos os materiais eletródicos, Ti/TiO₂-RuO₂ (A e C) e Ti/TiO₂-RuO₂IrO₂ (C e D), respectivamente. $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.



Em relação à remoção da carga orgânica (Figura 6.6 A e B), o aumento da temperatura também teve grande influência. Os melhores resultados de remoção de COT também foram obtidos com o eletrodo Ti/TiO₂-RuO₂, obtendo uma remoção completa em 90 e 180 minutos quando as temperaturas de 45°C e 65°C foram utilizadas, respectivamente. Quando o eletrodo

Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ foi usado, a remoção completa ocorreu em torno de 180 minutos de eletrólise quando a temperatura foi aumentada para 45 °C e 65 °C.

Figura 6.6: Porcentagem de Remoção de COT em função do tempo de eletrólise do corante RB21 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas de 45 °C e 65 °C usando os eletrodos: A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ ambos na densidade de corrente de 30 mA cm².



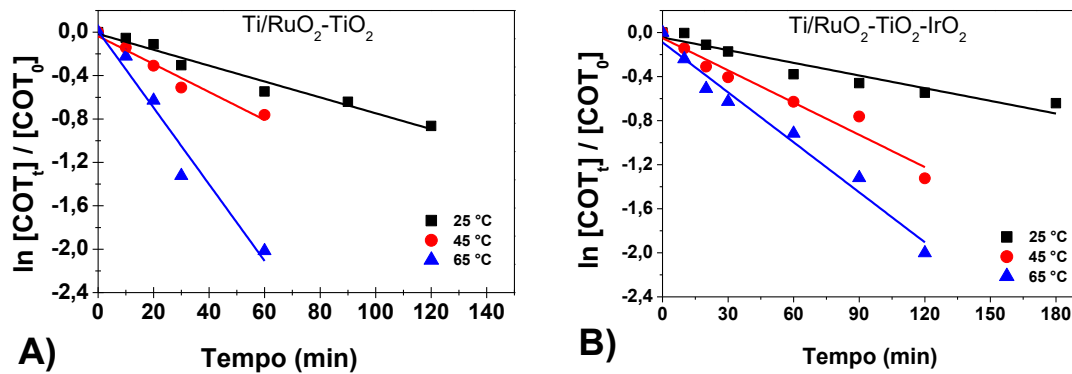
A eficiência, tanto na remoção da cor quanto do COT, quando a temperatura foi aumentada, pode ser atribuída a dois motivos: ao aumento da agitação das moléculas, que facilitou a transferência de massa do seio da solução até a superfície anódica; e à eletrogeração das espécies de cloro ativo, que em altas temperaturas são desfavorecidas, conforme descrito por Neodo et al. (2012). Assim, a produção dos radicais (\bullet OH) são favorecidos, aumentando a degradação do RB21 em meio contendo íons cloreto em elevadas temperaturas.

A partir dos dados obtidos no estudo da temperatura, fez-se o estudo cinético seguindo o modelo de pseudo-primeira ordem, utilizando a Equação 22. Na Figura 6.7 - A e B estão representadas as curvas do estudo cinético da degradação do corante RB21 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas.

Os valores de correlação (r^2) foram todos acima de 0,908, independente do material electrocatalítico avaliado. Quando o estudo foi conduzido com o eletrodo Ti/TiO₂-RuO₂, os valores das constantes cinéticas foram de 0,007 min⁻¹; 0,013 min⁻¹ e 0,035 min⁻¹ nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C, respectivamente; e quando foi conduzido com o Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, as constantes de velocidades foram 0,0038 min⁻¹; 0,0097 min⁻¹ e 0,0151 min⁻¹, para as temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C, respectivamente. Percebe-se que as constantes cinéticas aumentaram com o aumento da temperatura, mostrando que esta variável teve um impacto significativo no processo de degradação do corante.

Outro parâmetro avaliado em função da temperatura foi a energia de ativação (E_a) utilizando a equação de Arrhenius (Equação 23).

Figura 6.7: Estudo cinético do RB21 em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, nas temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ em função do tempo de eletrólise, usando os ânodos A) Ti/RuO₂-TiO₂ e B) Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂.



