



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



EMÍLIA OLIVEIRA GOMES

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS ELETRÓDICOS**

Mossoró - RN

2016

EMÍLIA OLIVEIRA GOMES

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS ELETRÓDICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais e Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Suely Souza Leal de Castro.

Mossoró - RN

2016

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

Gomes, Emília Oliveira

Degradação Eletroquímica De Corantes Da Indústria Têxtil Utilizando Diferentes Materiais Eletródicos. Emília Oliveira Gomes – Mossoró, RN, 2016.

110 f.

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

Dissertação (Mestrado) Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Campus Central. Programa de Pós - Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte,

1. Reactive Orange 7. 2. Reactive Red 239 - Degradação de Corantes. 3. ADE; Eletrooxidação. I. Castro, Suely Souza Leal de. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/ BC

CDD 530

EMÍLIA OLIVEIRA GOMES

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS ELETRÓDICOS.**

Dissertação apresentada à Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN
como um dos pré-requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais
no ano de 2016.

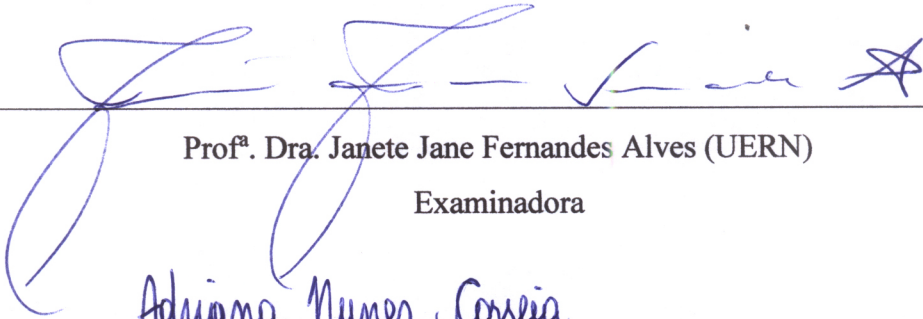
Aprovado em 04 de março de 2016

BANCA EXAMINADORA



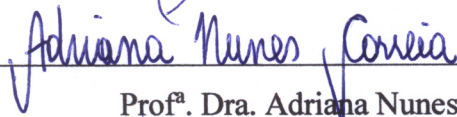
Prof^ª. Dra. Suely Souza Leal de Castro (UERN)

Orientadora



Prof^ª. Dra. Janete Jane Fernandes Alves (UERN)

Examinadora



Prof^ª. Dra. Adriana Nunes Correia (UFC)

Com muita satisfação, dedico este trabalho à minha mãe, Zenóbia, e ao meu esposo, Tadeu, que não mediram esforços para que eu pudesse realizar este sonho e que suportaram as várias ausências com amor e paciência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus, pelo dom da vida e por ter me dado força e coragem diante das oportunidades de realizar sonhos importantes.

À minha amada mãe, Zenóbia, que desde o início me incentivou e me deu força em todos os momentos, representando meu maior exemplo e alicerce de vida e, ao meu querido esposo, Tadeu, que incondicionalmente me apoiou e ajudou em todas as etapas e decisões. À eles, que estiveram sempre ao meu lado, mesmo nos momentos em que precisei me ausentar, todo o meu amor e agradecimento.

À todos da minha família, minha querida irmã Elloá, meus cunhados, sogros, sobrinhos e afilhados, pelo apoio incansável e pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos queridos amigos e colegas de trabalho, pelo incentivo e colaboração direta ou indireta, permitindo que esta conquista fosse possível.

À professora Dra. Suely Souza Leal de Castro, pela confiança e orientações, e por ter proporcionado a oportunidade de realização desta importante etapa acadêmica, o meu muito obrigada.

À professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves e ao professor Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira, pelas contribuições e apoio.

Aos colegas do LEQA, Adriana, Luma, Ruilliane, Jefferson, Anderson, Matheus, Maycon, Patrícia, Larissa, Lilyane, Mônica, Wallas e Douglas, pelos ensinamentos e contribuições durante o trabalho e a quem peço licença para um agradecimento mais do que justo e especial à colega Crislânia Carla, que teve um papel fundamental no desenvolvimento do meu trabalho. Obrigada, Cris, pelo incentivo e pela incansável ajuda e orientação nesses dois anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte e à todos os professores do mestrado, pelos ensinamentos e pela oportunidade de formação acadêmica.

À Indústria de Redes ISSAC LTDA e à empresa Dystar, pela parceria no conhecimento prático do processo da indústria têxtil e pelo fornecimento dos corantes, respectivamente.

À De Nora® pelo fornecimento dos eletrodos utilizados neste estudo.

À todos que contribuíram de alguma forma para a concretização deste sonho.

MUITO OBRIGADA!

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”

(Fernando Pessoa)

RESUMO

O setor têxtil gera elevado volume de efluentes que, na maioria das vezes, são descartados sem tratamento prévio, provocando impactos no meio ambiente e na saúde pública. Diante da importância ambiental e social da atividade, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos ADEs $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ e $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ na degradação de amostras sintéticas dos corantes Reactive Red 239 (25 mg L^{-1} ou $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e Reactive Orange 7 (25 mg L^{-1} ou $4,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), usando eletrólises galvanostáticas realizadas em três diferentes densidades de corrente ($10, 20$ e 40 mA cm^{-2}), a 25°C , e dois eletrólitos suporte, H_2SO_4 e Na_2SO_4 (ambos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A condição que apresentou o melhor resultado na descoloração e remoção do carbono orgânico total (COT) de cada corante, foi estudada nas temperaturas de 40 e 60°C . Três concentrações de cloreto ($10^{-1}, 10^{-2}$ e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionadas para avaliar o efeito oxidante das espécies de cloro ativo, e o melhor resultado também foi estudado em 40 e 60°C . Para embasamento da discussão, foram determinados o pH e o teor de nitrato, além da remoção da cor e do COT, e o consumo energético (CE). No estudo inicial, as maiores velocidades de descoloração e de remoção de COT, para ambos os eletrodos, ocorreram na densidade de 40 mA cm^{-2} , usando o eletrólito de H_2SO_4 . Para o RR239, o aumento da temperatura foi significativo para o ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$, reduzindo o tempo de remoção da cor de 180 para 120 minutos a 40°C , e para 60 minutos a 60°C . A remoção completa de COT, em 40°C , manteve-se em 180 minutos, e em 60°C , diminuiu para 120 minutos. Quando o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ foi usado, a descoloração foi antecipada de 120 para 60 minutos a 40°C , e a remoção de COT de 240 para 180 minutos, mas foi desfavorecida na temperatura de 60°C . A degradação do RO7 também foi otimizada pelo aumento da temperatura. Usando o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$, o tempo de descoloração na temperatura de 40°C permaneceu em 120 minutos, e a 60°C ocorreu em 60 minutos. A remoção de COT foi antecipada de 300 para 240 e 120 minutos, em 40 e 60°C , respectivamente. Para o ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$, o tempo para a remoção da cor do RO7 mudou de 120 para 60 minutos, tanto em 40°C como em 60°C , e para a remoção de COT mudou de 240 para 180 e 120 minutos, a 40°C e 60°C , respectivamente. A adição de cloreto às soluções dos dois corantes impactou drasticamente na descoloração, ocorrendo em até 15 minutos para o RR239 e 60 minutos para o RO7, em $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto. Entretanto, concentrações elevadas ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) desfavoreceram a remoção de COT nos dois corantes. Em relação ao aumento de temperatura das soluções contendo cloreto, apenas o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ teve seu desempenho melhorado, tanto na cinética de descoloração quanto na remoção de COT do RR239. Já para o RO7, o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ apresentou melhor desempenho nestas condições, apesar dos potenciais mais altos, elevando o consumo de energia. Considerando os resultados, entende-se que as melhores condições de tratamento são: RR239 - ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$, em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, à 60°C , demandando 15 minutos para a descoloração, 120 minutos para a remoção do COT a 20 mA cm^{-2} e $17,21 \text{ kWh m}^{-3}$. RO7 - ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$, em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 60°C e ausência de cloreto, requerendo $44,44 \text{ kWh m}^{-3}$ para remover 100% da cor em 60 minutos e de COT em 120 minutos. O estudo demonstrou que os eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ e $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ são eficientes na degradação dos corantes e representam uma alternativa viável para o tratamento eletroquímico de efluentes têxteis reais.

Palavras-chaves: Reactive Orange 7; Reactive Red 239; Degradação de Corantes; ADE; Eletro-oxidação.

ABSTRACT

The textile sector generates high volume of effluent that for the most part, are discarded without treatment, causing impacts on the environment and public health. Faced with the environmental and social importance of the activity, this study aimed to evaluate the performance of ADEs $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ and $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ in the degradation of synthetic samples of dyes Reactive Red 239 (25 mg L^{-1} or $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) and Reactive Orange 7 (25 mg L^{-1} or $4.04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), using galvanostatic electrolysis performed at three different current densities ($10, 20$ and 40 mA cm^{-2}) at 25°C , and using as support electrolyte Na_2SO_4 and H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). The condition that showed the best result in discoloration and removal of total organic carbon (TOC) of each dye was studied at temperatures of 40 and 60°C . Three chloride concentrations ($10^{-1}, 10^{-2}$ and $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) were added to evaluate the oxidizing effect of chlorine active species and the best result was also studied in 40 and 60°C . To basis of the discussion, it was determined the pH and nitrate content in addition to the removal of colour and TOC, and energy consumption (EC). In the initial study, the highest speeds of discoloration and TOC removal for both electrodes occurred in the density of 40 mA cm^{-2} using H_2SO_4 electrolyte. For RR239, the temperature increase was significant for the ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ reducing the colour removal time from 180 to 120 minutes at 40°C and for 60 minutes at 60°C . The complete removal of TOC at 40°C , was maintained at 180 minutes and at 60°C decreased to 120 minutes. When the $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ electrode was used, discoloration was anticipated from 120 to 60 minutes at 40°C , and removing TOC from 240 to 180 minutes, but has been disfavoured temperature of 60°C . The degradation of RO7 was also optimized by temperature increase. Using $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ electrode, the time to discoloration at the temperature of 40°C remained in 120 minutes and 60°C occurred in 60 minutes. The TOC removal was anticipated from 300 to 240 and 120 minutes at 40°C and 60°C , respectively. For the ADE, the time for removing the RO7 colour changed from 120 to 60 minutes for both 40°C and 60°C , and the TOC removal changed from 240 to 180 and 120 minutes at 40°C and 60°C respectively. The addition of chloride in the solutions of the two dyes dramatically impacted in discoloration, occurring in up to 15 minutes to RR239 and 60 minutes for RO7 0.001 mol L^{-1} in chloride. However, high concentrations (0.1 mol L^{-1}) disadvantage removal of TOC in the two dyes. Regarding the increase of temperature of the solutions containing chloride, only the $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ electrode had improved their performance, both in discoloration kinetics as the TOC removal of RR239. As for the RO7 under these conditions, the $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ electrode showed better performance, despite the higher potential, increasing energy consumption. Considering the results, it is understood that the best treatment conditions are: RR239 - ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ in H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ and chloride $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ at 60°C , requiring 15 minutes to discoloration, 120 minutes to TOC removal at 20 mA cm^{-2} and $17,21 \text{ kWh m}^{-3}$. RO7 - $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$, in H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} at 60°C and absence of chloride, requiring 44.44 kWh m^{-3} to remove 100% of the colour in 60 minutes and COT in 120 minutes. The study showed that the $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ and $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ electrodes are effective in degradation of dyes, and represent a viable alternative to the electrochemical treatment of real textile effluents.

Keywords: Reactive Orange 7; Reactive Red 239; Degradation of Dyes; DSA; Electro-oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Etapas de beneficiamento de tecidos de algodão à úmido e volume de efluente gerado nas principais etapas | 22 |
| Figura 2.2. Exemplo da estrutura molecular de um corante reativo que contém a função azo como cromóforo e o sulfatoetilsulfanila como grupo responsável pela fixação à fibra de algodão, sendo A o cromóforo e B o grupo fixador | 26 |
| Figura 2.3. Estrutura molecular do Reactive Orange 7 | 30 |
| Figura 2.4. Estrutura molecular do Reactive Red 239 | 30 |
| Figura 2.5. Estrutura da celulose | 31 |
| Figura 2.6. Organograma das principais classes de tratamento de efluentes industriais têxteis, incluindo os Processos de Oxidação Avançada (POAs) | 33 |
| Figura 2.7. Etapas de uma estação de tratamento de efluente têxtil utilizando lodo ativado . | 34 |
| Figura 2.8. Demonstração esquemática dos tipos de oxidação dos PEOAs | 40 |
| Figura 2.9. Demonstração esquemática da diferença de condução entre materiais condutores, semicondutores e não-condutores | 43 |
| Figura 2.10. Esquema do mecanismo de oxidação anódica de compostos orgânicos. (1) descarga da água formando radicais hidroxila; (2) evolução de oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (3) formação de óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação; (4) evolução de oxigênio por decomposição química dos óxidos de metal superiores; (5) oxidação dos compostos orgânicos, R, via radicais hidroxila sobre ânodos de alto poder de oxidação; (6) oxidação dos compostos orgânicos, R, via óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação..... | 47 |
| Figura 2.11. Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo em função do pH, calculado a 25°C e 1 atm | 48 |
| Figura 2.12. Esquema do mecanismo da reação de desprendimento de cloro | 50 |
| Figura 4.1. A) Célula eletroquímica; B) Potenciostato/Galvanostato utilizado para obtenção das curvas de polarização e de voltametria cíclica. | 59 |
| Figura 4.2. Sistema de eletrólises composto por: A) Ânodo; B) Cátodos; C) Termômetro; D) Agitador magnético; E) Fonte de alimentação. | 59 |
| Figura 4.3. Fluxograma demonstrativo das eletrólises realizadas com o corante Reactive Orange 7 (RO7), incluindo a adição de cloretos e o aquecimento (a. aquecimento da melhor condição de tratamento sem a adição de íons Cl ⁻ ; b. aquecimento da melhor condição de tratamento sem a adição de íons Cl ⁻). | 60 |
| Figura 4.4. Fluxograma demonstrativo das eletrólises realizadas com o corante Reactive Red 239 (RR239), incluindo a adição de cloretos e o aquecimento (a. aquecimento da melhor | |

| | |
|---|----|
| condição de tratamento sem a adição de íons Cl ⁻ ; b. aquecimento da melhor condição de tratamento sem a adição de íons Cl ⁻) | 61 |
| Figura 5.1. Curvas de polarização dos ADEs (a. Ti/TiO ₂ RuO ₂ ; b. Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂) em soluções de Na ₂ SO ₄ e H ₂ SO ₄ , ambos em concentração de 0,1 mol L ⁻¹ | 65 |
| Figura 5.2. Voltamogramas cíclicos registrados na ausência e presença de RR239 (25 mg L ⁻¹ , 3 ciclos) para ambos os eletrodos | 66 |
| Figura 5.3. Espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RR 239 em presença de (a.) H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e (b.) Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , para o período de 6 h de eletrólise, utilizando como ânodos os ADEs Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a1, a3, a5, b1, b3, b5) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (a2, a4, a6, b2, b4, b6). | 68 |
| Figura 5.4. Remoção de COT em função do tempo de eletrólise nos eletrodos Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a. H ₂ SO ₄ e c. Na ₂ SO ₄ , ambos a 0,1 mol L ⁻¹) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (b. H ₂ SO ₄ e d. Na ₂ SO ₄ , ambos a 0,1 mol L ⁻¹) | 70 |
| Figura 5.5. Efeito da temperatura na remoção de COT (a. e b.) e da cor (c. e d.), nos dois eletrodos | 72 |
| Figura 5.6. Consumo energético após 6 h de eletrólise em função da densidade de corrente, utilizando ambos os eletrodos, em temperatura ambiente e em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ .. | 73 |
| Figura 5.7. Espectros de absorção na região de Uv-Visível do RR 239 em meio a H ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) e NaCl (0,1, 0,01 e 0,001 mol L ⁻¹), para 6h de eletrólise a 25°C, utilizando como ânodos os ADEs Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a, c,e) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (b, d, f) | 76 |
| Figura 5.8. Remoção de COT na ausência e presença de diferentes concentrações de cloreto, usando o eletrodo binário (a) e ternário (b). | 77 |
| Figura 5.9. Espectros de absorção UV-visível do corante RR239, em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,01 mol L ⁻¹ , nas temperaturas de 40° e 60°, usando os eletrodos binário (a. e c.) e ternário (b. e d.) | 79 |
| Figura 5.10. Remoção de COT da solução do corante RR239, em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,01 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas, usando os eletrodos binário (a.) e ternário (b.)..... | 80 |
| Figura 5.11. Curvas do estudo cinético da degradação do RR239 contendo NaCl 0,01 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas, no eletrodo binário (a.) e ternário (b.), com valores de r e k (mg.L.min ⁻¹) | 82 |
| Figura 5.12. Voltamogramas cíclicos registrados na ausência e presença de RO7 (25 mg L ⁻¹ , 3 ciclos), a 50 mV s ⁻¹ , em meio de H ₂ SO ₄ (a. e b.) e Na ₂ SO ₄ (c. e d.), para ambos eletrodos ... | 84 |
| Figura 5.13: Espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RO7 em presença de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , para o período de 6 h de eletrólise, utilizando os ADEs Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a, c, e) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (b, d, f) | 86 |
| Figura 5.14: Espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RO7 em presença de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , para o período de 6 h de eletrólise, utilizando os ADEs Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a, c, e) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (b, d, f) | 87 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.15: Remoção de COT em função do tempo de eletrólise nos eletrodos Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a. H ₂ SO ₄ e c. Na ₂ SO ₄ , ambos a 0,1 mol L ⁻¹) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (b. H ₂ SO ₄ e d. Na ₂ SO ₄ , ambos a 0,1 mol L ⁻¹)..... | 88 |
| Figura 5.16: Efeito da temperatura na remoção da cor, nos dois eletrodos, em meio a H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ | 90 |
| Figura 5.17: Efeito da temperatura na remoção do COT , nos dois eletrodos, em meio em meio a H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ | 91 |
| Figura 5.18: Espectros de absorção na região de UV-Vis do RO7 em meio de H ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) e NaCl (0,1, 0,01 e 0,001 mol L ⁻¹), para 6 h de eletrólise a 25 °C e 40 mA cm ² , utilizando como os ADEs Ti/TiO ₂ RuO ₂ (a, c, e) e Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ (b, d, f)..... | 92 |
| Figura 5.19: Remoção de COT na ausência e presença de diferentes concentrações de cloreto, usando o eletrodo binário (a.) e ternário (b.) | 93 |
| Figura 5.20: Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante RO7, em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , nas temperaturas de 40 °C e 60 °C, usando os eletrodos binário (a. e c.) e ternário (b. e d) | 95 |
| Figura 5.21: Remoção de COT da solução do corante RR239, em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas, usando os eletrodos binário (a.) e ternário (b.)... | 96 |
| Figura 5.22: Estudo cinético do RO7 em meio a H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , nas temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C em função da tempo de eletrólise, usando os ânodos Ti/RuO ₂ TiO ₂ (a.) e Ti/RuO ₂ TiO ₂ IrO ₂ (b.)..... | 97 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Classificação dos corantes segundo a classe química | 24 |
| Tabela 2.2. Porcentagem de corante fixado e lançado no efluente conforme o tipo de fibra e corante, pela classificação reacional | 25 |
| Tabela 2.3. Potenciais-padrão de redução de substâncias | 37 |
| Tabela 2.4. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados | 39 |
| Tabela 5.1. Concentrações de nitrato, antes e após 6 h de eletrólise nas diferentes densidades de corrente aplicada (10, 20 e 40 mA cm ⁻²), com ambos os eletrodos avaliados, em meio a H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ | 71 |
| Tabela 5.2. Consumo energético em função da temperatura, do tempo e do tipo de ADE utilizado, todos em densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ | 74 |
| Tabela 5.3. Consumo energético (CE) requerido para a degradação eletroquímica do corante RR239, em função da concentração de cloreto e da temperatura | 81 |
| Tabela 5.4: Consumo de energia do processo de eletro-oxidação do RO7, em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e na presença e ausência NaCl 0,001 mol L ⁻¹ , nas temperaturas de 20 °C, 40 °C e 60 °C, para os dois materiais eletródicos..... | 98 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO I | 24 |
| 1.0 INTRODUÇÃO | 16 |
| CAPÍTULO II | 19 |
| 2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 20 |
| 2.1 ATIVIDADE TÊXTIL E GERAÇÃO DE EFLUENTES | 20 |
| 2.2 SUBSTÂNCIAS CORANTES | 22 |
| 2.2.1 Classificação dos Corantes | 23 |
| 2.2.2 Corantes Azo | 26 |
| 2.2.3 Aspectos Toxicológicos | 27 |
| 2.2.4 Aspectos Ambientais | 28 |
| 2.2.5 Aspectos Normativos | 28 |
| 2.2.6 Reactive Orange 7 e Reactive Red 239 | 29 |
| 2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZADOS PELA INDÚSTRIA TÊXTIL | 32 |
| 2.3.1 Tratamentos Biológicos | 33 |
| 2.3.2 Tratamentos Físicos | 34 |
| 2.3.3 Tratamentos Químicos | 35 |
| 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS | 35 |
| 2.4.1 Breve Histórico | 35 |
| 2.4.2 Características dos Processos Oxidativos Avançados | 36 |
| 2.4.3 O Radical Hiroxila e suas Formas Reacionais | 36 |
| 2.4.4 Sistemas Típicos de POAS | 39 |
| 2.5 PROCESSOS ELETROQUÍMOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA | 40 |
| 2.5.1 Materiais Catalíticos | 42 |
| 2.5.1.1 Âodos Dimensionalmente Estáveis | 44 |
| 2.5.2 Reações Paralelas à Degradação dos Poluentes Orgânicos Utilizando ADEs | 46 |
| 2.5.3 Vantagens dos PEOAs | 50 |
| 2.6 ESTUDOS COM CORANTES | 51 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO III | 55 |
| 3.0 OBJETIVOS | 56 |
| 3.1 GERAL | 56 |
| 3.2 ESPECÍFICOS | 56 |
| CAPÍTULO IV | 57 |
| 4.0 METODOLOGIA | 58 |
| 4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES | 58 |
| 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E INSTRUMENTAÇÃO | 58 |
| 4.2.1 Voltametria | 58 |
| 4.2.2 Eletrólises | 59 |
| 4.2.3. Parâmetros Analíticos | 61 |
| CAPÍTULO V | 64 |
| 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 5.1 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO REACTIVE RED 239 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS | 65 |
| 5.1.1 Medidas Potenciodinâmicas | 65 |
| 5.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis | 67 |
| 5.1.3 Remoção de Matéria Orgânica | 69 |
| 5.1.4 Liberação de Íons Nitrato | 70 |
| 5.1.5 Efeito da Temperatura | 71 |
| 5.1.6 Estimativa do Consumo Energético | 73 |
| 5.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RR239 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS | 74 |
| 5.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis | 74 |
| 5.2.2 Remoção da Matéria Orgânica | 77 |
| 5.2.3 Efeito da Temperatura | 78 |
| 5.2.4 Consumo Energético | 80 |
| 5.2.5 Estudo Cinético | 81 |
| 5.3 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO REACTIVE ORANGE 7 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS | 83 |
| 5.3.1 Estudo de Voltametria Cíclica | 83 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis..... | 84 |
| 5.3.3 Remoção da Matéria Orgânica..... | 88 |
| 5.3.4 Efeito da Temperatura | 89 |
| 5.3.5 Remoção de Cor e COT na Presença de Cloreto | 91 |
| 5.3.6 Efeito da Temperatura na Remoção da Cor e do COT da Solução de RO7 contendo Cloreto | 94 |
| 5.3.7 Estudo Cinético | 96 |
| 5.3.8 Estimativa do Consumo Energético | 97 |
| CAPÍTULO VI..... | 99 |
| 6.0 CONCLUSÕES..... | 100 |
| CAPÍTULO VII..... | 102 |
| 7.0 REFERÊNCIAS | 103 |

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO

O processo de industrialização do Brasil foi iniciado pelo setor têxtil há mais de 200 anos e, atualmente, esse ramo da indústria química desempenha um papel importante na economia do país. De acordo com a Confederação Nacional da Indústria e Associação Brasileira da Indústria Têxtil, CNI/ABIT (2012), o Brasil é considerado um tradicional produtor do setor, configurando-se como a quinta maior indústria têxtil do mundo e a quarta maior em confecção, principalmente pela autossuficiência na produção de algodão, sendo a região Nordeste a que mais se destaca no cenário nacional.

Apesar da relevância deste setor para o Brasil e para o mundo, e das grandes diferenças tecnológicas entre pequenos e grandes empreendimentos, todas as empresas da área têxtil têm em comum a especificidade de consumir um grandioso volume de água que, aliado ao baixo aproveitamento dos principais insumos como os detergentes, amaciantes e corantes, gera grandes quantidades de resíduos líquidos, ricos em coloração e matéria orgânica, sais, corantes, enzimas, surfactantes, agentes aeradores, óleos e graxas, agentes oxidantes e redutores e metais pesados oriundos de resíduos de catalisadores (SILVA, 2012).

Para Rocha *et al.* (2012), o maior problema ambiental enfrentado pelo setor têxtil está relacionado justamente ao descarte dos efluentes, considerando, sobretudo, a composição predominante dos corantes presentes, que incluem metais e alguns grupos funcionais orgânicos e sintéticos, em sua maioria, não biodegradáveis.

Dentre os corantes utilizados, os sintéticos estão ganhando cada vez mais uma posição de ascensão no que diz respeito ao seu emprego nos processos industriais como um todo, em especial no tingimento têxtil, porque apresentam algumas vantagens em relação aos corantes naturais, considerados sensíveis ao pH, luz, calor, oxigênio ou à ação das bactérias. Conseqüentemente, não são estáveis. Os corantes sintéticos, entretanto, são avaliados como mais estáveis, com maior durabilidade e propiciam cores mais intensas, sendo muitas vezes menos onerosos (FERREIRA *et al.*, 2013).

De acordo com a classe química, os corantes apresentam grupos funcionais diferenciados e envolvem diversas características como reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade, requerendo métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Por este motivo, são necessários métodos de tratamento

adequados para garantir a descoloração e a degradação completa dos corantes e substâncias secundárias presentes no resíduo (PANIZZA e CERISOLA, 2007).

Para Zanoni e Carneiro (2001), pelo menos 20% dos corantes têxteis são descartados nos resíduos, devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. Os corantes sintéticos reativos, incluindo os do tipo azo, são geralmente encontrados em concentrações relativamente elevadas nas águas residuais, devido à sua baixa fixação, especialmente para fibras como algodão e viscose (CHATZISYMEON *et al.*, 2006). Se não forem tratados adequadamente antes de serem lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil, podem modificar o ecossistema aquático e atingir a saúde da população, visto que alguns estudos evidenciam que corantes e seus subprodutos podem ter características carcinogênicas e/ou mutagênicas (CATANHO *et al.*, 2006)

Entretanto, um fator limitante para o avanço dos estudos no Brasil é a falta de legislação específica, que regule o padrão de lançamento de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil, o que acaba por incentivar o lançamento *in natura* de muitos resíduos. A resolução que mais se aproxima é a Nº 430/2011, do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes industriais, porém sem contemplar substâncias específicas como é o caso dos corantes azo, utilizados no setor de tingimento têxtil.

Muitas formas físico-químicas de tratamento, como precipitação, coagulação, filtração e adsorção vêm sendo estudadas e aplicadas, mas a grande maioria destes procedimentos apresentam como uma das limitações, a formação de lodo como resíduo do processo (PANIZZA E CERISOLA, 2009). Neste contexto, as tecnologias de degradação eletroquímica foram recentemente apresentadas como uma alternativa ambientalmente viável e com importantes vantagens relativas à descontaminação como a versatilidade, o potencial custo-eficiência positivo, a não formação do lodo como resíduo do processo, a simplicidade de operação e a facilidade de automatização (MORAIS *et al.*, 2013). A principal característica dos processos eletroquímicos é a utilização da corrente elétrica através de eletrodos para promover a degradação do poluente, permitindo a oxidação de compostos orgânicos levando-os a substâncias biodegradáveis, e até a mineralização completa (BATISTA *et al.*, 2011).

Os métodos de degradação eletroquímica atualmente utilizados, e que têm apresentado resultados extremamente positivos por sua elevada eficiência, são denominados Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada (PEOAs), que são sistemas que se fundamentam na

geração de agentes altamente oxidantes, como Cl^\bullet , ClO^\bullet , Cl_2 , O_2 , O_3 , H_2O_2 e principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), $E^0 = 2,8 \text{ V vs. EPH}$, que tem a capacidade de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (TAVARES *et al.*, 2012). Os PEOAs utilizam semicondutores como catalisadores e durante o processo, os poluentes podem ser removidos por eletrólise direta, com elétrons sendo transferidos diretamente do eletrodo para a espécie eletroativa ou vice-versa, ou eletrólise indireta, com transferência de elétrons mediada por espécies eletrogeradas como, por exemplo, o $\bullet\text{OH}$.

Muitos materiais eletródicos vêm sendo estudados, dentre eles encontram-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), que são constituídos de uma base metálica recoberta por uma camada pouco espessa de óxidos de metais nobres, como RuO_2 e IrO_2 , que possuem características condutoras (GUERRINI e TRASATTI, 2006). As principais vantagens da utilização dos ADEs são: sobrepotencial anódico reduzido; maior durabilidade, estabilidade dimensional e maior versatilidade de fabricação, permitindo facilidade de montagem da célula industrial; maior área eletroquimicamente ativa; menor custo de manutenção e consumo de energia, além de específica leveza (REZENDE *et al.*, 2010).

Considerando que os corantes de um modo geral são substâncias prejudiciais ao ser humano e ao ambiente, e recalcitrantes aos tratamentos convencionais, neste trabalho foram selecionados os corantes Reactive Red 239 (RR239) e Reactive Orange 7 (RO7), que são amplamente utilizados para o tingimento de fibras de algodão, para o desenvolvimento de uma metodologia de degradação de corantes azo, empregando como técnica a eletrólise galvanostática com a utilização de ADEs dos tipos $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ e $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$, e titânio como cátodo, caracterizando um PEOA.

CAPÍTULO II

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ATIVIDADE TÊXTIL E GERAÇÃO DE EFLUENTES

A cadeia produtiva têxtil, composta prioritariamente pelos processos de fiação, tecelagem, malharia, acabamento/beneficiamento e confecção, é considerada uma das técnicas mais antigas utilizadas pelo homem e vem passando por muitas transformações recentes, destacando-se especialmente aquelas relacionadas às mudanças tecnológicas. Os primeiros tecidos são datados aproximadamente do ano 5.000 a.C., sendo o algodão e o linho as primeiras fibras têxteis cultivadas pelo homem (PEZZOLO, 2007).

Por apresentar alto grau de complexidade em seus processos produtivos, o setor têxtil é tratado como o que mais apresenta variáveis na sua completa execução (SALEM, 2010). A cadeia é extremamente heterogênea em relação às matérias-primas utilizadas, etapas de produção, padrões de concorrências e estratégias empresariais.

Segundo a ABIT (2011-2014), o Brasil, em especial o Nordeste, destaca-se entre os 10 maiores produtores mundiais de fios/filamentos, tecidos e malhas, principalmente de algodão, e esta atividade é desenvolvida há cerca de 200 anos no país. Pelos dados da referida associação, o setor é constituído por mais de 30 mil empresas, e é 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, no ano de 2014, na mais recente avaliação realizada pela associação, o setor foi responsável por 16,5% da empregabilidade total das indústrias de transformação, mesmo com uma pequena queda nos investimentos naquele ano. Outro dado importante é que se tem no Brasil, a única cadeia têxtil completa do Ocidente, com todos os setores, desde a plantação do algodão até às peças acabadas e os desfiles de moda.

De acordo com o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, MIDIC, no ano de 2013 foram registrados 1,7 milhões de empregados, dos quais o montante de 75% é constituído por mão-de-obra feminina. Outro dado importante informado pelo Ministério é que o setor representa, em média, 3,5% do PIB total brasileiro, gerando grandes implicações sociais no país. De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB (2009), o Brasil investe cerca de US\$ 1 bilhão por ano para manter seus parques sempre atualizados, investindo em tecnologia de ponta e em capacitação profissional.

