

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Luciano Gomes

**Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado
Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo.

São Carlos

2009

DEDICO

A Deus, por ter me dado saúde, paciência e sabedoria para chegar até aqui.

Aos meus pais Antonio Carlos e Suely, que sempre me apoiaram em toda minha vida.

Aos meus irmãos Marcelo (*em nossos corações*), Márcio e Gustavo, que além de exemplos de irmãos, são grandes amigos.

À minha esposa Estela, pelas suas palavras de incentivo na escrita desta tese:

–“*Vai logo escrever, não dispersa*”. Esta é a minha esposa, a mulher que mais amo nesta vida.

Aos meus cunhados e cunhadas: Elcio, Elton, Petúnia, Laís e Hellen e à minha sogra Dona Luiza.

Aos pequeninos João Vitor e Héctor, que são motivos de alegria e que nos dão força de vontade.

Aos meus avós Paulo e Helena e Anésio e Mercedes, por serem exemplos de força e trabalho a vida inteira.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, pela atenção, paciência e amizade ao longo desta caminhada, e por acreditar no meu “potencial eletroquímico”.

Aos meus amigos Humberto Takeda e Leandro Pocrifka, que me receberam em suas casas até poder me estabelecer na minha. Aos amigos “cumpadres” Roberto e Roberta, pela amizade que foi crescendo a cada dia.

Aos amigos da graduação: Juliano Bonacin (JAB), Rodrigo Guimarães (Digão) e Wendell Coltro, que mesmo após a graduação estamos sempre nos falando.

Ao doutorando Renato Garcia Freitas e prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, ambos do LIEC da UFSCar, pela confecção do eletrodo de Ti/Pt e pelas discussões.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica Interfacial, que tiveram a chance de serem vítimas do “Vilão”: Ana Luiza, Bruna, Bruno, Daiane, Daniela, Douglas, Fernanda, Geoff, Herbert, Jéssica, João, Josias, Leandro, Patrícia, Rodrigo e Sandra.

Ao pessoal das oficinas: Ednélson, Milton, Alex, Edinho e Élvio.

Ao pessoal da informática: Irineu, Talhati, Flávio e Ângelo.

À Andréia e Sílvia da Pós-Graduação em Química.

Ao CNPq (processo 141464/2005-4) pela concessão da bolsa de estudos.

A todos, o meu muito obrigado !!!

*“Se Deus é por nós,
quem será contra nós?”*

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvii
ABSTRACT	xx
<i>CAPÍTULO I</i>	1
<i>Preâmbulo</i>	1
<i>CAPÍTULO II</i>	11
<i>Introdução</i>	11
2. Introdução	12
2.1. Corantes têxteis	12
2.2. Classificação dos corantes pela estrutura química	13
2.2.1. Corantes Azos	13
2.2.2. Corantes indigóides	14
2.2.3. Corantes antraquinona	14
2.3. Classificação dos corantes pelo tipo de fixação à fibra	15
2.3.1. Corantes Ácidos	15
2.3.2. Corantes Básicos.....	16
2.3.3. Corantes Diretos.....	16
2.3.4. Corantes Dispersos	16
2.3.5. Corantes de Enxofre.....	17
2.3.6. Corantes Reativos	17
2.3.7. Corantes Solventes	19
2.4. A indústria têxtil.....	19
2.4.1. Engomagem e desengomagem.....	20
2.4.2. Purga.....	20

2.4.3.	Alvejamento	21
2.4.4.	Mercerização	22
2.4.5.	Tingimento e Estampagem	22
2.4.6.	Acabamento	23
2.5.	Efluentes têxteis	23
2.6.	Tratamento eletroquímico	24
2.6.1.	Eletrodos ativos e não-ativos.....	28
2.6.2.	Âodos Dimensionalmente Estáveis	30
2.6.3.	Preparação de eletrodos ADE [®]	32
2.6.4.	Sputtering	32
2.6.5.	Métodos sol-gel:	33
2.6.6.	Sol-gel coloidal	33
2.6.7.	Gel polimérico inorgânico (compostos organo-metálicos):	34
2.6.8.	Rotas gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos:	34
2.6.9.	Mecanismo de oxidação do ADE [®]	38
2.7.	Técnicas e parâmetros utilizados na degradação de compostos orgânicos	40
2.7.1.	Voltametria cíclica.....	40
2.7.2.	Eletrólises	40
2.7.3.	Carbono Orgânico Total	40
2.7.4.	Espectrofotometria na região ultravioleta-visível	41
2.7.5.	Consumo energético.....	41
2.7.6.	Cinética de degradação	42
<i>CAPÍTULO III</i>		44
<i>Experimental</i>		44
3.	EXPERIMENTAL	45
3.1.	Reagentes e soluções.....	45

3.2. Reator	45
3.3. Eletrodos	47
3.3.1. Preparação do eletrodo de Ti/Pt.....	47
3.3.2. Limpeza dos eletrodos.....	48
3.3.3. Caracterização morfológica dos eletrodos.....	49
3.4. Eletrólises e voltametria cíclica	49
3.5. Espectroscopia UV-Vis.....	50
3.6. Carbono Orgânico Total (COT).....	50
CAPÍTULO IV.....	51
<i>Eletro-oxidação do AR3R utilizando eletrodo de Platina Policristalina</i>	<i>51</i>
4. Resultados e discussões.....	52
4.1. VC utilizando o eletrodo de Pt.....	53
4.2. VC na presença do corante AR3R	56
4.3. VC na presença de NaCl.....	58
4.4. Eletrólises.....	62
4.5. Efeito do fluxo do eletrólito	63
4.6. Influência da concentração de NaCl e potencial aplicado	65
4.7. Separação entre cátodo e ânodo	70
4.8. Efeito do pH	72
4.9. Remoção de COT	75
4.10. Conclusões parciais.....	76
CAPÍTULO V.....	77
<i>Eletro-oxidação do AR3R utilizando eletrodo Ti/Pt.....</i>	<i>77</i>
5. Resultados	78
5.1. Caracterizações morfológicas	78
5.2. Caracterizações <i>in situ</i>	79

5.2.1. VC em solução de H ₂ SO ₄	79
5.2.2. VC em solução de H ₂ SO ₄ contendo NaCl	80
5.3. Conclusões parciais	88
CAPÍTULO VI	89
<i>Eletro-oxidação do corante Alaranjado Remazol 3R utilizando eletrodo comercial ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂</i>	89
6.1 Caracterizações morfológicas do eletrodo	90
6.2 Caracterizações in situ	92
6.3 Caracterizações eletroquímicas na presença de corante.....	95
6.4 Eletrólises.....	96
6.5 Degradações utilizando NaCl.....	98
6.6 Degradações utilizando HCl.....	102
6.7 Provável rota de degradação do corante AR3R.....	107
6.8 Conclusões parciais	108
CAPÍTULO VII	109
<i>Conclusões</i>	109
5. Conclusões	110
CAPÍTULO VIII	112
CAPÍTULO IX	114
<i>Referências bibliográficas</i>	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Organograma das classes de tratamento de efluentes, incluindo os processos oxidativos avançados (POA) ¹	2
Figura 2 – Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico: Banda de valência (BV); banda de condução (BC); elétron (e ⁻); lacuna (h ⁺); radiação UV (hν); substrato orgânico (D) ^{1,48,49}	8
Figura 3 – Estrutura química característica de um azocorante ³⁰	13
Figura 4 – Estrutura química do corante Índigo blue ⁶⁶	14
Figura 5 – Estrutura química do corante 9,10-Antraquinona ⁶⁵	15
Figura 6 – Reação entre o (A) para-base-ester e o (B) ácido gama acetilado para a formação do (C) corante têxtil Alaranjado Remazol 3R ⁷⁴	18
Figura 7 – Fluxograma das etapas de beneficiamento na indústria têxtil	21
Figura 8 – Esquema de oxidação (A) direta e indireta. A oxidação indireta pode ser dividida em (B) reversível e (C) irreversível, com eletrogeração de espécies oxidantes. “R” representa um poluente e “C” um reagente ³⁵	25
Figura 9 – Distribuição das espécies de cloro livre (HOCl e OCl ⁻) em função do pH da solução ⁹¹	27
Figura 10 – Método do complexo polimerizado ¹¹⁷	35
Figura 11 – Representação esquemática do processo de deposição de filmes de óxido por <i>dip-coating</i>	36
Figura 12 – Fluxograma das etapas para preparação das resinas pelo método de Pechini	37
Figura 13 – Esquema do mecanismo de oxidação dos ADE [®] , no qual ocorre (1) descarga de água; (5) oxidação seletiva; (6) oxidação completa; (2) e (4) formação simultânea de O ₂ ; (3) formação de óxidos superiores ²⁷	39
Figura 14 – esquema da (a) célula eletroquímica utilizada para a degradação do corante AR3R, (b) eletrodo de trabalho, (c) espaçador de teflon, (d) e (e) espaçadores de viton, (f) eletrodo de referência, (g) membrana IONAC	

utilizada para separar o compartimento, (h) membrana IONAC utilizada como contato elétrico.	46
Figura 15 – Foto da célula tipo filtro-prensa utilizada para as degradações do corante AR3R.....	46
Figura 16 – Eletrodo de trabalho de Ti/Pt preparado pelo método de Pechini.	47
Figura 17 – Espectro UV-vis do corante AR3R, na região de 200 a 600 nm.	52
Figura 18 – Perfil voltamétrico do eletrodo de platina em solução de H ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹), aplicando-se diferentes velocidades de varredura.....	54
Figura 19 – Perfil voltamétrico do eletrodo de platina em solução de H ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	55
Figura 20 – Perfil voltamétrico do eletrodo de Pt policristalina, utilizando célula de fluxo, em solução de H ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) na presença do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	57
Figura 21 – Perfil voltamétrico obtido em eletrodo de platina (janela de potencial de 0,05 – 1,55 V) utilizando uma solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + NaCl 0,004 mol L ⁻¹ , em célula de fluxo tipo-prensa. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	58
Figura 22 – Perfil voltamétrico obtido em eletrodo de platina, (janela de potencial de 0,05 – 1,55 V), utilizando uma solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo diferentes concentrações de NaCl: 0,004 mol L ⁻¹ ; 0,009 mol L ⁻¹ ; 0,013 mol L ⁻¹ e 0,017 mol L ⁻¹ . (A) na ausência do corante e (B) na presença do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	59
Figura 23 – Perfil voltamétrico (0,05 – 1,80 V) do eletrodo de platina em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + NaCl 0,017 mol L ⁻¹ , em célula de fluxo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	60
Figura 24 – Perfil voltamétrico do eletrodo de Pt (janela de potencial de 0,05 – 1,80 V) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo diferentes concentrações de NaCl: (—) 0,004 mol L ⁻¹ ; (---) 0,009 mol L ⁻¹ ; (----) 0,013 mol L ⁻¹ e (-----) 0,017 mol L ⁻¹ . (A) na ausência do corante e (B) na presença do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	61