Conforme apresentado anteriormente, as reações que tem uma E_a acima de 60 kJ mol^{-1} têm uma forte dependência com o aumento da temperatura, e as que tem E_a baixas, próximo de 10 kJ mol^{-1} , possuem velocidades que crescem muito pouco com o aumento da temperatura (KOTZ, 1998). Portanto, os valores da E_a ($33,26$ e $29,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os eletrodos Ti/RuO₂-TiO₂ e Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂, respectivamente) obtidas no estudo da degradação do RB21 com o aumento da temperatura, mostraram que esta variável, apesar de ter influenciado significativamente no processo de eletro-oxidação do corante na presença de íons cloreto, ela não alterou a ordem da reação.

6.1.5 Parâmetros físico-químicos

No tratamento eletro-oxidativo do corante RB21 em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ foram avaliados os parâmetros pH, OD, C, temperatura, NO_3^- , NH_4^+ e cobre, antes e após as eletrólises à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 6.1). Os resultados mostraram que após as eletrólises, para ambos os materiais eletródicos, os valores de OD diminuíram, sendo que a diminuição foi mais pronunciada quando o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ foi utilizado, confirmando que estes materiais propiciam a RDCl quando comparada à RDO, em presença de íons cloreto (WU *et al.*, 2009).

Em relação ao pH, observa-se que no final do processo de eletrólise este aumentou em quase uma unidade para todos os casos, o que pode ser atribuído ao consumo de H^+ decorrente

da redução de hidrogênio no cátodo, levando a um aumento da quantidade de OH^- . Em relação aos valores de C, observa-se que houve um pequeno aumento, que foi dependente tanto da temperatura quanto do material eletrolítico utilizado, e é atribuído à formação de íons inorgânicos eletrogerados a partir dos heteroátomos presentes na estrutura do corante. No caso das espécies inorgânicas nitrogenadas, o íon NH_4^+ não foi detectado nem antes e nem após a eletrólise, tendo formado apenas o NO_3^- como produto final da eletro-oxidação. No que diz respeito à concentração do cobre, percebe-se que houve uma diminuição significativa desse metal no meio reacional, após o processo oxidativo. Essa remoção também mostrou-se dependente tanto do material eletrocatalítico quanto da temperatura, o que pode ser atribuído ao potencial gerado na célula durante o tratamento, pois quanto maior o potencial, maior foi a remoção de cobre.

Tabela 6.1: Parâmetros físico-químicos monitorados antes e após a eletro-oxidação do RB21 nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C, em meio de íons sulfato 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001 mol L⁻¹, para ambos os materiais eletrocatalíticos, utilizando a densidade de corrente de 30 mA cm⁻².

Parâmetros Analisados	Antes do tratamento	Ti/RuO ₂ -TiO ₂			Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂		
		25 °C	45 °C	65 °C	25 °C	45 °C	65 °C
OD/mg L ⁻¹ de O ₂	7,5	7,1	6,98	6,68	6,98	6,34	6,24
C/mS cm ⁻¹	21,90	21,54	22,33	23,41	21,24	22,53	23,93
pH	8,0	8,35	8,76	9,0	8,91	9,0	9,0
T / °C	-	29,0	45	65	29,0	45	65
NO ₃ ⁻ / mg L ⁻¹	>LD	1,45	1,52	1,60	1,48	1,53	1,56
NH ₄ ⁺ / mg L ⁻¹	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD
Cu/ mg L ⁻¹	1,14	0,21	0,32	0,33	0,33	0,41	0,41

LD: Limite de detecção. LD (Cu) = 0,03; LD (NO₃⁻) = 0,01; LD (NH₄⁺) = 0,05.

6.1.6 Consumo energético

O CE foi estimado utilizando a Equação 24 e os resultados encontram-se descritos na Tabela 6.2. Observa-se que todos os valores de CE foram dependentes tanto da temperatura quanto do material eletrocatalítico, em que a melhor condição, em termos de consumo

energético e eficiência de remoção de COT, foi quando o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂ foi utilizado em solução à 65 °C, que apresentou um consumo energético de 24,78 kWh dm³ para uma remoção de 100 % de COT.