Em relação às questões sociais e de empregabilidade, a característica de gerar empregos e de criar bases para o desenvolvimento industrial proporcionaram ao setor têxtil o desenvolvimento de estudos que envolvem as políticas direcionadas a reduzir as disparidades regionais de crescimento deste setor. Parte da indústria têxtil tem forte ligação com a produção de suprimentos agrícolas, como o algodão, a seda e o linho. Este fato garante que mesmo as regiões não desenvolvidas sejam candidatas à introdução de empresas do ramo, o que pode provocar o desenvolvimento regional, reduzir as disparidades e aumentar os índices de geração de emprego e renda (CNI-ABIT, 2012-2014).

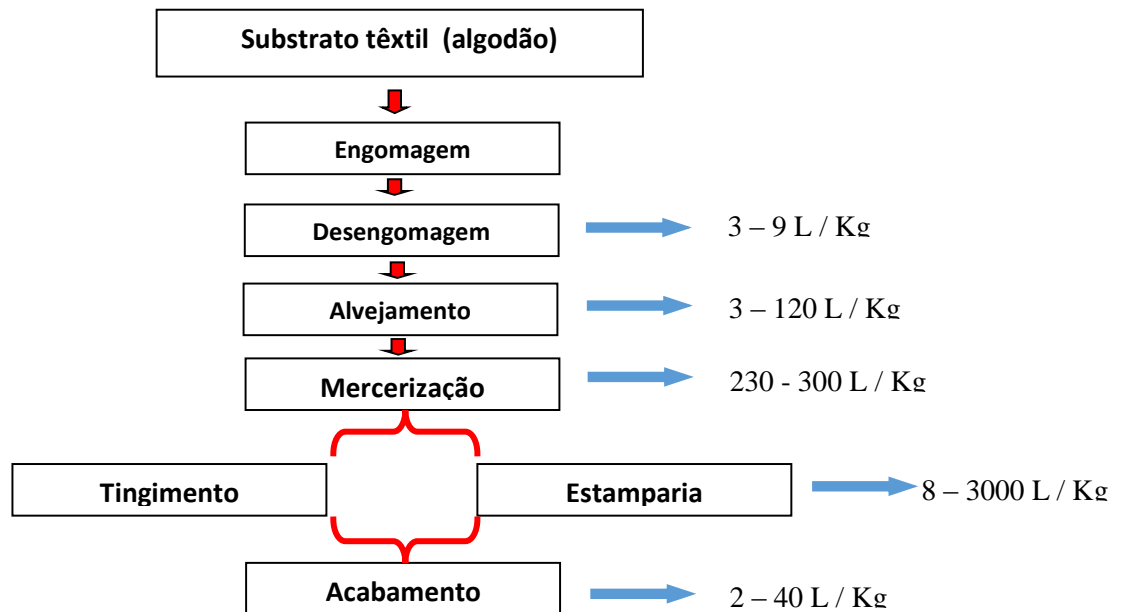
Paralelo à importância econômica e social, o setor têxtil é considerado um grande consumidor de água e energia durante as etapas do processo produtivo, fato esse que, aliado aos grandes despejos industriais, classificam este ramo da indústria química como potencialmente poluidora do meio ambiente.

A carga poluidora é advinda principalmente dos corantes e outros reagentes químicos que não são aproveitados pelos substratos durante as etapas de beneficiamento. Estas etapas e a geração média de resíduos líquidos estão descritos na Figura 2.1. No decorrer da cadeia produtiva ocorrem emissões de poluentes nos estados sólido, gasoso e líquido, sendo que as emissões líquidas são as que geram maiores preocupações, não somente pela grande quantidade, mas também pela composição, que inclui diversos contaminantes tais como tensoativos, silicatos, dispersantes, fixadores e os corantes, que representam a maior parcela poluidora.

Nas etapas de beneficiamento da fibra de algodão, por exemplo, a geração de resíduos líquidos gira em torno de, no mínimo, 35 litros de efluente para cada quilograma de fibra tingida (ROSA, 2013) e a quantidade significativa de corantes gera unidades absorciométricas de cor na faixa de 420 nm a 600 nm (MACHADO *et al.*, 2006; GARCIA, 2006).

Para Royer (2008), efluentes contaminados com corantes, quando não tratados de maneira eficiente e lançados em corpos hídricos, podem colocar em risco o equilíbrio ambiental e a saúde humana, considerando principalmente a sua composição, muitas vezes contendo metais e outros grupos orgânicos e sintéticos, em sua maioria, não biodegradáveis.

FIGURA 2.1: Etapas de beneficiamento de tecidos de algodão à úmido e volume de efluente gerado nas principais etapas



Fonte: adaptado de Alves, 2010

2.2 SUBSTÂNCIAS CORANTES

Matérias colorantes são substâncias orgânicas que possuem a capacidade de conferir coloração aos substratos têxteis ou não têxteis, de maneira que a cor tenha características de resistência à luz e à tratamentos úmidos, principalmente. Estas substâncias podem ser divididas em corantes, que se caracterizam pela interação físico-química com a fibra e pela sua solubilidade ou dispersabilidade em água, e em pigmentos, que por sua vez são insolúveis em água e são aplicados apenas na parte externa e superficial do substrato, necessitando da utilização de resinas sintéticas para sua fixação (SALEM, 2010).

Os corantes, substâncias de maior interesse para este estudo, são utilizados desde muito antes do surgimento da indústria têxtil e até meados do século XIX, eram de origem animal ou vegetal, e tinham vários inconvenientes para utilização comercial. Dentre eles, estavam a ausência regular de suprimentos, a má solidez e a baixa estabilidade e resistência às ações do tempo (SALEM, 2010; PEIXOTO, 2013; DANESHVAR et al., 2005)

O grande avanço na química dos corantes aconteceu a partir da descoberta acidental do primeiro corante sintético. O estudante inglês William Perkin, em 1856, ao tentar sintetizar

o quinino através da oxidação da anilina em presença de bicromato de potássio, obteve um corante de cor violeta muito intensa, o qual ele batizou de malveína. Essa descoberta deu início a uma série de estudos para a obtenção de corantes partindo inicialmente da destilação fracionada do alcatrão de hulha e evoluindo até os dias atuais para a utilização de intermediários da indústria petroquímica como o benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, etc., que são submetidos a reações de sulfonação, nitração, diazotação, halogenação, oxidação ou redução, para dar origem aos atuais corantes sintéticos (SALEM, 2010; CARREIRA, 2006).

Atualmente, mais de 700 mil toneladas de corantes orgânicos são sintetizados no mundo, principalmente, para uso na indústria têxtil, e uma quantidade significativa destes, cerca de 20%, é perdida durante o processo de beneficiamento, gerando efluentes industriais contaminados. Geralmente, eles apresentam estruturas moleculares bastante complexas, necessitando de mais de 500 reações intermediárias para realizar a síntese de alguns deles (RAJESHWAR *et al.*, 2008; PEZZOLO, 2007; ROBINSON *et al.*, 2001).

2.2.1 Classificação dos Corantes

A molécula dos corantes possui duas estruturas principais: o grupo cromóforo, que é responsável por conferir coloração ao composto pela absorção da luz solar, e os grupos funcionais responsáveis pela fixação à fibra. Além disso, alguns corantes possuem grupos auxocromos, que possuem a função de intensificar a cor e proporcionar qualidade tintorial por meio da ligação do cromóforo à substância a ser corada, podendo serem estes grupos amina, grupos ácido sulfônico, carboxílicos, hidroxílicos e halogenados (SALEM, 2010; HOPPER, 2007; AMINI *et al.*, 2013).

A classificação dessas substâncias pode ser feita pela constituição química ou pela forma como ocorre a fixação à fibra. Assim, o mesmo corante pode ter diferentes nomenclaturas, resultando na difícil identificação apenas pelo nome comercial divulgado pela indústria.

Para identificar uma substância corante, comercializada com diferentes nomes, é preciso utilizar o Colour Index (C.I), publicação oficial da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colorists*, que dispõe de uma lista organizada de nomes e números para designar as variadas estruturas de corantes. De acordo

com a Associação Brasileira da Indústria Química (2014), o Colour Index classifica os corantes em 26 tipos (Tabela 2.1), segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, do ponto de vista da forma de fixação.

TABELA 2.1: Classificação dos corantes segundo a classe química

| CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A CLASSE QUÍMICA | |
|---|--|
| CLASSE | APLICAÇÃO |
| Acridina | Básicos |
| Aminocetona | À tina, mordentes |
| Antraquinona | Ácidos, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos |
| Ao enxofre | Enxofre, à cuba |
| Azina | Ácidos, básicos, solventes |
| Azo | Diretos, dispersos, ácidos, mordentes, reativos |
| Azoico | Básicos, naftois |
| Bases de Oxidação | Corantes para tingimento de pelo e cabelo |
| Difenilmetano | Ácidos, básicos, mordentes |
| Estilbeno | Diretos, reativos |
| Ftalocianina | Ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos e solventes |
| Indamina | Básicos, solventes |
| Metina | Básicos, dispersos |
| Nitro | Ácidos, dispersos, mordentes |
| Nitroso | Ácidos, dispersos, mordentes |
| Oxazina | Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos |
| Quinolina | Ácidos, básicos |
| Tiazina | Básicos, mordentes |
| Triarilmetano | Ácidos, básicos, mordentes |
| Xanteno | Ácidos, básicos, branqueadores ópticos e solventes |

Fonte: ABQUIM, 2014

Em relação à composição química, os aspectos mais importantes são o tamanho da molécula, as características de difusão e solidez, os grupos funcionais presentes, a planaridade e o número de grupos iônicos (SALEM, 2010)

Na Tabela 2.2 são listados os principais tipos de corantes classificados pela fixação à fibra, assim como a porcentagem de perdas para o efluente.

TABELA 2.2: Porcentagem de corante fixado à fibra e lançado no efluente conforme o tipo de fibra e corante, pela classificação reacional

| CLASSE DE CORANTE | TIPO DE FIBRA | GRAU DE FIXAÇÃO (%) | PERDAS PARA O EFLUENTE (%) |
|-------------------|---------------|---------------------|----------------------------|
| Ácidos | Poliamida | 89-95 | 5-11 |
| Diretos | Celulose | 70-95 | 5-30 |
| Dispersos | Poliéster | 90-100 | 0-10 |
| Reativos | Celulose | 60-70 | 30-40 |
| Sulfurosos | Celulose | 60-90 | 10-40 |

Fonte: adaptado de Ramos, 2002

O principal tipo de corante utilizado atualmente no Brasil é o reativo, que foi introduzido no mercado há mais de 40 anos e hoje corresponde a 57% dos corantes utilizados no país (SALEM, 2010). Esse tipo de corante possui um grupo eletrofílico que reage com as fibras celulósicas, principalmente de algodão, por meio de ligações covalentes e possuem excelentes velocidades de tingimento e solidez, são de fácil aplicação e possuem baixo consumo de energia durante o processo. O grupo é considerado bastante variado, sendo as substâncias que possuem como cromóforo a função azo (-N=N-) e, como fixadores, as funções clorotriazina e sulfatoetilsulfanila, as que melhor representam as características reacionais do grupo (SOUZA, 2006; ALVES, 2010; KUNS, 2002). A Figura 2.2 ilustra a reação de um corante reativo azo com a fibra de algodão.

FIGURA 2.2: Exemplo da estrutura molecular de um corante reativo que contém a função azo como cromóforo e o sulfatoetilsulfanila como grupo responsável pela fixação à fibra de algodão, sendo A o cromóforo e B o grupo fixador.



Fonte: adaptado de ZANONI e CARNEIRO, 2000; adaptado de Kuns (2002)

2.2.2 Corantes Azo

Os corantes do tipo azo constituem uma importante classe de compostos orgânicos sintéticos, que são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo ($-N=N-$). É considerado o maior grupo de corantes orgânicos produzido mundialmente, com aproximadamente 70% de toda a produção (CHANG et al, 2011). Sua utilização é ampla e economicamente importante em diversos tipos de indústrias, tais como gráficas, indústrias têxteis, de cosméticos, farmacêutica e de papel, principalmente pela sua cor intensa, solidez, estabilidade e resistência à degradação, sendo a indústria têxtil a que utiliza esse tipo de corante em maior escala (SLEIMAN et al., 2007; ZANONI et al., 2000).

Da classe dos corantes reativos azo, as moléculas conjugadas mais importantes são aquelas que contém núcleos aromáticos, como é o caso do RO7 e do RR239, objetos de estudo neste trabalho. Estes compostos apresentam coloração bastante intensa, o que os torna corantes de grande utilidade industrial no setor têxtil.

A obtenção dos compostos azo ocorre a partir de uma reação de diazotização e de outra de acoplamento, uma das formas de substituição eletrofílica (SE). Geralmente, os reagentes utilizados são um sal de diazônio aromático, formado na diazotização (Equação 01), que representa o grupo eletrófilo (E^+) e um composto aromático ativado, sob determinadas condições de temperatura baixa e um meio aquoso de pH moderado (MELO e BARROSO, 2000). O sal produzido na primeira reação é em seguida utilizado na reação de acoplamento com fenóis e aminas aromáticas, originando o composto azo (Equação 02) (MCMURRY, 2005).



De acordo com Pinheiro (2004), o grupo azo é o que mais apresenta toxicidade dentre todas as classes de corantes, principalmente pelo fato de sofrer processo de clivagem reductiva dos seu anéis aromáticos com a posterior formação de amins aromáticas, possuidoras de características cancerígenas e mutagênicas.

2.2.3 Aspectos Toxicológicos

Em todo o mundo, cerca de 280 mil toneladas de corantes têxteis advindos de efluentes industriais são despejados anualmente nos corpos d'água (SOLIS et al, 2012) e, para Salem (2010), três itens são considerados de maior relevância para medir os efeitos dos corantes no meio ambiente e na saúde humana: os impactos dessas substâncias nos efluentes líquidos, a segurança operacional e ambiental relativa às formas de manipulação e descarte dos corantes, além do possível impacto dos mesmos nos usuários dos artigos produzidos pela indústria têxtil.

A alta solubilidade em água dos corantes reativos, em especial os que contém o grupo azo, aliada à fácil reação dos mesmos com amins e hidroxilas presentes em todos os organismos vivos, fazem desse tipo de corante uma substância de grande absorção fisiológica (ROYER, 2008). Para Zaroni *et al.*, (2000), os principais mecanismos de biotransformação dos corantes azo se baseiam na modificação por oxidação, hidrólise, conjugação e redução, todos com velocidade de degradação acelerada por processos catalíticos que envolvem enzimas.

Assim, o contato direto dessas substâncias com a pele pode trazer sérios problemas de saúde no sistema respiratório ou digestivo, desde uma simples dermatite ou rinite até as demonstrações sintomáticas de doenças mais graves como o câncer, ocasionado principalmente pelos derivados dos corantes, como por exemplo, a toluidina e a benzidina, formados durante a biotransformação dos corantes por enzimas (GENNARO et al, 2003).

2.2.4 Aspectos Ambientais

A entrada de corantes sintéticos no meio ambiente pode ocorrer por quatro vias, de acordo com as etapas do ciclo produtivo das indústrias de natureza têxtil: descarte de resíduos do processo, emissões de efluentes nos processamentos de rotina, descarte de embalagens usadas e, também, por meio da eliminação acidental (LEAL, 2003).

Além de ser esteticamente desagradável, a presença dos corantes nos corpos hídricos pode ocasionar uma redução significativa da penetração da luz solar, o que por sua vez, prejudica a atividade de fotossíntese, reduzindo a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água. Muitos efeitos tóxicos agudos já foram observados por diversos autores na fauna e na flora aquáticas, provocando diversos problemas ambientais em todo o mundo, sendo os principais deles a toxicidade para os animais e a interferência na atividade fotossintética (MATTAR et al., 2012).

Em relação à classe de corantes reativos, o fator de maior preocupação, considerando que este grupo de corantes é um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão, é a presença de grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente não só com a celulose do substrato, mas também na bioquímica de purificação de proteínas, podendo ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo (GUARATINI E ZANONI, 2000)

Os corantes azo também tem um impacto negativo em termos de aumento da concentração de carbono orgânico total (COT), de demanda biológica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (CHANG et al, 2011)

2.2.5 Aspectos Normativos

A Constituição Federal de 1988, a qual estabelece, no Art. 22, IV, que é de responsabilidade da União o gerenciamento dos recursos hídricos, e a Lei Federal nº 9.433/97, que cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e estabelece os instrumentos de gerenciamento, como a cobrança pelo uso da água e a outorga pelo direito de uso, são as principais normas legais a respeito do uso e conservação da água. Entretanto, foi o CONAMA, juntamente com o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) e a

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que melhor evidenciou instrumentos normativos que delimitam o descarte de efluentes em corpos d'água (MARTINS, 2011).

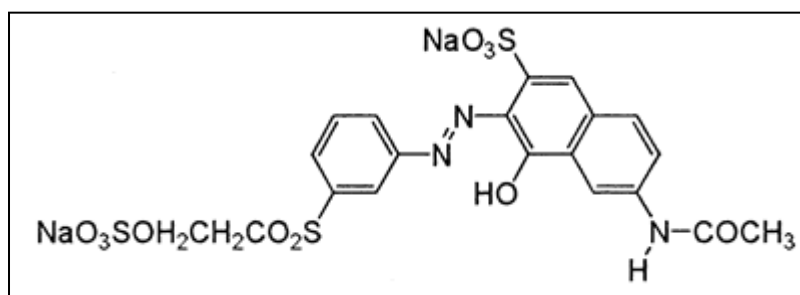
A Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011, do CONAMA, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do mesmo órgão. Nas duas resoluções não são encontradas nenhum artigo que especifique o descarte dos tipos de corantes utilizados na indústria têxtil. O que existe na Resolução Nº 357, não mais presente na Resolução Nº 430, de uma forma genérica, é a proibição do lançamento de substâncias de características recalcitrantes, em seu Art. 15, cujo texto é “não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais” (BRASIL, 2005, p. 10).

A inexistência do estabelecimento de limite padrão para o lançamento de corantes específicos presentes nos efluentes têxteis, aliado à falta de conhecimento das características de resistência a tratamentos convencionais de cada tipo de corante, faz com que muitos efluentes sejam descartados com altas cargas de compostos orgânicos recalcitrantes e com difícil fiscalização pelos órgãos ambientais competentes, o que gera certa despreocupação das empresas com esta questão.

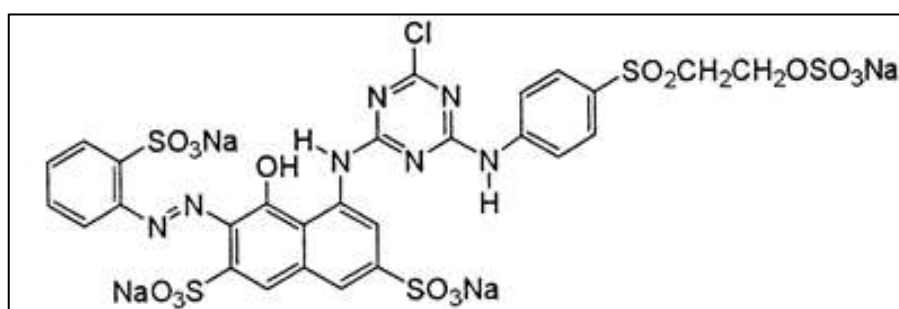
2.2.6 Reactive Orange 7 e Reactive Red 239

Os corantes RO7 e RR239 são amplamente utilizados na indústria têxtil para conferir coloração à fibras celulósicas, principalmente o algodão. A forma de fixação dos dois corantes os classificam como reativos, onde o grupo azo é o núcleo eletrofílico que reage com a fibra têxtil por meio de ligações covalentes. Ambas as estruturas apresentam grupos sulfonados e nitrogenados como responsáveis pela fixação às fibras celulósicas.

O RO7 (C.I.17756 / CAS 12225-83-1), de estrutura molecular representada na Figura 2.3, possui fórmula molecular $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$ e apenas um grupo azo. Sua massa molecular é $617.54 \text{ g mol}^{-1}$ e possui alta solubilidade em água.

FIGURA 2.3: Estrutura molecular do Reactive Orange 7

Já o RR239 (C.I.18220 / CAS 89157-03-9) é um corante reativo monoazo de fórmula molecular $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$, Massa molar 1136,32 g/mol e estrutura molecular representada na Figura 2.4. Uma característica importante deste corante é a presença do cloro como auxocromo, com a função de intensificar a coloração vermelha, característica do composto.

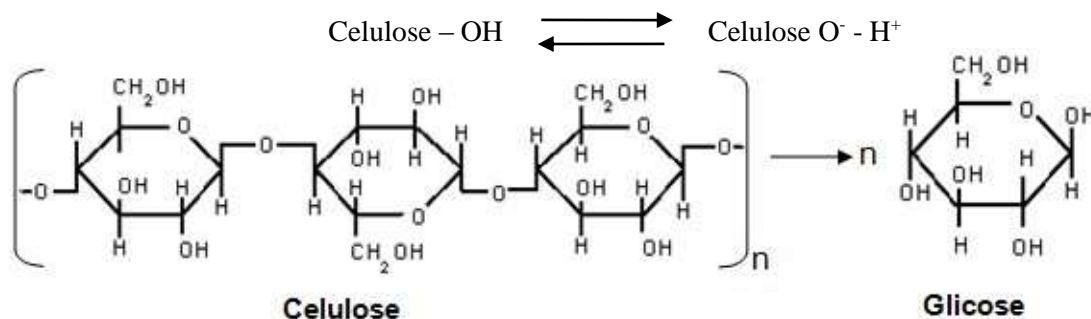
FIGURA 2.4: Estrutura molecular do Reactive Red 239

Os dois corantes são classificados como reativos azo e ambos contém anéis aromáticos, merecendo atenção para dois importantes aspectos. Primeiro, é preciso observar a remoção da coloração, que é possível a partir da quebra dos grupos cromóforos da molécula, no caso, os grupos azo, e o segundo é a destruição dos sistemas aromáticos presentes, de forma a garantir que produtos secundários mais tóxicos do que o composto original não estejam sendo formados. Esses dois aspectos podem ser avaliados por meio do acompanhamento da evolução do espectro de absorção dos corantes à medida que o tratamento ocorre (MASCARO, 2013).

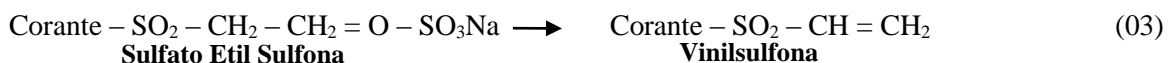
O mecanismo reacional dos dois corantes com o substrato celulósico, principalmente o algodão, é iniciado pela adsorção do corante à fibra e em seguida, a reação com a celulose, formando uma ligação covalente.

Ambos os corantes são considerados reativos à frio porque conseguem bons resultados de coloração em baixas temperaturas e pH moderado, reagindo com os grupos hidroxílicos da celulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, que para obtenção de maior rendimento, precisa ser inicialmente ionizada, apesar de ser um polissacarídeo de alto peso molecular (Figura 2.5).

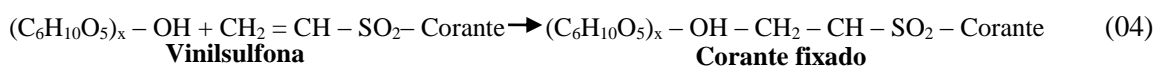
FIGURA 2.5: Estrutura da celulose



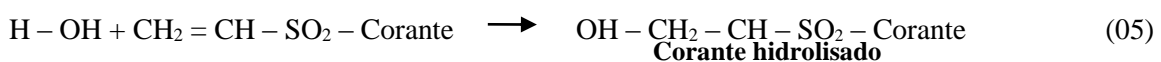
Para que esta ionização ocorra, é necessário que a reação entre o corante e a celulose se processe em meio alcalino, sendo que cada aumento de unidade de pH entre 7 e 11, eleva em 10 vezes a efetividade da tintura (SALEM, 2010). Logo, a reação de tintura para os dois corantes ocorre em temperaturas entre 40 e 60°C e em pH entre 9 e 10. Nestas condições, são observadas duas reações principais, uma desejável, com a fibra, e outra indesejável, porém inevitável, com a água. Como se tratam de dois corantes com grupos reativos vinilsulfônicos, os mecanismos reacionais são de adição, como mostram as Equações 03-05 (SALEM, 2010).



A) Com a fibra



B) Com a água



Para a ocorrência das reações, primeiro é adicionado um eletrólito, geralmente sulfato ou cloreto de sódio, para que ocorra a etapa inicial de adsorção e, em seguida, o álcali é adicionado para a ocorrência da ionização da celulose e posterior fixação corante/fibra. A velocidade de tingimento é condicionada pela quantidade de álcali (pH) e a temperatura do banho (SALEM, 2010).

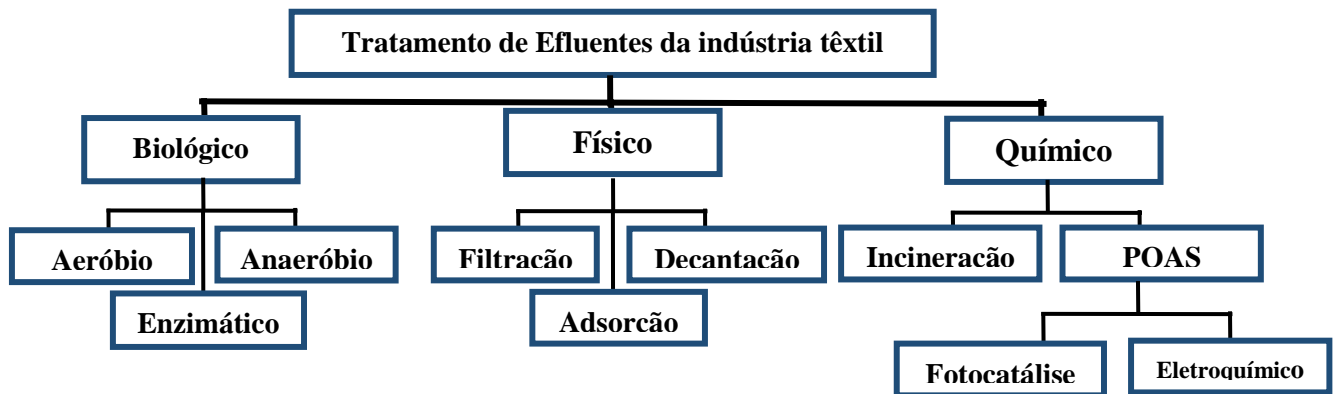
2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZADOS PELA INDÚSTRIA TÊXTIL

As atuais tecnologias empregadas para o tratamento dos efluentes industriais, inclusive os têxteis, são divididas basicamente em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e métodos baseados na decomposição das substâncias poluentes. Para o primeiro caso, são sempre obtidas duas fases: uma com efluente tratado e outra com o poluente concentrado. Dentre os processos que possuem estas características podem ser citados a precipitação, flotação, coagulação, sedimentação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção, centrifugação, osmose reversa, destilação, extração, entre outros. Já para o segundo caso, onde os contaminantes são degradados, a mineralização pode ocorrer por métodos físicos, químicos ou biológicos, sendo que os mais utilizados são a incineração e os processos biológicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O principal problema dos efluentes contaminados por substâncias corantes utilizadas na indústria têxtil está relacionado à grande estabilidade desses compostos, que são considerados recalcitrantes, sintetizados justamente para serem resistentes à oxidantes fracos e moderados, à luz e à específicas faixas de pH, constituindo um grupo de compostos químicos desafiador em relação aos processos degradativos (PEIXOTO et al., 2011). Além disso, a coloração intensa também representa um fator que dificulta a utilização de processos simplificados isolados.

Assim, vários mecanismos para remoção de coloração e degradação de corantes vêm sendo utilizados e têm sido objetos de grande interesse da comunidade científica nos últimos anos. Dentre os tratamentos mais utilizados para esse tipo de efluente, sejam eles físicos, químicos ou biológicos (Figura 2.6), alguns dos encontrados na literatura estão tratados a seguir.

FIGURA 2.6: Organograma das principais classes de tratamento de efluentes industriais têxteis, incluindo os Processos de Oxidação Avançada (POAs)



Fonte: Adaptado de GOMES, 2009.

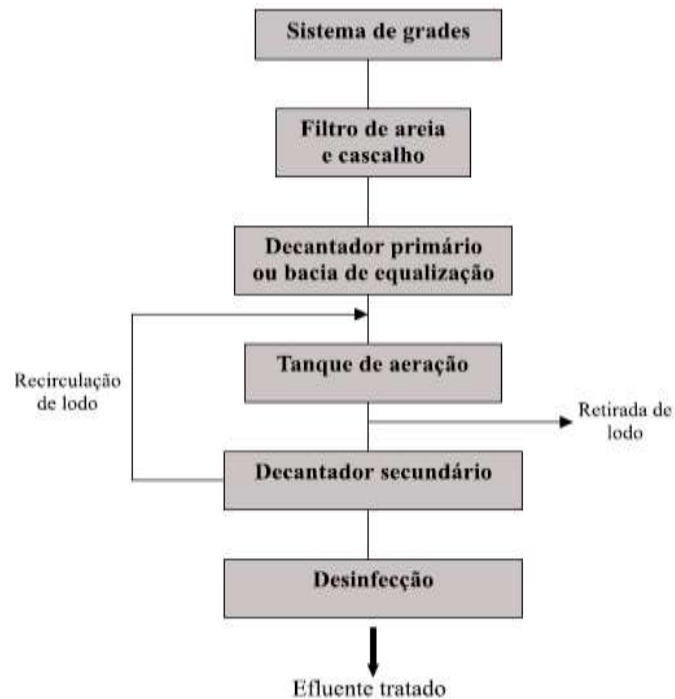
2.3.1 Tratamentos Biológicos

Os tratamentos biológicos são os mais utilizados na atualidade para efluentes industriais, principalmente quando é considerado o seu baixo custo, da implantação até a operação integral. Além disso, esses métodos proporcionam o tratamento de grandes volumes de efluentes. Normalmente são empregados microrganismos capazes de acumular ou degradar poluentes, a exemplo da descoloração por fungos, bactérias e algas, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica, e sistemas de biorremediação (ROYER, 2008; LOLITO *et al.*, 2014).

Para Kunz *et al.* (2012), os processos biológicos utilizados com maior frequência pelas indústrias têxteis são aqueles que se fundamentam no uso de sistemas de lodos ativados, que se baseiam em princípios biológicos para realizar o tratamento dos efluentes (Figura 2.7).

Entretanto, estas formas de tratamento possuem desvantagens que podem influenciar na sua eficiência para determinadas classes de efluentes com elevada toxicidade, como é o caso de alguns grupos de substâncias corantes. As principais delas são a necessidade de grandes espaços, o tempo de tratamento muitas vezes longo e a sensibilidade às variações climáticas (ROYER, 2002).

FIGURA 2.7: Etapas de uma estação de tratamento de efluente têxtil utilizando lodo ativado



Fonte: Kunz et al, (2002)

Outro fator que pode limitar a utilização de tratamentos biológicos é a habilidade que alguns microrganismos anaeróbicos possuem em produzir aminas aromáticas, que podem ser tóxicas e carcinogênicas aos organismos vivos (PEIXOTO, 2013).

2.3.2 Tratamentos Físicos

O princípio fundamental dos processos físicos de tratamento de efluentes é a transferência de fase dos compostos poluentes, sem a transformação dos mesmos em outras substâncias menos tóxicas, o que constitui a sua principal desvantagem (FREIRE, 2006). Dentre os mais utilizados no tratamento de efluentes e corantes têxteis estão a filtração, a decantação e a adsorção com carvão ativado, que ainda vem sendo intensamente estudada (KUNZ *et al.*, 2002)

Entretanto, apesar de apresentarem boas taxas de remoção para algumas substâncias poluentes, esses tipos de tratamento geram grandes quantidades de lodo sobrenadante ou precipitado, que acaba se tornando um problema em termos de descarte ambientalmente adequado e inviabilizando o processo para muitos tipos de efluentes (PEIXOTO *et al.*, 2013).

2.3.3 Tratamentos Químicos

Os principais métodos químicos utilizados para tratar efluentes industriais, inclusive os têxteis, geralmente incluem processos combinados com flotação, oxidação por agentes oxidantes, ozonização ou processos eletroquímicos (SANTOS, 2006; MALPASS et al., 2006; REZENDE, et al., 2010).