Figura 25 – Variação das (A) cargas anódicas e (B) catódicas em função da concentração de NaCl. Cargas extraídas dos voltamogramas cíclicos das Figura 22 e Figura 24. SC = sem corante; CC = com corante.....	62
Figura 26 – Espectro UV-vis do corante AR3R antes e após 60 min de eletrólise a 1,3 V utilizando eletrodo de Pt em célula de fluxo.	63
Figura 27 – Determinações dos fluxos da bomba peristáltica em diferentes velocidades de bombeamento.....	64
Figura 28 – Remoção de cor utilizando diferentes vazões de fluxos: 7 mL min ⁻¹ , 14 mL min ⁻¹ e 25 mL min ⁻¹ . Potencial aplicado de 2,2 V e NaCl 0,017 mol L ⁻¹	65
Figura 29 – Remoção de cor referente ao pico 493 nm, utilizando eletrólise em eletrodo de Pt aplicando potenciais de (A) 1,80 e (B) 2,2 V, com as seguintes concentrações de NaCl: 0,004 mol L ⁻¹ ; 0,009 mol L ⁻¹ ; 0,013 mol L ⁻¹ e 0,017 mol L ⁻¹ , sem uso da membrana separadora.....	67
Figura 30 – Valores de Energia por Ordem (E _{E0}) para a degradação do AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais aplicados, em uma célula de fluxo, na ausência da membrana de separação.....	69
Figura 31 – Curvas de cronoamperometria utilizando eletrodo de Pt policristalina em potenciais de 1,80 e 2,2 V, na ausência da membrana separadora.	70
Figura 32 – Remoção de cor utilizando NaCl 0,017 mol L ⁻¹ , aplicando potenciais de (●)1,80 V na presença da membrana; (○) 1,80 V na ausência da membrana; (▼) 2,2 V na presença da membrana e (Δ) 2,2 V na ausência membrana separadora.	71
Figura 33 – Energia por ordem (E _{E0}) para a degradação do corante AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl em solução de H ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) em diferentes potenciais aplicados (1,80 e 2,2 V), na presença e ausência da membrana IONAC. CM = com membrana	72
Figura 34 – Remoção de cor em função do pH em diferentes potenciais: (●) 1,80 V e (▲) 2,2 V para uma célula sem divisão, com adição de NaCl 0,017 mol L ⁻¹	73

Figura 35 – Remoção de COT utilizando diferentes concentrações de NaCl em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), aplicando diferentes potenciais na presença e ausência da membrana IONAC: (●) 1,80 V com membrana; (○) 1,80 V sem membrana; (▼) 2,2 V com membrana; (Δ) 2,2 V sem membrana.	75
Figura 36 – Micrografias de MEV do eletrodo Ti/Pt, com ampliação de (A) 2500 X e (B) 5000 X, depois das utilizações nas eletrólises potencioestáticas.	78
Figura 37 – Espectro de EDX do eletrodo Ti/Pt em duas áreas diferentes do eletrodo, após eletrólises do corante AR3R.	79
Figura 38 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de platina policristalina e Ti/Pt em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos em célula de fluxo. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	80
Figura 39 – Voltamogramas cíclicos (0,05 – 1,55 V) obtidos com eletrodo de Ti/Pt em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,004 \text{ mol L}^{-1} + \text{AR3R}$ $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	81
Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de Ti/Pt em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,004 \text{ mol L}^{-1} + \text{AR3R}$ $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para diferentes janelas de potenciais: (A) 0,05 – 1,80 V (B) 0,05 – 2,20 V. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	82
Figura 41 – Voltamogramas cíclicos (0,05 – 1,80 V) obtidos com os eletrodos de Pt policristalina e Ti/Pt, ambos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,017 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	83
Figura 42 – Remoção de cor do corante AR3R utilizando os seguintes eletrodos e condições: (Δ) Ti/Pt a 1,80 V em solução de NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$; (□) Ti/Pt a 2,2 V em solução de $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl; (▲) Pt a 1,80 V em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (■) Pt a 2,2 V em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (○) Pt a 1,80 V em solução de NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$; (●) Pt a 2,2 V em solução de NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$	84

Figura 43 – Espectro UV-vis do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) após 60 min de eletrólise aplicando o potencial de 1,80 V e utilizando o eletrodo Ti/Pt em célula tipo-prensa, em solução de NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$	85
Figura 44 – Determinação da constante cinética para a degradação do corante AR3R utilizando eletrodo Ti/Pt.	86
Figura 45 – Micrografias de MEV do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com ampliação de (A) 2500 X e (B) 5000 X, antes das utilizações nas cronoamperometrias.	90
Figura 46 – Micrografias de MEV do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com ampliação de (A) 2500 X e (B) 5000 X, depois das utilizações nas eletrólises potencioestáticas.....	91
Figura 47 – Espectro de EDX do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (A) antes e (B) após utilizações nas cronoamperometrias.	92
Figura 48 – Perfil voltamétrico do ADE [®] $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, antes e depois da ativação drástica. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	93
Figura 49 – Perfis voltamétricos do ADE [®] $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com diferentes velocidades de varredura.....	94
Figura 50 – Perfis voltamétricos do ADE [®] $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (—) com fluxo e (---) sem fluxo, nas janelas de potencial de (A) 0,4 – 1,4 V e (B) 0,4 – 1,6 V.	95
Figura 51 – Perfil voltamétrico do ADE [®] $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em célula de fluxo, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com diferentes concentrações do corante AR3R.....	96
Figura 52 – Remoção de cor utilizando eletrólise aplicando os potenciais de 1,80 e 2,20 V, obtidas com o eletrodo ADE [®] $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em célula de fluxo, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de NaCl.	97
Figura 53 – Remoção de cor ($\lambda = 493 \text{ nm}$), aplicando-se eletrólise a potencial de (A) 1,80 V e (B) 2,20 V, utilizando diferentes concentrações de NaCl: (●) $0,004 \text{ mol L}^{-1}$, (●) $0,009 \text{ mol L}^{-1}$, (●) $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ e (●) $0,017 \text{ mol L}^{-1}$	99

Figura 54 – Espectro UV-vis antes e depois de 60 min de eletrólise, utilizando NaCl (0,017 mol L ⁻¹) e potencial de 1,80 V.	100
Figura 55 – Consumo energético da eletrólise do AR3R obtidos, utilizando potenciais de (■) 1,80 e (■) 2,20 V, para diferentes concentrações de NaCl.	100
Figura 56 – Remoção de COT utilizando diferentes concentrações de NaCl, aplicando potenciais de (■) 1,80 V e (*) 2,20 V.....	101
Figura 57 – Remoção de cor do corante AR3R obtida após eletrólise a (A) 1,80 V e (B) 2,20 V utilizando o eletrodo ADE [®] Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em célula de fluxo, durante 60 min, para diferentes concentrações de Cl ⁻ : (■) na ausência de Cl ⁻ ; (▲) Cl ⁻ 0,004 mol L ⁻¹ ; (□) Cl ⁻ 0,009 mol L ⁻¹ ; (○) Cl ⁻ 0,013 mol L ⁻¹ e (●) Cl ⁻ 0,017 mol L ⁻¹ ; todos em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	102
Figura 58 – Espectro UV-vis do corante AR3R obtidos após eletrólise, aplicando potencial de 1,80 V e utilizando eletrodo ADE [®] Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em célula de fluxo, durante 60 min, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo Cl ⁻ 0,004 mol L ⁻¹	103
Figura 59 – Espectros UV-vis do corante AR3R obtidos após eletrólise a 2,20 V utilizando eletrodo ADE [®] Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em célula de fluxo, durante 60 min, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo Cl ⁻ 0,017 mol L ⁻¹	104
Figura 60 – Remoção de COT obtida utilizando diferentes concentrações de Cl ⁻ e aplicando potenciais de 1,80 V e 2,20 V.	105
Figura 61 – Espectros UV-vis do corante AR3R (5,7x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) obtidos após 60 min de eletrólise aplicando o potencial de 1,80 V e utilizando eletrodo ADE [®] Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em célula tipo-prensa, em soluções de (A) Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + NaCl 0,017 mol L ⁻¹ e (B) Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + NaCl 0,017 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 5x10 ⁻³ mol L ⁻¹	106
Figura 62 – Provável rota de degradação do corante AR3R ¹⁵⁰	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação padrão de radicais gerados ³⁴⁻³⁶	5
Tabela 2 – Características gerais do corante têxtil AR3R ^{71,75,76}	18
Tabela 3 – Poder oxidante de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido ⁹⁸	30
Tabela 4 – Precursores comuns para a preparação de alguns eletrodos de óxido por decomposição térmica ¹⁰⁵	38
Tabela 5 – Valores da constante de velocidade (k) para a remoção de cor do corante AR3R, em uma célula de fluxo sem separação por membrana	68
Tabela 6 – Valores de Energia por Ordem (E_{E0}) e constante de velocidade (k) para a degradação do AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais aplicados, em uma célula de fluxo, na ausência da membrana separadora, em potencial de 2,2 V.....	74
Tabela 7 – Valores de Energia por Ordem (E_{E0}), constante de velocidade (k) e percentagem de remoção de cor do AR3R, obtidos utilizando os eletrodos de Pt policristalina e Ti/Pt.....	87
Tabela 8 – Dados de remoção de cor e energia por ordem, utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais aplicados	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ – Comprimento de onda.

v – Velocidade de Varredura.

μ – Força Iônica.

A – âmpere.

A₀ e **A_t** – Absorbâncias no tempo zero e tempo t.

ABS – Absorbância.

AC – Ácido Cítrico.

ADE[®] – Ânodos Dimensionalmente Estáveis.

AR3R – Corante têxtil Alaranjado Remazol 3R.

BC – Banda de Condução.

BV – Banda de Valência.

CE – Contra Eletrodo.

CI – “Color Index”.

CM – Com membrana IONAC.

COT – Carbono Orgânico Total.

DDB – Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.

DQO – Demanda Química de Oxigênio.

DSA[®] – Dimensionally Stable Anode.

E – Potencial (V).

E⁰ – Potencial padrão de redução.

EDX – Espectroscopia de energia de raios X dispersa.

E_{E0} – Energia Elétrica por Ordem.

EG – Etileno Glicol.

ER – Eletrodo de Referência.

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio.

ET – Eletrodo de Trabalho.

h ν – Radiação de luz.

h⁺ – Lacuna.

I – Corrente (A).

j – Densidade de Corrente (A cm⁻²).

k – Constante de Velocidade.

kWh – kilowatts Hora.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MO – Óxidos Superiores.

MPP – Método do Precursor Polimérico, também conhecido como método Pechini.

POA – Processos Oxidativos Avançados.

POEA – Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados.

q_a – Carga Anódica.

q_c – Carga Catódica.

RDC – Reação de Desprendimento de Cloro.

RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio.

RDO – Reação de Desprendimento de Oxigênio.

SM – Sem membrana IONAC.

T – Temperatura.

t – Tempo.

Ti – Titânio metálico.

UV-vis – Região Ultravioleta Visível.

V – Volume.

VC – Voltametria Cíclica.

RESUMO

Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos para as degradações eletroquímicas do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R. As degradações foram realizadas em uma célula em fluxo do tipo filtro-prensa e foram utilizados três eletrodos diferentes: platina policristalina, ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ comercial e um eletrodo preparado pelo método de Pechini (Ti/Pt). Este último eletrodo foi preparado pela deposição de H₂PtCl₆.6H₂O sobre um substrato de Ti e aquecido a 300 °C, formando assim um filme de Pt. Este eletrodo apresentou perfil voltamétrico característicos de um eletrodo de platina policristalina, com as regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio, região da dupla camada elétrica e região de formação do óxido bem definidas. As caracterizações do corante por voltametria cíclica indicaram que o corante não é eletroativo na superfície dos eletrodos testados. As eletrólises do corante foram realizadas em soluções de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com a aplicação dos potenciais de 1,80 e 2,20 V e a concentração utilizada do corante foi 35 mg L⁻¹. Também foi estudado o efeito da adição do NaCl ao meio (0,004 a 0,017 mol L⁻¹), para que ocorresse a formação eletroquímica do par HOCl/OCl⁻. Ficou comprovada a necessidade da adição deste sal que para a degradação do corante ocorresse utilizando estes três eletrodos. Quando o sal foi adicionado ao meio, a remoção de cor atingiu mais de 90% utilizando os três eletrodos. A separação entre o ânodo e o cátodo foi realizada por uma membrana IONAC e com isso ocorreu diminuição na remoção de cor, provavelmente pela diminuição da formação de ácido hipocloroso e hipoclorito de sódio. Comparando-se as remoções de cor na presença e na ausência da membrana IONAC, foi observada uma diminuição de 17,6 % na remoção de cor quando aplicado o potencial de 1,80 V e 13% com o potencial de 2,20 V. O pH também foi estudado, e de acordo com os resultados, a melhor remoção de cor foi obtida em soluções com pH 1,6 e aplicando o potencial de 2,20 V, no qual foi alcançada uma degradação do corante próxima a 94%. Entretanto, quando o pH foi variado para o valor de 6,3, a remoção de cor atingiu somente 63% e, em pH > 7, a remoção de cor foi menor ainda, atingindo apenas 27% no caso do pH 12. Já no caso do eletrodo de Ti/Pt, a remoção de cor ocorreu em pH = 6,8, não havendo a necessidade da adição de H₂SO₄. Utilizando-se a Pt como exemplo, foi observado que a melhor remoção de COT (54%) foi obtida no potencial de 1,80 V e na ausência da membrana separadora. Quando o compartimento foi separado, a remoção de COT diminuiu para 44,6 % para o potencial aplicado de 1,80 V. Se considerássemos somente a remoção de cor, as melhores condições seriam a aplicação do potencial de 2,20 V e na ausência da membrana separadora.

ABSTRACT

This paper will present the results obtained for the electrochemical degradation of textile dye Remazol Orange 3R. A filter-press cell was used with different electrodes: platinum polycrystalline, DSA[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ and an electrode prepared by the Pechini method (Ti/Pt). The electrode Ti/Pt was prepared by deposition H₂PtCl₆·6H₂O on a Ti substrate and heated to 300 °C, producing a Pt film electrode that has voltammetric profile comparable with a polycrystalline platinum electrode, with regions of adsorption and desorption hydrogen, double layer and the region of oxide formation well defined. The characterizations of the dye by cyclic voltammetry indicated that the dye is not electroactive at the surface of the electrodes tested. The electrolysis of the dye were performed in solutions of 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄, with potential of 1.80 and 2.20 V and the dye concentration used was 35 mg L⁻¹. Also was studied the effect of adding NaCl to the medium (0.004 to 0.017 mol L⁻¹), to the electrochemical formation of HOCl/OCl⁻. It was necessary to add NaCl in the electrolyte, for the degradation of the dye was effective. When salt was added to the medium, the color removal reached more than 90% using all electrodes. The separation between the anode and cathode was carried out by a membrane IONAC. Thus, there was a decrease in the color removal, probably due to decrease of formation of hypochlorous acid and sodium hypochlorite. Comparing the color removal in the presence and absence of membrane IONAC, it was observed a decrease of 17.6% in the removal of color when applied potential of 1.8 V and 13% with the potential of 2.2 V. The pH was also studied, and according to the results, the best color removal (94%) was obtained in solutions with pH 1.6 and applying the potential of 2.2 V. However, when the pH was varied to the value of 6.3, the color removal reached only 63% and when pH > 7, the removal of color was even lower, reaching only 27% for pH 12. In the case electrode of Ti / Pt, the color removal occurred at pH = 6.8, with no need for the addition of H₂SO₄. Using the Pt as an example, it was observed that better TOC removal (54%) was obtained in the potential of 1.8 V and in the absence of the membrane separator. When the compartment was separated, the removal of TOC decreased to 44.6% for the applied potential of 1.8 V. If the only focus is the color removal, the better would be the application of the potential of 2.2 V and the absence of the membrane separator.

CAPÍTULO I

Preâmbulo

Preâmbulo

Apesar do planeta em que vivemos ser denominado de Terra, dois terços do planeta é composto por água, sendo que deste total, apenas 2% pode ser considerada água potável. Mesmo com uma percentagem muito pequena de água aproveitável pelos seres humanos, o descaso com o uso das águas tem criado vários problemas ambientais, e existem estimativas que em breve não haverá disponibilidade de água para consumo humano. O avanço da atividade industrial nos últimas décadas tem promovido debates sobre a qualidade das águas e atualmente muito está sendo discutido sobre o aquecimento global.

Como a água é um recurso renovável, o esperado é que ela seja utilizada para um fim específico e que depois retorne à sua origem. Entretanto, muitas das indústrias que utilizam as águas não tratam seus efluentes, ou os tratamentos são ineficientes para a remoção de poluentes. Desta maneira, efluentes com altas cargas orgânicas e compostos tóxicos são descartados nos corpos hídricos. Um corpo hídrico possui uma capacidade para a degradação de poluentes, por vias naturais, tais como a degradação biológica, a degradação por radiação UV proveniente do sol, etc. Mas quando a carga de poluentes proveniente de uma indústria é muito grande, esta capacidade é facilmente ultrapassada. Com o passar do tempo o corpo hídrico está totalmente contaminado e, então, pode-se iniciar uma seqüência de contaminações de outros corpos hídricos receptores e, além disso, pode ocorrer a contaminação de animais e seres humanos que consomem estas águas.

Desde o século XIX que o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado várias técnicas e atividades industriais visando a produção em maior quantidade e, se possível, em melhor qualidade. Desta produção em massa resultam quase sempre efluentes, ou seja, descartes líquidos que muitas vezes são lançados nos corpos hídricos sem tratamento prévio, promovendo impactos ambientais sobre o ecossistema e sobre a água; o que gera, portanto, imensos prejuízos econômicos e ambientais.

Os tratamentos de efluentes industriais envolvem processos necessários para a remoção de impurezas geradas na fabricação dos produtos de interesse, e os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada. Existem três grandes classes de tratamentos que podem ser divididas em diferentes subclasses, conforme descritas na Figura 1.

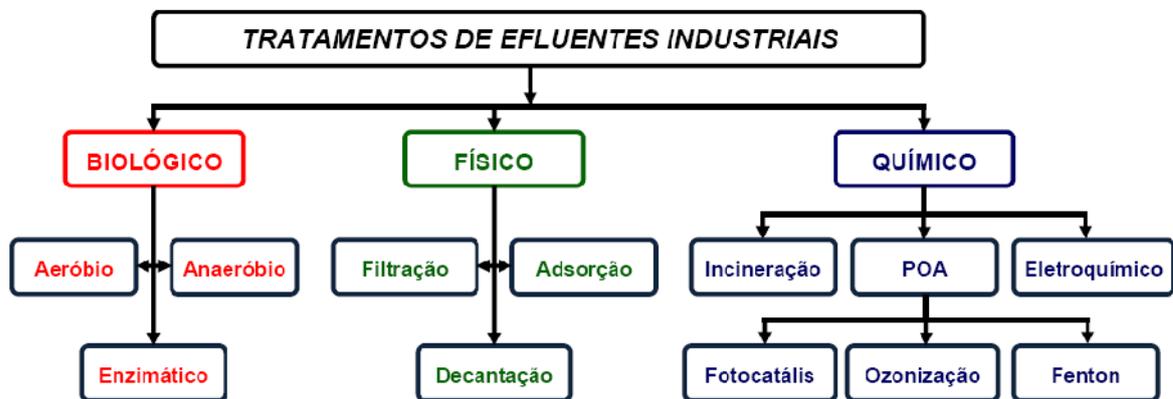


Figura 1 – Organograma das classes de tratamento de efluentes, incluindo os processos oxidativos avançados (POA)¹.

Um tratamento biológico consiste em acelerar o processo de degradação das matérias orgânicas através de microorganismos os quais, na presença de nutrientes, promovem a oxidação de alguns compostos orgânicos. Os processos biológicos podem ser classificados em aeróbios, anaeróbios ou enzimáticos. Nos processos aeróbios, ocorre a formação de CO_2 e H_2O , e o aceptor de elétrons é o oxigênio molecular². Já nos tratamentos anaeróbios, que degradam a matéria orgânica a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2)^{1,2}.

Os tratamentos de efluentes aquosos industriais, baseados em processos biológicos de degradação são os mais utilizados para a oxidação de poluentes orgânicos. Isso se deve às características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes^{1,2}. Entretanto, o tratamento biológico possui algumas desvantagens, destacando-se a grande área física ocupada pelos sistemas convencionais de tratamentos biológicos (lagoas aeróbias, anaeróbias e

facultativas), a exalação de odores desagradáveis e sua total inutilidade no caso da presença de resíduos que contêm substâncias tóxicas ao processo, pois são pouco biodegradáveis ou não biodegradáveis^{3,4}.

Os tratamentos físico-químicos são destinados, principalmente, à remoção de sólidos em suspensão e tem como objetivo aumentar a eficiência dos tratamentos posteriores^{2,5}. Os compostos orgânicos recalcitrantes são difíceis de degradar biologicamente por processos aeróbicos ou anaeróbicos e a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) é muito lenta, necessitando de longos tempos de retenção hidráulica. Assim, a remoção destes compostos por coagulação e floculação tem sido utilizada anteriormente aos tratamentos biológicos⁶.