Tabela 6.2: Consumo de energia requerido no processo de eletro-oxidação do RB21, em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas (25 °C, 45 °C e 65 °C), para os dois materiais eletródicos.

DSA	T (°C)	E (V)	i (A)	t (h)	Ce (Kwh dm³)
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	25	4,7	1,92	3,0	54,14
	45	4,4	1,92	3,0	50,68
	65	4,3	1,92	1,5	24,78
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂	25	3,7	1,92	3,0	42,62
	45	3,5	1,92	3,0	40,32
	65	3,4	1,92	3,0	39,16

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a atividade eletrocatalítica dos ADEs Ti/RuO₂-TiO₂ e Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ na oxidação do corante RB21 em diferentes condições experimentais: ausência (Parte 1) e presença (Parte 2) de cloreto.

Na primeira parte, o pH da solução afetou significativamente o processo de remoção de cor e de degradação do corante, em diferentes densidades de corrente, sendo que a condição que apresentou o melhor resultado foi aquela realizada em meio contendo sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ em pH 8,0, com densidade de corrente aplicada de 30 mA cm⁻², a qual removeu 100% de cor e COT em 30 e 60 minutos, usando o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂, e em 120 e 180 minutos, respectivamente, usando o Ti/RuO₂-TiO₂ nas mesmas condições experimentais. Em relação à temperatura, este parâmetro apresentou uma sutil influência no processo eletro-oxidativo utilizando o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂; mas quando utilizou-se o Ti/RuO₂-TiO₂, o tempo de mineralização diminuiu de 180 para 120 minutos na temperatura de 65 °C, com uma cinética de reação de pseudo primeira ordem. Estes resultados foram condizentes com as análises físico-químicas realizadas antes e após as eletrólises, e o consumo energético apresentou valores que foram dependentes do material eletrocatalítico, assim como da temperatura, em que o ânodo de Ti/RuO₂-TiO₂ teve um consumo de energia maior do que o de Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂.

Na parte 2 observou-se que os íons cloreto influenciaram consideravelmente os processos de descoloração e remoção de COT. Ambos os materiais eletródicos foram eficientes na remoção completa da cor, sendo a velocidade de descoloração proporcional a concentração de NaCl; mas em termos de remoção de matéria orgânica o comportamento foi contrário, quanto maior a concentração de cloreto menor foi a remoção de COT. A melhor condição em termos de remoção de COT foi a 25 °C, utilizando 0,001 mol L⁻¹ de NaCl, chegando a um máximo de 43% e 67% quando foi utilizado o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂ e Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂, respectivamente. Em termos de temperatura, a eficiência do processo foi aumentada, tanto em termos de remoção de cor quanto de COT (100%). A melhor condição foi obtida com a temperatura de 65 °C usando o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂, que levou apenas 90 minutos para o processo de mineralização; enquanto que com o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂, nas mesmas condições, levou 180 minutos. As análises físico-químicas indicaram que a espécie eletroativa de cloro predominante no meio reacional foi o ClO⁻, que auxiliou no processo de descoloração. O consumo energético também foi dependente da temperatura e apresentou valores entre 24 e 55 kWh dm⁻³.

Os resultados mostraram que quando as eletrólises foram conduzidas na ausência de cloreto, a temperatura apresentou uma influência tênue em termos de remoção de cor e COT. Porém, em meio contendo íons cloreto o aumento da temperatura foi fundamental para a mineralização completa do corante.

Finalmente, os ADEs ($\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$) foram eficientes na degradação da amostra sintética contendo o corante RB21.

CAPÍTULO 8

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudos futuros serão conduzidos no intuito de averiguar o destino final das espécies de cobre, uma vez que houve uma redução significativa de sua concentração no final do tratamento. Pretende-se, ainda, realizar estudos das possíveis espécies de organoclorados eletrogeradas durante os ensaios eletroquímicos, a fim de propor a metodologia para tratamento de efluentes.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS

Aksu, Z.; Isoglu, I. A. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, p. 418–430, 2006;

ALVES, P. A. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010;

ALVES, P. A.; MALPASS, G. R. P.; JOHANSEN, H. D.; AZEVEDO, E. B.; GOMES, L. M.; VILELA, W. F. D.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of real textile wastewater. **Water Science & Technology**, v. 61, n. 2, p. 491-498, 2010;

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington, 21th ed., 2005.

AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R.. Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA anodes in chloride medium: an AOX formation study. **Journal Applied Electrochemistry**. v. 39, p. 1863-1870, 2009;

AQUINO NETO, S; MAGRI, T. C; SILVA, G. M; ANDRADE, A. R. Tratamento de Resíduos de Corante por Eletrofloculação: Um Experimento para Cursos de Graduação em Química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011;

ARAÚJO, C. K. C.; OLIVEIRA, G. R.; FERNANDES, N. S.; ZANTA, C. L. P. S.; CASTRO S. S. L.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical removal of synthetic textile dyes from aqueous solutions using Ti/Pt anode: role of dye structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 9777-9784, 2014;

ARDHAN, N.; MOORE, E. J.; PHALAKORNKULE, C. Novel anode made of iron scrap for a reduced-cost electrocoagulator. **Chemical Engineering Journal**. v. 253, P. 448–455, 2014;

ARDHAN, N.; RUTTITHIWAPANICH, T.; SONGKASIRI, W.; PHALAKORNKULE, C. Comparison of performance of continuous-flow and batch electrocoagulators: A case study for eliminating reactive blue 21 using iron electrodes. **Separation and Purification Technology**. v. 146, p. 75–84, 2015;

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S.; MARTIN, E. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. CETESB; SINDITÊXTIL – Sindicato das Indústrias Têxteis do Estado de São Paulo, 2009;

BRAGA, R. B.; Elementos para a compreensão da crise socioambiental. **Élisée, Revista de Geografia UEG – Anápolis**, v.2, n. 2, p. 142-153, 2013;

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Brasília: MMA, 2012. 1126 p. Disponível no site:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>

Acesso em: 03/05/2014;

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012;

CARDOSO, G. B. **Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorante preto de diresul**. 2010, 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) – Universidade Tiradentes, Sergipe, 2010;

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R., Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, p. 796 – 804, 2006;

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006;

CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES. M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 659 - 668, 2009;

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1857–1862, 1994;

CONNELLY, A.; B, SMYTHA, W. F.; MCMULLANB, G. Study of the white-rot fungal degradation of selected phthalocyanine dyes by capillary electrophoresis and liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**. v. 451, p. 259–270, 2002;

CONTERATO, M. J.; GUERRA FILHO, D.; SILVA, M. B.. Tratamento de efluentes de laticínios mediante processo oxidativo avançado: fotocatalise homogênea pelo sistema UV/H₂O₂. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12. E ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 2008, São Paulo. **Anais**. São Paulo: UNIVAP, 2008;

CORDEIRO, M. R. **Estudos das etapas sintéticas de complexos mistos de ftalocianinasde zinco e cobalto com tetrafenilorfirina de zinco**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2004;

DA SILVA, A. J. C.; DOS SANTOS, E. V.; MORAIS, C. C. O.; MARTÍNEZ- HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical Treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 233, p. 47-55, 2013;

DA SILVA, A. J. C.; **Tratamento eletroquímico de efluentes da indústria de petróleo**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2013;

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

DEGAKI, A. H.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Effect of Specific Active Chlorine Species and Temperature on the Electrochemical Degradation of the Reactive Blue 19 Dye Using a Boron-Doped Diamond or DSA Anode in a Flow Reactor. **Electrocatalysis**. V. 5, p. 8–15, 2014.

DIAGNE, M.; SHARMA, V. K.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Depollution of indigo dye by anodic oxidation and electro-Fenton using B-doped diamond anode. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, n. 1, p. 219-224, 2014;

DIYA“UDDEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, p. 95–105, 2011;

DOS SANTOS, E. V.; ROCHA, J. H. B.; ARAÚJO, D. M.; MOURA, D. C.; MARTÍNEZ-HILTLE, C. A. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p. 8432–8441, 2014;

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M.. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009;

EMBRAPA. Avaliação de metodologias para a determinação do teor de carbono e de matéria orgânica em fertilizantes líquidos à base de ácidos húmicos [recurso eletrônico] / Vinícius de Melo Benites ... [et al.]. -- Dados eletrônicos. -- Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005. (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Solos, ISSN 1678-0892; 85).