Apesar de alguns deles ainda promoverem a formação de lodo como resíduo do processo ou gerar uma contaminação secundária pela adição de substâncias químicas em excesso ou a formação de subprodutos tóxicos, um grupo de procedimentos baseados na oxidação dos poluentes vêm ganhando destaque nos estudos voltados para a mineralização do compostos recalcitrantes. Esses procedimentos são conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são baseados na utilização de substâncias oxidantes fortes, principalmente $\bullet\text{OH}$, capazes de produzir alterações significativas na estrutura química dos poluentes, transformando a grande maioria deles em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, sendo, portanto, considerados processos limpos e não seletivos (AMORIM, et al., 2009; TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

2.4.1 Breve Histórico

Os primeiros registros da utilização de fortes oxidantes para a descontaminação da água datam de 1886, mas somente durante o primeiro Simpósio Internacional para o Tratamento de Águas e Efluentes, no ano de 1973, o termo “Oxidação Avançada” foi utilizado na tentativa de mostrar que a reação entre o ozônio e a radiação ultravioleta era capaz de oxidar complexos de cianeto (GÁLVEZ et al., 2001).

A partir desta data, os POAs foram, aos poucos, sendo divulgados pela comunidade científica, intensificando-se na década de 90, quando as preocupações e os estudos de temas relacionados com o meio ambiente aumentaram. Também neste período, muitos resultados contraditórios de tratamentos que utilizavam os POAs começaram a ser divulgados, levando a intensos debates sobre as limitações e desvantagens da técnica, que culminaram na visão atual que se tem sobre esta tecnologia, considerando a viabilidade econômica e ambiental da

mesma de acordo com o tipo de contaminante a ser degradado (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.4.2 Características dos Processos Oxidativos Avançados

Qualquer tecnologia considerada oxidativa é baseada no processo de remoção de elétrons de uma molécula, aumentando o seu estado de oxidação. No caso dos POAs, o conceito mais aceito e difundido é o que os definem como sistemas capazes de gerar, *in situ*, agentes fortemente oxidantes e capazes de reagir com um grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas, como é o caso do $\bullet\text{OH}$. Esta tecnologia tem apresentado resultados importantes no tratamento de efluentes contendo, principalmente, substâncias consideradas recalcitrantes, ou seja, de difícil degradação, demonstrando que a técnica pode, a partir da oxidação, levar à formação de compostos intermediários de biodegradação mais fácil e, muitas vezes, mineralizar o contaminante inicial em um tempo reacional menor do que em outras técnicas de tratamento (GARCIA-SEGURA et al., 2012; SANTOS et al., 2011; SOUZA et al., 2013). Logo, o que chama a atenção de estudiosos e interessados nas questões voltadas para o tratamento de efluentes contendo substâncias recalcitrantes é que os POAs permitem, na maioria dos casos, que o contaminante inicial possa ser transformado em substância inócuas, geralmente em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

2.4.3 O Radical Hiroxila e suas Formas Reacionais

No caso dos POAs, a presença de um agente oxidante forte e seletivo é essencial para que o processo aconteça de maneira satisfatória. A utilização de oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3) geram reações termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente lentas, quando comparadas às que dispõem da participação do radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$, que pode acelerá-las em 1 milhão a 1 bilhão de vezes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Logo, apesar destes processos envolverem a geração de outros radicais como o hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) e o superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), a formação dos $\bullet\text{OH}$ é o passo fundamental para a eficiência dos

POAs. Quanto maior a eficiência e rapidez na geração deste radicais, maior e mais efetivo será o poder de degradação da técnica (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2012).

O potencial de oxidação dos $\bullet\text{OH}$ é de 2,80 V vs. EPH, maior do que os de outros importantes oxidantes, como o ozônio, permanganato, dióxido de cloro, cloro, peróxido de hidrogênio e derivados de oxigênio, apresentando-se menor apenas que o potencial de oxidação do flúor, como mostra a Tabela 2.3.

TABELA 2.3: Potenciais-padrão de redução de substâncias

| ESPÉCIE | POTENCIAL REDOX (V vs. EPH) |
|--|-----------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical Hidroxila | 2,80 |
| Oxigênio Atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de Hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de Cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,36 |
| Iodo | 0,54 |
| Hipoclorito | 1,43 |
| Hidroperoxila ($\bullet\text{HO}_2$) | - 0,30 |
| Superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) | -0,33 |

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA & JARDIM (2004)

Em qualquer tipo de POA, para que o radical hidroxila seja formado faz-se necessária a combinação de oxidantes, como o ozônio (O_3) ou o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV), visível (Vis) ou catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. No caso dos processos que envolvem eletroquímica, estes radicais são formados a partir da reação de oxidação da água, ou seja, as moléculas de água se oxidam sobre a superfície do eletrodo, de acordo com a Equação 06, gerando os $\bullet\text{OH}$ que, em seguida, serão adsorvidos pelo ânodo, dando sequência às reações (COMNINELLIS, 2004).



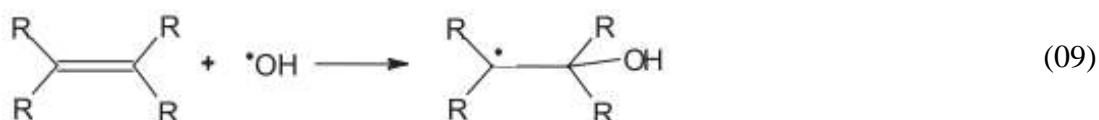
A principal característica do $\bullet\text{OH}$ é a capacidade de reagir de maneira rápida e indiscriminada com muitos compostos orgânicos e inorgânicos, apresentando diferentes mecanismos (SOUZA *et al.*, 2013). Em águas residuárias coloridas contendo corantes do tipo

azo, por exemplo, eles costumam atacar as ligações insaturadas do cromóforo, descolorindo assim o efluente. Mas, de acordo com o tipo de substância a ser degradada, o mecanismo reacional pode ocorrer de três diferentes formas (FIOREZE, 2014).

A primeira delas é a abstração de átomo de hidrogênio, ocorrida geralmente com hidrocarbonetos alifáticos, formando radicais orgânicos (Equação 07). Logo em seguida, ocorre a formação do radical peróxido por meio da adição de oxigênio molecular (Equação 08), intermediário, seguida de reações térmicas em cadeia que levam à formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (BRITO e SILVA, 2012).



A segunda forma reacional, que ocorre com compostos orgânicos que contêm ligações π , é a adição eletrofílica. Neste caso, o substrato perde uma ligação pi para permitir a formação de duas novas ligações do tipo sigma, formando os radicais orgânicos (MARTINS, 2011). Essas reações ocorrem geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, como mostra a Equação 09.



Quando a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como acontece com hidrocarbonetos clorados, por exemplo, ocorre um terceiro tipo de mecanismo reacional entre o radical hidroxila e o substrato, chamado transferência eletrônica. Nesta situação, como mostra a Equação 10, ocorre oxidação de forma direta, ou seja, com transferência de elétron do composto orgânico para o radical.



O resultado destas interações é a formação de radicais orgânicos que dão início a uma série de reações a partir de colisões iniciais com o oxigênio presente no meio, até que a mineralização do composto inicial ocorra.

2.4.4 Sistemas Típicos de POAS

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, dependendo do tipo de material utilizado e do comportamento físico-químico dos mesmos. Os sistemas considerados homogêneos são aqueles que ocorrem em uma única fase, geralmente envolvendo reações com ozônio (O_3) e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com ou sem luz UV. Já os sistemas heterogêneos empregam semicondutores sólidos como catalisadores, apresentando, portanto, mais de uma fase, como no caso dos Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada (PEOAs), tecnologia de tratamento utilizada neste estudo. A Tabela 2.4 apresenta, de forma objetiva, os principais tipos de POAs.

TABELA 2.4: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

| | HOMOGÊNEOS | HETEROGÊNEOS |
|----------------|---|--|
| COM IRRADIAÇÃO | O_3/UV H_2O_2/UV $O_3/H_2O_2/UV$ Foto-Fenton | $TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/H_2O_2/UV$ Fotoeletroquímico |
| SEM IRRADIAÇÃO | O_3/HO^\cdot O_3/H_2O_2 Reativo de Fenton | $O_3/catalisador$ Eletro/Fenton Eletroquímico |

Fonte: Adaptado de MARTINS (2011)

No caso dos sistemas homogêneos, dois diferentes mecanismos podem acontecer durante a degradação do composto inicial: a fotólise direta e a geração de radicais hidroxila. No primeiro caso, os sistemas utilizam a luz, geralmente UV, como única responsável pela destruição do contaminante e a grande maioria dos estudos visam verificar a sua contribuição em sistemas combinados com reagentes oxidantes, como, por exemplo, O_3/UV , H_2O_2/UV e $O_3/H_2O_2/UV$. Os POAs homogêneos que ocorrem a partir da geração do radical hidroxila, considerados altamente instáveis, reativos e oxidantes, podem utilizar oxidantes fortes como o O_3 ou H_2O_2 , sem necessariamente estarem combinados com irradiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os sistemas heterogêneos, que ocorrem na presença de catalisadores sólidos, caracterizam-se pela existência de mais de uma fase e pelo aumento da velocidade reacional sem que o catalisador sofra alterações químicas. O material catalítico pode ser suportado ou

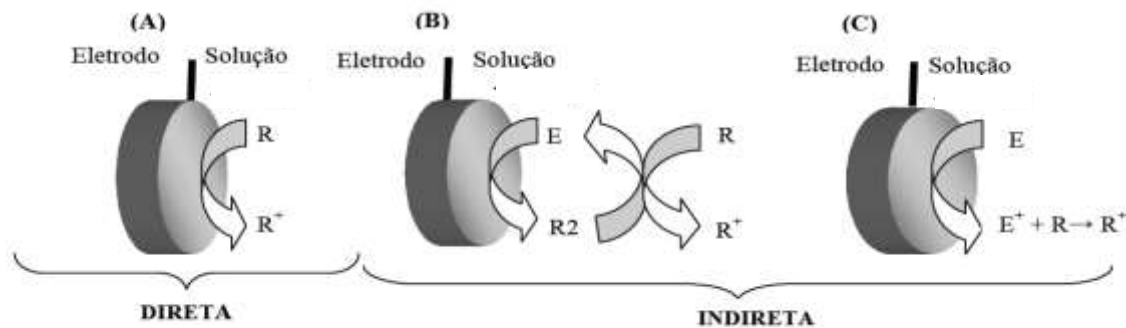
não em superfícies sólidas e os principais exemplos para este tipo de sistema são os que utilizam óxidos metálicos estáveis, como é o caso do TiO_2 , dispersos na solução com luz UV para promover a fotoativação ou suportados em eletrodos, para o caso dos PEOAs (FREIRE, 2000).

2.5 PROCESSOS ELETROQUÍMOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

A principal característica dos PEOAs, que utilizam uma célula eletroquímica como sistema, é a utilização da corrente elétrica, através de eletrodos, para promover a formação do par elétron-lacuna e conseqüentemente, a degradação oxidativa, permitindo a transformação de compostos orgânicos em substâncias biodegradáveis e até a mineralização completa (BATISTA *et al.*, 2011).

Tais processos podem ser subdivididos em duas categorias principais de oxidação: a direta e a indireta (SIRÉS e BRILLAS, 2012), como mostra a Figura 2.8.

FIGURA 2.8: Demonstração esquemática dos tipos de oxidação dos PEOAs



Fonte: adaptado de RAJESHWAR *et al.*, (1997)

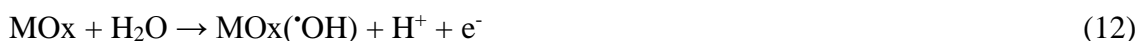
No caso da oxidação direta (Figura 2.8A) os compostos orgânicos (R) são oxidados assim que são adsorvidos na superfície anódica, ocorrendo, portanto, sem a presença de compostos intermediários (Equação 11), ou seja, os elétrons são diretamente transferidos da espécie eletroativa para o eletrodo ou vice-versa (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).



Em teoria, esta forma direta de eletrooxidação só acontece em potenciais baixos, menores do que aqueles que permitem acontecer a evolução de oxigênio, e com cinética lenta, dependendo, principalmente, da atividade eletrocatalítica do material anódico (FERRO, 2009). A redução da atividade catalítica, devido à possível formação de filmes de compostos indesejáveis na superfície do ânodo, gera a passivação do eletrodo e é um dos sérios problemas possíveis de ocorrer quando a oxidação direta é a principal via de degradação (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Já a oxidação indireta (Figura 2.8B e 2.8C), que ocorre em paralelo à direta, acontece através de espécies intermediárias eletrogeradas a partir das primeiras espécies oxidadas, sendo que os principais exemplos desses intermediários são $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$, Cl_2 , O_2 , O_3 , H_2O_2 (SIRÉS e BRILLAS, 2012). Nestas situações, os oxidantes eletrogerados migram para a solução e oxidam o composto orgânico dissolvido (R), sendo conseqüentemente reduzidos, retornando à sua forma inicial (Figura 2.8B). Este processo é classificado como oxidação indireta reversível. Alguns espécies, como o $\cdot\text{OH}$ e o $\text{Cl}\cdot$, por serem extremamente instáveis, não conseguem se regenerar na superfície do eletrodo, caracterizando uma oxidação indireta irreversível, como apresentada de forma simplificada na Figura 2.8C.

Para que os oxidantes intermediários, como os $\cdot\text{OH}$, sejam gerados, as moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor são inicialmente oxidadas, como mostra a Equação 12 (HOFFMANN, 1995).



Este radical pode estar fracamente adsorvido, ou seja, apenas fisicamente ligado à superfície do eletrodo, ou fortemente adsorvido por interações químicas com os óxidos presentes no material semicondutor. No primeiro caso, é o próprio radical hidroxila que irá oxidar o contaminante orgânico (Equação 13). Mas quando o $\cdot\text{OH}$ encontra-se quimicamente adsorvido, será gerada uma segunda espécie intermediária, chamada de óxido superior (MO_{x+1}), responsável pela oxidação da matéria orgânica (Equação 14). Neste caso, o eletrodo é considerado ativo.



Para os dois casos de oxidação eletroquímica indireta, a principal vantagem é a não passivação do eletrodo de trabalho, com a possibilidade de utilizar altos potenciais anódicos, na região de descarga da água. É preciso estar atento, apenas, à competição que pode ser gerada com a reação secundária de evolução de oxigênio (REO), que pode diminuir a eficácia da degradação. Desta forma, muitos estudos tem considerado que as condições operacionais, principalmente o material do eletrodo selecionado, tem sido o principal responsável pela eficiência de remoção, devendo ser levado em consideração, sobretudo, um sobrepotencial anódico que garanta a evolução de oxigênio e a não corrosão do eletrodo (SIRÉS e BRILLAS, 2012; SANTOS et al., 2011; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

2.5.1 Materiais Catalíticos

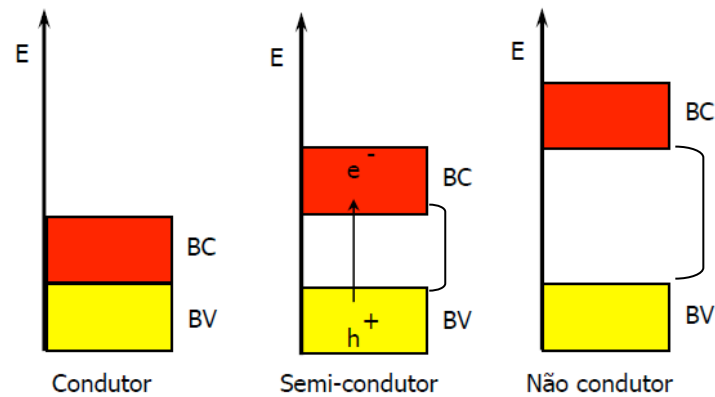
Como os PEOAs são sistemas heterogêneos, é importante considerar as características condutoras dos catalisadores, para que a técnica possa atingir um bom rendimento na degradação do contaminante em estudo.

Sobre os catalisadores empregados, se o material for um semicondutor, ele apresentará duas regiões energéticas distintas: a banda de valência, onde os elétrons não possuem movimento livre e a banda de condução, onde os elétrons são livres para se movimentarem e produzem condutividade elétrica muito parecida com a dos metais. Entre estas duas regiões, existe uma zona chamada “band-gap”. A energia mínima necessária para fazer com que os elétrons estacionários da banda de valência cheguem até a banda de condução, transformando o material catalítico em condutor, recebe o nome de energia de “band-gap” (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Logo, os materiais catalíticos podem ser classificados de acordo com a condutividade (Figura 2.9), da seguinte forma:

- Condutores: sem separação entre a banda de valência e a banda de condução.
- Semicondutores: há uma descontinuidade entre as duas bandas, mas a partir de condições energéticas apropriadas, os elétrons conseguem saltar da banda de valência para a banda de condução e gerar um par elétron/lacuna, desenvolvendo a condutividade no material.
- Não-Condutores: a zona de “band-gap” é muito grande, impedindo qualquer promoção eletrônica.

FIGURA 2.9: Esquema de níveis energéticos, demonstrando a diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não-condutores.



Fonte: adaptado de DAVIS *et al.* (1989).

Assim, uma energia superior à do “band-gap”, quando fornecida ao sistema, promove um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. Na realidade, é gerado um par elétron/lacuna, uma vez que surge um elétron na banda de condução e uma lacuna (h^+) na banda de valência, como exemplificado pela Equação 15. Daí em diante, os radicais $\cdot\text{OH}$ são gerados a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 16), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico, contribuindo para a degradação de espécies presentes em efluentes industriais (ZIOLLI E JARDIM, 1998).



De acordo com Comminellis (1994), existem dois tipos principais de ânodos: os ativos, como os que contém Pt, IrO_2 e RuO_2 , e os não ativos, que incluem os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e os que possuem PbO_2 ou SnO_2 na composição, por exemplo. Para ambos os tipos de ânodos, a água é oxidada inicialmente, levando à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Entretanto, o que torna o ânodo ativo é a forte interação dos $\cdot\text{OH}$ com a sua superfície, formando os óxidos superiores, que irão em seguida oxidar a matéria orgânica (SIRÉS e BRILLAS, 2012).

Dentre todos os materiais citados na literatura, o dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador que mais tem sido utilizado na degradação de contaminantes recalcitrantes.

(TEIXEIRA e JARDIM, 2004; BRITO e SILVA, 2012; FREIRE et al., 2000a). Nas últimas décadas o TiO_2 tem sido estudado, sobretudo, pelas propriedades magnéticas, elétricas e eletroquímicas, para diversas aplicações tecnológicas como na inativação de bactérias (Sales et al., 2012), na degradação de compostos farmacêuticos (SCHNEIDER et al., 2014; REZENDE et al., 2010) e no tratamento de diversos efluentes industriais (LOLITO et al., 2014; CATANHO et al., 2006; LACASA et al., 2011)

As principais características favoráveis à utilização do TiO_2 são: a insolubilidade em água, o baixo custo relativo, a ausência de toxicidade, a possibilidade de ativação através da luz solar, a estabilidade química para ampla faixa de pH e a facilidade na imobilização em sólidos, favorecendo a confecção de eletrodos, por exemplo (FREIRE et al., 2000). Adicionalmente, o potencial da lacuna na banda de valência (h^+BV) deste material é positivo o suficiente para gerar radicais hidroxila na superfície e o potencial do elétron na banda de condução (e^-BC) é suficientemente negativo para promover a redução do oxigênio molecular presente no meio (POURATA et al., 2009).

Na sua forma anatase, a atividade catalítica do TiO_2 é mais efetiva, porém, alguns estudos comprovam que a estrutura rutilica também pode apresentar eficiência, dependendo do tipo de material a ser oxidado (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Para Brito e Silva (2012), uma mistura das duas formas cristalinas na porcentagem de 75% anatase e 25% rutilo vêm apresentando maior resistência mecânica em relação às demais composições.

A eficiência de uma eletrooxidação, como mencionado anteriormente, está fortemente ligada às características do material do ânodo escolhido e dentre as possibilidades, os ADEs têm ganhado destaque neste cenário (POURATA et al., 2009).

2.5.1.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Desde a década de 60, quando Henry Beer descobriu que revestimentos de óxidos de metais nobres sobre ânodos de superfícies metálicas aumentavam o desempenho de oxidação quando comparados aos próprios metais puros (TROSTER *et al.*, 2002; TRASATTI, 2000), muitos investimentos em estudos eletrocatalíticos vêm acontecendo a fim de otimizar tecnologias voltadas para a indústria eletrolítica, principalmente nos processos de recuperação de metais e degradação de resíduos industriais.

Inicialmente chamados de ânodos de Beer, estes eletrodos foram aperfeiçoados por Vittorio de Nora e posteriormente patenteados pela empresa Diamont Shamrock Technologies

S.A com o nome comercial de DSA (*Dimensionally Stable Anodes*) ou ADE (Âodos Dimensionalmente Estáveis) (GOMES, 2009).

Os ADEs são eletrodos de óxidos preparados termicamente sobre uma base metálica, geralmente de titânio. Sobre esta base, é realizado um depósito de uma fina camada condutora de óxidos de metais nobres, como rutênio (RuO_2), irídio (IrO_2), tântalo (Ta_2O_5), estanho (SnO_2), o próprio titânio (TiO_2), entre outros óxidos considerados semicondutores (RIBEIRO et al., 2013).

O titânio é a base metálica mais utilizada para este tipo de ânodo, sobretudo porque apresenta elevada área superficial, resistência à corrosão e boa resistência mecânica, mesmo em altas densidades de corrente e em meios fortemente ácidos (RIBEIRO et al., 2013). Além disso, a facilidade de se obter a formação de TiO_2 aderido à sua superfície durante a calcinação da mistura precursora, faz desse material um catalisador muito eficiente quando utilizado na degradação de compostos orgânicos (TRASATTI, 2000; SANTOS, et al., 2011).

Os ADEs têm, em sua morfologia, microrachaduras que permitem a oxidação direta do substrato sobre a superfície do ânodo e, ao mesmo tempo, favorecem a produção de oxidantes intermediários que podem degradar, de forma indireta, os poluentes de interesse (TRASATTI, 2000; PANIZZA e CERISOLA, 2007).

A utilização de ADEs no tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes vem apresentando vantagens econômicas e operacionais. Na maioria dos estudos, fatores como pH, temperatura, eletrólito de suporte, material anódico e densidade de corrente foram avaliados com o objetivo de otimizar as condições de tratamento. Dentre estes, Pontes (2010) estudou a aplicação da tecnologia eletroquímica em hidrocarbonetos presentes em água de produção de petróleo utilizando diferentes velocidades de fluxo, usando eletrodo de ADE, constituído de Ti/Pt, e Ti como cátodo, concluindo que o desempenho do material do eletrodo é influenciado pela taxa de fluxo.

Morais et al. (2013) estudaram a degradação de vermelho de metila, em meio a ácido sulfúrico, utilizando como ânodo o $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, obtendo-se uma total remoção da cor e da carga orgânica, mostrando a eficiência do estudo.

Rajkumar e Kim (2006) apresentaram um estudo de degradação de corantes reativos com ADE de óxidos titânio e estanho, com total remoção da cor da solução e 82% de remoção de carbono orgânico total.

Moreira et al. (2011) avaliaram a velocidade da descoloração do vermelho de alizarina S usando como eletrodo o $\text{Ti/Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,16}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$ em presença de tampão fosfato ou cloreto de

sódio, apresentando, como resultado, uma remoção de cor superior à 90%, alcançada após 5 horas de tratamento, dependendo da densidade de corrente aplicada e da concentração de cloreto utilizada.

Adicionalmente, Catanho et al. (2006) estudaram a degradação eletroquímica e fotoeletroquímica do corante Reactive Red 198 usando o eletrodo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂; Ribeiro et al. (2012) utilizaram três ADEs para otimizar a eletrodegradação do azo corante Ponceau 2R; e Pelegrini et al. (2006) utilizaram os ADEs no tratamento terciário de um efluente industrial contendo corantes reativos.

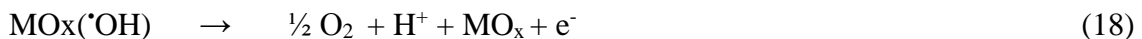
Desta forma, os ADEs podem ser uma potencial ferramenta para a degradação de diversos compostos orgânicos, tais como os corantes.

2.5.2 Reações Paralelas à Degradação dos Poluentes Orgânicos Utilizando ADEs

Como os ADEs são considerados ativos, além da oxidação direta, também ocorre a forma indireta de oxidação, ou seja, o $\cdot\text{OH}$ é quimicamente adsorvido e pode interagir com vacâncias de oxigênio presentes na superfície do anodo, formando o óxido superior (MO_{x+1}). Quando o composto orgânico (R) entra em contato com o eletrodo, ele captura o oxigênio presente no óxido superior, oxidando-se (Equação 17).



Simultaneamente a este processo, tanto os radicais hidroxila quanto os óxidos superiores geram moléculas de oxigênio, que são liberados na forma de gás, caracterizando a Reação de Evolução de Oxigênio (REO), de acordo com as equações 18 e 19 (COMNINELLIS e DE BATTISTI, 1996).

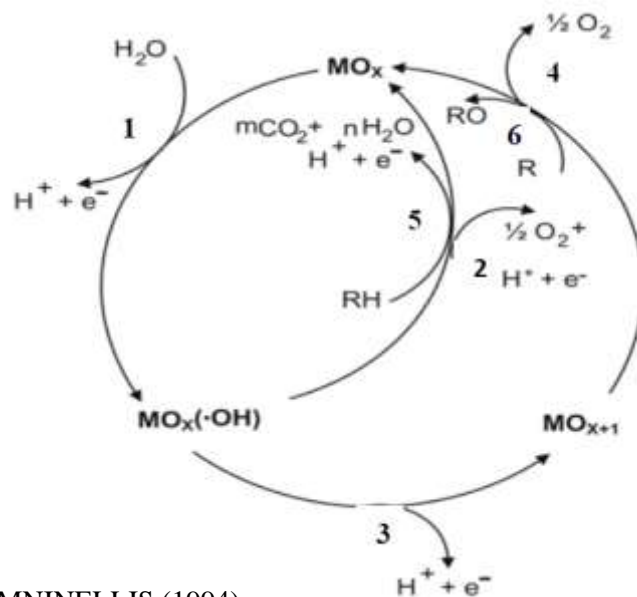


Os eletrodos com os óxidos de irídio, rutênio, tântalo, titânio e seus óxidos mistos, são considerados bons eletrocatalisadores da REO, reduzindo a possibilidade de adsorção de compostos orgânicos nos sítios ativos do eletrodo pela formação de uma cortina de gás ao seu

redor, o que gera uma resistência ôhmica e física, principalmente no que se refere ao transporte do material até o eletrodo. Assim, a eficiência de corrente na reação direta diminui com a evolução de oxigênio (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Na Figura 2.10 são apresentados os mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos.

FIGURA 2.10: Esquema do mecanismo de oxidação anódica de compostos orgânicos. (1) descarga da água formando radicais hidroxila; (2) evolução de oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (3) formação de óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação; (4) evolução de oxigênio por decomposição química dos óxidos de metal superiores; (5) oxidação dos compostos orgânicos, R, via radicais hidroxila sobre ânodos de alto poder de oxidação; (6) oxidação dos compostos orgânicos, R, via óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação



Fonte: adaptado de COMNINELLIS (1994).

Assim sendo, é preciso avaliar os potenciais de trabalho para que se obtenha o melhor rendimento possível em termos de oxidação, dependendo do comportamento do composto a ser degradado na superfície do ânodo.

Quando existe no sistema eletrolítico a presença de cloro em alguma de suas formas, ocorre outra reação paralela à oxidação do poluente e à REO: a reação de desprendimento de cloro (RDCI). Este processo pode contribuir com a eficiência do método pela característica oxidante das espécies de cloro ativo. ADEs, em especial os que contém óxidos de titânio e rutênio têm apresentado boa performance para a RDCI (BRITO e SILVA, 2012; ANDRADE *et al.*, 2007)

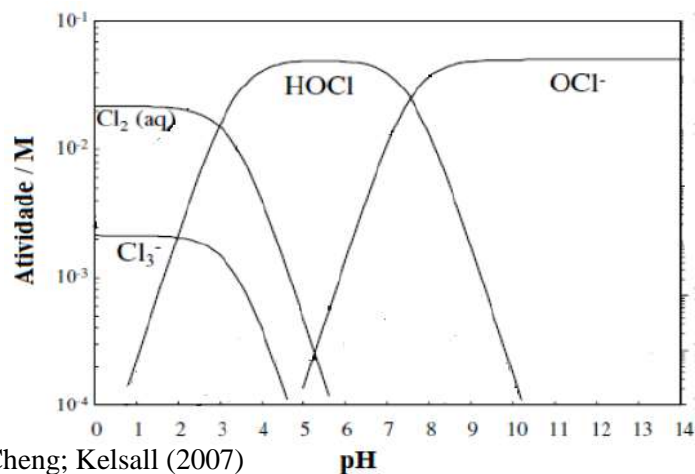
A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos na presença de cloro e seus intermediários, da mesma forma que na sua ausência, ocorre a partir da eletrólise de água e

formação do radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo. A partir desta etapa, a reação com íons cloreto gera espécies de cloro adsorvidos ($\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$) que, por sua vez, são responsáveis pela reação de desprendimento de cloro (RDCI) e oxidação da matéria orgânica, conforme as equações 20-22.



O poluente também pode ser oxidado por espécies intermediárias de cloro, como Cl_2 , HClO , Cl_3^- , de acordo com o pH do meio (OLIVEIRA et al., 2007), como mostra a Figura 2.11.

FIGURA 2.11: Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo em função do pH, calculado a 25°C e 1 atm



Fonte: adaptado de Cheng; Kelsall (2007)

Como verificado por Cheng e Kelsall (2007), é possível compreender que em pH até 4,0, são formadas concentrações muito baixas de Cl_3^- , enquanto que as espécies predominantes são $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, que se formam até pH próximo de 3,0. Já o HOCl é formado na faixa de pH entre 3 e 7,55.

A formação de cada espécie de cloro ativo é bastante influenciada pelas condições do meio, principalmente pelo pH e a concentração inicial de cloro. Quando a concentração de cloro dissolvido excede a solubilidade, a condição de supersaturação eleva a formação de bolhas de gás cloro, que são perdas para o ambiente (Equação 23). O cloro também pode sofrer hidrólise (Equação 24), formando ácido hipocloroso. A Equação 24 é reversível para

pH menor que 3 e irreversível para pH maior que este valor. Se o pH da solução for neutro ou alcalino, o ácido hipocloroso se dissocia, conforme Equação 25.



Também em pHs menores que 3, conforme a Equação 26, o cloro gerado eletroquimicamente tende a migrar para longe do ânodo, podendo reagir com íon cloreto e formar o íon tricloreto (Cl_3^-).



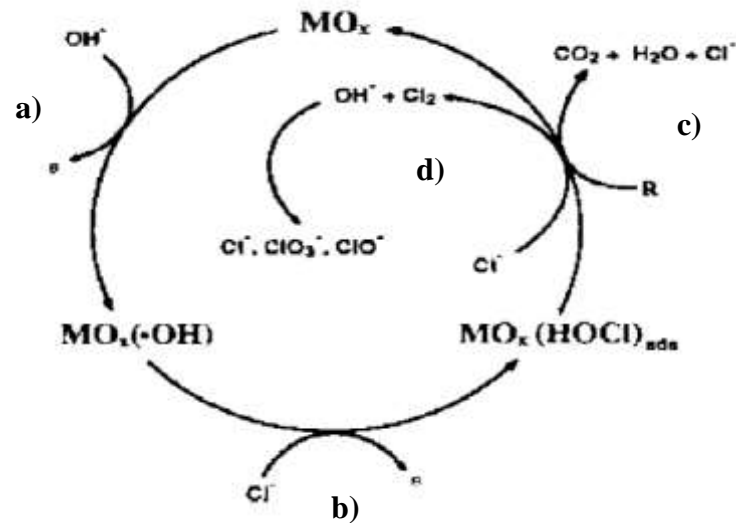
Outras reações que ocorrem no sistema eletrolítico são as das espécies ativas de cloro com os radicais hidroxila, conforme as equações 27-29, podendo formar clorito, clorato e perclorato, respectivamente (BERGMANN e ROLLIN, 2007).



Apesar do poder oxidativo característico de cada espécie intermediária de cloro, o íon hipoclorito (ClO^-) tem apresentado maior emprego nos estudos de tratamento de efluentes aquosos, mesmo considerando que o mesmo está geralmente em equilíbrio com o ácido hipocloroso ($\text{pK}_a = 7,53$), podendo formar íons Cl^- , reiniciando o ciclo.