A sedimentação é uma operação unitária que consiste na separação de duas substâncias de pesos específicos diferentes. Esta operação baseia-se na ação da gravidade, ou seja, quando um líquido contendo sólidos em suspensão é colocado em condições de relativa tranquilidade, os sólidos com densidades superiores à do líquido tendem a depositar-se por ação da gravidade, enquanto que os mais leves tendem a vir à superfície. Entretanto, uma larga variedade de substâncias causadoras de turbidez, por exemplo, compostos de argila, organismos microscópicos e matéria orgânica que são encontradas nos efluentes não decantam, e estas partículas são conhecidas como colóides⁷. Um sistema coloidal é definido como um sistema no qual as partículas em um estado finamente dividido estão dispersas em um meio contínuo. As partículas são denominadas fase dispersa e o meio no qual elas existem é denominado fase dispersante⁸.

Os colóides hidrofílicos são estáveis por causa da sua atração pelas moléculas de água, e alguns exemplos típicos são os sabões, amido solúvel, detergentes sintéticos e o sangue. Devido à sua afinidade por água, estas substâncias são difíceis de serem removidas dos efluentes, quando comparadas aos colóides hidrofóbicos, e necessitam de 10 a 20 vezes mais quantidades de coagulantes para a sua remoção em relação aos tratamentos convencionais⁷.

Para a remoção dos materiais suspensos, podem ocorrer dois tipos de interações: a adição de cargas positivas que desestabilizam os colóides, ou quando há alcalinidade suficiente, ocorre a formação de hidróxidos insolúveis que sedimentam e arrastam consigo os colóides. No processo de diminuição ou

neutralização das cargas elétricas nas partículas suspensas, ocorre a diminuição do potencial Zeta e isto permite que as forças de atração de Van der Waals incentivem uma agregação inicial entre os colóides e os materiais em suspensão para formar flocos⁹.

A coagulação é um tratamento que compreende três fases distintas: primeiro ocorre a adição do coagulante dissolvido ao efluente, depois a agitação da água a uma velocidade mais baixa durante um tempo maior, permite que pequenas partículas se unam e se aglomerem para a formação de flocos ou corpos hidratados bem definidos, e em seguida a agitação é encerrada permitindo que o floco formado decante⁹⁻¹¹.

Utilizando como exemplo os curtumes, em uma grande maioria deles o tratamento físico-químico é executado separadamente para efluentes alcalinos derivados da lavagem, e para efluentes derivados do processo de curtimento com o cromo. Os efluentes alcalinos geralmente são tratados com FeSO_4 , o qual precipita os sulfetos. Os efluentes contendo Cr^{3+} são tratados com o óxido de cálcio¹², o que eleva o pH, ocorrendo a precipitação do hidróxido de Cr^{3+} .

Em geral, a floculação se faz em termos de retenção hidráulica de 5 a 30 min em relação à vazão de tratamento, em tanques providos de agitação rápida onde é dosado o floculante, e/ou agitação lenta, onde é dosado o auxiliar de floculação.

Nestes tipos de tratamento ocorre somente a transferência de fase, sem ocorrer processos de oxidação dos poluentes. Além disso, ocorre a formação de lodos, que devem ser removidos das lagoas e tratados antes de serem descartados no meio ambiente, pois podem causar contaminação dos solos e águas superficiais e subterrâneas, devido à lixiviação.

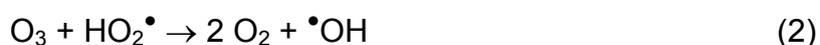
Os processos oxidativos avançados (POA) são processos relacionados à geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente reativas capazes de oxidar várias espécies orgânicas, levando a mineralização das mesmas em poucos minutos¹. Existem vários processos sendo utilizados para a produção do radical $\bullet\text{OH}$, dentre eles ozônio^{1,13-15}, peróxido de hidrogênio^{1,16-18}, fotocatalise^{1,19-22} e o Reagente de Fenton²³⁻²⁵. Este radical possui um potencial de redução padrão de 2,80 V vs. ERH, sendo considerado um dos mais fortes oxidantes gerados, como mostrado na

Tabela 1. O radical $\bullet\text{OH}$ pode reagir com as moléculas orgânicas por abstração de hidrogênio²⁶⁻³⁰, transferência de elétrons²⁹⁻³² ou adição eletrofílica^{29,30,33}.

Tabela 1 – Potencial de oxidação padrão de radicais gerados³⁴⁻³⁶

RADICAL	E^0 / V
Flúor	3,00
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio, sendo um gás incolor e de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares³⁰. Em solução ácida, com pH abaixo de 4, o O_3 reage diretamente com moléculas orgânicas e inorgânicas por adição eletrofílica. Este ataque pode acontecer em átomos com densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou em ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio³⁰. E, em soluções alcalinas, com pH maior que 9, o O_3 se decompõe a $\bullet\text{OH}$, promovendo uma oxidação de forma indireta:



As reações com ozônio molecular são seletivas, enquanto que os radicais hidroxilas não reagem seletivamente, tornando assim o ozônio mais versátil¹. A baixa solubilidade do O₃ em água e os problemas de transporte de massa associados a gases são limitações nos processos que utilizam o ozônio³⁷.

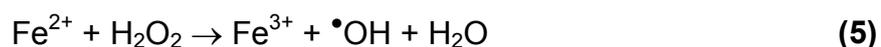
O radical hidroxila também pode ser gerado a partir de peróxido de hidrogênio, juntamente com radiação UV. A formação de •OH se dá a partir da quebra homolítica da ligação HO–OH:



Uma das vantagens do uso do peróxido de hidrogênio é a formação de água como subproduto da reação de oxidação, contudo, uma vez que H₂O₂ é consumido no processo de oxidação, ele deve ser continuamente adicionado à solução. A adição de uma única dose de H₂O₂ em alta concentração também se torna inviável, pois o próprio H₂O₂ pode atuar como seqüestrador de radicais hidroxilas³⁸:

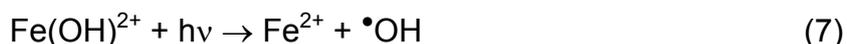
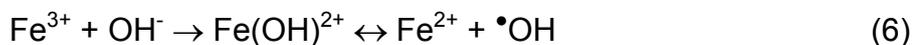


O processo Fenton é outro POA bastante utilizado para degradar contaminantes orgânicos. Este nome foi atribuído ao processo descoberto em 1894, por Henry J. H. Fenton³⁹, que foi o primeiro a observar a formação de •OH a partir da reação entre íons ferro e peróxido de hidrogênio^{1,25,35}:



Este processo apresenta eficiência sobre os processos H₂O₂/UV e O₃/UV para a degradação de certas espécies orgânicas. Em pH menores do que 3,5 os íons ferrosos e o H₂O₂ formam o melhor par redox, entretanto, se o valor do pH ultrapassar 4,0, os íons ferrosos facilmente formam íons férricos, que tem a tendência de formar hidróxidos insolúveis, conseqüentemente, há a formação de lodo, necessitando assim de uma etapa adicional de separação. Para evitar estes transtornos, o tratamento deve ser realizado em valores baixos de pH, o que limita a aplicabilidade do processo²⁴.

A irradiação com luz ultravioleta aumenta a velocidade de degradação das substâncias orgânicas, pois ocorre regeneração de Fe^{2+} pela foto-redução de Fe^{3+} , com isso mais $\bullet\text{OH}$ é gerado²⁵:



Este sistema também necessita da adição de H_2O_2 , devido ao seu consumo, como mostrado na reação 5. Entretanto, o H_2O_2 pode ser gerado pela redução do O_2 por meios eletroquímicos^{26,40-42}:



Com a utilização de uma etapa eletroquímica, o método passa a ser conhecido como processo Eletro-Fenton^{26,43-45}. Suas principais limitações estão relacionadas com a baixa solubilidade do oxigênio em água, o que influencia negativamente a velocidade de produção de H_2O_2 . Além disso, há uma baixa eficiência faradáica em condições ácidas^{46,47}.

A fotocatalise heterogênea é um processo fotoquímico no qual uma espécie semicondutora é irradiada com luz e com isso ocorre a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ocorrendo assim a formação do par elétron/lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+)^{1,48,49}. O mecanismo deste processo é descrito na Figura 2.

A lacuna (h^+) é altamente oxidante ($E^0 = 2,7 \text{ V}$), podendo reagir diretamente com moléculas orgânicas adsorvidas na superfície ou oxidá-las por via indireta, por meio de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ ⁵⁰. As reações 9 e 10 descrevem o titânio sendo irradiado, formando o par elétron-lacuna e, conseqüentemente, a formação do radical hidroxila^{48,49,51}:



Os superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), formados durante o processo fotoquímico, também podem produzir quantidades adicionais de peróxido de hidrogênio que, conseqüentemente, podem formar mais radicais hidroxilas (reação 3)⁵²:

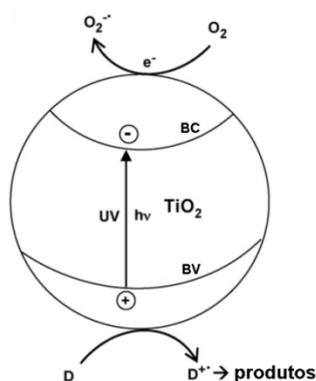


Figura 2 – Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico: Banda de valência (BV); banda de condução (BC); elétron (e^-); lacuna (h^+); radiação UV ($h\nu$); substrato orgânico (D)^{1,48,49}.

A degradação foto-assistida é dependente de vários parâmetros, entre eles o tipo de radiação utilizada, pH, concentração de catalisador, concentração de substrato e presença de aceptores de elétrons, tais como peróxido de hidrogênio e persulfato de amônia, além de oxigênio molecular^{48,53}. Outro fator que pode diminuir a eficiência do processo fotoquímico é a recombinação dos elétrons com a lacuna, antes de reagir com a espécie orgânica a ser degradada⁵³⁻⁵⁸.

A mineralização de poluentes utilizando fotocatalise heterogênea é um processo lento, que só apresenta vantagens econômicas quando o efluente a ser tratado estiver diluído⁵⁹.

Os POA apresentam certas desvantagens como custos relativamente elevados, necessidade da adição de produtos químicos e problemas com radiação UV (lâmpadas com vida útil curta e altos coeficientes de absorção de UV pela água)²⁶. Já nos processos oxidativos eletroquímicos avançados (POEA), não há a necessidade de adicionar compostos químicos para a formação do radical hidroxila, o que o torna atrativo para o tratamento de efluentes. Nestes processos (POEA), a

geração do radical $\bullet\text{OH}$ é obtida por meio de reação anódica, envolvendo a água a ser tratada, conforme a reação:



A degradação eletroquímica foto-assistida é uma extensão da fotocatalise heterogênea. Neste caso, um catalisador é imobilizado na superfície de um eletrodo, e a geração do par elétron-lacuna é feita eletroquimicamente⁶⁰. A aplicação de um potencial também evita a recombinação dos elétrons com a lacuna, devido à separação das espécies por carga^{48,54}.