FAKHRU“L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z.. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170 p. 530–551, 2009;

FENG, Y.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light¹. **Journal of Environmental Engineering and Science**. v. 6, p. 277 – 284, 2007.

FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. DE BATTISTI, A. Electrooxidation of oxalic acid at different electrode materials. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 40, p. 1779–1787, 2010;

FONTENOT, E. J.; LEE, Y. H.; MATTHEWS, R. D.; ZHU, G.; PAVLOSTATHIS, S. G. Reductive Decolorization of a Textile Reactive Dye bath Under Methanogenic Conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 109, p. 207-224, 2003;

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo**. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Estado do Rio Grande do Norte, Natal, 2010;

FU, F.; WANG, Q.. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011;

GANZENKO O.; HUGUENOT, D.; HULLEBUSCH, E. D.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p. 8493–8524, 2014;

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014;

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodo**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009;

GONEN, F.; AKSU, Z. Predictive expressions of growth and Remazol Turquoise Blue-G reactive dye bioaccumulation properties of *Candida utilis*. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 45, p. 15–21, 2009;

GRIEP, V. N. **Degradação de Alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007;

GROMBONI, C. F.; NOGUEIRA, A. R. N.. Avaliação de processos oxidativo avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carrapaticidas. EMBRAPA: **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. Ed. Embrapa Pecuária Sudeste. São Carlos, SP, 2008, 20 p. Disponível no site:

<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/PPPSE/18031/1/Boletim18.pdf>

Acesso em: 05/05/2015;

GUO, H.; LIN, K.; ZHENG, Z.; XIAO, F.; LI, S.. Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 1278–1284, 2012;

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 298–307, 2012;

HELENO, C. M. N. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianinas**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007;

HOMEM, V.; SANTOS, L.. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011;

KAMMRADT, P. B. **Remoção da cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004;

KHATAEE A.; SAFARPOUR, M.; VAHID, B.; AKBARPOUR, A. Degrading a mixture of three textile dyes using photo-assisted electrochemical process with BDD anode and O₂-diffusion cathode. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p. 8543–8554, 2014;

KOTZ, J.C.; TREICHEL Jr, P. Química e Reações Químicas. Vol. 2, 3ª edição. Tradução: Horacio Macedo, 1991.

LEITE, L. S. **Degradação do corante comercial disperse red 1 por processo foto-fenton e avaliação ecotoxicológica**. 2014, 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014;

LEITE, T. W. **Tratamento de efluentes têxteis por processos adsorptivos visando o reúso da água**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014;

LUU, T. L.; KIM, J.; YOON, j., Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 400 – 404, 2015.

MALPASS, G. R. P. **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. 2004. 136f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2004;

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration **Journal Water Research**. v. 41, N. 13, p. 2969-2977, 2007;

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-fenton**. 2011. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2011;

MARTÍNEZ-HUILTLE, C. A. **Direct and indirect electrochemical oxidation of organic pollutants**. 2004. 268 f. Tese (Ph.D. in Chemical Sciences) – University of Ferrara, Italy, 2004;

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009;

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SANTOS, E. V.; ARAÚJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103–107, 2012;

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso**. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011;

MATTHEWS, R. D.; BOTTOMLEY, L. A.; PAVLOSTATHIS, S. G. Palladium-catalyzed hydrogen reduction and decolorization of reactive phthalocyanine dyes. **Desalination**. v. 248 p. 816–825, 2009;

MENEZES, F. L. G. **Degradação eletroquímica da matéria orgânica presente em viveiros de camarão**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais. Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, 2013.

MOOK, W. T.; CHAKRABARTI, M. H.; AROUA, M. K.; ALI, B. S.; ISLAM, M. S.; ABU HASSAM, M. A.. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. **Desalination**, v. 285, p. 1–13, 2012;

MORAIS, C. C. O.; DA SILVA, A. J. C. FERREIRA, B. M.; RAUJO, D. M.; ZANTA, C. L. P. S.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂: Fragmentation of Azo Group. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p. 312-319, 2013;

MOURA, D. C.; ARAÚJO, C. K. C.; ZANTA, C. L. P. S.; SALAZAR, R., MARTÍNEZ-HUILTLE, C. A. Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: Electrochemical behavior, concentration determination and their Application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 731, p.145–152, 2014.