A descrição do mecanismo de mediação por espécies de cloro ativo na oxidação de compostos orgânicos foi proposto por Comninellis (1994) e apresentado por Bonfatti *et al.* (2000), conforme Figura 2.14. O ciclo funciona da seguinte forma: a) os radicais hidroxila, formados a partir da eletrólise da água, são adsorvidos na superfície do eletrodo, formando $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$; b) os íons cloreto presentes na solução se adsorvem na superfície do eletrodo, formando $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$; c) as espécies $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$ podem oxidar a matéria orgânica (R) ou d) promover a reação de desprendimento de cloro (RDCI), que pode ser liberado para o ambiente ou formar espécies intermediárias, como Cl^- , ClO_3^- , ClO^- na solução.

FIGURA 2.12: Esquema do mecanismo da reação de desprendimento de cloro



Fonte: adaptado de Bonfatti et al. (2000).

2.5.3 Vantagens dos PEOAs

Além de apresentarem um custo relativamente baixo, quando comparado aos demais processos de oxidação avançada como os que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, os PEOAs possuem outras vantagens, que estão apresentadas abaixo (REZENDE, 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; CHEN, 2004);

- Mineralização dos poluentes: o tratamento vai além da simples transferência de fase, possibilitando, através de reações de oxidação em cadeia, que o contaminante inicial, mesmo sendo refratário, seja transformado em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Quando isso não ocorre em 100% das moléculas do poluente, os mesmos são transformados em compostos biodegradáveis;
- Tem poder oxidante forte associado a uma cinética de reação elevada: o tempo de tratamento é muito menor, quando comparado a outros tipos de tratamento, considerando a oxidação completa dos poluentes;
- Podem estar associados a outros tratamentos: podem funcionar como pré ou pós-tratamento de efluentes;
- Podem ser a única forma de tratamento: geralmente, são capazes de degradar toda a matéria orgânica presente no efluente, sem necessitar de complementação no tratamento;

- Não forma subprodutos: quando utilizado oxidante suficiente e de maneira otimizada, ocorre a mineralização, sem formar subprodutos;
- Possibilitam tratamento *in situ*: o sistema de tratamento pode ser montado no local de geração do efluente, além das espécies oxidantes também poderem ser eletrogeradas na própria solução a ser tratada;
- Relação custo/benefício: os sistemas eletroquímicos, apesar de apresentarem altos custos de energia, quando comparados a sistemas biológicos, possibilitam a degradação de compostos bastante resistentes à biodegradação, de forma que o benefício gerado é bem maior que o custo;
- Versatilidade: podem tratar efluentes contendo as mais variadas matrizes, por meio da oxidação direta ou indireta. Além disso, o sistema pode ser montado de acordo com as características do efluente ou substância a ser oxidada, podendo modificar desde o eletrodo, densidade de corrente, tempo de eletrólise, fluxo de sistema, entre outras variáveis;
- Automaticidade: o sistema é facilmente automatizado, sendo necessário, apenas, controlar o potencial elétrico (E) e a corrente (i);
- Eficiência energética: as células e eletrodos podem ser projetados de forma a minimizar o consumo de energia, de acordo com o melhor desempenho do sistema;
- Não há necessidade de introdução de substâncias tóxicas: o uso do elétron como reagente e do catalisador na forma de revestimento do eletrodo elimina a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas, fazendo-se necessário, apenas, que sejam adicionadas substâncias condutoras quando o meio não tiver esta característica.

2.6 ESTUDOS COM CORANTES

A literatura reporta diversos trabalhos envolvendo diferentes tecnologias no tratamento de corantes e/ou efluentes oriundos das indústrias têxteis, principalmente com o objetivo de minimizar os impactos desses contaminantes no meio ambiente. Dentre as tecnologias utilizadas, estão a adsorção, coagulação, flotação, descoloração por fotocatalise, oxidação, processos microbiológicos e enzimáticos, separação por membranas, entre outros importantes métodos (LEAL, 2003).

AKSU e ISOGLU (2006) estudaram a eficiência da polpa de beterraba no tratamento de efluente contendo o corante Gemazol Turquoise Blue-G por adsorção, avaliando a influência do pH, temperatura e concentração inicial do corante. Os resultados revelaram que o pH e a temperatura influenciaram significativamente na adsorção, sendo que a melhor condição para a remoção do corante foi usando pH 2 a temperatura ambiente. A análise termodinâmica mostrou que o processo de adsorção foi exotérmico e a biossorção do corante sobre o adsorvente ocorreu por interação eletrostática.

SILVA et al. (2012) estudaram a eficiência da enzima peroxidase do nabo na remoção de diversos corantes têxteis (reactive blue 21, reactive blue 19, reactive orange 16, reactive green 21, acid blue 62 e acid orange 52). As reações de oxidação enzimática foram conduzidas a 30 °C, em tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ e pH 7,0, sendo que a absorvância dos corantes foi medida periodicamente durante os experimentos, por meio de um espectrofotômetro de UV-Visível. Os corantes mais removidos pelo tratamento enzimático foram o Reactive Blue 21 e o Reactive Green 21, seguidos pelo Reactive Blue 19, Acid Orange 52 e Acid Blue 62. Portanto, a enzima peroxidase do nabo apresentou baixa eficiência na remoção dos corantes azo e maior eficiência para corantes ftalocianínicos, antraquinona e triarilmetano.

Ribeiro et al. (2013) avaliaram a eletrodegradação do corante PONCEAU 2R utilizando ânodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt; neste trabalho, amostras foram retiradas a cada 15 minutos e analisadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta. A partir dos resultados, os autores concluíram que os eletrodos ADE-O₂, ADE-Cl₂ e Ti/Pt apresentaram eficiência satisfatória para a descoloração do corante PONCEAU 2R, com percentuais próximos de 100%; e que o eletrodo de Ti/Pt apresentou o maior percentual de remoção de matéria orgânica (15% à 200 mA cm⁻² de densidade de corrente aplicada). Os estudos de voltametria cíclica revelaram que não houve processos redox envolvendo a molécula de PONCEAU 2R e que o corante foi degradado por oxidação indireta.

Rocha et al. (2012) avaliaram o uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG) com diferentes teores de aglomerante hidrofóbico, na produção de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a partir da reação de redução do O₂, e sua aplicação no processo de degradação do corante Reactive Blue 19. Os resultados mostraram que o corante foi degradado mais eficientemente com H₂O₂ eletrogerado na presença de íons de Fe(II), levando à remoção de 95% da cor original e 39% de COT.

Zamora et al. (2012) realizaram um estudo comparativo entre a eficiência de sistemas eletro-Fenton, operados com cátodo de carbono-felt, e processos Fenton e foto-Fenton, na degradação dos corantes Azul QR 19 (C.I) e Laranja Reativo 16 (C.I) e na remediação de resíduos de tingimento. Nos estudos preliminares, envolvendo a degradação de ambos os corantes, ficou evidenciada a elevada capacidade de degradação dos processos Fenton e foto-Fenton, que foram realizados em condições experimentais otimizadas (pH: 3; H_2O_2 : 150 mg L^{-1} ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1}), apresentando rápida degradação dos grupos cromóforos e remoção da cor em torno de 15 min. Nos estudos de eletrodegradação a remoção completa da cor foi alcançada em torno de 30 minutos; embora mais lenta, o processo eletro-Fenton se sustenta por mais tempo, devido à geração contínua de peróxido.

Como os corantes Reactive Red 239 e Reactive Orange 7 pertencem à maior classe de corantes têxteis existente, sendo amplamente utilizados no tingimento de fibras de algodão, a sua degradação também tem sido investigada com vistas ao desenvolvimento de metodologias de tratamento de efluentes, buscando, principalmente, a remoção da coloração dos resíduos.

Em relação ao RR239, Chen et al. (2003) utilizaram microrganismos e removeram 75-90% da cor principalmente por descoloração biológica associada com adsorção parcial do corante nas células suportadas em gel polivinil álcool (PVA), mesmo com uma elevada concentração de RR239 (500 mg L^{-1}), dentro de 12 h, usando cultura em frasco; a operação contínua foi conduzida a um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 5-20 h. Liu et al. (2005) utilizaram TiO_2 e radiação ultravioleta (UV) em reator fechado, otimizando a intensidade da luz UV, a concentração de TiO_2 , o pH inicial e a velocidade de agitação do processo de degradação fotocatalítica; a condição otimizada da degradação fotocatalítica do Reactive Red 239 foi: intensidade da luz UV: 16,08 W m^2 , concentração de TiO_2 : 3,06 g/L, pH inicial: 2,64 e velocidade de agitação: 880 rpm; sob esta condição foi alcançada a eficiência de descoloração máxima de 99,82%. Karadag et al. (2007) estudaram a adsorção do RR239 em solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em sistema descontínuo para modificar zeólitas (clinoptilolite), em diferentes temperaturas e pH; os resultados demonstraram que o agente tensoativo catiônico (CTAB) melhorou significativamente a capacidade de adsorção da zeólita que, em 30 minutos aumentou a adsorção de 3 a 6 vezes, considerando pH 7 e elevação periódica da temperatura. Cristóvão et al. (2009) observaram uma descoloração de 68,23% do corante Reactive Red 239, no tratamento biocatalítico oxidativo em reator descontínuo com enzima lacase de *Aspergillus* comercial, em temperatura

ambiente; o acompanhamento foi feito por espectroscopia UV-Vis, em comprimento de onda de 200-800 nm.

Quanto ao corante RO7, Jadhav et al. (2012) estudaram a sua degradação utilizando as bactérias *Pseudomonas aeruginosas* na condição otimizada de pH 7,43, temperatura de 29,39°C e 2,88 g L⁻¹ de concentração de massa celular, resultando numa descoloração de 96,01% em um período de exposição direta de 5 h. A degradação do corante foi verificada por meio de análise de cromatografia líquida de alta eficiência e também foram realizados estudos de fitotoxicidade metabólica usando *Phaseolus mungo*, *Triticum aestivum* e *Sorghum vulgare*, que indicou ausência do corante em níveis tóxicos. Parsa et al. (2013) avaliaram a degradação do RO7 em meio aquoso pelo processo de oxidação eletroquímica usando eletrodo Ti/Sb-SnO₂, preparado com revestimento por imersão e método de decomposição térmica; a eficiência máxima de descoloração foi conseguida nas condições de pH = 4, concentração de eletrólito (H₂SO₄) de 3,5 g L⁻¹ e densidade de corrente de 19 mA cm⁻², obtendo a descoloração em 5 minutos e a remoção total de DQO em 90 minutos de eletrólise. Souza e Zamora (2005) desenvolveram um trabalho de degradação de corantes têxteis, incluindo o RO7, utilizando um sistema que combinava peróxido de hidrogênio e ferro metálico, empregando-se lã de aço comercial como única fonte de ferro; a degradação foi realizada em reator tubular contínuo de vidro de 2,0 L de capacidade, recheado com aproximadamente 14 g de lã de aço; na condição otimizada de pH = 2,0, peróxido de hidrogênio em concentração de 100 mg L⁻¹ e vazões entre 0,2 e 0,5 L min⁻¹ de solução do corante, observou-se que tempos de retenção de 2,5 min foram suficientes para promover uma eficiente degradação das espécies químicas responsáveis por aproximadamente 80% do sinal espectroscópico; entretanto, uma desvantagem evidente foi a liberação de aproximadamente 100 mg L⁻¹ de ferro para a solução.

Esses trabalhos mostram que, embora existam pesquisas com a intenção principal de remover a cor desses corantes, é importante avaliar a sua degradação eletroquímica utilizando ADEs de diferentes composições, com vistas a remover não somente a cor, mas também a sua carga orgânica. Considerando as propriedades e vantagens dos ADEs, descritas anteriormente, estes eletrodos têm grande potencial de uso para a eletro-oxidação dos corantes RR239 e RO7, sendo de grande relevância estudar a influência de parâmetros como eletrólito suporte, densidade de corrente aplicada, temperatura e presença de agentes oxidantes, de forma a otimizar o processo de degradação destes compostos, chegando à descoloração e à mineralização total no menor tempo e menor custo possível.

CAPÍTULO III

3.0 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Avaliar a eficácia dos ânodos dimensionalmente estáveis dos tipos Ti/RuO₂TiO₂ e Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ na degradação eletroquímica dos corantes Reactive Red 239 e Reactive Orange 7, a fim de contribuir com o desenvolvimento de novas metodologias de tratamento de efluentes produzidos na indústria têxtil e, como consequência, com a minimização do potencial poluidor do efluente gerado por esta atividade.

3.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do eletrólito suporte na degradação eletroquímica dos corantes, em diferentes densidades de corrente aplicada;
- Verificar a influência da temperatura da solução eletrolítica no processo de eletro-oxidação;
- Analisar o efeito da adição de íons cloreto na oxidação eletroquímica dos corantes, em diferentes temperaturas;
- Comparar o desempenho dos diferentes materiais anódicos, em termos de eficiência de degradação e consumo energético.

CAPÍTULO IV

4.0 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções dos corantes RR239 e RO7 foram preparadas em concentração de 25 ppm ou $2,2 \times 10^{-5}$ e $4,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente, a partir de amostras comerciais utilizadas na indústria têxtil, doadas pela empresa Dystar. Os demais reagentes e soluções foram de grau de pureza analítica. Para a preparação das soluções foi usada água destilada e deionizada.

As soluções de cada corante foram preparadas em dois eletrólitos de suporte diferentes: ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,1 mol L⁻¹ (pH ≈ 1) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) 0,1 mol L⁻¹ (pH ≈ 8), ambos na ausência e presença de três concentrações diferentes de íons Cl⁻ (0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹).

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Voltametria

As curvas de polarização linear e de voltametria cíclica foram obtidas usando-se uma célula eletroquímica convencional (Figura 4.1) na qual foram conectados um eletrodo de trabalho (ADE com área geométrica de 0,25 cm²), um eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_{sat}) e um eletrodo auxiliar de platina (1,0 cm²), e registradas por meio de um Potenciostato/Galvanostato da marca Metrohm, modelo µAutolab III, interfaceado com o programa NOVA 1.10.

A faixa de potencial utilizada foi de 0,0 a 1,3 V para voltametria cíclica e de 0,0 a 1,4 V para voltametria de varredura linear, suficientes para se obter informações até a região onde se inicia a descarga da água. As curvas voltamétricas dos eletrodos binário e ternário foram obtidas a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat}.

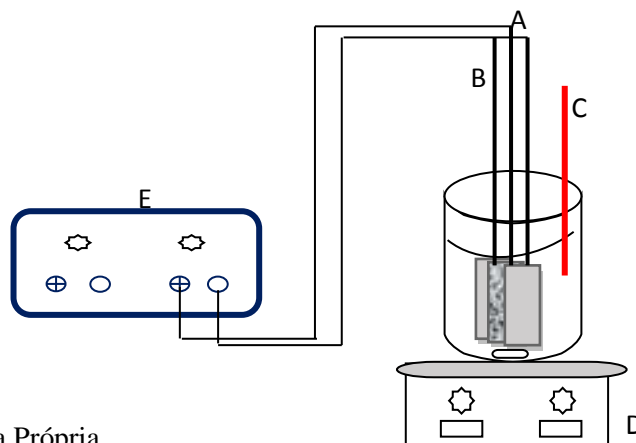
FIGURA 4.1: Célula eletroquímica

Fonte: Autoria própria

4.2.2 Eletrólises

As eletrólises galvanostáticas foram realizadas com eletrodos do tipo ADE, constituídos de placas de titânio revestidas com óxidos de titânio, rutênio e irídio, $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ (eletrodo binário) e $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ (eletrodo ternário), usadas como ânodos, e placas de titânio, usadas como cátodo. Foram usados eletrodos com áreas geométricas de 64 cm^2 , adquiridos da empresa De Nora do Brasil. A cela eletroquímica utilizada possui um único compartimento, com volume de amostra de 500 mL , de forma que os eletrodos (uma placa como ânodo e duas como cátodo) foram dispostos em paralelo e alternados, a uma distância de 1 cm entre si (Figura 4.2). Para a geração de corrente foi utilizada uma fonte de alimentação modelo MLP-3303, de $3\text{A}/5\text{V}$, da marca Minipa.

FIGURA 4.2: Sistema de eletrólise: A) Ânodo; B) Cátodos; C) Termômetro; D) Agitador magnético; E) Fonte de alimentação.



Fonte: Autoria Própria

Inicialmente, as eletrólises foram realizadas à 25°C, durante seis horas e sob agitação constante. Foram avaliadas três densidades de corrente (10, 20 e 40 mA cm²), definidas a partir dos resultados de estudos voltamétricos. As condições que possibilitaram o melhor desempenho no processo de degradação de cada corante, foram acrescidas de três concentrações diferentes de íons cloreto (0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹) e também foram testadas nas temperaturas de 40 °C e 60 °C, como demonstrado pelos fluxogramas apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4.

FIGURA 4.3: Fluxograma demonstrativo das eletrólises realizadas com o corante Reactive Orange 7

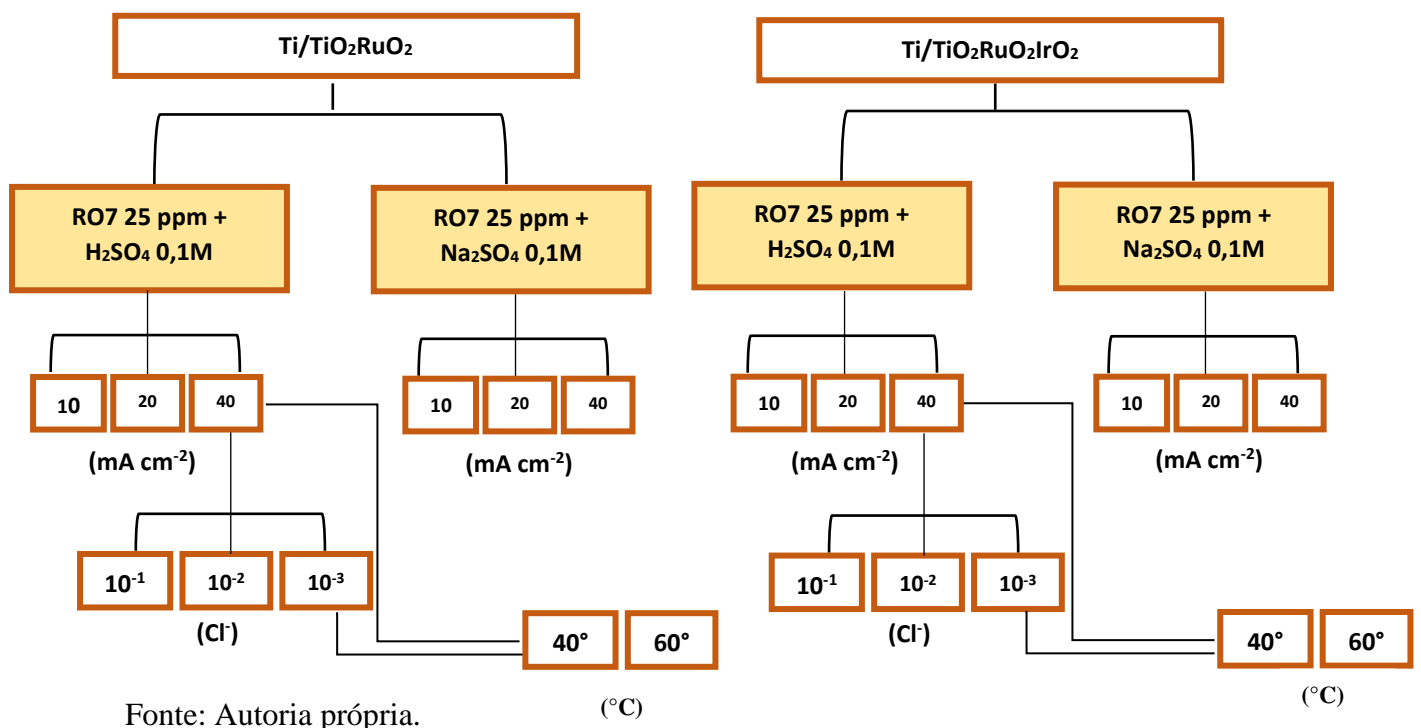
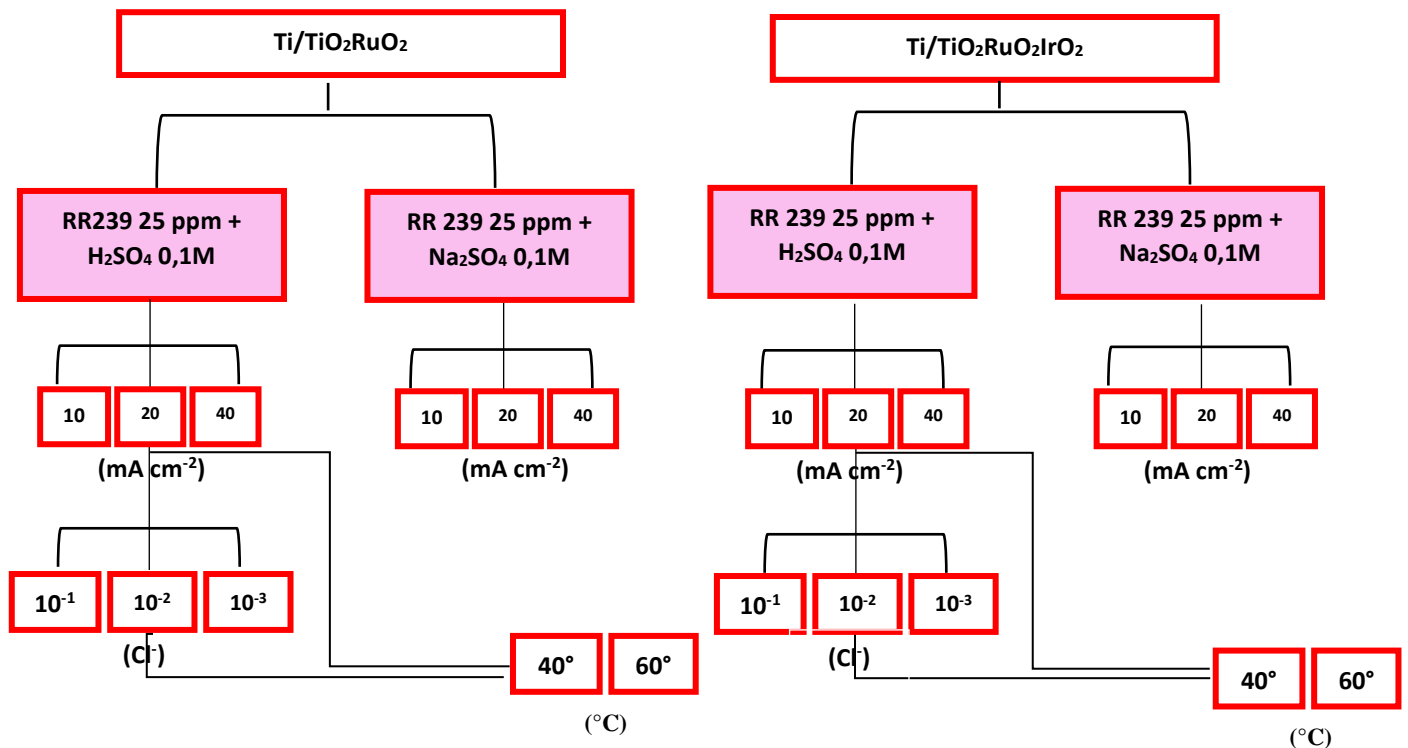


FIGURA 4.4: Fluxograma demonstrativo das eletrólises realizadas com o corante Reactive Red 239



Fonte: Autoria própria

A limpeza dos eletrodos foi realizada após cada eletrólise, inicialmente com água destilada, e em seguida, com banho de imersão em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹, por 5 minutos. Depois desta etapa, os eletrodos foram lavados novamente com água destilada.

4.2.3. Parâmetros Analíticos

Durante as eletrólises, em intervalos periódicos de tempo (15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos), foram monitorados o pH e a temperatura, utilizando um medidor multiparamétrico modelo 5 Star de marca Orion; o potencial da célula, medido por meio da fonte de alimentação de marca Minipa; o potencial do ânodo, utilizando um multímetro digital; e a remoção da cor da solução eletrolítica, por meio de um Espectrofotômetro Molecular da marca Varian, modelo Cary 50 Conc (Figura 4.5).

Nesses intervalos de tempo, também foram retiradas alíquotas para determinar a concentração de carbono orgânico total (COT), usando o método titulométrico (EMBRAPA, 2005), adaptado de Yeomans e Bremner (1988) e baseado na oxidação com dicromato de potássio em meio ácido. Nesta técnica, uma alíquota de 0,5 mL da solução foi transferida para um tubo de digestão, onde adicionou-se 2,5 mL de solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,1667 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (correspondente 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 bloco digestor pré-aquecido a 140°C , e após 30 minutos foram retirados e colocados em uma capela para resfriamento. Três provas em branco (B_{aq}) contendo a solução de dicromato, ácido sulfúrico e 0,5 mL de água destilada foram submetidas ao mesmo processo de aquecimento. O conteúdo dos tubos foi quantitativamente transferido para frascos erlenmeyer de 125 mL, completando-se o volume para cerca de 45 mL com água destilada. Adicionou-se 5 gotas de indicador de Ferrouin e titulou-se com sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) teve sua concentração padronizada utilizando o branco sem aquecimento (B_f). Para os cálculos foi utilizada a equação 30:

$$COT \text{ (g . L}^{-1}\text{)} = (A) \times SFA \times 12/4 \quad (30)$$

Em que:

$$A = ((V_{baq} - V_{am}) \times (VB_f - VB_{aq}) / VB_f) + (V_{baq} - V_{am})$$

VB_{aq} - volume de SFA gasto na titulação da prova em branco aquecida

V_{am} - volume de SFA gasto na titulação da amostra

VB_f - 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 CO_2)

A concentração de nitrato foi determinada antes e após as eletrólises, utilizando a espectrofotometria de UV-Visível, por meio da reação com salicilato de sódio (VIJAYASARATHY, 2011). No 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 ≈ 50 mL, com água deionizada. A mistura foi aquecida a 95°C até a sua secura e após esfriar até a temperatura ambiente (25°C), adicionou-se 2 mL de H_2SO_4 concentrado. Após 10 minutos, adicionou-se lentamente 10 mL de água destilada, e esperou-se novamente mais 10 minutos para adicionar 10 mL da solução alcalina (NaOH 40%) de tartarato duplo de sódio e potássio (0,8%), sob agitação. Depois avolumou para 100 mL com água deionizada e

fez-se a leitura no espectrofotômetro de marca Varian, modelo Cary 50 Conc, pelo método da curva de calibração no comprimento de onda de 410 nm.

Por fim, a eficiência do processo foi avaliada em termos de tempo e consumo energético. O cálculo do consumo energético por unidade de solução tratada foi feito para cada eletrólise, utilizando a Equação 31 (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009, 2012).

$$CE = \frac{\Delta E_c \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V} \quad (31)$$

Em que:

ΔE_c é a média do potencial aplicado (V), I é a corrente (A), t é o tempo de eletrólise (h) e V é o volume tratado (m³).

CAPÍTULO V

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO REACTIVE RED 239 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

5.1.1 Medidas Potenciodinâmicas

As medidas voltamétricas foram realizadas com o objetivo de verificar o potencial da reação de evolução de oxigênio nos diferentes meios e o comportamento redox e de adsorção do corante nas superfícies anódicas.

As curvas de varredura linear dos ADEs nos diferentes eletrólitos suporte (Figura 5.1) mostram que as REO iniciam em potenciais de aproximadamente 1,20 e 1,25 V em meio de Na_2SO_4 e H_2SO_4 , respectivamente, para ambos os eletrodos, e que a evolução de oxigênio é mais intensa para o sistema que utilizou H_2SO_4 como eletrólito. Já a Figura 5.2 mostra os voltamogramas cíclicos típicos dos ADEs, caracterizados por picos largos e pouco definidos, independente do eletrólito suporte utilizado, o que evidencia grande heterogeneidade da superfície dos eletrodos, com superposição dos óxidos de metal inferior e superior (Panizza e Cerizola, 2007; Ribeiro, 2013). Além disso, a simetria entre as áreas anódica e catódica indicam reversibilidade no processo.

FIGURA 5.1: Curvas de varredura linear dos ADEs a) $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ e b) $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$, em soluções de Na_2SO_4 e H_2SO_4 , ambos em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de potencial de 50 mV s^{-1} .

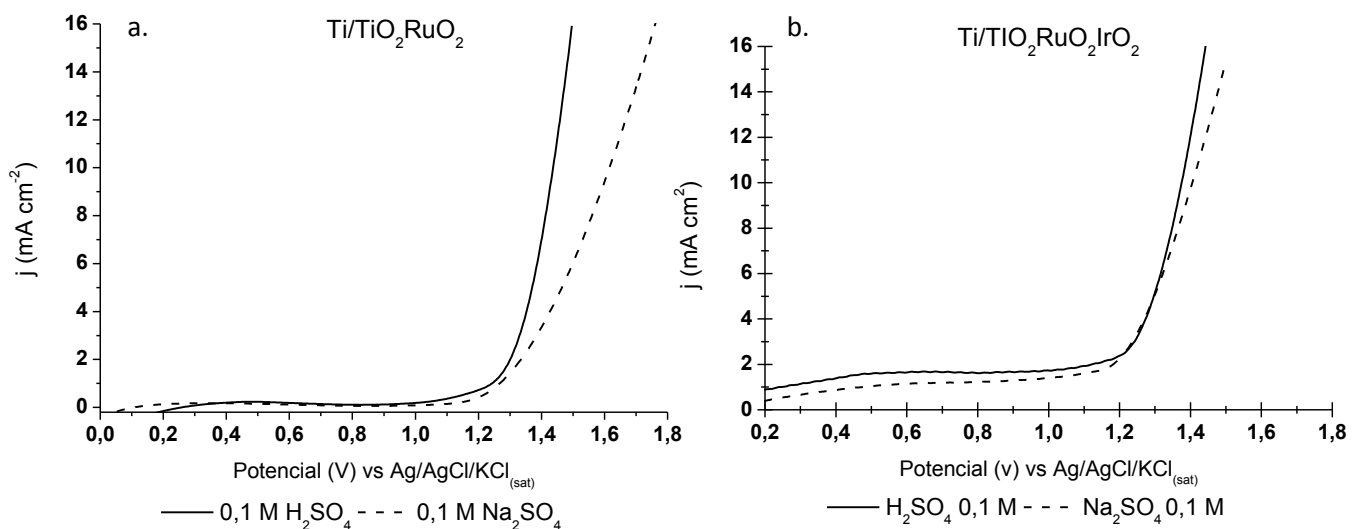
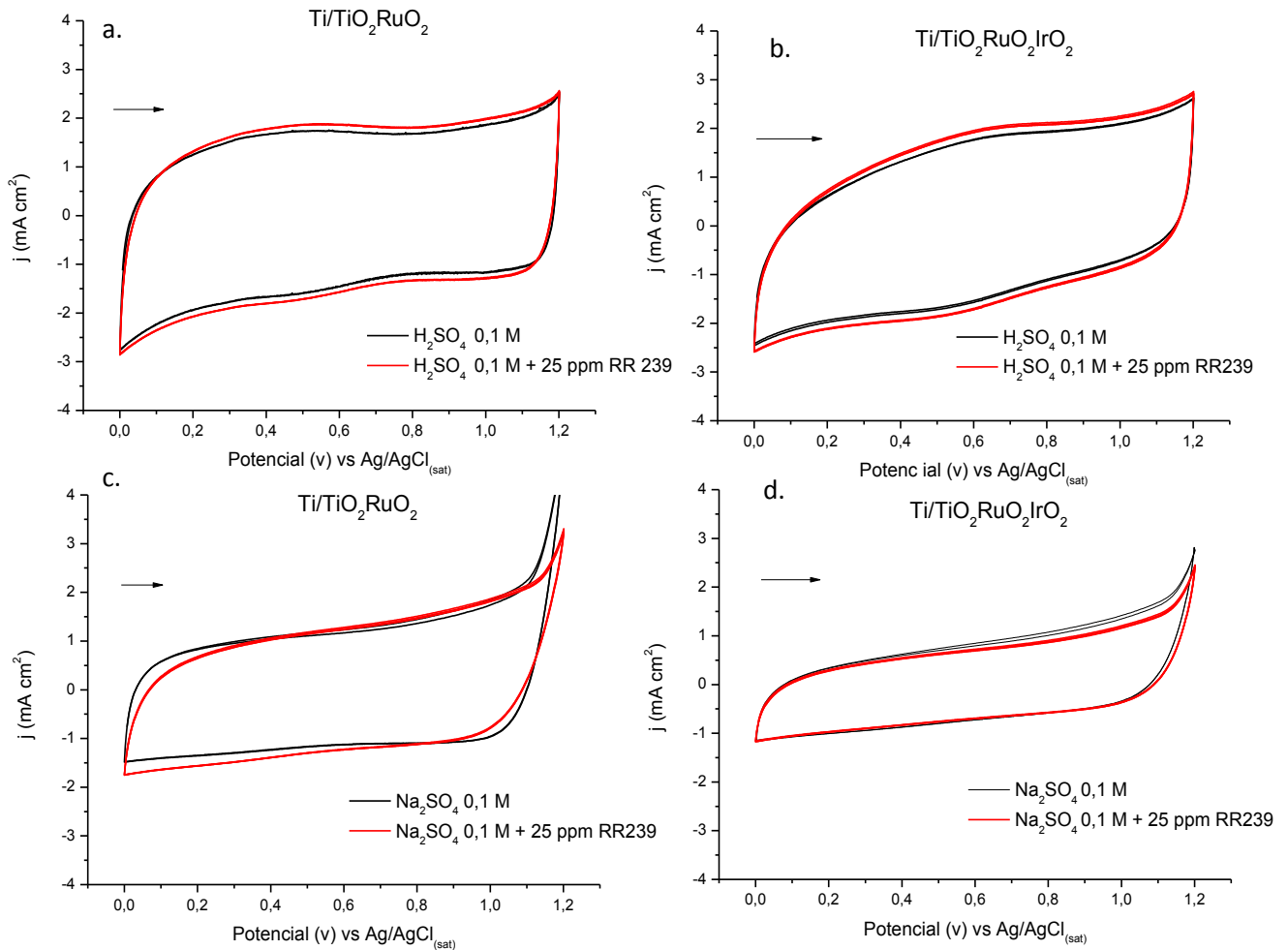


FIGURA 5.2: Voltamogramas cíclicos registrados na ausência e presença de RR239 (25 mg L⁻¹, 3 ciclos), a 50 mV s⁻¹, em meio de H₂SO₄ (a. e b.) e Na₂SO₄ (c. e d.), para ambos eletrodos.