As combinações entre o método fotoquímico e o eletroquímico apresentam efeitos sinérgicos, podendo as velocidades de reação serem até uma ordem de grandeza maior do que as somas dos processos individuais⁴

Dentre os processos citados anteriormente, vários deles apresentam vantagens e desvantagens. O tratamento eletroquímico apresenta vantagens, tais como a necessidade de uma menor área física, os parâmetros correntes e potenciais podem ser facilmente controlados e, dependendo do efluente não há a necessidade de adicionar compostos oxidantes. Mas também apresenta desvantagens, como o gasto financeiro comparado aos sistemas convencionais. Entretanto, a eficiência do método pode fazer a diferença na escolha dos tratamentos. Além disso, existem as possibilidades de combinação com outros tratamentos, por exemplo, o biológico, diminuindo, assim, o consumo do processo eletroquímico e aumento da eficiência do processo combinado (biológico). Devido às grandes perdas de corantes durante o processo de tingimento, é interessante o estudo de degradação eletroquímica destes poluentes antes dos seus descartes em corpos hídricos.

Neste contexto, o objetivo do trabalho descrito nesta tese foi degradar o corante têxtil Alaranjado Remazol 3R, por meios eletroquímicos, utilizando uma célula em fluxo, do tipo filtro-prensa. Foram realizadas comparações de eficiência e consumo energético utilizando três materiais eletródicos diferentes, sendo um eletrodo de platina policristalina, um ânodo dimensionalmente estável (ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ comercial) e um eletrodo artesanal de titânio recoberto com platina (Ti/Pt). Também foram estudados parâmetros como potencial aplicado, concentração de NaCl utilizado e pH.

Esta tese está organizada em capítulos, sendo que os resultados estão divididos em três capítulos correspondentes aos diferentes eletrodos utilizados na realização dos experimentos: Platina Policristalina, Ânodo Dimensionalmente Estável e Eletrodo de Ti/Pt.

CAPÍTULO II

Introdução

2. Introdução

2.1. Corantes têxteis

Os corantes são substâncias químicas intensamente coloridas, que podem absorver luz visível nos comprimentos de onda entre 400 e 800 nm, cuja finalidade é conferir coloração a um determinado material. O uso de corantes pelo homem começou há milhares de anos, os quais utilizavam pigmentos, obtidos de fontes naturais, para fazer gravuras rupestres nos interiores das cavernas, além de utilizá-los no tingimento de tecidos, uma vez que existem relatos sobre tecidos coloridos encontrados em múmias egípcias de 2.500 a.C. Ainda, nos dias de hoje, são empregados muitos corantes naturais utilizados na antiguidade, alguns exemplos são o índigo, a alizarina e a henna.

É importante ressaltar que há diferenças conceituais entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, que são geralmente insolúveis no meio no qual são aplicados, se dispersando em substâncias auxiliares ou sobre os substratos. Enquanto que, os corantes são aplicados em diversas fibras, a partir de um líquido no qual é totalmente, ou pelo menos parcialmente solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com a fibra a qual são ligados.

O primeiro corante sintético com significância técnica foi descoberto por William H. Perkin em 1856, após tentativas de sintetizar a quinina; este corante foi denominado de *malveina* devido à sua cor lilás (*mauve* em inglês). Logo Perkin fundou a primeira fábrica para produção de corantes sintéticos⁶¹. Assim, inúmeros corantes sintéticos começaram a surgir, apresentando cerca de 10.000 compostos químicos coloridos disponíveis no mercado. As indústrias passaram, então, a utilizá-los para diversos fins, como por exemplo, em indústrias de artefatos de couro, papel, plásticos, alimentícias, tintas e vernizes, madeiras, cosméticos e, principalmente, em indústrias têxteis.

Vários tipos de corantes são utilizados para o processo de tingimento têxtil, sendo que cada um é escolhido de acordo com a natureza da fibra têxtil, suas características estruturais, propriedade de fixação dos corantes à fibra têxtil, custo

econômico, etc. A molécula de corante utilizada para o tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Desta forma, os corantes têxteis podem ser classificados conforme sua estrutura química (azo, antraquinona, etc) ou pela forma que são fixados à fibra têxtil (diretos, reativos, aniônicos, etc). E, ainda, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertencem e com as aplicações a que se destinam, sendo classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações. Nos tópicos seguintes são apresentadas as classificações dos corantes mais conhecidos de acordo com sua estrutura química e com relação ao modo que são fixados à fibra têxtil.

2.2. Classificação dos corantes pela estrutura química

2.2.1. Corantes Azos

Os corantes azos apresentam em sua estrutura química um ou mais grupamentos $-N=N-$, chamados azos, associados com anéis aromáticos e auxocromos ($-OH$, $-SO_3$, etc)^{62,63}. Dentre os corantes sintéticos eles representam 60–70% desta classe⁶², sendo que nas indústrias têxteis, 60% dos corantes utilizados são os azocorantes. Na Figura 3 está representada a estrutura química característica de um azocorante.

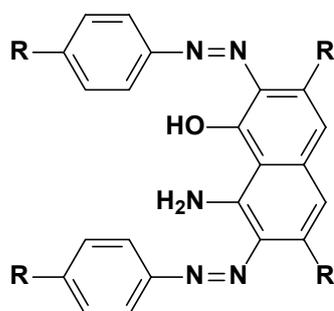


Figura 3 – Estrutura química característica de um azocorante³⁰.

A diminuição da cor de um corante azo está relacionada com a quebra da ligação N=N, no entanto, esta quebra leva à formação de aminas aromáticas que não são degradadas aerobicamente. Desta forma, elas devem ser mineralizadas utilizando um tratamento terciário^{24,62}.

Os azos corantes podem entrar no meio ambiente por descargas de efluentes gerados em sua própria produção industrial, mas as principais fontes de contaminação são realizadas por indústrias que utilizam os corantes nos seus processos, tais como as indústrias de tecidos, papéis, plásticos, alimentos, remédios, tintas e laquês⁶⁴.

2.2.2. Corantes indigóides

Os corantes indigóides são considerados os mais antigos, pois foram utilizados por mais de cinco mil anos para o tingimento de lã, linho e algodão⁶⁵. Ele é produzido a partir de plantas das quais se extrai o pigmento em tom azul, sendo a principal delas a *Indigofera suffruticosa*, também conhecida como anileira. No século XIX, foi criado o corante índigo sintético produzido a partir do ácido cloro acético e da anilina. Sua estrutura química pode ser observada na Figura 4, e este corante é muito utilizado no tingimento de jaquetas e calças jeans.

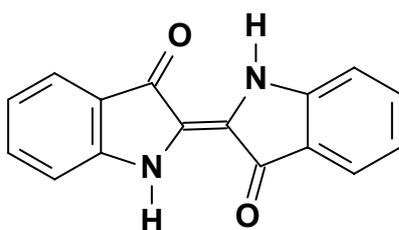


Figura 4 – Estrutura química do corante Índigo blue⁶⁶.

2.2.3. Corantes antraquinona

Os corantes antraquinona são baseados na estrutura 9,10-antraquinona⁶⁵ (Figura 5) e correspondem à segunda classe mais importante de corantes depois dos corantes azos. As cores dos corantes antraquinonas estão associadas ao

núcleo antraquinona e é modificada pelo tipo, número e posição dos substituintes⁶⁷. Uma antraquinona não substituída tem uma cor amarelo claro e uma banda fraca em 405 nm, devido a uma transição $n \rightarrow \pi^*$.

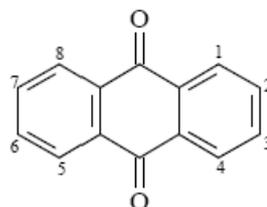


Figura 5 – Estrutura química do corante 9,10-Antraquinona⁶⁵.

2.3. Classificação dos corantes pelo tipo de fixação à fibra

Geralmente as moléculas de corantes utilizadas no processo de tingimento de fibras têxteis contêm duas partes principais, sendo um grupo cromóforo e o outro um grupo responsável pela sua fixação à fibra. Os corantes podem ser fixados às fibras basicamente por quatro tipos de interações: ligações de Van der Waals, de hidrogênio, iônicas e covalentes. Esta fixação depende da natureza do corante e dos constituintes químicos da fibra^{68,69}. Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo os quais são fixados, são apresentados a seguir:

2.3.1. Corantes Ácidos

Constitui uma classe de corantes solúveis em água, nos quais o grupo cromóforo é um ânion, normalmente contendo de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos sulfônicos, além de tornarem o corante solúvel em água, também são responsáveis pelo método de aplicação do corante em fibras como a lã e a seda, e em poliamida sintética. Podem também ser utilizados em papel, couro, impressoras jato de tinta, alimentos e cosméticos. Como exemplos destes corantes, podem ser citados aqueles com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, xanteno, nitro, etc⁶⁵.

2.3.2. Corantes Básicos

Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água e utilizados para colorir papel, poliacrilonitrila, nylons e poliésteres. Estes corantes em água fornecem cátions coloridos, normalmente um sal de amina ou um grupo imino ionizado, dando origem ao seu nome. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica, podendo ser utilizados como anti-sépticos. Esta classe de corantes é constituída por corantes azo, antraquinona, triarilmetano, triazin, oxima, etc⁶⁵.

2.3.3. Corantes Diretos

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água, que por meio de interações de Van der Waals são capazes de tingir fibras de algodão, viscose, etc. O tingimento é realizado em meio aquoso neutro ou fracamente alcalino, e com a adição de eletrólitos a afinidade do corante às fibras de celulose pode ser aumentada. Como exemplo desta classe pode ser citado, principalmente, os corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc)⁶⁵.

2.3.4. Corantes Dispersos

São corantes não-iônicos insolúveis em água, aplicados na tintura de fibras hidrofóbicas. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para o tingimento de fibras sintéticas, tais como o poliéster, nylon, acetato de celulose e fibras acrílicas. São utilizados em processos de impressão por transferência térmica e transferência térmica por difusão de corante, técnicas aplicadas para a produção de fotografias eletrônicas. Geralmente contêm grupos azo, antraquinona, nitro e benzodifurano. O tingimento ocorre por dispersões aquosas aplicadas utilizando altas temperaturas e pressão⁶⁵.

2.3.5. Corantes de Enxofre

Classe de corantes que é extremamente insolúvel em água, devido à presença de macromoléculas com pontes de polissulfetos ($-S_n-$). São utilizados para o tingimento de algodão e rayon e uso limitado com fibras de poliamida, seda, couro, papel e lã. Apresentam estruturas intermediárias e formam um grupo relativamente pequeno de corantes de baixo custo e boas características de resistência à lavagem, tornando-os uma importante classe de corantes. Entretanto, estes corantes proporcionam resíduos altamente tóxicos.