NEODO, S.; ROSESTOLATO, D., FERRO, S., DE BATTISTI, A. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta*. v. 80, p. 282 – 291, 2012.

OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5269-5269, 2005;

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 75, p. 95–101, 2007;

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 83-88, 2008;

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electro-fenton degradation of synthetic dyes. **Water Research**. v. 43, n. 2, p. 339-344, 2009;

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, v. 109, p. 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; SIRÉS, I. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1721–1727, 2010;

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUILTLE, C. A.; SILVA, D. R.. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531–534, 2010;

RANDAZZO, S.; SCIALDONE O.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p.1555–1564, 2011;

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P.; LANZA, M. R. V.. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de refluxo. **Quimica Nova**, v. 33, n. 5, p. 1088-1092, 2010;

ROCHA, J. H. B. **Tecnologia eletroquímica como tratamento alternativo de efluentes têxteis sintéticos utilizando ânodos de platina e diamante**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011;

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80–87, 2012;

SALEM, V. Tingimento Têxtil: Fibras Conceitos e tecnologias, Blucher: Golden tecnologia, São Paulo, 2010.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Electrooxidation of Phenol on a Ti/RuO₂ Anode: Effect of Some Electrolysis Parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 875-883, 2011;

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TOLONHO, J.; ZANTA, C. L. P. S.. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, p. 393–399, 2006;

SANTOS, S. C. **Preparação e caracterização de filmes LbL de ftalocianinas de níquel e polieletrólito silsesquioxano**. 2012. 109 f. dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2012.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 274-279, 2006;

SCIALDONE, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 2009–2012, 1997;

SILVA, A. C.; **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 2002. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002;

SILVA, M. C. **Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por estrato bruto de peroxidase de nabo**. 2011. 135 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011;

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; AMORIM, M. T. S. P.; PARPOTC, P.; TORRESA, J. A.; CHAGAS, P. M. B. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 77, p. 9–14, 2012;

SILVA, M. C.; CORRÊA A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. S. P. Descoloração de industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica Campestre*). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 889-894, 2012;

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment International**, v. 40, p. 212–229, 2012;

SIRÉS I.; BRILLAS, E.; OUTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research** v. 21, p. 8336–8367, 2014;

SISMANOGLU, T.; KISMIR, Y.; KARAKUS, S. Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 184, p. 164–169, 2010;

SOLANO, A. M. S.; SEGURA. G. S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry, **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 168 – 169, p. 559 – 571, 2015;

SOLER, C. R.; **Tratamento de efluente de indústria têxtil por reator biológico com leito móvel**. 2013. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013;

SOUZA, S. M. A. G. U.; FORGIANE, E.; SOUZA, A. A. U. Toxicity of the textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 1073-1078, 2007;

TAVARES, M. G.; DA SILVA, L. V. A.; SOLANO, A. M. S.; TONHOLO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ZANTA, C. L. P. S. Electrochemical oxidation of Methyl Red using Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ and Ti/Pt anodes. **Chemical Engineering Journal**. v. 204-206, p. 141-150, 2012;

Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar / Confederação Nacional da Indústria Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – CNI/ABIT. 2012. 74 p. (Cadernos setoriais Rio+20), Brasília, 2012;

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000;

TROSTER, I.; FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFER, L.; HANNI, W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using Dia Chem electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 640-645, 2002;

TURABIK M.; OTURAN N.; GÖZMEN B.; OTURAN M. A. Efficient removal of insecticide “imidacloprid” from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p. 8387–8397, 2014;

VIANA, E. L. F.; ROCHA, V. E. R.; NUNES, M. R. S. **A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios**. Associação Brasileira de Engenharia de Produção – ABEPRO Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC ISSN 1676 – 1901, v. 8, n. 3, 2008;

VIJAYASARATHY, P.R. **Engineering Chemistry**. Published by Asoke K. Glosch, PHI Learning Private Limited. Second Edition. New Delhi, 2011.

ZHOU, M.; LIU, L.; JIAO, Y.; WANG, Q.; TAN, Q.. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, v. 277, p. 201–206, 2011.