Para verificar a eletroatividade do corante sobre os ADEs, adicionou-se 25 mg L⁻¹ de RR239 aos eletrólitos de suporte. Para ambos os eletrodos avaliados, independente do eletrólito suporte utilizado, a caracterização eletroquímica mostrou que o corante não é eletroativo no intervalo de potencial investigado, ou seja, não foi observado nenhum processo redox correspondente ao corante na faixa entre 0 e 1,2 V (Figura 5.2). Segundo Aquino Neto e Andrade (2009), a oxidação de compostos orgânicos é dificultada pelo REO, que é a principal dificuldade inerente à degradação eletroquímica destes compostos. Em outras palavras, a competição entre a REO e a oxidação do material orgânico reduz significativamente a eficiência da degradação eletroquímica.

Observando a Figura 5.2c. e d., percebe-se que a adição do RR239 causou um decréscimo da densidade de corrente na região da REO, indicando que o processo de oxidação do corante ocorre na região de decomposição da água (Panizza e Cerisola, 2007), ou seja, há uma competição entre o corante e o oxigênio pela adsorção na superfície dos eletrodos.

Adicionalmente, independente de qual eletrólito suporte foi utilizado, não se observou nenhum processo de adsorção do corante sobre os eletrodos, o que ficou evidenciado pela sobreposição dos três ciclos voltamétricos consecutivos (em vermelho). Este comportamento indica a não passivação da superfície dos eletrodos durante os processos de oxidação.

5.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

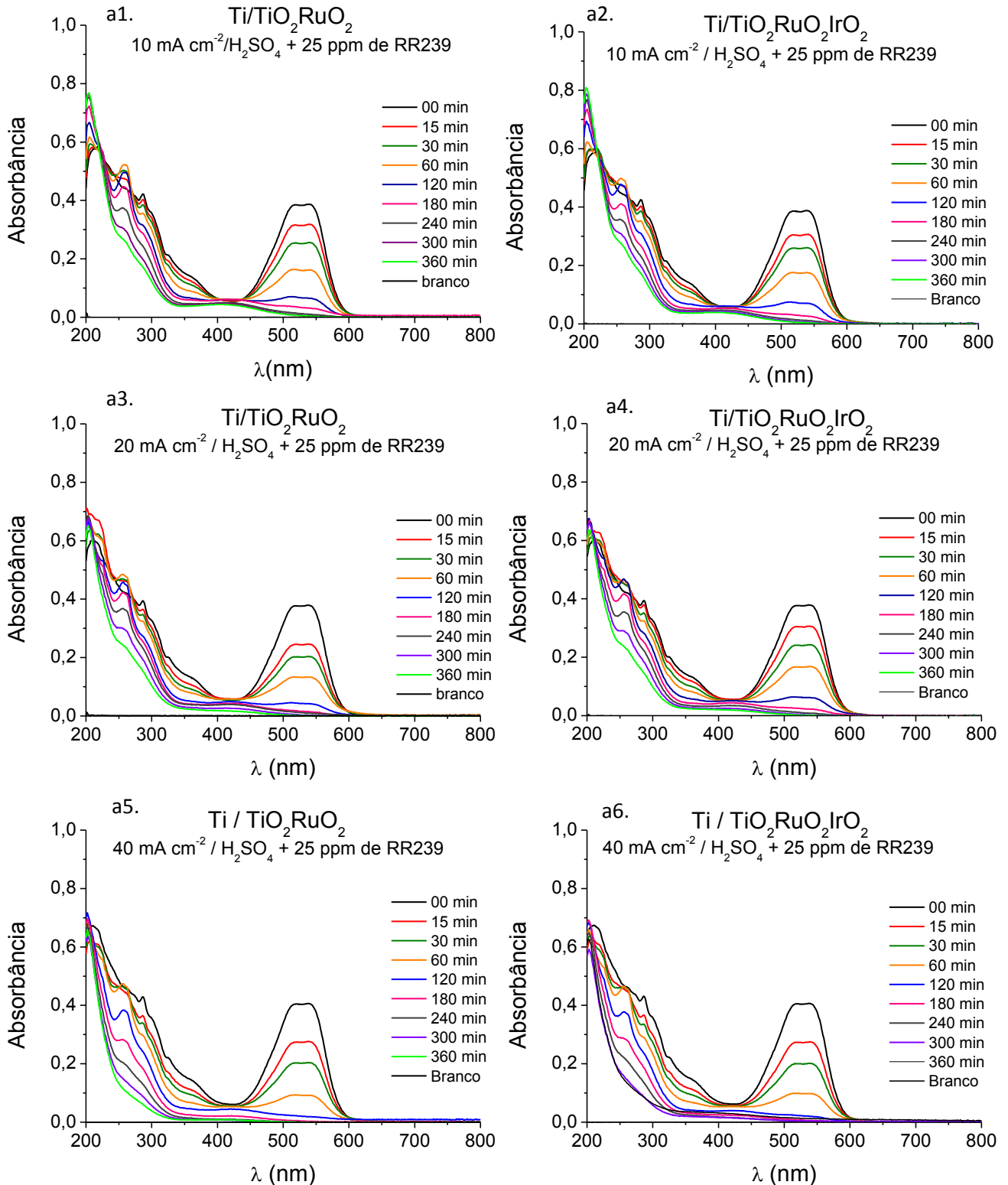
Os espectros de absorção do corante RR239 (Figura 5.3), registrados durante as eletrólises, apresentaram duas principais bandas. Uma na região do visível com $\lambda_{\text{máx}}$ em 543,9 nm, que é atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$, referente ao grupo azo ($-N=N-$) e responsável pela coloração, e a outra banda na região do ultravioleta, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 289,1 nm, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que é atribuída a sistemas com anéis aromáticos.

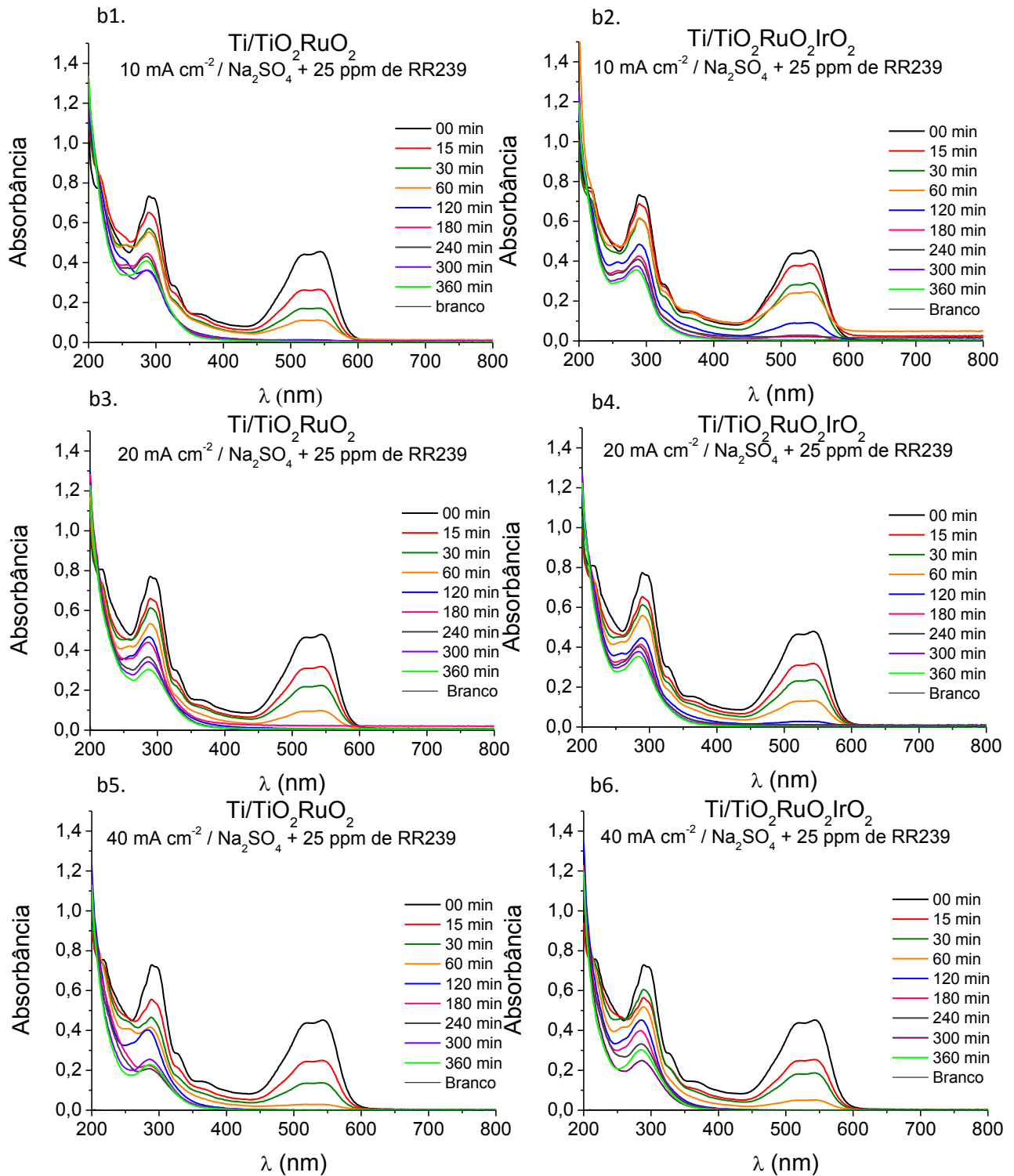
A evolução dos espectros de absorção do corante com o tempo de eletrólise, apresentada na Figura 5.3, mostra a redução da banda de absorção na região do visível (543,9 nm) em 6 h de eletrólise, independente da densidade de corrente aplicada (10, 20 ou 40 mA cm^{-2}), indicando a remoção da cor, a qual foi evidenciada pela descoloração das soluções. Além disso, os espectros mostraram diminuição da intensidade das bandas na região do UV, o que pode ser atribuído à diminuição da carga aromática, devido à quebra das ligações nos anéis aromáticos. As maiores velocidades de descoloração e de decaimento da banda característica dos grupos aromáticos ocorreram na densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} . Este resultado deve-se ao maior número de $\cdot\text{OH}$ gerados por unidade de tempo. Como o ADE possui baixa sobretensão para a REO, a maior produção de $\cdot\text{OH}$ adsorvidos, devido a hidrólise da água, favorece a sua interação com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo, formando os óxidos superiores, que passam a oxidar o corante.

Com relação ao eletrólito de suporte, o meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} aumentou a velocidade de remoção da cor, como já demonstrados em outros trabalhos (Lima, 2002; Rocha, 2011; Sousa, 2013). Este comportamento pode ser justificado por duas possibilidades. A primeira é que em pH baixo, os íons Na^+ ligados aos grupos sulfonados da estrutura ($-\text{SO}_3\text{Na}$) são liberados na solução por dissociação. Assim, os grupos $-\text{SO}_3$ que permanecem ligados aos anéis aromáticos permitem que os íons H^+ livres liguem-se a eles, modificando a estrutura original do corante e, conseqüentemente, interferindo na cor (SANTOS, 2011). Isso evita a captura de $\cdot\text{OH}$ pelos íons H^+ para formar água. A segunda possível justificativa está

ligada à formação de outros oxidantes intermediários, além do $\cdot\text{OH}$, em soluções contendo sulfato nesta faixa de pH (1-2), como os peroxodissulfatos (MALPASS *et al.*, 2010; ROCHA, 2011; MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2012).

FIGURA 5.3: Espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RR239 em presença de (a.) H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e (b.) Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , para o período de 6 h de eletrólise, utilizando os ADEs $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ (a1, a3, a5, b1, b3, b5) e $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ (a2, a4, a6, b2, b4, b6).



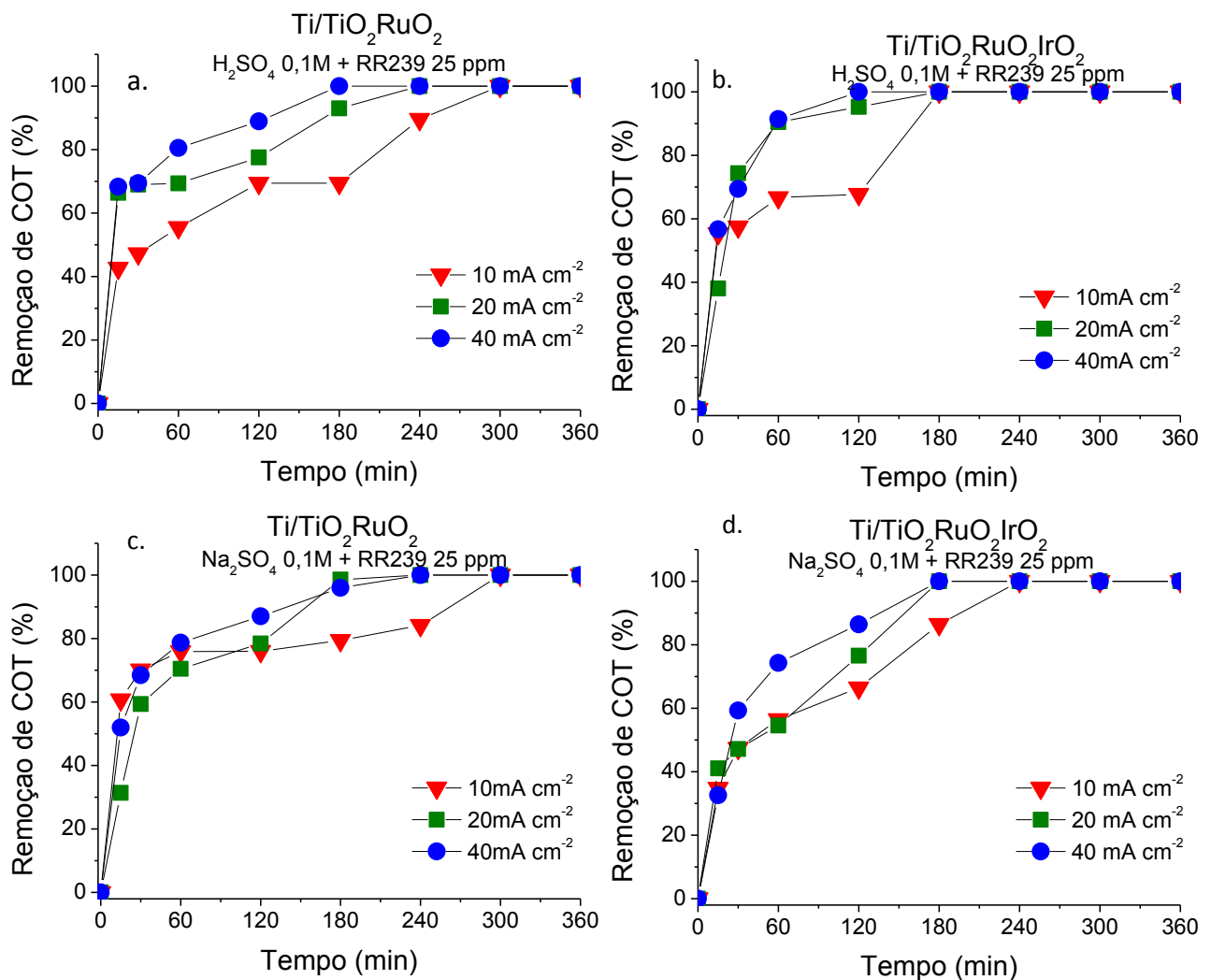


5.1.3 Remoção de Matéria Orgânica

Para verificar a eficiência do processo de remoção da carga orgânica, análises de COT foram acompanhadas em função do tempo de eletrólise (Figura 5.4). Os resultados mostraram

que, de forma geral, a remoção do COT aumentou na medida em que a densidade de corrente aplicada foi aumentada, sendo verificado uma significativa remoção de COT em todos os casos, mas a velocidade de degradação foi maior quando foi utilizado o ADE Ti/TiO₂RuO₂IrO₂ e o H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, na densidade de corrente aplicada de 20 mA cm². Neste caso, a remoção de COT chegou próximo aos 100% em 120 minutos de eletrólise.

FIGURA 5.4: Remoção de COT em função do tempo de eletrólise usando os eletrodos Ti/TiO₂RuO₂ (a. H₂SO₄ e c. Na₂SO₄, ambos a 0,1 mol L⁻¹) e Ti/TiO₂RuO₂IrO₂ (b. H₂SO₄ e d. Na₂SO₄, ambos a 0,1 mol L⁻¹)



5.1.4 Liberação de Íons Nitrato

Considerando que a redução da banda na região do visível está relacionada à remoção da cor, devido à fragmentação do grupo azo, e que o decaimento da banda na região do UV é

indicativo de quebra dos grupos aromáticos, isto implica em liberação de íons inorgânicos nitrogenados em solução, como reportado por outros autores (MORAIS et al., 2013; CAVALCANTI et al., 2013). Além disso, o estudo de remoção de COT indicou mineralização da matéria orgânica. Por esta razão, a quantificação de NO_3^- foi feita antes e após o processo de eletro-oxidação do corante. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 5.1 e estão em concordância com o estudo espectrofotométrico, que mostrou a remoção da banda de absorção correspondente ao grupo azo, ou seja, o teor de N do corante foi convertido em uma proporção de íons NO_3^- .

TABELA 5.1: Concentrações de nitrato, antes e após 6 h de eletrólise nas diferentes densidades de corrente aplicada (10, 20 e 40 mA cm^{-2}), com ambos os eletrodos avaliados, em meio a H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}

| Parâmetro analisado | Sistema | Densidade de corrente (mA cm^{-2}) | | |
|--|---|---|-------|-------|
| | | 10 | 20 | 40 |
| Concentração de nitrato (mg L^{-1}) | Antes da eletrólise | < LD | < LD | < LD |
| | Ti/TiO ₂ RuO ₂ | 0,058 | 0,199 | 0,600 |
| | Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ | 0,120 | 0,558 | 0,660 |

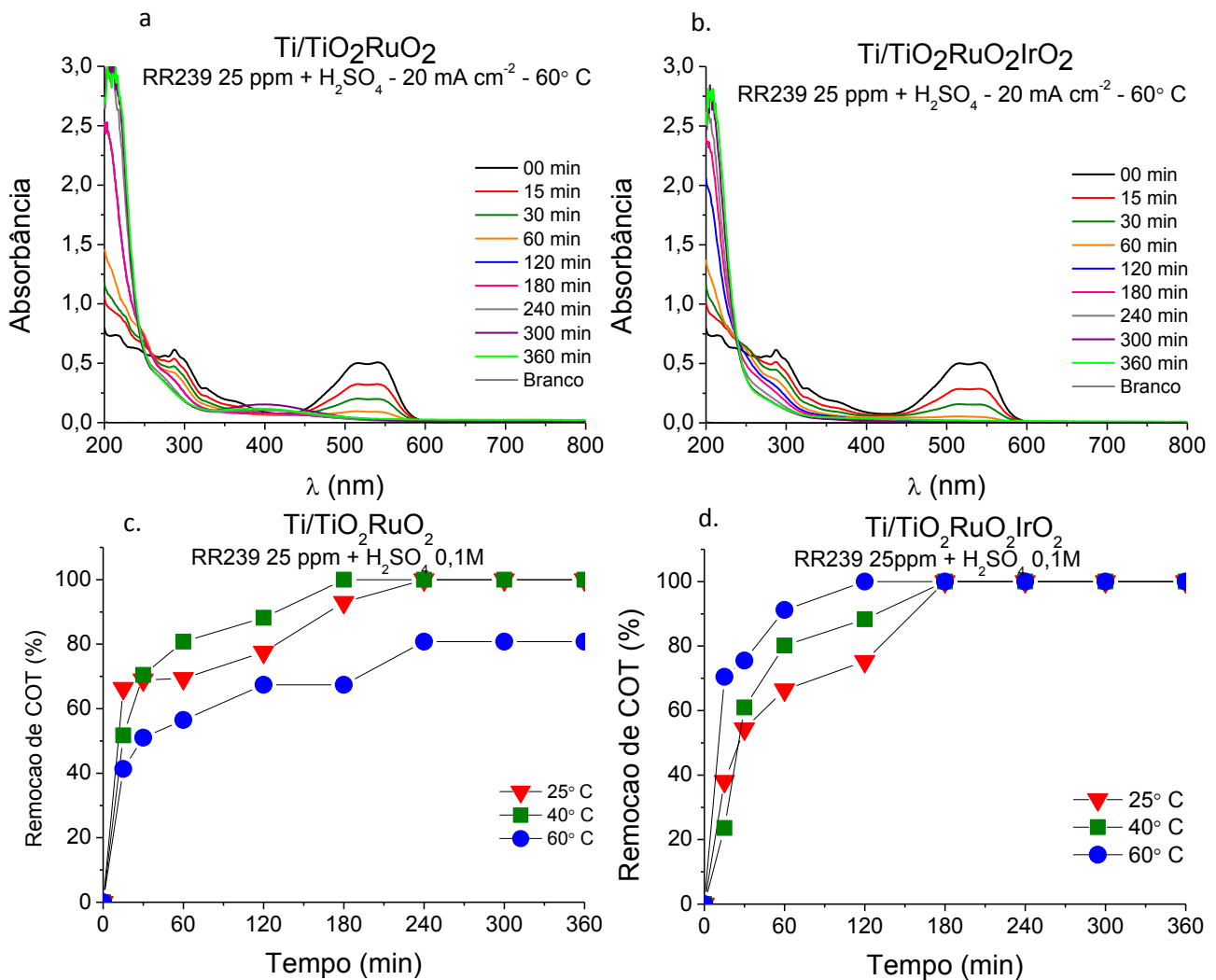
As maiores densidades proporcionaram maior formação de NO_3^- , que é a espécie mais oxidada do nitrogênio. Nas densidades de 10 e 20 mA cm^{-2} , apesar da total oxidação da molécula do corante, apresentada na figura 5.4, uma menor proporção de nitrato foi formada. Isso ocorre porque além do nitrato, outras espécies nitrogenadas foram formadas, como nitrogênio amoniacal e nitrito, além da possibilidade da perda de nitrogênio gasoso para o ambiente.

5.1.5 Efeito da Temperatura

A Figura 5.5 representa a influência da temperatura sobre a remoção de COT e cor do corante RR239 em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , em função do tempo de eletrolise à 20 mA cm^{-2} . Em relação ao eletrodo binário (Ti/TiO₂RuO₂), o aumento da temperatura de 25 °C para 40 °C antecipou a remoção total da cor de 120 para 60 minutos (Figura 5.5a) e a remoção de COT de 240 para 180 minutos, mas apresentou desempenho inferior quando a temperatura foi aumentada para 60 °C (Figura 5.5c), indicando favorecimento da REO em temperaturas

elevadas (Martínez-Huitle e Brillas, 2009). Estes resultados reforçam o que Catanho et al. (2006), já haviam encontrado em seus estudos de eletro-oxidação do corante Reactive Red 198, outro corante azo, utilizando o eletrodo Ti/TiO₂RuO₂. No estudo, não houve influência na remoção da cor e do COT da solução do RR198, quando a temperatura foi aumentada de 25 para 45°C.

FIGURA 5.5: Efeito da temperatura na remoção da cor (a. e b.) e do COT (c. e d.), usando os ADEs.



Em relação ao eletrodo ternário (Ti/TiO₂RuO₂IrO₂), as taxas de remoção da cor e da matéria orgânica aumentaram com o aumento da temperatura. O tempo de remoção da cor diminuiu de 180 para 120 minutos a 40°C, e para 60 minutos quando a temperatura foi aumentada para 60°C (Figura 5.5b). Já para a remoção total de COT (Figura 5.5d), na temperatura de 40°C, o tempo manteve-se em 180 minutos, e em 60°C, diminuiu para 120

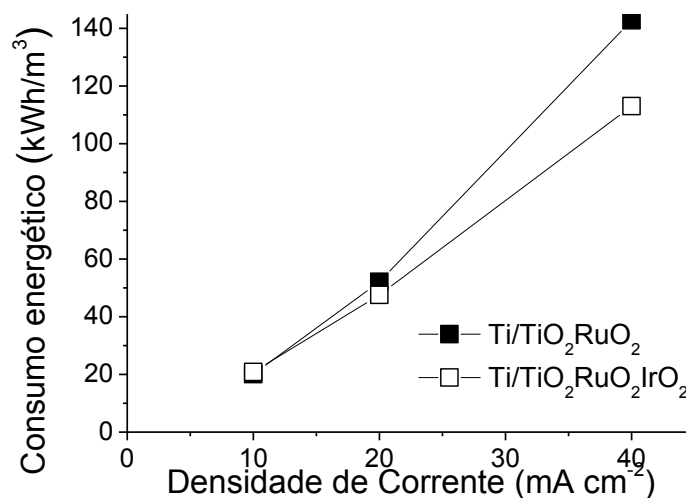
minutos, ou seja, a temperatura teve um impacto significativo sobre a cinética da eletro-oxidação do corante. De fato, a remoção de COT ocorreu mais rapidamente durante os estágios iniciais do processo de oxidação anódica, mostrando uma maior eficiência em um menor tempo de eletrólise. Isto ocorreu porque a REO não foi favorecida nas temperaturas mais elevadas, mas sim o ataque ao grupo cromóforo e aos centros aromáticos, acelerando as remoções da cor e da matéria orgânica, devido ao aumento do movimento das partículas e a frequência de colisão entre as moléculas e a superfície do eletrodo, aumentando as reações químicas (PANIZZA, e CERISOLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

5.1.6 Estimativa do Consumo Energético

Fator importante em qualquer sistema de tratamento eletroquímico, o consumo energético (CE) foi calculado por meio da Equação 31 (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009, 2012), utilizando os dados de potencial da célula coletados durante as eletrólises.

Considerando 6 h como o tempo de eletrólise comum a todos os sistemas, o valor do CE aumenta à medida que a densidade de corrente também aumenta (Figura 5.6). Entretanto, nas densidades de 20 e 40 mA cm⁻² o eletrodo binário apresentou valores mais elevados de CE, devido ao seu maior potencial de operação.

FIGURA 5.6: Consumo energético após 6 h de eletrólise, como uma função da densidade de corrente, utilizando ambos os eletrodos, em temperatura ambiente e em meio de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Para reduzir o CE, oferecendo vantagens financeiras ao tratamento, além da densidade de corrente é preciso analisar o tempo de eletrólise necessário para a remoção da cor e da matéria orgânica em cada sistema. Na Tabela 5.2 ficou evidenciado que o menor CE foi registrado na eletrólise realizada com o eletrodo ternário, a 60°C, quando o tempo necessário para a total descoloração e remoção do COT foi de 2 horas.

TABELA 5.2: Consumo energético requerido no processo de eletro-oxidação do corante RR239 considerando o tempo necessário para remoção total da cor e do COT, em meio de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C e 60 °C), para os dois ADEs utilizados, com uma densidade de corrente aplicada de 20 mA cm⁻²

| Sistema | Parâmetro Analisado | Temperatura (°C) | | |
|---|--------------------------------|------------------|-------|-------|
| | | 25 | 40 | 60 |
| Ti/TiO ₂ RuO ₂ | Consumo (kWh/m ³) | 25,87 | 24,77 | 44,04 |
| | Tempo de eletrólise (h) | 3 | 3 | 6 |
| Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ | Consumo (kWh/m ³) | 23,89 | 27,37 | 16,86 |
| | Tempo de eletrólise (h) | 3 | 3 | 2 |

5.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RR239 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

Uma importante característica dos PEOAs é a geração de agentes altamente oxidantes, como as espécies de oxigênio ativo, principalmente o $\cdot\text{OH}$, e as espécies de cloro ativo quando no meio eletrolítico estão presentes íons cloreto.

Considerando que em muitos processos industriais são adicionados NaCl nas últimas etapas da tinturaria (PELEGRINI et al., 2006; MALPASS et al., 2007; GOMES, 2009), estudar a influência de íons cloreto na degradação dos corantes é fundamental. Por esta razão, neste trabalho foi estudado o efeito da adição de diferentes concentrações de cloreto na degradação do corante RR239, em diferentes temperaturas.