2.3.6. Corantes Reativos

Os corantes reativos são amplamente utilizados devido à sua simples aplicação no processo de tingimento e estabilidade durante a lavagem, a qual está relacionada à capacidade de formar uma ou mais ligações covalentes com a fibra³⁰, usualmente o algodão, mas também podem ser utilizados para tingir lã e nylon. O tingimento acontece pela ligação entre o grupo eletrofílico (reativo) do corante e os grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Para que esta ligação ocorra, o banho de tingimento deve ser aquecido e o pH deve ser alcalino. Esta classe de corantes apresenta grupos cromóforos em sua estrutura como: azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazan e oxazina, além de estruturas químicas simples e elevada solubilidade em água.

A classe dos corantes reativos podem, ainda, ser subdividida e, como exemplo de uma destas subclasses estão os corantes do tipo remazóis – o qual foi utilizado nos experimentos mostrados nesta tese. Estes tipos de corantes apresentam em sua estrutura um grupamento sulfato-etilsulfônico ($SO_2CH_2CH_2-OSO_3H$) como substituinte característico, que é hidrolizado para vinil sulfônico ($SO_2CH=CH_2$) e então é formada uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra têxtil⁷⁰.

sulfatoetilsulfonila - o grupo reativo da molécula). Já para o preto remazol B^{24,63,77} além do PBE também é utilizado o ácido H, e no caso do corante amarelo ouro remazol RNL utiliza-se o PBE e 3-amina acetanilida⁷⁴.

2.3.7. Corantes Solventes

Esta classe de corantes é caracterizada por ser insolúvel em água, não-polar ou pouco polar. Eles são diluídos no próprio solvente, utilizados para o processo de tingimento de plásticos, gasolina, lubrificantes, óleos e graxas. As principais subclasses são os azos e antraquinona, ftalocianina e triarilmetano.

2.4. A indústria têxtil

A indústria têxtil apresenta-se como um setor de grande importância na economia brasileira. Estas indústrias são agrupadas em diferentes categorias, basicamente em função dos tipos de tecidos empregados e, portanto, a serem tingidos: tecidos de algodão, de lã e sintéticos. Por sua vez, as fibras têxteis também podem ser classificadas em dois grupos: naturais (algodão, seda e lã) e sintéticas (poliamida, poliéster, acetato de celulose e rayon). As indústrias têxteis têm seu processo produtivo muito diversificado, ou seja, algumas podem possuir todas as etapas do processo (fiação, tecelagem e beneficiamento) outras podem ter apenas um dos processos (somente fiação, somente tecelagem, somente beneficiamento ou somente fiação e tecelagem, etc). Nestas indústrias os processos de beneficiamento das fibras têm a finalidade de transformar os tecidos a partir do estado cru em um material têxtil com características visuais e de toque melhoradas. O beneficiamento é realizado com etapas físicas, químicas, bioquímicas e físico-químicas, conforme descritas a seguir e na Figura 7.

2.4.1. Engomagem e desengomagem

A engomagem é um processo de fortalecimento das fibras por adição de agentes químicos, por exemplo, a goma de amido, que é considerada eficiente e de baixo custo. Com este procedimento as fibras tornam-se resistentes à torção e dobradura. A desengomagem é o procedimento inverso, no qual as gomas são removidas por lavagem com água quente. Este procedimento deve ser realizado anteriormente ao cozimento, pois elas podem reagir com as fibras e ocorrer mudanças de cor, devido à exposição ao hidróxido de sódio. Quando a goma é de amido, a água pode conter amilases e tensoativos.

2.4.2. Purga

A purga é o procedimento no qual são removidas proteínas, peptídeos, substâncias graxas e minerais existentes nas fibras. Estas substâncias são responsáveis pelo caráter hidrofóbico das fibras e fornecem uma cor amarelada. Desta forma, o principal objetivo da purga é oferecer ao substrato hidrofiliidade suficiente para que este possa ser processado no beneficiamento. A purga pode ser realizada em meio alcalino, com a presença de produtos alcalinos e agentes seqüestrantes, entretanto, o pH dos efluentes deve ser neutralizado com ácido sulfúrico ou dióxido de carbono.

A purga enzimática com pectinases (degrada a pectina, que é um polissacarídeo de cadeia longa) também pode ser utilizada, pois remove as impurezas mais facilmente, produz efluentes com tratamento mais fácil, além de economizar energia e ser compatível com os processos posteriores.

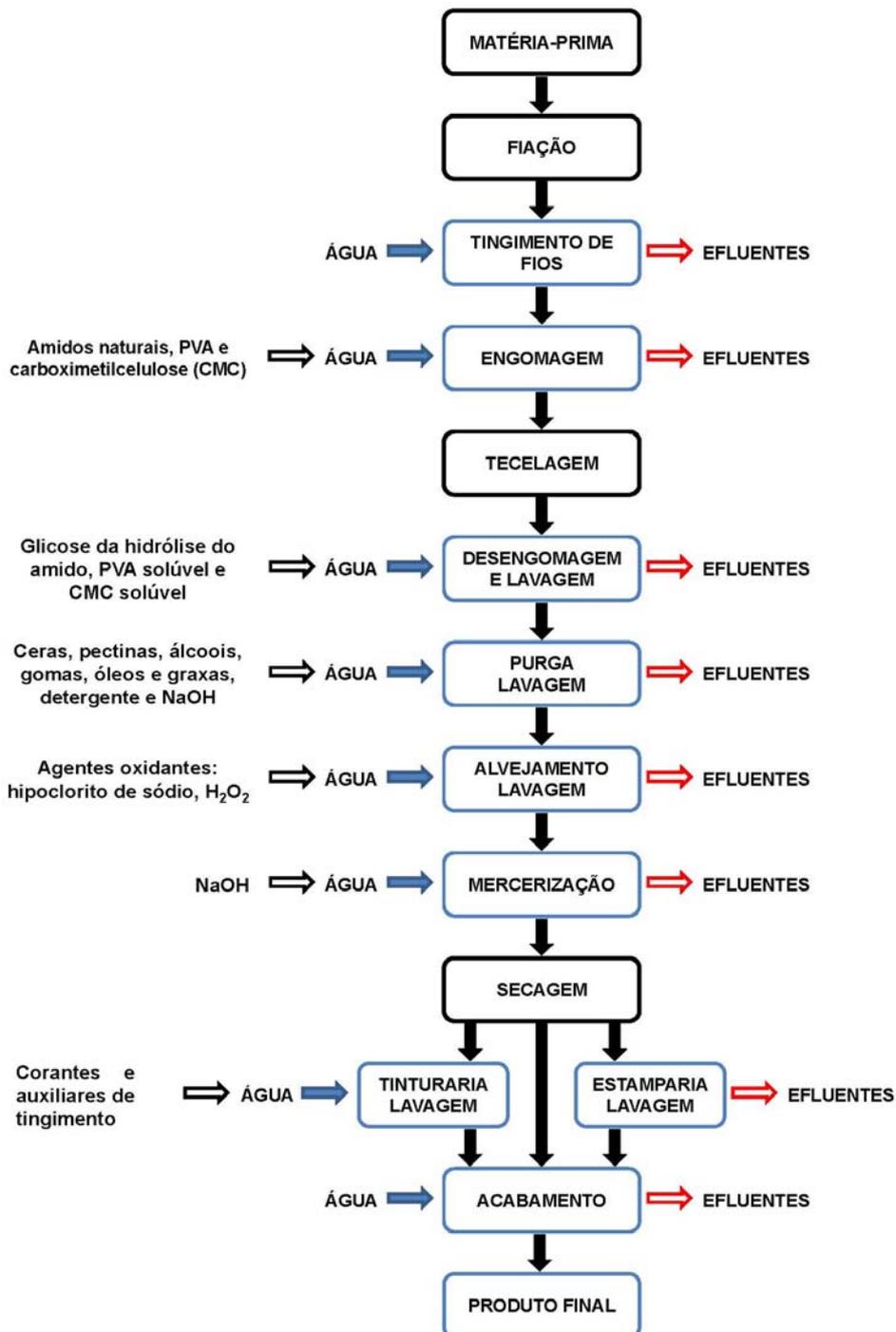


Figura 7 – Fluxograma das etapas de beneficiamento na indústria têxtil.

2.4.3. Alveijamento

O alveijamento remove a cor amarelada da fibra, deixando-a branca. Para este fim são utilizados o peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio (NaOCl) em meio

alcalino. Este processo consome grandes volumes de água devido à necessidade de remoção dos compostos adicionados, para realização da próxima etapa do processo, uma vez que os compostos adicionados podem provocar a oxidação dos corantes que serão utilizados no processo de tingimento.

2.4.4. Mercerização

Este processo proporciona ao material celulósico maior afinidade aos corantes, toque mais macio, brilho acentuado, maior resistência mecânica. É realizada exclusivamente em tecidos de algodão. Consiste, portanto, na aplicação a frio de hidróxido de sódio concentrado sobre o tecido. O NaOH reage com a celulose das fibras causando um intumescimento da fibra. O resultado final é uma melhor hidrofiliabilidade da fibra, uma aparência mais lustrosa e um toque mais macio no tecido. Posteriormente o tecido precisa ser lavado e preferencialmente neutralizado através de um banho de ácido, para que saia com um pH próximo do neutro, não interferindo em processos posteriores.

2.4.5. Tingimento e Estampagem

Esta é a etapa de coloração dos materiais, o tecido pode ser somente tingido, somente estampado ou pode passar pelos dois processos. O tingimento é um processo químico da modificação de cor da fibra têxtil através da aplicação de corantes, processo que varia de material para material pois para cada tipo de fibra têxtil existem corantes específicos. Já na estampagem o processo de coloração ocorre apenas na face do tecido, podendo fazer uma cor lisa ou desenhos.

O banho de tingimento deve estar livre de peróxido e de hipoclorito, para que o corante possa penetrar nas fibras sem estar oxidado. Para isso, o material é lavado em um banho com agentes redutores inorgânicos ou enzimas redutoras. Podem ser utilizadas as peroxidases, pois estas não possuem seqüência de aminoácidos que poderiam reagir com os corantes. As enzimas também podem melhorar o tingimento

das lãs, pois decompõem a barreira hidrofóbica, deixando a fibra mais livre para o contato de banhos aquosos de corantes.

2.4.6. Acabamento

O acabamento dá aos materiais características como maciez, brilho, aspecto desbotado, polimento, etc. O polimento foi utilizado inicialmente com o objetivo de dar melhor aspecto aos tecidos de algodão, mas posteriormente foi aplicado a várias classes de tecidos celulósicos. Um dos polimentos utiliza celulases, que degradam fibras soltas e microfibrilas remanescentes, resultando em tecidos com menor resistência e peso, dependendo do controle de parâmetros do processo, como pH, temperatura e tempo.

2.5. Efluentes têxteis

As indústrias têxteis produzem enormes volumes de efluentes, com grandes quantidades de corantes que não se fixaram às fibras durante o tingimento³⁰, sendo estimado que, anualmente, aproximadamente 50 mil toneladas de corantes são descartadas pelas indústrias têxteis⁶². O *Color Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) listou mais de 8.000 produtos químicos que são utilizados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares, os quais muitas vezes são descartados no meio ambiente sem tratamento prévio.