5.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

Na Figura 5.7 são apresentados os espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RR 239 em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, após a adição de três concentrações diferentes de

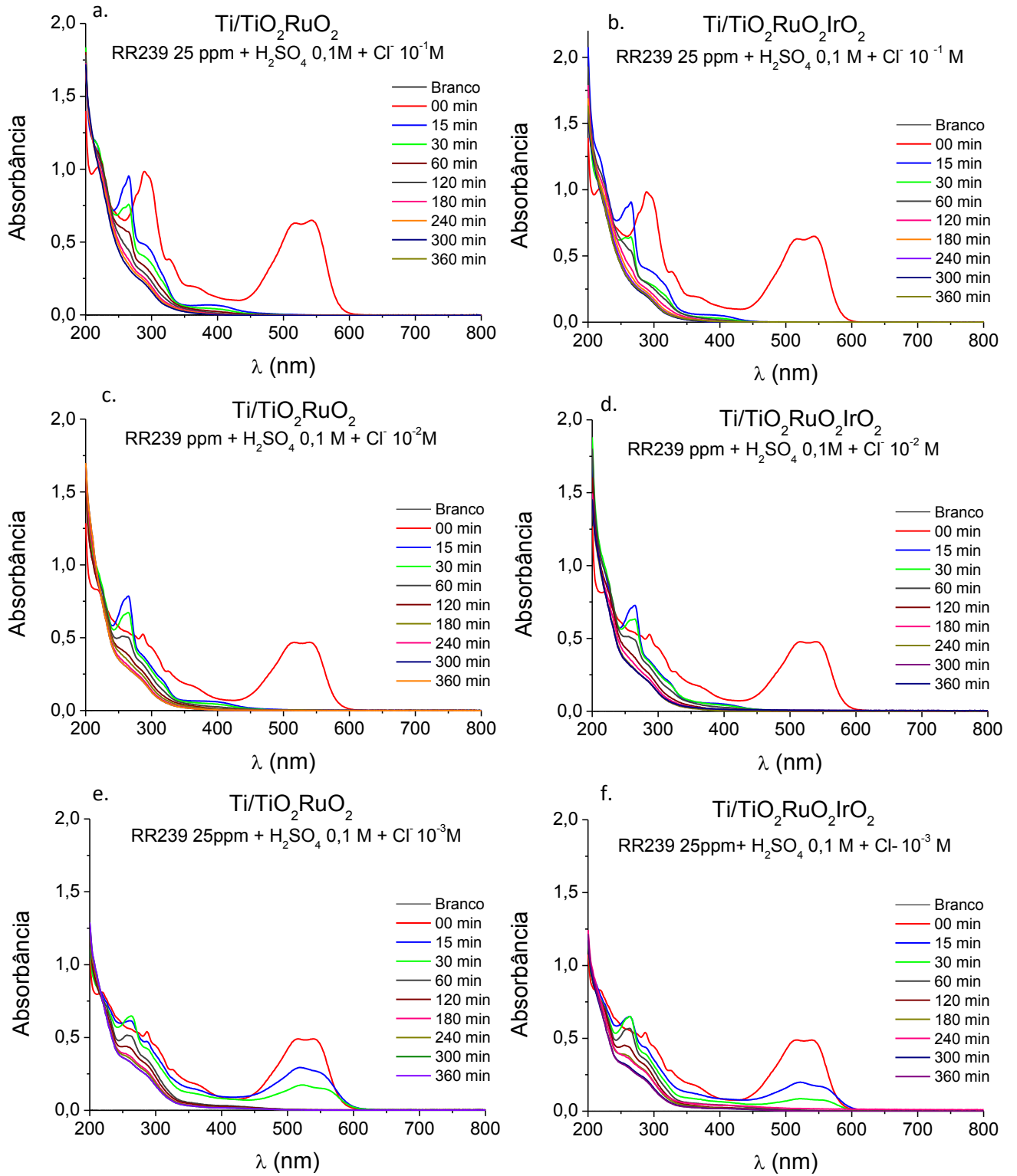
NaCl (0,1, 0,01 e 0,001 mol L⁻¹), utilizando os ADEs Ti/TiO₂RuO₂ e Ti/TiO₂RuO₂IrO₂. Como pode ser observado, a presença do íon cloreto possui forte influência na descoloração quando comparado à eletrólise realizada na ausência deste íon (Figura 5.3 - a3 e a4), antecipando a remoção total da cor de 180 para 15 minutos, utilizando as concentrações 0,1 e 0,01 mol L⁻¹, e para 60 minutos, com 0,001 mol L⁻¹ de NaCl, como mostra a redução da banda de absorção na região do visível (543,9 nm). Este fato pode ser atribuído ao aumento da condutividade do meio (de 38,7 para 59,7 mS cm⁻¹, na maior concentração de cloreto) e à geração de espécies oxidantes de cloro, acelerando o início da degradação por meio da quebra do cromóforo azo, o que já foi evidenciado por outros estudos (BONFATTI et al., 2000; PANIZZA e CERISOLA, 2009; BAGASTYO et al., 2011).

Também foi observado o decaimento da banda de absorção na região do UV, o que pode ser atribuído à diminuição da carga aromática devida às quebras das ligações nos anéis aromáticos. Por outro lado, logo nos primeiros minutos de eletrólise, foi observado o aparecimento de uma outra banda de absorção na região do ultravioleta, que pode estar associada à compostos organoclorados. Contudo, com o passar do tempo há uma redução da intensidade desta banda, indicando degradação destes compostos formados durante a oxidação eletroquímica, mostrando que o processo é eficiente para ambos os materiais eletrocatalíticos.

A contribuição dos íons Cl⁻ no processo de remoção da cor do corante RR239, considerando que o meio manteve-se ácido durante a eletrólise (pH entre 1 e 2,5), deve-se, principalmente, à produção eletroquímica do gás cloro, que também é um forte oxidante (E = 1,36 V vs. EPH), que passou a oxidar o corante, acelerando assim a sua degradação (CHEN *et al.*, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; SOUZA et al., 2013).

Resultados semelhantes foram encontrados no estudo de Tavares et al. (2012), que mostra a oxidação eletroquímica do vermelho de metila (MR) usando os ânodos de Ti/RuO₂TiO₂ e Ti/Pt, com adição de 0,2, 0,4, e 0,8 g de NaCl em 0,4 L de solução contendo corante MR, conduzida a uma velocidade de agitação de 400 rpm e densidade de corrente de 60 mA cm⁻². No trabalho, as maiores concentrações de NaCl na solução corante aumentaram expressivamente a velocidade de remoção da cor. Também foram identificados, com base nos resultados de GC-MS, compostos organoclorados produzidos durante a oxidação eletroquímica, mas estes foram completamente eliminados no final do processo.

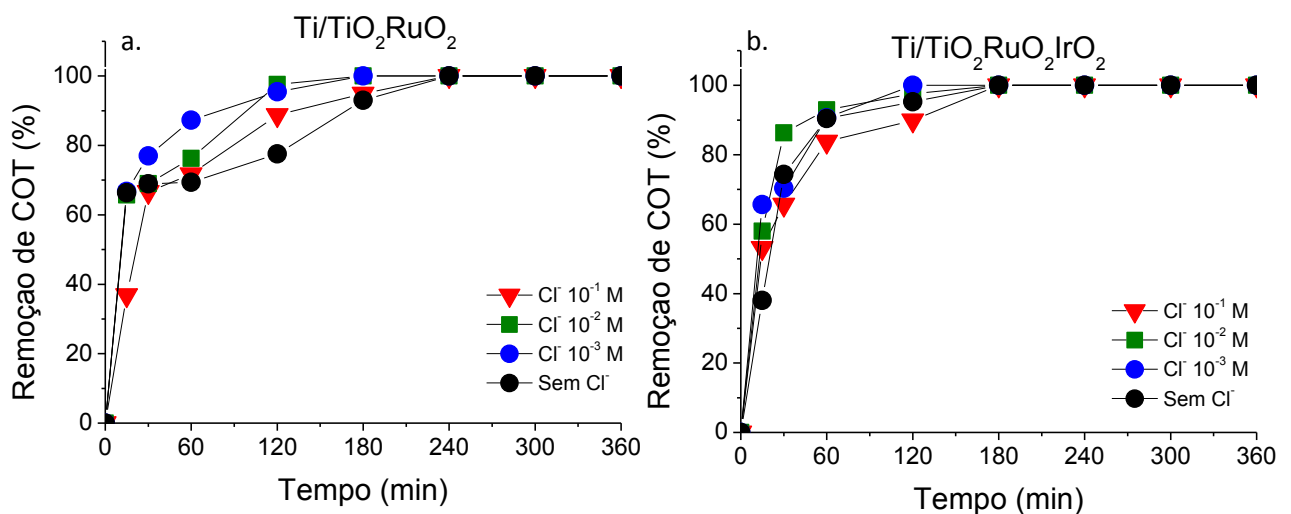
FIGURA 5.7: Espectros de absorção na região de UV-Visível do RR239 em meio de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaCl ($0,1, 0,01$ e $0,001 \text{ ml L}^{-1}$), a 25°C , para 6 h de eletrólise a 20 mA cm^{-2} , utilizando os ADEs $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ (a, c, e) e $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ (b, d, f)



5.2.2 Remoção da Matéria Orgânica

As porcentagens de remoção de COT em função do tempo de eletrólise do corante RR239 na ausência e na presença de diferentes concentrações de cloreto estão representadas na Figura 5.8, onde se observa que, de modo geral, houve uma tendência de redução no processo de remoção de COT à medida que a concentração de cloreto aumentou. Para o desempenho do eletrodo binário (Ti/TiO₂RuO₂, Fig. 5.8a.), concentrações baixas de Cl⁻ apresentaram uma pequena contribuição, mas para o eletrodo ternário (Ti/TiO₂RuO₂IrO₂, Fig. 5.8b.) esta foi praticamente inexistente, inclusive, reduziu a eficiência deste ânodo quando concentrações da ordem de 10⁻¹ mol L⁻¹ foram adicionadas. A melhor condição de remoção de COT foi obtida usando 10⁻² mol L⁻¹ de cloreto, em 120 minutos de eletrólise.

FIGURA 5.8: Remoção de COT da solução corante na ausência e presença de diferentes concentrações de cloreto, em função do tempo de eletrólise a 20 mA cm⁻², usando o eletrodo binário (a) e ternário (b)



O comportamento eletro-oxidativo proporcionado pela presença de íons cloreto em solução deve-se ao fato de que o aumento da concentração destes íons, além de aumentar a condutividade da solução, aumentou o teor de cloro ativo, que, devido ao seu alto poder oxidante, auxiliou na degradação da matéria orgânica. Porém, concentrações muito elevadas de íons cloreto, nas condições de acidez do meio de eletrólise, favorecem a produção de gás cloro causando o seu desprendimento para o meio ambiente, e reduzindo o processo de oxidação mediada por espécies de cloro ativo. Além disso, devido à grande liberação de bolhas, há maior dificuldade para os compostos orgânicos chegarem até à superfície do

eletrodo, reduzindo a transferência de massa e, conseqüentemente, o processo de degradação por oxidação direta (GOMES, 2009; PANIZZA e CERISOLA, 2009; SOUZA et al., 2013).

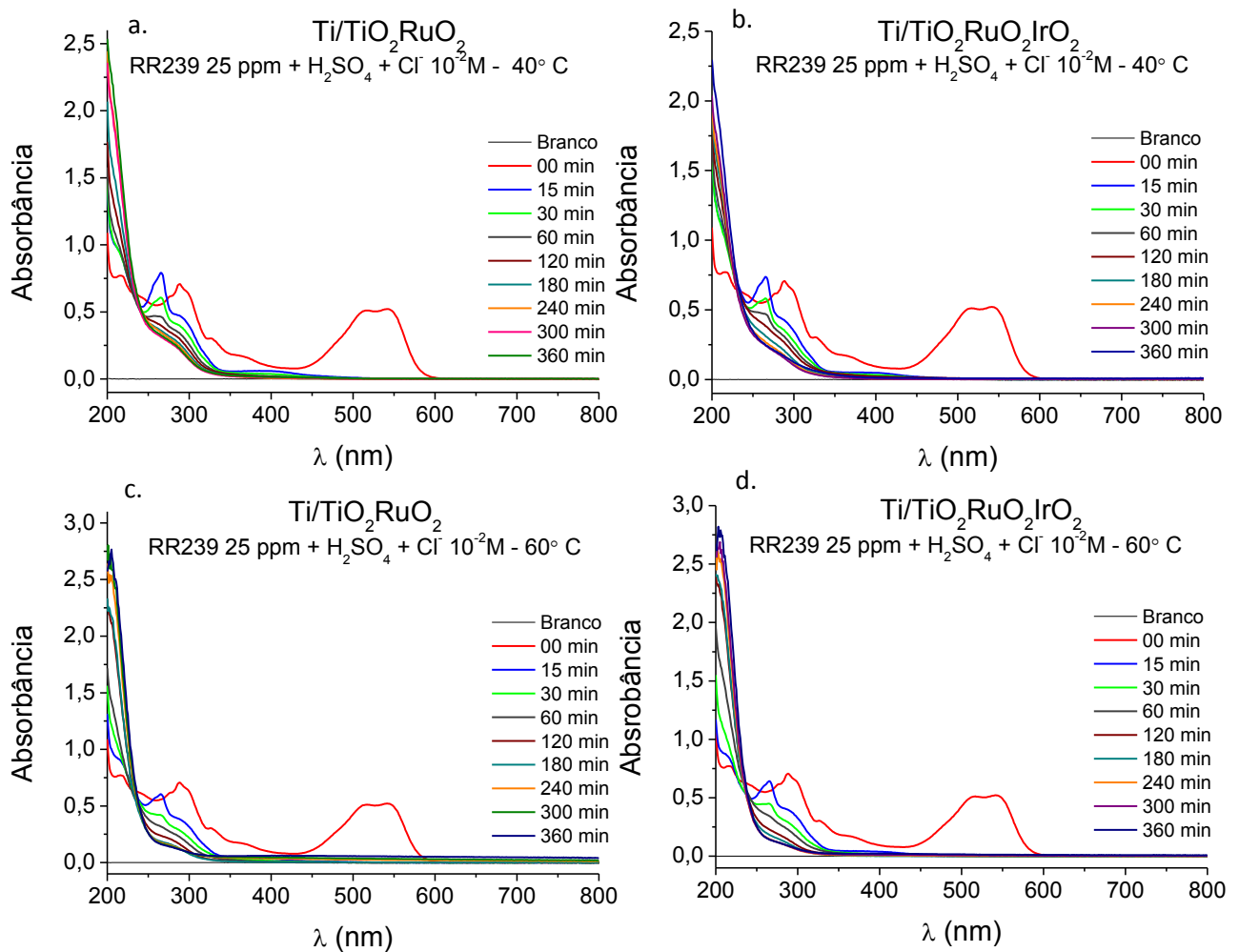
Outros autores também enfatizaram que a oxidação eletroquímica mediada por cloro ativo, em concentrações ideais, proporciona redução da matéria orgânica dissolvida (PANIZZA e CERISOLA, 2003; MOHAN e BALASUBRAMANIAN, 2006; MUKIMIN et al., 2012).

5.2.3 Efeito da Temperatura

Considerando que a concentração de íons Cl^- que apresentou o melhor desempenho nas remoções de cor e COT da solução corante foi $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, independente do ânodo utilizado nas eletrólises, esta concentração foi selecionada para verificar o efeito da variação da temperatura no processo de eletro-oxidação. As Figuras 5.9 e 5.10 representam a influência da temperatura sobre as remoções de cor e de COT, respectivamente, em função do tempo de eletrólise do RR239 conduzida a 20 mA cm^{-2} , usando os eletrodos binário e ternário em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros de absorção mostraram que em 15 minutos de eletrólise toda a cor foi removida, independente da temperatura do sistema eletrolítico (Figura 5.9). Porém, visualmente, durante os experimentos, observou-se que ambos os eletrodos tiveram seus desempenhos melhorados em relação à remoção da cor à medida em que a temperatura foi aumentada de 25°C para 40°C , e de 40°C para 60°C . Entretanto, a Figura 5.9 b. e d. mostra que o eletrodo ternário apresentou uma discreta vantagem na cinética reacional quando a temperatura foi aumentada tanto para 40°C quanto para 60°C , com o desaparecimento de todas as bandas de absorção após 60 minutos de eletrólise. Quando o eletrodo binário foi utilizado, as bandas na região do ultravioleta só desapareceram a partir dos 120 minutos de eletrólise.

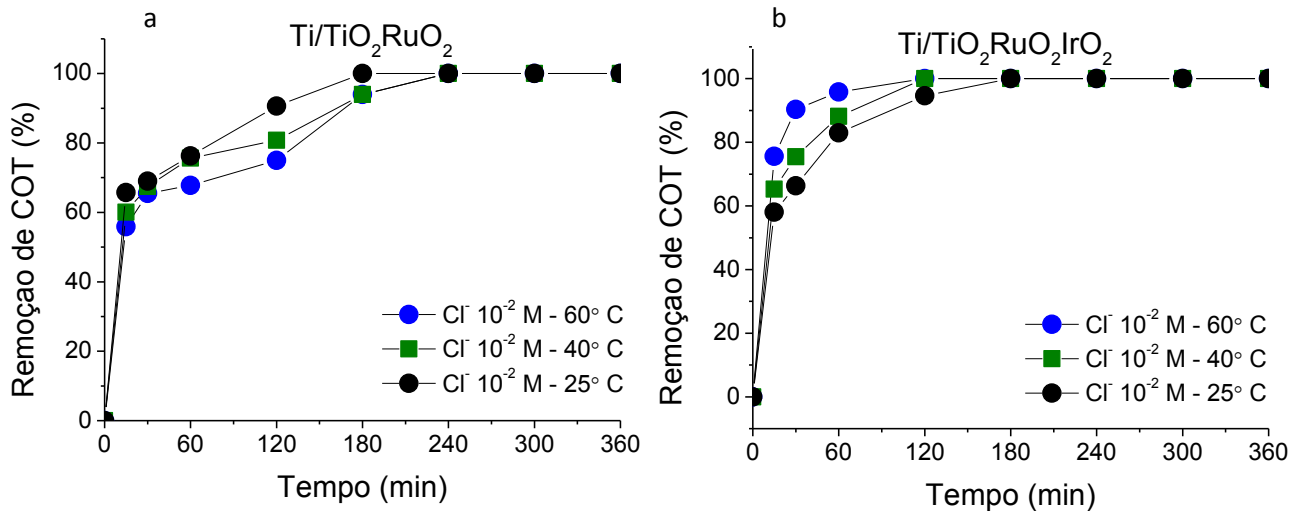
FIGURA 5.9: Espectros de absorção na região do UV-Visível do corante RR239, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nas temperaturas de 40°C e 60°C , usando os eletrodos binário (a e c) e ternário (b e d)



Em relação à remoção de COT, no caso do eletrodo binário (Figura 5.10a) o aumento da temperatura da solução não favoreceu o processo de degradação, aumentando o tempo de eletrólise necessário para a remoção completa da matéria orgânica, que foi de 180 minutos a 25°C para 240 minutos a 40°C e 60°C . Este comportamento sugere o favorecimento das reações de evolução de oxigênio e cloro em detrimento da degradação da matéria orgânica, considerando o potencial do eletrodo de trabalho (ânodo) que nesta eletrólise foi de $1,98 \text{V}$, bem acima do potencial da REO que foi de $1,20 \text{V}$. Já em relação ao eletrodo ternário (Figura 5.10b), praticamente não houve variação nas taxas de remoção de COT quando a temperatura foi elevada para 40°C . Mas a 60°C a degradação foi favorecida, sobretudo durante as fases iniciais, com remoção de 97% em 60 minutos e alcançando a remoção completa em 120 minutos. Este comportamento indica um intenso processo de transferência de massa na fase

inicial, favorecendo a remoção da carga orgânica por meio da reação direta (PANIZZA, e CERISOLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; DE OLIVEIRA, 2011).

FIGURA 5.10: Remoção de COT da solução do corante RR239, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas, usando os eletrodos binário (a) e ternário (b).



Assim, de forma geral, os resultados obtidos durante os processos de oxidação eletroquímica do corante RR239 revelaram que a melhor condição experimental nesta etapa de estudo, foi a que utilizou o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$, com solução do corante a 60°C em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, chegando à descoloração e à remoção completas em 15 e 120 minutos de eletrólise, respectivamente.

5.2.4 Consumo Energético

Os aspectos econômicos representam um importante fator para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água e de efluentes. Por isto, nesta etapa de trabalho também foi calculado o consumo energético necessário para a degradação do corante.

A Tabela 5.3 apresenta os dados de cada sistema estudado, incluindo o consumo de energia por unidade de volume tratado, obtido por meio da Equação 31 (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009, 2012). Como a densidade de corrente utilizada foi a mesma para todos os sistemas (20 mA cm^{-2}), os fatores que influenciaram no CE foram o potencial da célula e o tempo de eletrólise, sendo que o menor CE foi registrado na eletrólise realizada com o eletrodo ternário, com a temperatura da solução a 60°C e o tempo de eletrólise de 2 horas.

Vale destacar, porém, que estes fatores são dependentes da condutividade da solução, que variou de 48,7 a 59,8 mS cm⁻¹, da menor para a maior concentração de cloreto, e da temperatura, bem como dos possíveis oxidantes formados.

Tabela 5.3: Consumo energético (CE) requerido para a degradação eletroquímica do corante RR239, em função da concentração de cloreto e da temperatura.

| Concentração de NaCl (mol L ⁻¹) | T (°C) | | t (h) | | E (V) | | CE (kWh m ⁻³) | |
|---|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------------------------|----------|
| | Binário | Ternário | Binário | Ternário | Binário | Ternário | Binário | Ternário |
| 0,001 | 25 | 25 | 2 | 2 | 4,34 | 4,00 | 21,52 | 19,84 |
| 0,01 | 25 | 25 | 3 | 3 | 3,35 | 3,36 | 24,92 | 24,99 |
| 0,01 | 40 | 40 | 4 | 2 | 3,33 | 3,20 | 33,03 | 21,68 |
| 0,01 | 60 | 60 | 4 | 2 | 3,56 | 3,47 | 35,31 | 17,21 |
| 0,1 | 25 | 25 | 3 | 3 | 3,63 | 3,91 | 27,00 | 29,09 |

5.2.5 Estudo Cinético

Importante para entender as leis de velocidade das reações, o estudo cinético é um parâmetro reportado na literatura com bastante frequência. No caso dos trabalhos de degradação de corantes, geralmente estas leis seguem um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Isso porque a velocidade da reação, teoricamente, seria diretamente proporcional às concentrações dos dois reagentes principais, o corante e o radical hidroxila, conforme a equação genérica abaixo (Equação 32), caracterizando uma reação de segunda ordem.



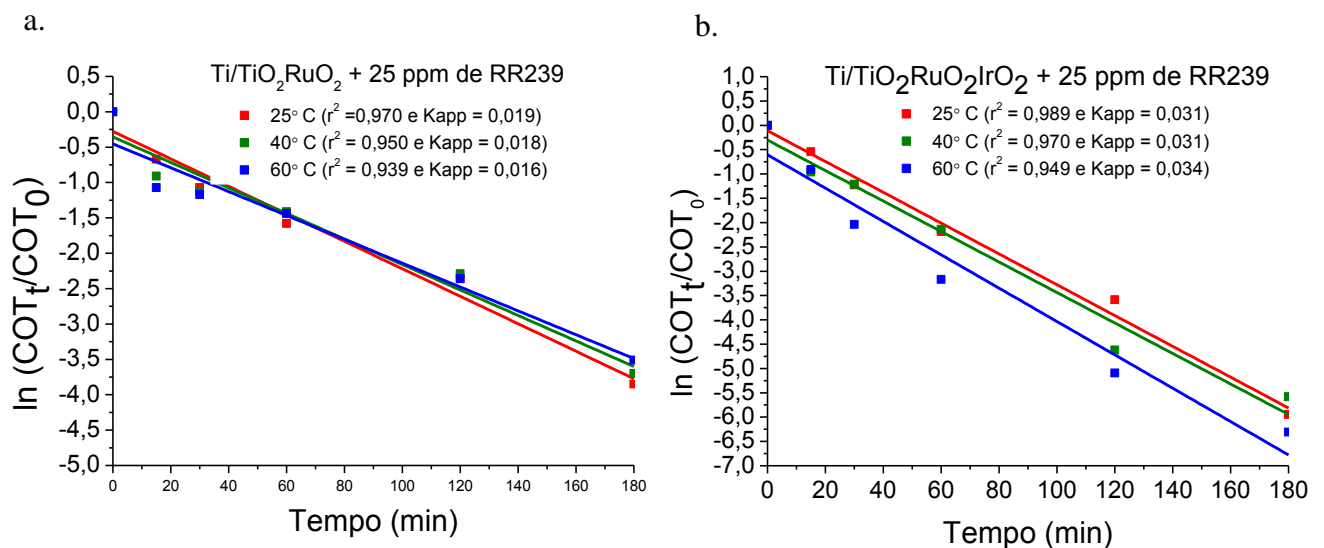
Apesar disso, na prática, o decaimento da matéria orgânica em função do tempo de eletrólise para a maioria dos estudos com corantes se apresenta de forma exponencial nos gráficos, como uma reação de primeira ordem. E, como a concentração dos radicais $\cdot\text{OH}$ é muito superior à concentração do corante, permanecendo praticamente constante em função da eletrólise da água, normalmente essas reações são tratadas como sendo de pseudo primeira ordem (ATKINS, 2008; SIRÉS e BRILLAS, 2012).

A Figura 5.11 apresenta o modelo cinético aplicado no estudo de eletro-oxidação do RR239, obtido a partir da Equação 33. Os gráficos da Figura 5.11 também expressam os valores de correlação (r^2) e as constantes cinéticas (k) da degradação, nas diferentes temperaturas e nos dois materiais eletródicos.

$$\ln (COT_t/COT_0) = - k_{TOC} t \quad (\text{Eq. 33})$$

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.

FIGURA 5.11: Curvas do estudo cinético da degradação do RR239 contendo NaCl 0,01 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas, no eletrodo binário (a) e ternário (b), com valores de r^2 e k (mg L min⁻¹)



Em relação à mudança de temperatura, para os dois eletrodos, não houve grandes influências no aumento de k , sendo a maior contribuição obtida na temperatura de 60° C no eletrodo Ti/TiO₂RuO₂IrO₂, que alterou a constante de 0,313 para 0,342 mg L min⁻¹. As constantes cinéticas encontradas para as eletrólises realizadas com o eletrodo Ti/TiO₂RuO₂ foram bem menores do que as encontradas utilizando o eletrodo ternário, reforçando os resultados da Figura 5.10. Os gráficos de remoção de COT mostram curvas semelhantes para as eletrólises realizadas em 25 e 40° C, neste eletrodo.

Conforme prevê a equação de Arrhenius (Equação 34), quanto maior a energia de ativação (E_a), maior será a variação da constante de velocidade com a temperatura.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (\text{Eq. 34})$$

Em que: k é a constante de velocidade; A é conhecido como constante de Arrhenius ou fator pré-exponencial; E_a corresponde à energia de ativação; R é a constante dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); e T é a temperatura absoluta (K).

Os valores obtidos para a energia de ativação das reações a 25 °C em meio de cloreto, que foram de 9,684 e 8,488 kJ mol^{-1} para o ADE binário e ternário, respectivamente, indicam que as mesmas possuem velocidades que aumentam muito pouco com a temperatura, tendo em vista que são muito menores que 60 kJ Mol^{-1} , considerado o valor acima do qual as velocidades das reações são significativamente influenciadas pela temperatura (ATKINS, 2008; KOTZ e TREICHEL, 1991).

Estes resultados encontram respaldo no trabalho de Núñez et al. (2007), onde os valores das constantes cinéticas de primeira ordem (k) mostraram uma cinética mais favorável com a diminuição da concentração dos corantes azo Reactive Red 238 e Reactive Red 141, degradados por processos fenton e foto-fenton, utilizando luz natural e artificial. No estudo, parâmetros como temperatura e concentrações iniciais de Fe (II) e H_2O_2 foram otimizados, buscando a melhor remoção do carbono orgânico total e da cor, e as reações de oxidação foram descritas usando cinética de pseudo-primeira ordem, visto que a taxa de remoção foi proporcional à concentração inicial do corante.

5.3 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO REACTIVE ORANGE 7 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

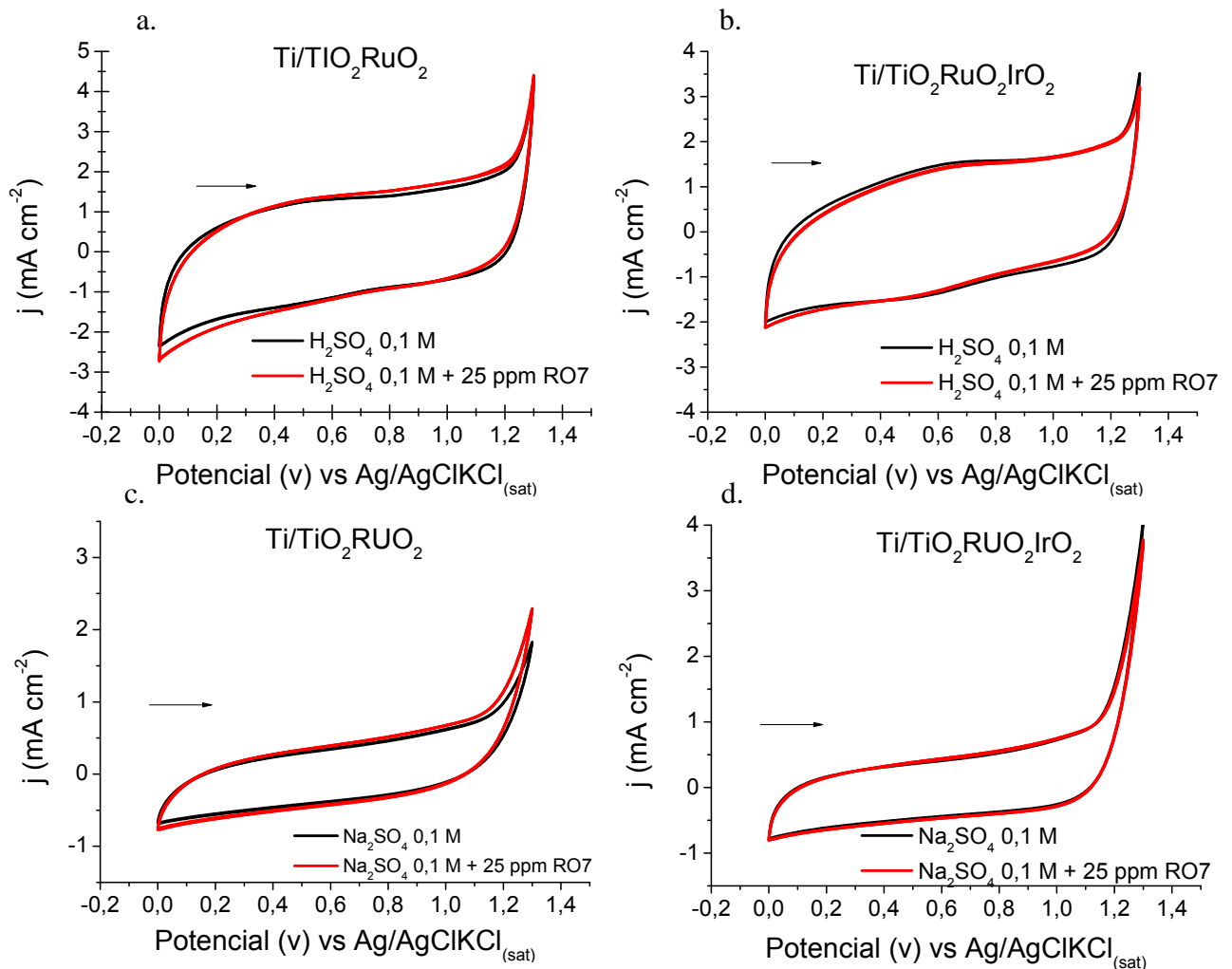
5.3.1 Estudo de Voltametria Cíclica

A adição do corante RO7, representada pelos três voltamogramas em vermelho na figura 5.2, demonstrou ciclos sobrepostos, o que indica que o mesmo não é adsorvido na superfície do eletrodo, o que ficou comprovado pela não passivação dos ADEs durante as eletrólises.

Em ambos os eletrólitos, o eletrodo ternário (Figura 5.10 b. e d.) apresentou, na região da REO, uma ligeira redução da densidade de corrente após a adição do corante, o que pode

indicar que o processo de oxidação direta ocorre nesta região. Por outro lado, no eletrodo binário (Figura 5.12 a. e c.) ocorreu um ligeiro aumento da densidade de corrente na região da REO, indicando uma oxidação do RO7 principalmente via intermediários da evolução de oxigênio (PANIZZA e CERISOLA 2007).

FIGURA 5.12. Voltamogramas cíclicos registrados na ausência e presença de RO7 (25 mg L⁻¹, 3 ciclos), a 50 mV s⁻¹, em meio de H₂SO₄ (a. e b.) e Na₂SO₄ (c. e d.), para ambos eletrodos



5.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

O espectro do corante RO7 apresentou uma banda na região do visível com $\lambda_{\text{máx}}$ em 496,0 nm, referente ao grupo azo (-N=N-) e à transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$, e mais três bandas na região do ultravioleta com $\lambda_{\text{máx}}$ em 318, 282 e 226 nm, que estão associadas a sistemas com anéis aromáticos e à transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam a evolução dos espectros de absorção do RO7 em meio a H_2SO_4 e Na_2SO_4 , respectivamente, para ambos os eletrodos. É possível observar que ocorre a redução total da banda de absorção na região do visível (496,0 nm), independente do eletrodo, da densidade de corrente aplicada (10, 20 ou 40 mA cm^{-2}) e do eletrólito suporte utilizado, em 6 h de eletrólise. Isso indica a remoção da cor, confirmada pela descoloração das soluções durante os experimentos.

Adicionalmente, as bandas da região do ultravioleta também quase desapareceram em todos os sistemas de trabalho, sendo que nas maiores densidades de corrente aplicada (20 e 40 mA cm^{-2}) as velocidades de decaimento destas bandas associadas aos centros aromáticos também foram maiores, devido ao maior número de radicais $\cdot\text{OH}$ gerado em função da maior carga passando pela célula, favorecendo, conseqüentemente, a remoção da cor e da matéria orgânica (PANIZZA e CERISOLA 2007).

Em relação ao tipo de eletrólito de suporte, nota-se que a descoloração foi favorecida pelo uso do Na_2SO_4 em 40 mA cm^{-2} (Figura 5.14 e. e f.), que ocorreu após 60 minutos de eletrólise independente do ADE, enquanto que o H_2SO_4 propiciou maior eficiência na eliminação das bandas na região do ultravioleta (Figura 5.13 e. e f.), principalmente nas eletrólises realizadas em densidades de corrente maiores, em ambos os eletrodos, assim como ocorreu com o RR239. Estes resultados são indicativos de que o ataque aos grupos cromóforos, inicialmente, foi beneficiado pelo uso do sulfato de sódio, em pH 8,0; enquanto que o uso do ácido sulfúrico propiciou a quebra do grupo azo em paralelo aos grupos aromáticos, apresentando uma sequencia mais eficiente na degradação dos centros aromáticos, como ocorreu na degradação do corante RR239 e conforme já demonstrado nos trabalhos de Lima (2002); Rocha (2011) e Sousa (2013).

FIGURA 5.13: Espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RO7 em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , para o período de 6 h de eletrólise, utilizando os ADEs $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ (a, c, e) e $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ (b, d, f)

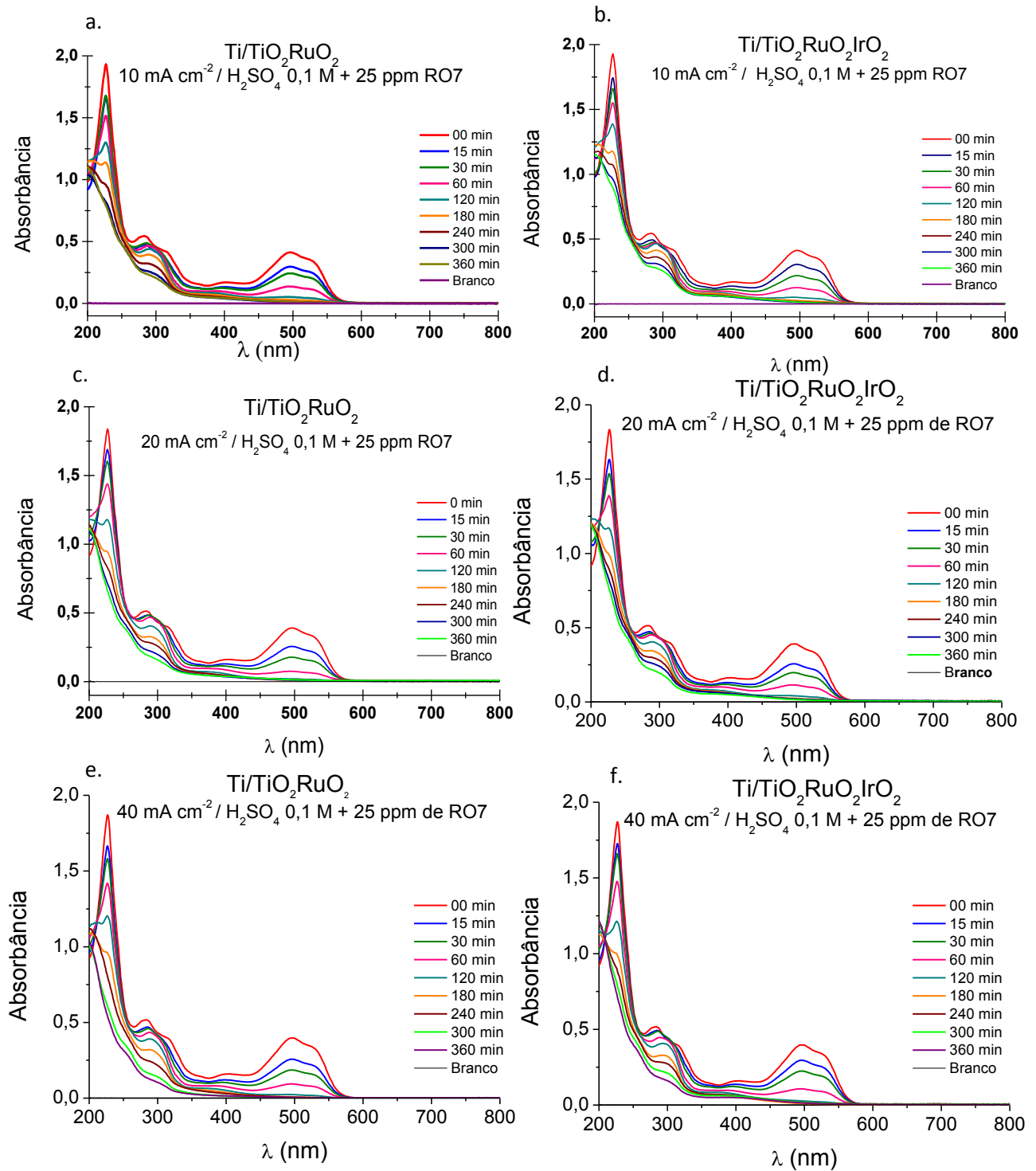
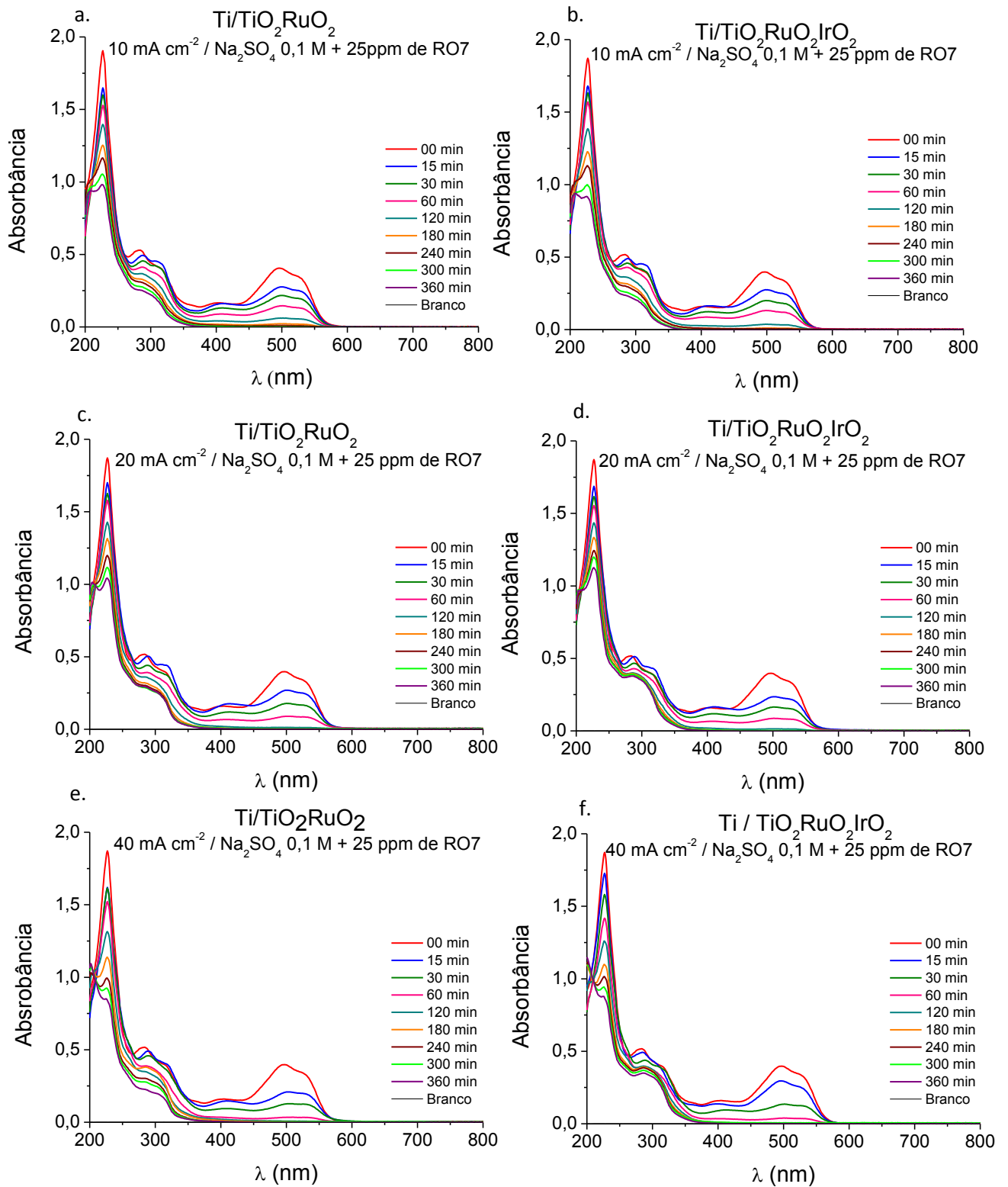


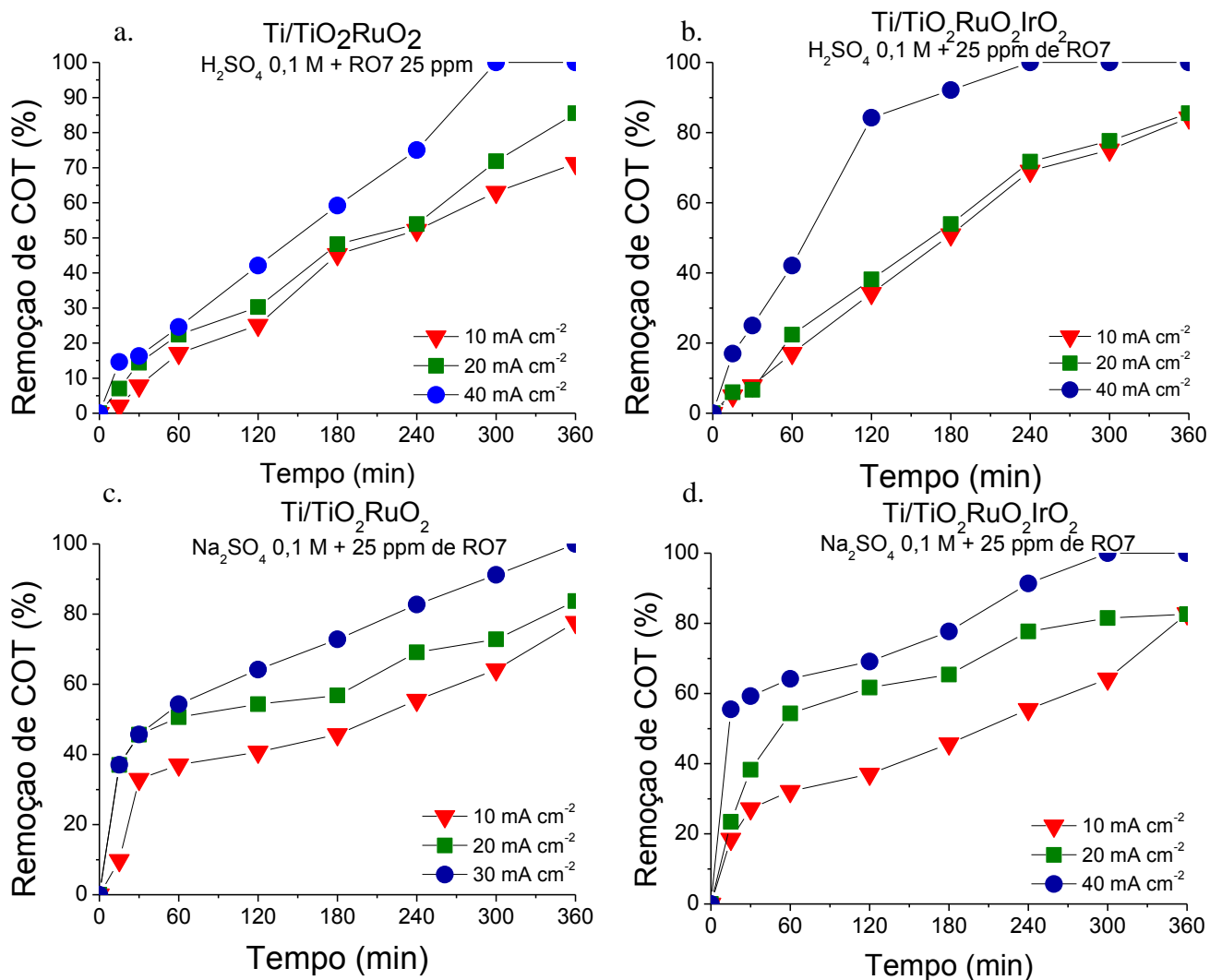
FIGURA 5.14: Espectros de absorção na região de UV-Vis do corante RO7 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , para o período de 6 h de eletrólise, utilizando os ADEs $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ (a, c, e) e $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ (b, d, f)



5.3.3 Remoção da Matéria Orgânica

Os resultados das análises de COT obtidos durante as eletrolises encontram-se apresentadas na Figura 5.15. Observa-se que a taxa de remoção de COT aumenta à medida que aumenta a densidade de corrente aplicada, em virtude do aumento de carga na célula eletroquímica. Nas densidades de 10 e 20 mA cm⁻² as remoções foram semelhantes, sobretudo quando ácido sulfúrico foi utilizado como eletrólito de suporte. Nestas densidades de corrente, independente do eletrólito utilizado, apesar de terem apresentado percentuais de remoção finais acima de 70%, considerando as 6 horas de eletrólises, nenhuma combinação de eletrodo e eletrólito testada atingiu 100% de degradação. Por outro lado, quando foi aplicada a densidade de corrente de 40 mA cm⁻² houve uma significativa melhoria, atingindo remoção total de COT, independente do eletrodo e eletrólito usado.

FIGURA 5.15: Remoção de COT em função do tempo de eletrólise usando os eletrodos Ti/TiO₂RuO₂ (a. H₂SO₄ e c. Na₂SO₄, ambos a 0,1 mol L⁻¹) e Ti/TiO₂RuO₂IrO₂ (b. H₂SO₄ e d. Na₂SO₄, ambos a 0,1 mol L⁻¹)



A maior velocidade foi obtida quando utilizou-se o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, chegando a 100% de degradação em 240 minutos de eletrólise. Além disso, comparando o comportamento das curvas nos diferentes eletrólitos (Figura 5.15), observa-se que em meio contendo Na_2SO_4 houve um aumento mais significativo no início das eletrolises, seguido de um aumento mais gradual ao longo do tempo, indicando a possível formação (no início das eletrólises) de subprodutos mais difíceis de serem degradados, diminuindo a velocidade de remoção completa de COT.

Em relação ao melhor desempenho do eletrodo ternário, isto está associado à sua própria composição. Segundo Trasatti (1991), o ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ tem maior eficiência na oxidação de oxigênio, formando seus intermediários oxidantes em maior número por unidade de tempo, acelerando a degradação.

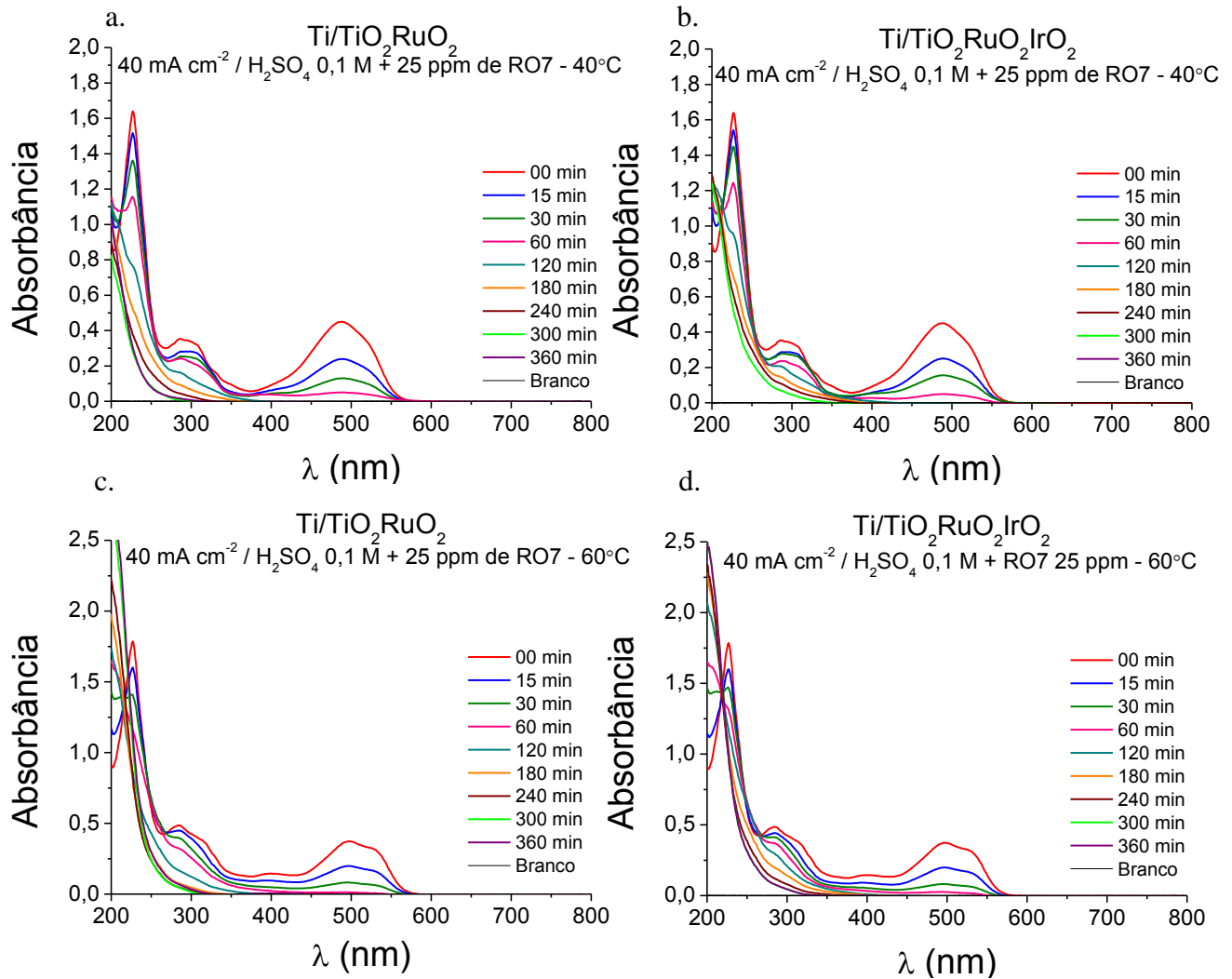
5.3.4 Efeito da Temperatura

As Figuras 5.16 e 5.17 representam a influência da variação de temperatura (25, 40 e 60 °C) sobre a descoloração e remoção de COT do corante RO7 em eletrólito suporte de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em função do tempo de eletrolise à 40 mA cm^{-2} , respectivamente. Os resultados mostram que a temperatura tem um efeito considerável na degradação do RO7, independente do eletrodo utilizado, diminuindo o tempo de remoção da cor e de COT da solução.

Em relação ao eletrodo binário ($\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$), a cinética de descoloração a 40°C permaneceu em 120 minutos, assim como em 25 °C, e foi antecipada para 60 minutos a 60°C (Figura 5.16 a. e c.). Sobre a remoção de COT (Figura 5.17a.), o aumento da temperatura para 40°C antecipou a remoção completa que ocorreu em 300 minutos à 25°C, para 240 minutos; e para 120 minutos a 60° C.

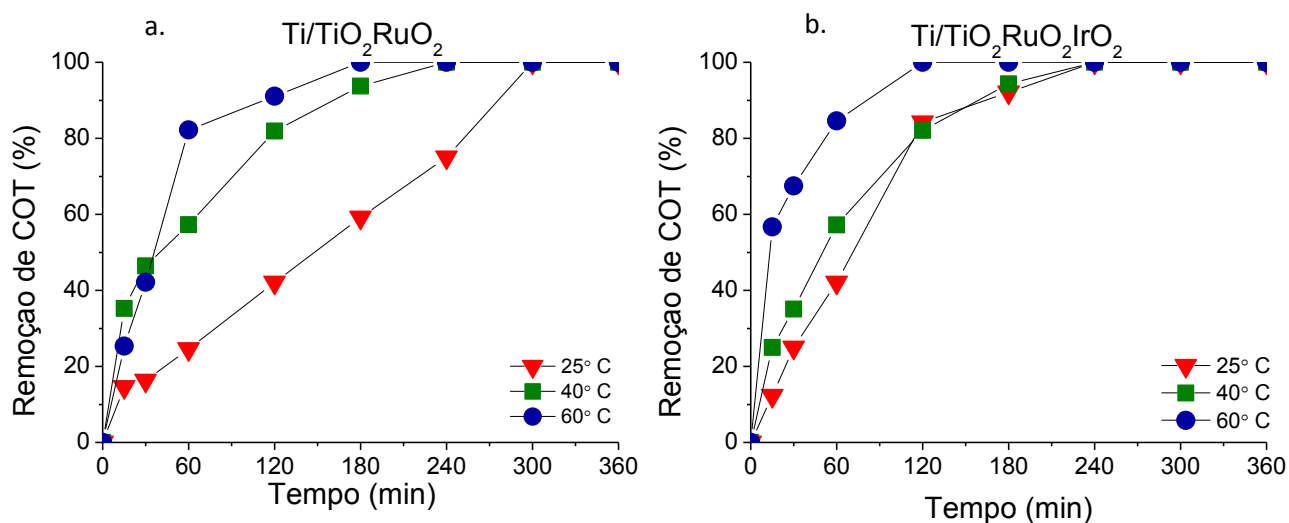
Quanto ao eletrodo ternário ($\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$), o aumento da temperatura antecipou a remoção da cor de 120 para 60 minutos, tanto em 40°C como em 60°C, e reduziu o tempo da remoção total de COT de 240 para 180 e 120 minutos, a 40°C e 60°C, respectivamente.

FIGURA 5.16: Efeito da temperatura sobre a remoção da cor do RO7 em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , usando os eletrodos binário (a. e c.) e ternário (b. e d.)



A Figura 5.17 também mostra que a taxa de remoção de COT foi maior durante as fases iniciais do processo de oxidação, principalmente na temperatura de 60°C , aumentando a eficiência em menor tempo de eletrólise. O efeito do aumento da temperatura está relacionado ao aumento das frequências de colisões entre as moléculas e entre as moléculas e o eletrodo, aumentando o número de reações por unidade de tempo, contribuindo para a degradação do corante através do ataque ao grupo cromóforo e aos centros aromáticos, acelerando as remoções da cor e da matéria orgânica (PANIZZA, e CERISOLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

FIGURA 5.17: Efeito da temperatura sobre a remoção de COT do corante RO7 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, usando os eletrodos binário (a.) e ternário (b.)



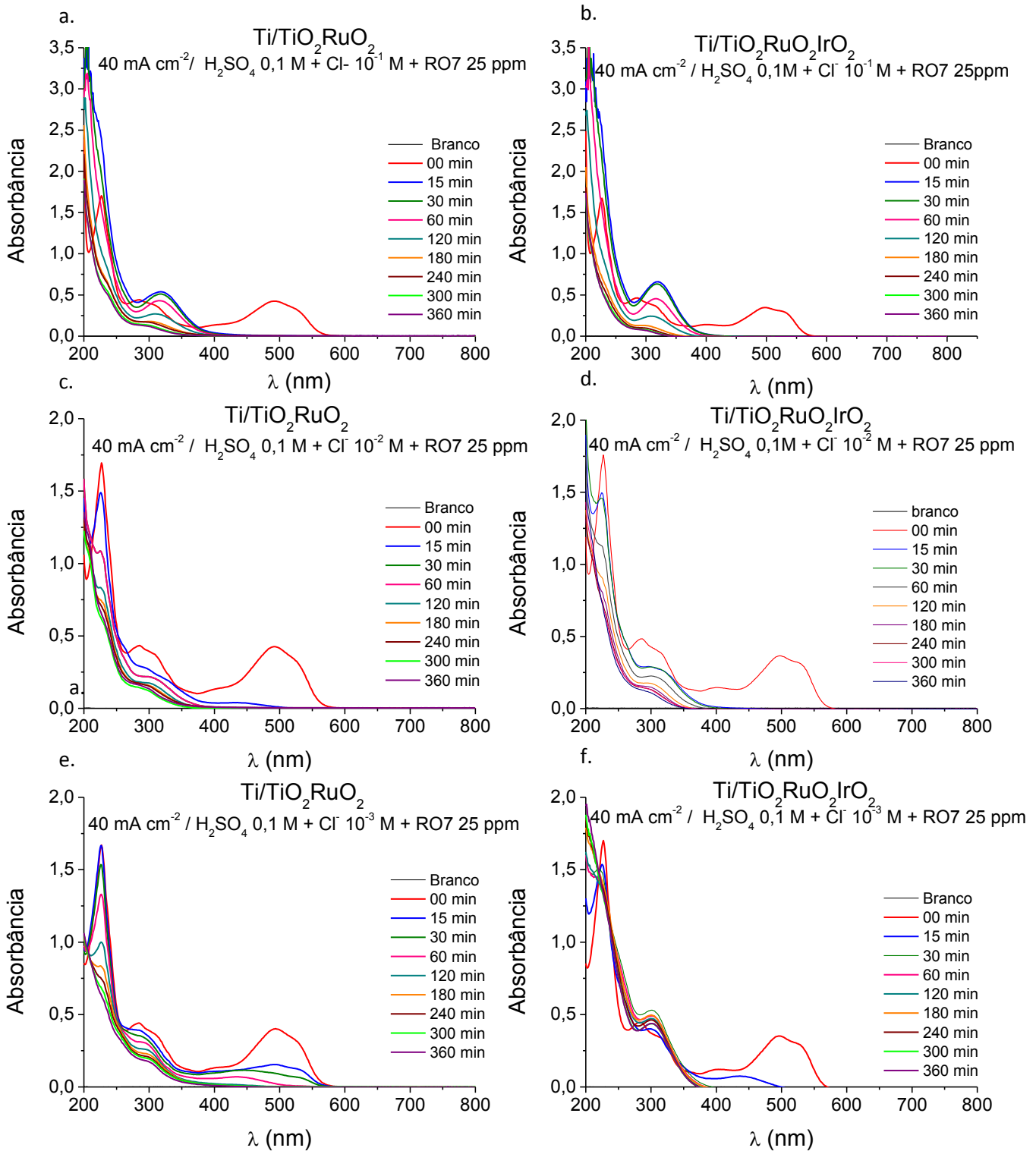
5.3.5 Remoção de Cor e COT na Presença de Cloreto

A relevância deste estudo está na contribuição que poderá propiciar para a aplicação prática da eletro-oxidação como técnica de tratamento de efluentes têxteis, tendo em vista que estes, na maioria dos casos, contém cloreto em sua composição. Assim, as remoções de cor e COT foram avaliadas após a adição de diferentes concentrações de NaCl (10^{-1} , 10^{-2} e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à solução de RO7, a 25°C , e aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} .

A Figura 5.18 revela que, independente do eletrodo utilizado, o processo de descoloração da solução de RO7 é extremamente influenciado pela presença de cloreto, principalmente nas concentrações mais elevadas (10^{-1} e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), em que foi obtida uma descoloração total em 15 minutos de eletrólise. Na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto, a remoção da cor ocorreu mais rapidamente sobre o eletrodo ternário (30 minutos), enquanto que no binário, o tempo foi de aproximadamente 60 minutos.

Este fato pode estar atribuído à formação de espécies de cloro ativo, principalmente cloro (Cl_2), uma vez que o meio manteve-se ácido (pH entre 1,0 e 2,0). Como o Cl_2 é um forte oxidante ($E = 1,36 \text{ V vs. EPH}$), ele contribuiu para a oxidação do corante, acelerando a sua degradação (CHEN *et al.*, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; SOUZA *et al.*, 2013).

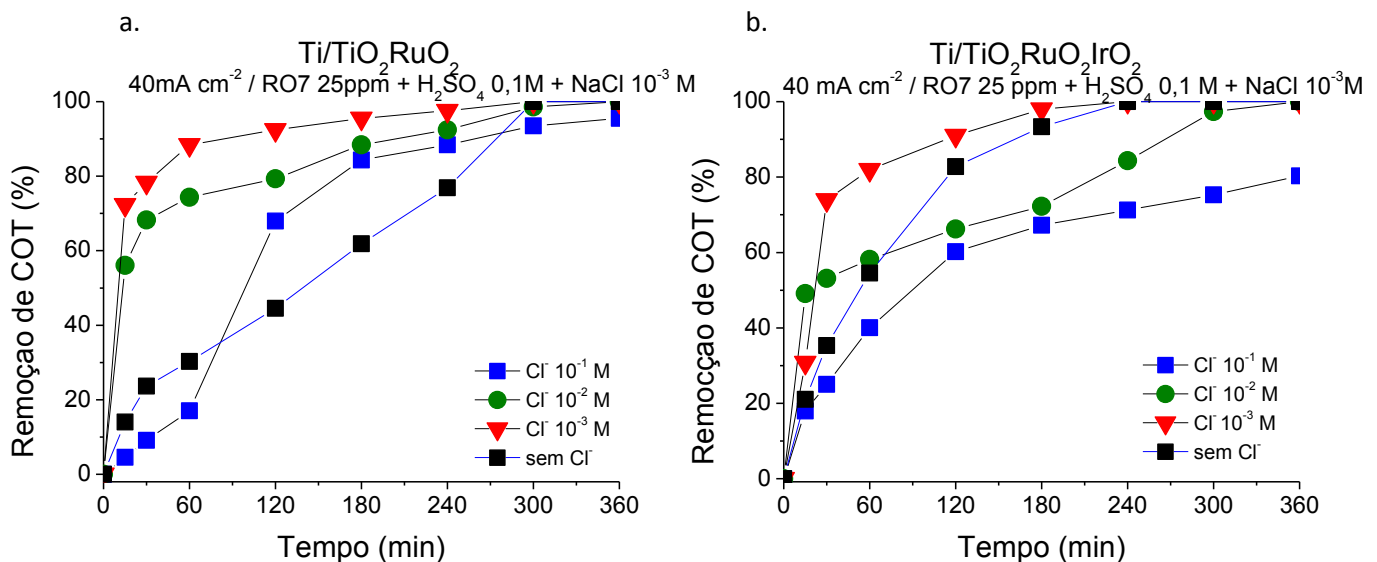
FIGURA 5.18: Espectros de absorção na região de UV-Visível do RO7 em meio de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaCl ($0,1, 0,01$ e $0,001 \text{ ml L}^{-1}$), para 6 h de eletrólise à 25°C e 40 mA cm^{-2} , utilizando os ADEs $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ (a, c, e) e $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$ (b, d, f)



A maior velocidade de descoloração utilizando o eletrodo ternário está associada à composição. O ânodo binário ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2$) possui maior atividade eletrocatalítica para a evolução do cloro do que o ânodo que contém o IrO_2 , de acordo com os estudos de Luu, Kim e Yoon (2015), o que pode ter levado à uma maior competição entre a oxidação de cloreto e a do corante, impedindo que a descoloração evoluísse na mesma velocidade com que ocorreu no ADE ternário.

Em relação à remoção de matéria orgânica (Figura 5.19), a menor concentração de cloreto ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi a que apresentou a maior contribuição para a degradação do corante, principalmente nas primeiras horas de eletrólise. Entretanto, para o eletrodo binário, apesar da remoção significativa no início do processo, não houve alteração no tempo necessário para a total remoção de COT em relação à eletrólise realizada na ausência de cloreto, que foi de 300 minutos. Utilizando o eletrodo ternário, a menor concentração de cloreto permitiu uma remoção de COT de praticamente 100% em 180 minutos (Figura 5.19 b.), o que pode ser justificado pelos mesmos motivos descritos acima, a formação de cloro ativo (Cl_2) em pH entre 1,0 e 2,0 (CHENG e KELSALL, 2007).

FIGURA 5.19: Remoção de COT em função do tempo de eletrólise, na ausência e presença de diferentes concentrações de cloreto, usando o eletrodo binário (a) e ternário (b).



A adição de concentrações maiores de Cl^- (10^{-1} e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) não apresentaram desempenho satisfatório quando comparado à eletrólise realizada na ausência de cloreto. Este comportamento está relacionado à grande produção de cloro e à formação de compostos de difícil degradação, como pode ser inferido do aumento na remoção de COT no início das

eletrólises e mais lentamente ao longo das mesmas (Figura 5.19), assim como do aumento de absorvência das bandas localizadas na região do UV e seu posterior decaimento (Figura 5.18).