Os efluentes de uma indústria têxtil são caracterizados por grandes variações nos diferentes parâmetros de análises de poluição, como a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, cor e salinidade. Deve ser lembrado que, a composição dos efluentes depende das etapas de produção da indústria têxtil e dos compostos químicos que ela utiliza, tanto nas etapas “secas” como nas etapas “molhadas”.

A presença de pequenas quantidades de corantes na água (< 1ppm para certos corantes) torna-a altamente colorida, afetando sua transparência, a

solubilidade dos gases e, além disso, podem apresentar propriedades cancerígenas e mutagênicas quando poluídas^{24,78}.

Para remover os corantes dos efluentes, um tratamento biológico baseado na redução anaeróbica dos corantes azos, seguida pela transformação das aminas aromáticas seria promissor, entretanto, a primeira etapa do processo é muito lenta. Devido às estruturas complexas dos corantes, os tratamentos biológicos, físicos e químicos podem ser ineficientes, sendo que a remoção por métodos eletroquímicos e foto-oxidação são mais eficientes, devido à degradação até a formação de CO₂ e H₂O, dependendo do tempo de aplicação da técnica. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos, tanto pelos grupos científicos, como por algumas indústrias. Vários métodos têm sido reportados como alternativas para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes. Dentre eles, podem ser citados os métodos físicos^{79,80} (tais como o processo de adsorção), métodos químicos^{15,81-83} (como por exemplo, tratamento com ozônio ou cloro) ou ainda processos biológicos⁸⁴⁻⁸⁶, etc, conforme mencionados no preâmbulo desta tese. Neste trabalho, centralizamos nossa atenção somente no tratamento de efluentes têxteis utilizando o método eletroquímico.

2.6. Tratamento eletroquímico

Este tipo de processo fundamenta-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir a molécula de interesse. Neste processo os radicais $\cdot\text{OH}$ são produzidos eletroquimicamente em uma reação anódica, diretamente da água que esta sendo tratada, sem a necessidade de adição de substâncias químicas^{26,87}. Neste caso o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos. Surgem, então, novos processos que podem evitar as desvantagens dos AOP's, são os chamados processos avançados de oxidação eletroquímica (EAOP's).

Deste modo, o tratamento eletroquímico é um processo de degradação de substâncias orgânicas que apresenta vantagens em relação aos tratamentos convencionais. Dentre as vantagens está a não necessidade de adição de

compostos oxidantes, pois o elétron age como um reagente limpo⁸⁸. Outra grande vantagem do tratamento eletroquímico é o controle dos parâmetros de corrente e potencial, possibilitando assim a automação de plantas piloto de tratamento de efluentes.

Entre as características que tornam atrativo o tratamento eletroquímico, destacam-se: versatilidade, eficiência de energia, facilidade de automação, compatibilidade ambiental e baixo custo efetivo. Podem ocupar uma área física consideravelmente menor, podem ser utilizados como tratamentos prévios ou sozinhos, e podem decompor totalmente os poluentes orgânicos substituindo, em alguns casos, os processos biológicos. O tratamento de oxidação eletroquímica pode ser subdividido em duas categorias: oxidação direta no ânodo e oxidação indireta utilizando oxidantes formados anodicamente (cloro, hipoclorito, etc).

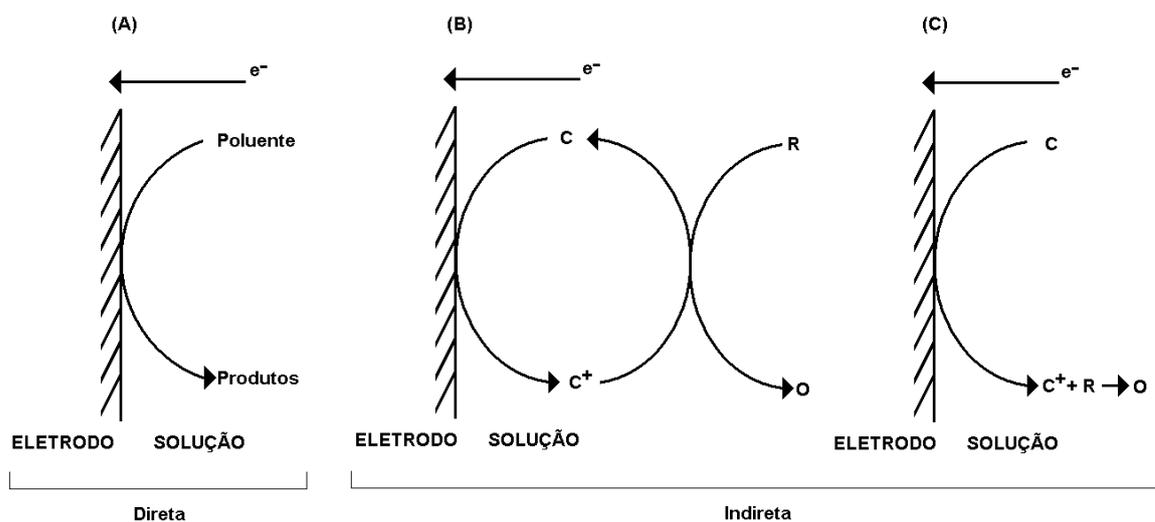


Figura 8 – Esquema de oxidação (A) direta e indireta. A oxidação indireta pode ser dividida em (B) reversível e (C) irreversível, com eletrogeração de espécies oxidantes. “R” representa um poluente e “C” um reagente³⁵.

A eletrólise direta ou indireta, eletro-coagulação ou eletroflotação são técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas separadamente em diferentes reatores ou combinadas em um mesmo reator⁸⁹. A oxidação anódica pode ocorrer por troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a substância orgânica ou pela formação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo (Figura 8). Estas são as formas direta e indireta de oxidação eletroquímica, respectivamente⁹⁰.

Com a eletrólise realizada em certos potenciais, o desprendimento de oxigênio ocorre simultaneamente, e a oxidação indireta é o principal processo de transferência de átomos de oxigênio para o material que deve ser oxidado. Ocorre a formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), que é um intermediário de reação de desprendimento do oxigênio, que adsorve fisicamente na superfície do eletrodo.

Se a oxidação direta não for efetiva, existe a possibilidade do uso de espécies oxidantes fortes, geradas eletroquimicamente na superfície do eletrodo, como é o caso do cloro, que pode ser utilizado no tratamento de águas e efluentes. O cloro é um dos desinfetantes mais utilizados para matar bactérias em águas, e quando é adicionado à água ocorre hidrólise, com formação do ácido hipocloroso^{91,92}:



O ácido hipocloroso (HOCl) é um ácido fraco que se dissocia de acordo com a reação:



sendo que a distribuição das espécies HOCl e OCl^- é altamente dependente do pH da solução. Com um pK_a de 7,5 a 25 °C, em valores de pH abaixo de 5, a espécie predominante de cloro livre é o HOCl (~99%), e valores de pH acima de 10, a espécie predominante é OCl^- (~99%), conforme pode ser observado na Figura 9.

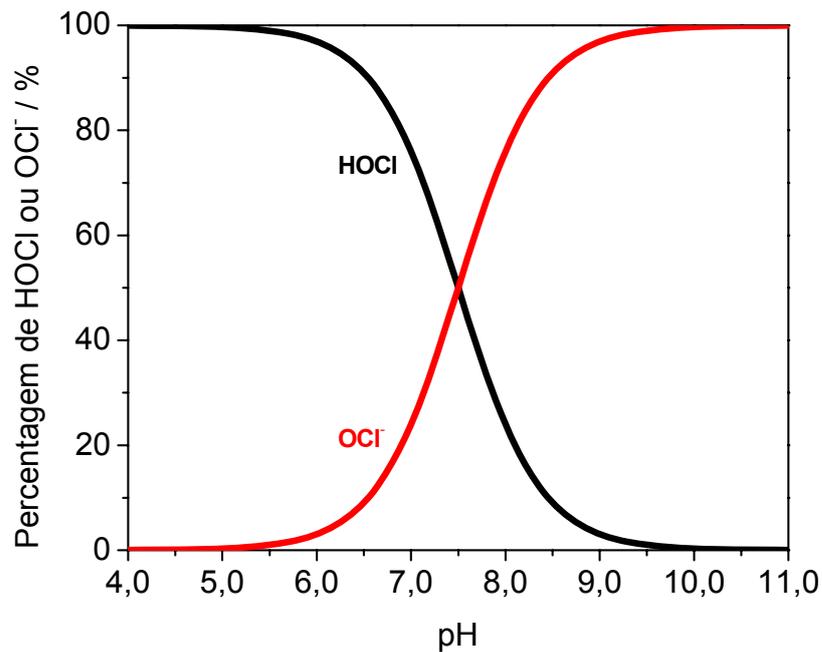
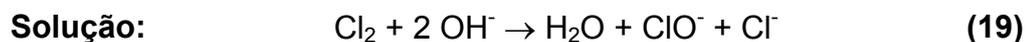
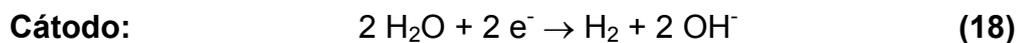
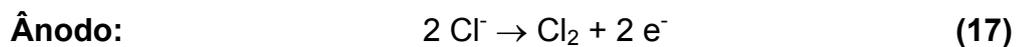


Figura 9 – Distribuição das espécies de cloro livre (HOCl e OCl⁻) em função do pH da solução⁹¹.

O HOCl é melhor desinfetante do que o OCl⁻ ou monocloroaminas. Quando o HOCl é utilizado ele inativa 99% de *E. coli*, sendo 70 vezes melhor do que o OCl⁻ e 300 vezes melhor do que as cloroaminas. Um caso bem conhecido é a geração de cloro/hipoclorito a partir do cloreto de sódio, que é dada pelas seguintes reações^{31,93,94}:



O cloro reage com contaminantes orgânicos para formar produtos organoclorados. Os estudos destas reações são complexos, devido ao grande

número de espécies orgânicas encontradas em baixas concentrações. Vários estudos foram realizados com compostos puros, que são susceptíveis à cloração, sendo que os testes foram realizados em condições normais de operação. Foi concluído que apenas espécies orgânicas com estruturas aromáticas, com grupos ativadores (e.g. OH⁻) e grupos aminos podem ser clorados.

No trabalho de Oliveira *et al.*, estudos demonstraram que podem ocorrer a cloração de certos corantes, formando assim compostos mutagênicos⁹⁵. No entanto, é interessante notar que quando é empregada a geração *in situ* do cloro, não ocorre a formação de espécies mutagênicas^{96,97}, pois é evitado um longo tempo de residência do cloro³⁵.