Concentrações mais elevadas de cloreto aparentemente favoreceram a formação de subprodutos depois da quebra do grupo azo da molécula do corante, que ocorre nos primeiros 15 minutos de eletrólise, dificultando a sua eletro-oxidação. Conforme descrito na literatura, tanto para amostras de efluentes reais (têxteis ou não), como sintéticos, espécies de cloro ativo podem contribuir principalmente na remoção da cor, mas também podem ser responsáveis pela formação de substâncias como os organoclorados, de degradação mais complexa, desacelerando e até inviabilizando o processo de eletro-oxidação de compostos orgânicos (PANIZZA e CERISOLA 2009; ROCHA *et al.*, 2012; SIRÉS *et al.*, 2014).

Apesar de não ter apresentado grande contribuição na descoloração da solução do RO7, a menor concentração de cloreto foi escolhida para realizar o estudo de temperatura.

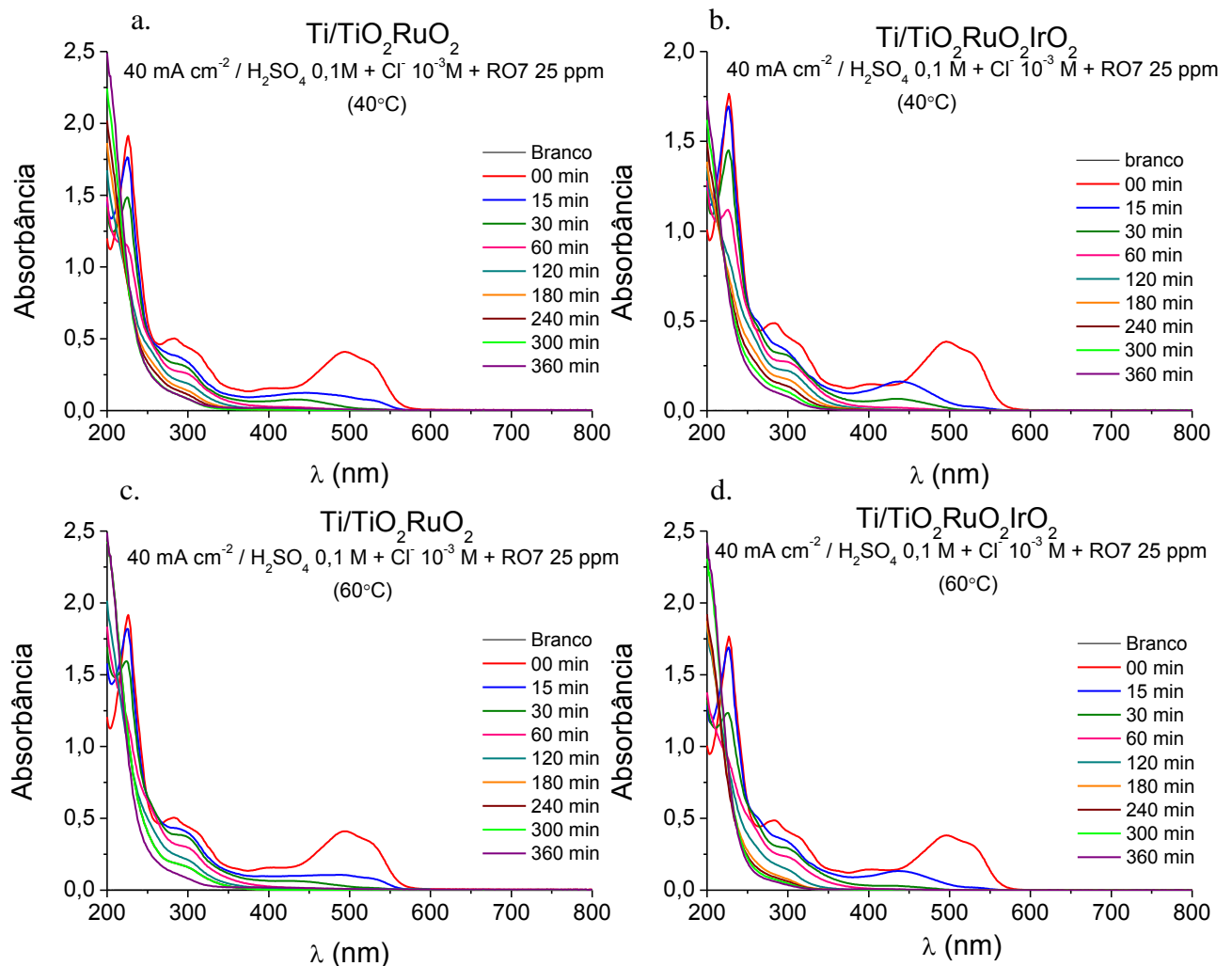
5.3.6 Efeito da Temperatura na Remoção da Cor e do COT da Solução de RO7 contendo Cloreto

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam os resultados da descoloração e remoção de COT, respectivamente, em função do tempo de eletrólise do RO7 conduzida à 40 mA cm⁻², usando os eletrodos binário e ternário em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,001mol L⁻¹.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis (Figura 5.20) demonstram que a temperatura apresentou influência na velocidade de descoloração apenas quando o eletrodo binário foi utilizado, antecipando de 60 para 30 minutos a remoção total da cor, tanto em 40°C como em 60°C. No eletrodo ternário, independente da temperatura, o processo ocorreu em 30 minutos, assim como em 25°C.

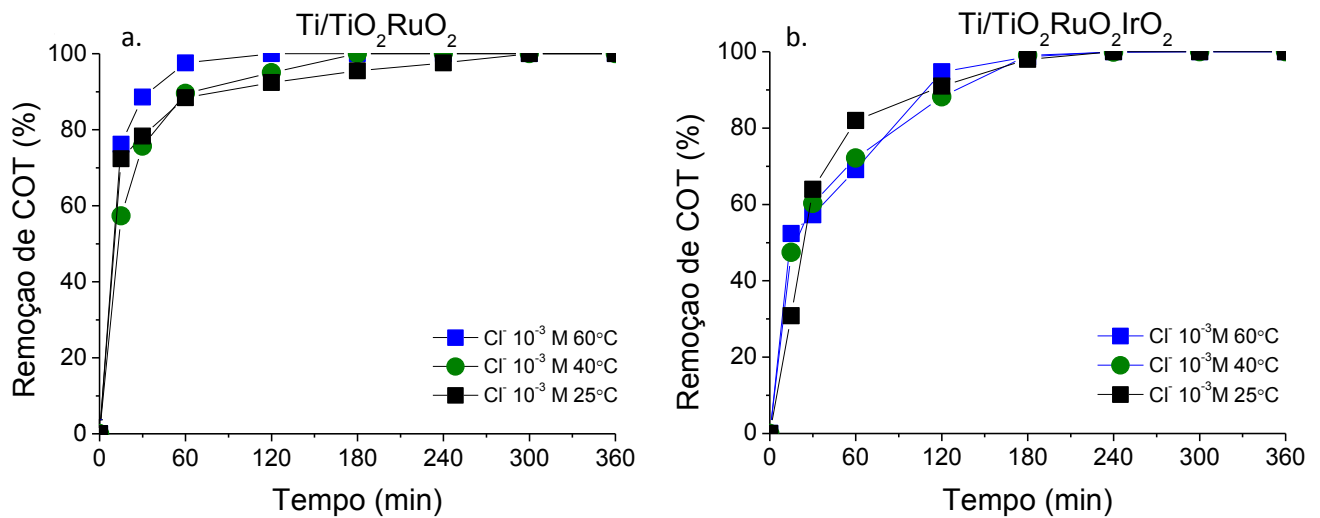
Em relação às bandas de absorção na região do UV, observa-se que elas decaem com maior velocidade quando as eletrólises ocorreram a 60°C, em ambos os eletrodos. O aumento da temperatura, aumentando a velocidade das reações, favoreceram a degradação dos centros aromáticos, após a quebra do grupo azo. Conforme demonstrado por Neodo *et al.* (2012), em temperaturas mais elevadas, a produção radicais [•]OH ocorre preferencialmente em relação à geração de espécies de cloro ativo, o que pode ter influenciado no processo de degradação do RO7.

FIGURA 5.20: Espectros de absorção na região do UV-Visível do corante RO7, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, nas temperaturas de 40°C e 60°C , usando os eletrodos binário (a e c) e ternário (b e d)



A elevação da temperatura também apresentou vantagens na remoção COT utilizando o ADE $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, antecipando de 300 minutos em 25°C para 180 e 120 minutos, a 40°C e 60°C , respectivamente. Quando foi utilizado o eletrodo $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ não houve alteração significativa na remoção de COT, que continuou ocorrendo em 180 minutos, assim como nas eletrólises realizadas a 25°C em soluções com cloreto. Esse comportamento demonstra que o aumento da temperatura não exerceu qualquer influência no tempo necessário para a total descoloração e remoção da matéria orgânica nas eletrólises realizadas utilizando o ADE ternário, o que está associado à competição entre a oxidação da matéria orgânica com a REO e a RDCI, intensificadas pelas altas temperaturas (PANIZZA e CERISOLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

FIGURA 5.21: Remoção de COT da solução do corante RR239, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas, usando os eletrodos binário (a) e ternário (b).

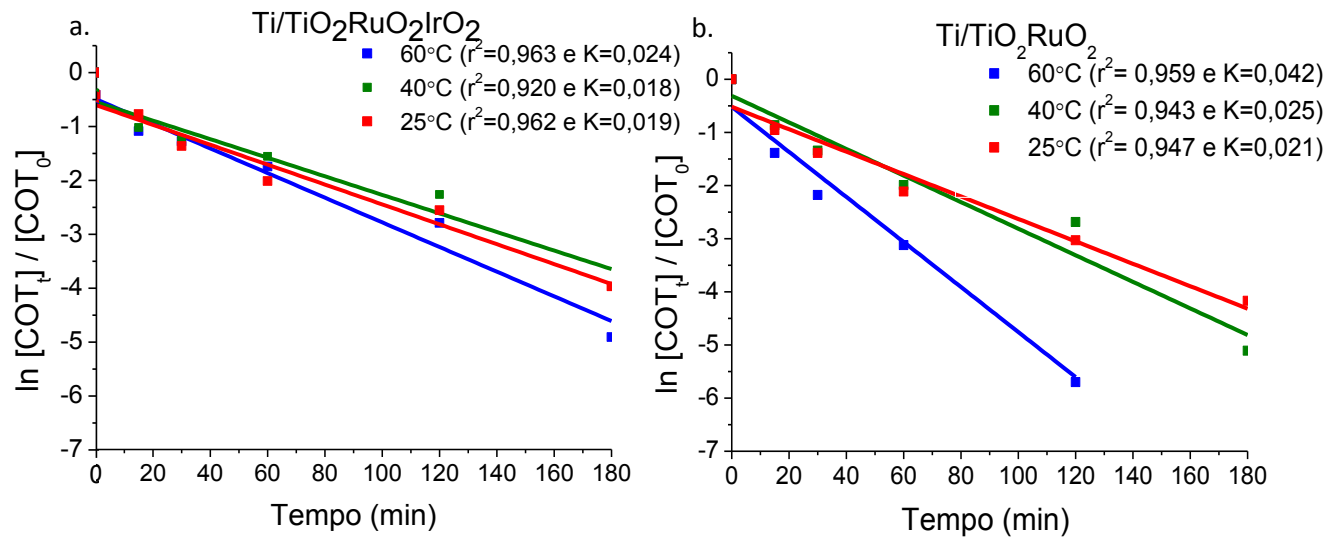


Quando estes resultados são comparados aos da Figura 5.17, pode-se perceber que o aumento da temperatura da solução contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto provocou redução no tempo de descoloração e remoção de COT, apenas nas eletrólises que utilizaram o ADE $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$. E, como o tempo de 120 minutos para a degradação da matéria orgânica (Figura 5.21a.) é o mesmo da eletrólise realizada com o eletrodo ternário, nas soluções sem cloreto, na mesma temperatura, 60°C (Figura 5.17), é preciso analisar também os aspectos de viabilidade econômica para estabelecer as melhores condições de trabalho.

5.3.7 Estudo Cinético

Assim como no estudo de degradação do RR239, o modelo cinético aplicado foi a Lei de Velocidade Integrada de Primeira Ordem, conforme Equação 33, confirmada pela Figura 5.22. Verificou-se que os valores de correlação (r^2) foram todos acima de 0,92, confirmando a linearidade do decaimento, e que a constante de velocidade (k) foi maior na temperatura de 60°C , principalmente no eletrodo binário, com $k = 0,042 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}$. Contudo, para ambos os eletrodos utilizados, as constantes de velocidade não têm seus valores aumentados significativamente à medida em que a temperatura é elevada de 25°C para 40°C e para 60°C (Figura 5.22).

FIGURA 5.22: Estudo cinético do RO7 em meio a H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, nas temperaturas de 20°C , 40°C e 60°C , usando os ânodos $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (a) e $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$ (b)



Apesar da degradação do RO7 ter sido ligeiramente mais eficiente à 60°C para ambos os eletrodos, o impacto não foi significativo com o aumento da temperatura considerando todo o estudo, assim como ocorreu com a degradação do RR239. Este comportamento pode ser também explicado pelos baixos valores obtidos para a energia de ativação (E_a) das reações a 25°C , conforme a Equação 34, que foram de $9,432$ e $9,660 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os eletrodos binário e ternário, respectivamente.

5.3.8 Estimativa do Consumo Energético

Como apresentado na Tabela 5.4, o consumo energético (CE) foi estimado para as eletrólises realizadas em densidade de 40 mA cm^{-2} , nas temperaturas de 25°C , 40°C e 60°C , na ausência e presença de cloreto ($0,001 \text{ M}$), utilizando a Equação 30 (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009, 2012).

TABELA 5.4: Consumo de energia do processo de eletro-oxidação do RO7, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na presença e ausência NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, nas temperaturas de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, para os dois materiais eletródicos

| Material Eletródico | Densidade de Corrente (mA cm^{-2}) / $[\text{Cl}^-]$ (mol L^{-1}) | T ($^\circ\text{C}$) | E (V) | t (h) | CE (kWh m^3) |
|---|--|---------------------------|----------|----------|----------------------------|
| Ti/TiO ₂ RuO ₂ | 40 / 0 | 25 | 4,08 | 5 | 101,2 |
| | 40 / 0 | 40 | 5,21 | 4 | 103,4 |
| | 40 / 0 | 60 | 5,03 | 3 | 74,84 |
| | 40 / 10^{-3} | 25 | 4,23 | 5 | 104,9 |
| | 40 / 10^{-3} | 40 | 4,62 | 4 | 91,66 |
| | 40 / 10^{-3} | 60 | 5,53 | 2 | 54,86 |
| Ti/TiO ₂ RuO ₂ IrO ₂ | 40 / 0 | 25 | 3,53 | 3 | 52,52 |
| | 40 / 0 | 40 | 4,55 | 3 | 67,70 |
| | 40 / 0 | 60 | 4,48 | 2 | 44,44 |
| | 40 / 10^{-3} | 25 | 4,12 | 3 | 61,30 |
| | 40 / 10^{-3} | 40 | 4,55 | 3 | 67,70 |
| | 40 / 10^{-3} | 60 | 4,48 | 3 | 66,66 |

Os resultados demonstram que os valores foram dependentes tanto da temperatura quanto do material eletrocatalítico, sendo que a temperatura exerceu maior influência no eletrodo Ti/RuO₂TiO₂, que teve uma redução no CE proporcional ao aumento da temperatura.

Por outro lado, considerando que o eletrodo Ti/TiO₂RuO₂IrO₂ desenvolveu potenciais de trabalho mais baixos, o CE das eletrólises realizadas com este ADE apresentou-se economicamente mais viável, principalmente na temperatura de 60°C e ausência de cloreto na solução de RO7. Neste caso, o consumo de energia necessário para remover 100% da cor e do COT foi de $44,44 \text{ kWh m}^{-3}$, representando o melhor resultado em termos de tempo de eletrólise (2 horas) e CE.

Esta característica está associada à dopagem do ADE Ti/TiO₂RuO₂IrO₂, que por conter óxido de irídio em sua composição, torna-se bastante ativo para a oxidação de oxigênio, com formação de seus intermediários oxidantes, além de apresentarem alta estabilidade mecânica (TRASATTI, 1991).

CAPÍTULO VI

6.0 CONCLUSÕES

Ambos eletrodos de trabalho apresentaram desempenho satisfatório na degradação dos corantes Reactive Red 239 e Reactive Orange 7. Contudo, a velocidade de degradação foi influenciada pelo tipo de eletrodo, eletrólito suporte, densidade de corrente aplicada, temperatura e concentração de cloreto.

Para o RR239, o uso do H_2SO_4 como eletrólito de suporte acelerou a degradação da matéria orgânica em todas as densidades de corrente aplicadas, e o aumento da temperatura foi significativo para o eletrodo ternário ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2\text{IrO}_2$), melhorando as taxas de remoção de cor e COT, com diminuição do tempo de eletrólise e do consumo energético. No eletrodo binário ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{RuO}_2$), a eficiência na remoção do COT foi reduzida pelo aumento da temperatura.

Já para o RO7, o uso do Na_2SO_4 favoreceu a descoloração da solução, enquanto que o H_2SO_4 gerou maior eficiência na eliminação das bandas na região do ultravioleta, na maior densidade de corrente (40 mA cm^{-2}), em ambos os eletrodos. A elevação da temperatura exerceu um papel significativo na degradação do RO7, independente do eletrodo utilizado, diminuindo o tempo de remoção da cor e do COT da solução.

A adição de cloreto à solução eletrolítica impactou positivamente na remoção da coloração de ambos os corantes, ocorrendo em até 15 minutos nas concentrações de 10^{-1} e de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e em 60 minutos usando a menor concentração ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de cloreto. Entretanto, concentrações elevadas deste íon ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), apesar de apresentarem maior rapidez na descoloração, não favoreceram a degradação da matéria orgânica presente nas duas soluções. Assim, para ambos os eletrodos, as menores concentrações de cloreto foram mais eficazes na remoção de COT.

Em relação ao aumento da temperatura da solução dos corantes contendo cloreto, apenas o eletrodo ternário teve seu desempenho melhorado à medida em que a temperatura foi aumentada, tanto na cinética reacional de descoloração quanto na remoção de COT do RR239. Por outro lado, na solução do RO7, o eletrodo binário apresentou melhor desempenho nestas condições, embora também tenha desenvolvido potenciais de trabalho mais altos, elevando o valor do consumo energético.

Apesar da maior temperatura (60 °C) ter conferido ao tratamento uma antecipação da degradação das soluções dos corantes contendo cloreto, quando comparado às eletrólises das mesmas soluções à 25 °C, o valor estimado para a energia de ativação das reações de pseudo-primeira ordem, todos menores que 60 kJ min⁻¹, não indicam que a velocidade das mesmas seja significativamente influenciada pelo aumento da temperatura.

Considerando todos os resultados obtidos, foi possível concluir que o melhor sistema de degradação do corante RR239, dentre as variáveis testadas, foi o que utilizou o eletrodo Ti/TiO₂RuO₂IrO₂, em meio de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e em presença de 0,01 mol L⁻¹ de cloreto, na temperatura de 60 °C. Nestas condições, foi possível obter a descoloração total em 15 minutos e a remoção de 100% de COT em 120 minutos de eletrólise a 20 mA cm⁻², demandando um consumo de energia de 17,21 kWh m⁻³. Em relação ao corante RO7, o sistema que apresentou as melhores condições também foi o que usou o ADE Ti/TiO₂RuO₂IrO₂, em meio de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, na temperatura de 60° C e na ausência de cloreto. Neste caso, o consumo necessário para 100% de remoção da cor em 60 minutos e do COT em 120 minutos, foi de 44,44 kWh m⁻³.

Enfim, os resultados indicaram que a metodologia de eletrodegradação dos corantes RR239 e RO7 proposta neste trabalho é viável, principalmente utilizando o ADE Ti/TiO₂RuO₂IrO₂ em temperatura em torno de 60°C, contribuindo para o desenvolvimento de uma metodologia eletroquímica para ser aplicada a efluentes têxteis reais. Contudo, em relação à utilização do íon cloreto para a produção de oxidantes, embora tenha apresentado indiscutível influência positiva na remoção da cor das soluções, é preciso avaliar cada corante como um caso específico, estudando também a viabilidade econômica da técnica de tratamento para definir a melhor condição.

CAPÍTULO VII

7.0 REFERÊNCIAS

ABIT, 2012. **Relatório Setorial de acompanhamento setorial: Têxtil e Confecção**. Volume IV. ABDI e Núcleo de Economia Industrial e da Tecnologia do Instituto de Economia da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Disponível em: http://www.abdi.com.br/Paginas/estudo_detalhe.aspx?n=2&e=Boletim%20%20acompanhamento%20Setorial Acesso (07 de Maio de 2014).

AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 2039-2045, 2009.

ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 681, p. 36-43, 2012

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;

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BAGASTYO, A. Y. et al. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes. **Water Research**, v. 45, p.4951-4959, 2011.

BARRETO, W. J; BERNARDINO, N. D; AFONSO, R. biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *ganoderma sp*: um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p.568-572, 2011.

BATISTA, E. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; FERREIRA, R. T.; MIWA, D.; SANTOS, M. C. dos.; Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**. v. 34. n.9, 2011.

BENKLI, Y. E; CAN, M; TURAN, M. S. Modification of organo-zeolite surfasse for the removal of reactive azo dyes in fixed-be reactors. **Water Research**. v. 39, n 3, p 487-493, 2005.

BONFATTI, F. et al. Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate II. Role of active chlorine mediation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p 592-596, 2000.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, 17 mar 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, maio de 2011.

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

CATANHO, M. MALPASS, G. L. P. MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA1 electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.62. n. 3, p. 193–200, 2006

CHANG, J. S.; SARATELE, R. G.; SARATELE, G. D. GOVINDWAR, S. P. Decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 42, n. 7, p. 138–157, 2011.

CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; COZ, A.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 4, p. 998–1007, 2006.

CHEN, K; WU, J. Y; HUANG, C. C; LIANG, Y. M; HWANG, S. C. J. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. **Journal of Biotechnology**. v. 101. n 3, p 241–252, 2003.

CHENG, C. Y.; KELSALL, G. H. Models of Hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p. 1203–1217, 2007.

COMNINELLIS, C.; DEBATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 93, n. 4, p. 673–679, 1996.

COMNINELLIS, C.; MARTÍNEZ-HUITLEA, C. A.; QUIROZ, M. A.; FERROA S., DE BATTISTIA A. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 5, p. 949–956, 2004.

Confederação Nacional da Indústria/Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - **CNI/ABIT**. Panorama do setor têxtil e de confecções. Brasília, 2012.

Confederação Nacional da Indústria/Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - **CNI/ABIT**. Panorama do setor têxtil e de confecções. Brasília, 2014.

CRISTÓVÃO R. O; TAVARES, A. P. M; LOUREIRO, J. M; BOAVENTURA, R. A R; MACEDO, E. A. Treatment and kinetic modelling of a simulated dye house effluent by enzymatic catalysis. **Bioresource Technology**.v.100, n.24, p.6236–6242, 2009.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 162, n. 12, p.317–322, 2004.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. Removal of phenols from water by photocatalytic oxidation process. **Water Sci. Technol.**, v. 21, n. 3, p. 455–464, 1989.

DE OLIVEIRA, G. R. Electrocatalytic properties of Ti-supported Pt for decolorizing and removing dye from synthetic textile wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 208–214, 2011.

DOUBOVA, L. M; BATTIST, A; DAOLIO, S; BARISON, S; PAGURA, C; GERBASI, R; BATTISTON, G. Effect of surface structure on behavior of RuO₂ electrodes in sulfuric acid aqueous solution. **Russian Journal Electrochemical**. v. 40, n. 11, p. 1115–1122, 2004.

FERREIRA, L. G. B. V.; NOGUEIRA, N. N.; GRACIANI, F. S.; Corantes Naturais e Sustentabilidade no Setor Têxtil. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental**. v. 09, n. 1, 2013.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n. 2, p.504-511, 2000.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. S.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**. v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M., GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: **CYTED**. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

GARCIA-SEGURA, S.; EL-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; GENNARO, M. C.; GIOANNINI, E.; ANGELINO, S.; AIGOTTI, R.; GIACOSA, D. Identification and determination of red dyes in confectionery by ion-interaction high-performance liquid chromatography. (Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/44_77.htm. Acesso em: 22 de Outubro 2014)

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

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, n. 23, v. 1, 2000.

GUERRINIE, E. TRASATTI, S. Recent developments in understanding factors of electrocatalysis. **Russian Journal Electrochemistry**. v. 10, n. 42, p. 1017-1025, 2006.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 95, n. 69, 1995.

JADHAV, S. B; SURWASE, S. N; PHUGARE, S. S. Response surface methodology mediated optimization of Remazol Orange decolorization in plain distilled water by *Pseudomonas aeruginosa* BCH. **Int. J. Environmental Sei. Tec.** v 10, n 34, p 181-190, 2013.

KARADAG, D; TURAN, M; AKGUL, E; TOK, S; FAKI, A. Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. **Journal of chemical e engineering**. v. 52, n 5, p 1615-1620, 2007.

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

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

LACASA E.; LLANOS J.; CAÑIZARES P.; RODRIGO M. A. Electrochemical Denitrification With Chlorides Using DSA and BDD Anodes. **Journal Chemical Engineering**, v.184, p.66– 71, 2011.

- LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante *remazol black b* em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, 2003.
- LIU, H. L.; CHIOU, Y. R. Optimal decolorization efficiency of RR 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**. v. 112, n 3, p 173-179, 2005.
- LOLITO A. M.; SANCTI M. ROSSETTI, S; LOPEZ, A.; IACONI, C. Di. On-site treatment of textile yarn dyeing effluents using an integrated biological-chemical oxidation process. **Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 11, p. 623 – 632, 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; MIWA D.W; GOMES L; AZEVEDO E. B; VILELA W. F; FUKUNAGA M. T; GUIMARÃES J. R; BERTAZZOLI R; MACHADO S. ; MOTHEO A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the commercial herbicide atrazine. **Water Sci Technol**. v. 62. n. 12. p. 2729-36, 2010.
- MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J; MORTAR, D. A; Descolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**. v. 41, n. 13, p. 2969-2977, 2007.
- MARTÍNEZ-HUITLE C. A.; ANDRADE L. S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Quim. Nova**, v. 34, n. 5, p. 850-858, 2012.
- 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. 03–04, p. 105–145, 2009
- MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – TROPEN, Universidade Federal do Piauí, 2011.
- MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso.** 2011. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Universidade Federal do Piauí – UFPI, 2011.
- MATTAR, M. da S; COSTA, H. B. da; BELISÁRIO, M. Bioadsorbents utilization in dyes removal from textile industry effluents. **Elsevier B.V.** n. 05, p. 02-07, 2012.
- MCMURRY, J. **Química orgânica**. Vol. 1. 4º Ed.; p.501-505, Ed. LTC. Rio de Janeiro 2005.
- 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 group azo. **Electrocalysis**. v. 4, p. 312-319, 2013.
- MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N. In situ electrocatalytic oxidation of acid violet12 dye effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 239-243, 2006.

- MUKIMIN, A.; WIJAYA, K.; KUNCAKA, A. Oxidation of remazol brilliant blue r (RB.19) with in situ electro-generated active chlorine using Ti/PbO₂ electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 1-9, 2012.
- 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.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**. v.21, n.1, p.69 -72, 1998.
- NÚÑES, L.; GARCÍA-HORTAL, A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dye and Pigments**, v.75, p. 647-652, 2007.
- OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated on Ti/Sn(1-x)Ir_xO₂ electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 37, p. 583-592, 2007.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1515-1519, 2003.
- 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. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, v. 109, p. 6541–6569, 2009.
- PARSA, J. B; MERATI, Z; ABASI, M. Modeling and optimizing of electrochemical oxidation of C.I. Reactive Orange 7 on the Ti/Sb–SnO₂ as anode via response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 19, p. 1350 - 1355, 2013.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, v. 29, n. 5, p. 98-106, 2013.
- PELEGRINI, R. T; PELEGRINI, N. N. B; SALLES, P. T. F. Tratamento Eletroquímico de Efluente Industrial contendo Corantes Reativos. **Engenharia Ambiental**. v.3, n.2, p 25-40, 2006.
- PEZZOLO, D. B. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. São Paulo: Editora Senac. São Paulo, 2007
- PINHEIRO, I. C.; BRAS, R., I. A.; FERRA, H. M.; Batch Tests for Assessing Decolourisation of Azo Dyes by Methanogenic and Mixed Cultures. **Journal Biotechnol.**, v. 89, n. 155, 2004.
- PONTES, J. P. S. D. Tratamento eletroquímico de água produzida sintética para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- POURATA, R.; KHATAEE, A.R.; ABER, S.; DANESHVAR, N. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under of UV-C radiation. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 301-307, 2009.

RAGHU, S; CHANG, W. L; CHELLAMMAL, S; PALANICHAMY, S; BASHA, C. A. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents - A comparative approach. **Journal of Hazardous Materials** v. 4, p.748–754, 2009.

RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, 171-192, 2008.

RAJKUMAR, D. KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Elsevier B.V.** v. 3, n. 7, p. 56-71, 2006.

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 clorofenicol em reator de refluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1088-1092, 2010.

RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, S. do N.; NETO, P. de L.; CORREIA, A. N. Eletrodegradação de ponceau 2r utilizando ânodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 85-90, 2013.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001

ROCHA, O. S. da.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; DA SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

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.

ROSA, J. M. **Efluentes no beneficiamento têxtil: reutilização do efluente têxtil tratado via fotocatalise homogênea uv/H₂O₂ no tingimento de tecidos 100% algodão.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Paulo, 2013.

ROYER, B.;CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; Comparison of Spirulina platensis microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, **Journal Hazard. Mater.** v. 5, p.241–242, 2008.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALES, P. de T. F.; CAMPOS, L.C.C.; MARIZE, F. S. C.; SANTIAGO, M.F. Estudo da tratabilidade de efluente da indústria farmacêutica por meio dos fungos *Pycnoporus sanguineus*, *Schizophyllum commune* e fotocatalise. **Revista Eletronica de Engenharia Civil – REEC.** v. 5, n. 1, 2012.

- SANTOS, I. D. S., AFONSO, J.C., DUTRA. A. J. B. Electrooxidation of Phenol on a Ti/RuO₂ Anode: Effect of Some Electrolysis Parameters. **Journal Braz. Chemichal. Sociedad.** v. 22, N.5, 875-883, 2011
- SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, n. 3, p. 393-399, 2006.
- SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. da S.; Reinaldo Aparecido Bariccatti⁴ Photocatalytical degradation of bentazone with TiO₂. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.19, n.1, p. 61-66, 2014
- SCIALDONE, O.; RANDAZZO, S.; GALIA, A.; SILVESTRI, G. Electrochemical oxidation of organics in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. **Water Res.** v. 43, n. 1. p. 2260-2267, 2009.
- SILVA, C. S.; CORRÊA A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. S. P.; Descoloration of industrial dyes and simulated textile effluents dyes by turnip peroxidase. **Química Nova**, vol.35, n. 5.São Paulo, 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 Scienc and Pollution Research** v. 21, p. 8336–8367, 2014;
- SLEIMAN, M. *et al.* Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.
- SOLIS, M.; SOLIS, A.; PEREZ, H. I.; MANJARREZ, N.; FLORES, M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry.** v. 47, n. 5, p. 1723–1748, 2012.
- SOUZA A., BERALDO R.; RUOTOLO M., AUGUSTO L. Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 643-657, 2013.
- 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. 141, p. 204-206, 2012.
- TEIXEIRA, C. P de A. B. JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos.** Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2004. Conteúdo disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> Acesso em 26 e Outubro de 2014.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 23 – 37, 2000.
- TRASATTI, S. Structure of the metal electrolyte solution interface – New data for theory. **Electrochimica acta.** v. 36, n. 12, p. 1657-1668, 1991.

ZANAROTTO, R.; GODOI, M. P.; SENA, G. L. Avaliação da Eficiência da Clorofila e da Luz Natural no Processo de Degradação Fotoquímica do Corante Tóxico Congo Red. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**. n. 3, p.18-25, 2007.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O Descarte dos corantes Têxteis. **Revista Ciência Hoje, Sessão Primeira Linha**. v. 29, n. 174, 2001.

ZAMORA, P. P; SALVADOR, T; MARCOLINO JR, L. H. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.