Um questionamento que pode surgir é a adição de hipoclorito diretamente ao efluente. Entretanto, existem vários problemas relacionados com o manuseio e estoque de produtos químicos, dentre eles o próprio cloro. Acidentes no transporte de produtos químicos são mais comuns do que se imagina. Somente no estado do Rio Grande do Sul, ocorreram mais de 450 acidentes⁹⁸, com e sem vazamentos de produtos químicos, dentre eles álcool, gasolina, resinas, 2,4 dicloro-fenoxiacético, tolueno-di-isocianato, tintas, cloro, hipoclorito, etc. Já na China, o capotamento de um caminhão partiu o tanque reservatório do cloro, e a substância se espalhou pelos vilarejos locais, matando 28 pessoas⁹⁹. Um acidente com estas proporções levou o governo a ordenar a retirada rápida de mais de 10 mil pessoas do vilarejo. No Rio de Janeiro, o cloro em pó também provocou intoxicações em 40 pessoas, após a mangueira do caminhão escapar e liberar um forte cheiro de cloro por toda a vizinhança. Do total de atingidos, 16 necessitaram atendimento hospitalar¹⁰⁰.

Desta forma, com a geração *in situ*, estes problemas podem ser minimizados^{35,101}.

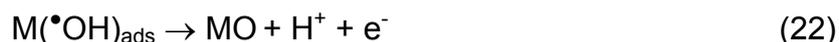
2.6.1. Eletrodos ativos e não-ativos

Levando-se em conta a degradação de espécies orgânicas utilizando-se eletrodos ADE[®], estes podem ser classificados como eletrodos ativos ou não-ativos, dependendo da sua natureza química^{97,102}. Os eletrodos ativos promovem uma

oxidação seletiva, enquanto que os eletrodos não-ativos levam a uma completa oxidação do composto orgânico¹⁰³.

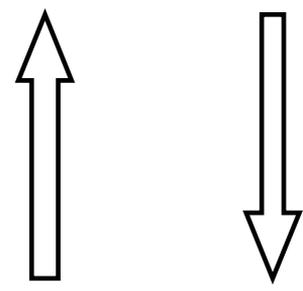
Os eletrodos ativos (e.g. Pt, RuO₂, IrO₂ e aço inox) são constituídos por metais que não estão completamente oxidados, proporcionando variações em suas estruturas durante o processo eletroquímico. Quando eles são polarizados, ocorre a formação de óxidos superiores (MO), resultante da interação entre o eletrodo (M) e os radicais •OH. Estes óxidos atuam na degradação dos compostos orgânicos, de forma seletiva, entretanto, são menos eficientes do que os radicais •OH. Estes eletrodos apresentam baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento do oxigênio, conforme pode ser observado na Tabela 3.

Os óxidos superiores podem ser decompostos a oxigênio molecular (reação 24), por meio das seguintes reações:



No caso dos eletrodos não-ativos, eles atuam como doadores de elétrons e não sofrem modificações durante o processo eletroquímico. São exemplos de eletrodos não-ativos o SnO₂, PbO₂ e o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)¹⁰⁴. Eles apresentam uma fraca interação com os radicais hidroxila adsorvidos e, portanto, necessitam de um alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (Tabela 3).

Tabela 3 – Poder oxidante de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido⁹⁸

Eletrodo	E _{oxidação} (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O ₂ (V)	Adsorção de M-°OH	Capacidade oxidante do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18		BAIXA
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,30		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,50		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,70		
p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,00		FRACA

2.6.2. Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Entre 1900 a 1960, os ânodos de grafite foram intensamente utilizados na produção do Cl₂. A vida útil destes ânodos era cerca de 6 a 24 meses devido, principalmente, à oxidação do carbono e ao desgaste físico provocado pelo desprendimento de gases¹⁰⁵. Estes fatores, além de comprometer o funcionamento da célula, resultavam no aumento da distância entre o ânodo e o cátodo, o que determinava maior consumo energético. Outro problema causado pela oxidação do ânodo de grafite é a contaminação do cloro produzido com altos teores de CO₂.

No início dos anos 60, H. B. Beer^{87,106} descobriu que os ânodos metálicos revestidos de óxidos de metais nobres possuíam desempenho superior aos correspondentes metais puros. A descoberta de Beer provocou uma revolução na indústria eletrolítica, sendo imediatamente adotada pela indústria cloro-álcali.

Os ânodos de Beer consistiam de uma camada apropriada de RuO₂ e TiO₂ depositada sobre um substrato metálico de titânio, e este ânodo foi aperfeiçoado por

Vittorio de Nora e patenteados mundialmente pela *Diamond Shamrock Technologies S.A.* com o nome comercial de DSA[®] (*Dimensionally Stable Anodes*) ou *Ânodos Dimensionalmente Estáveis* - ADE[®]. Os ADE[®] são eletrodos de óxidos metálicos depositados sobre um substrato metálico. Dentre os substratos metálicos mais utilizados na fabricação dos ADE[®], o titânio (Ti) tem um grande papel, pois apresenta alta resistência mecânica, baixa densidade e resistência à corrosão¹⁰⁷. Além do Ti, também existem vários outros substratos metálicos que podem ser utilizados, tais como o Zr, Nb e Ta.

Os óxidos ativos mais conhecidos são o RuO₂ e IrO₂, compostos considerados caros, que quando utilizados em condições severas, perdiam material ativo. Desta forma, foram estudadas as misturas de óxidos, com o objetivo de promover maior estabilidade para o eletrodo. A mistura consiste de óxidos com propriedades eletrocatalíticas (RuO₂, IrO₂, Co₃O₄) e óxidos com propriedades seletivas e com capacidade de aumentar a estabilidade do material eletródico (TiO₂, SnO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, CeO₂). No caso dos eletrodos comerciais, a mistura de óxidos também visa a diminuição dos custos da utilização de somente um óxido eletrocatalisador caro, e os efeitos de cada óxido na mistura vai ser influenciado pelas suas estruturas cristalinas e eletrônicas e o grau de interação dos mesmos^{105,108}.

Alguns óxidos são eletrocatalisadores ativos para a reação de desprendimento de oxigênio, sendo que o RuO₂ tem uma alta atividade, maior do que para o IrO₂, entretanto, o IrO₂ é anodicamente mais estável do que o RuO₂. Quando ocorre a mistura destes dois óxidos, o IrO₂ impede a dissolução anódica do RuO₂, pois desloca a formação dos óxidos de alta valência (RuO₃ e RuO₄) para potenciais mais positivos; contudo, o IrO₂ diminui a atividade catalítica¹⁰⁸ do RuO₂.

Estes tipos de ânodos apresentam alta resistência mecânica, elevada área superficial, longa vida útil (aproximadamente 10 anos)¹⁰⁰ e podem ser encontrados comercialmente. Além disso, apresentam como característica uma morfologia homogênea, com uma grande área ativa devido à sua morfologia de “barro rachado”^{100,109}. Esta morfologia é característica de eletrodos produzidos por decomposição térmica, e permite uma oxidação direta dos compostos orgânicos na superfície do eletrodo, em um potencial onde não ocorre corrosão por cloreto. Podendo, também, ocorrer a formação de intermediários do cloro ativo (Cl₂/ClO⁻/HOCl), os quais promovem uma oxidação indireta do poluente^{110,111}.

As evoluções de cloro em um eletrodo metálico geralmente acontecem como descritas nas reações abaixo¹⁰⁰, onde “-S” representa o sítio ativo do metal:



As possibilidades de formação do Cl_2 são dadas pelas somas das equações 25 e 26 ou 25 e 27. As reações que seguem estes mecanismo não são dependentes do pH do meio¹⁰⁰.

2.6.3. Preparação de eletrodos ADE[®]

Existem vários métodos para a confecção de eletrodos ADE[®], nos quais ocorrem a deposição de precursores de cloretos, para promover a formação de uma mistura de óxidos de metais, atingindo camadas entre 1 e 10 μm de espessuras¹¹²⁻¹¹⁶. Dentre estes métodos são citados o método sol-gel, decomposição térmica de cloretos, decomposição térmica de precursores poliméricos, transporte de vapores químicos, “spray pyrolysis”.

2.6.4. Sputtering

A técnica de deposição “Sputtering” consiste na ejeção do metal de interesse localizado em uma superfície (alvo), através do bombardeamento de partículas de alta energia. Os átomos do metal são, então, ejetados sobre a superfície do substrato, que se encontra em oposição à superfície bombardeada.

As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de argônio, são geradas em plasma de descarga luminosa. Essa descarga é produzida pela aplicação de um campo elétrico contínuo (em torno de 1,5 kV) entre dois

eletrodos, sendo que o alvo é negativo e o suporte é positivo, e eles são dispostos em oposição dentro da câmara.

O argônio é colocado na câmara com uma pressão inicial de 1 torr, e a distância entre os eletrodos é de aproximadamente 15 cm. Quando o material do alvo é não-condutor (dielétrico), é necessário utilizar um campo modulado por rádio frequência para manter o dielétrico carregado positivamente durante a descarga, diminuindo a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo.

A ionização dos átomos de argônio no plasma se processa pelas colisões com elétrons, e para se aumentar a eficiência desta colisão, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético, tornando assim a técnica conhecida como “Magnetron Sputtering”.

2.6.5. Métodos sol-gel:

Utilizando o método sol-gel, é possível preparar uma mistura catalítica na forma de pó e os filmes podem ser depositados sobre um substrato de Ti. Conforme Kakihana¹¹⁷, o processo sol-gel pode ser subdividido em três grupos: Sol-gel coloidal; Gel polimérico inorgânico (compostos organo-metálicos) e Rotas gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

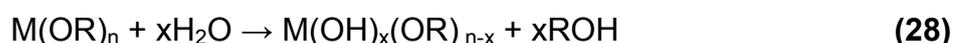
2.6.6. Sol-gel coloidal

Este método envolve a dispersão de partículas coloidais (mais frequentemente hidróxidos ou óxidos), com diâmetros típicos de 1-100 nm, em um meio líquido para formar um sol, no qual o sol fluído é convertido em um gel.

2.6.7. Gel polimérico inorgânico (compostos organo-metálicos):

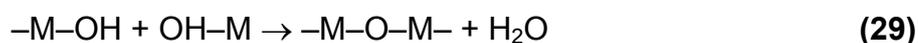
Neste segundo método ocorre a dissolução de composto organo-metálicos em um solvente apropriado, seguido por uma série de reações química de hidrólise, condensação e polimerização, para produzir um gel com uma rede inorgânica.

Um gel de um óxido inorgânico polimérico pode ser produzido basicamente a partir de alcoóxidos metálicos estabilizados em meio orgânico, livre de água, ou a partir de quelatos de metais estabilizados em meio aquoso. Os alcóxidos metálicos têm a fórmula geral $M(OR)_n$, onde M é o metal e R é um grupo alquil. Na adição de água, eles são prontamente hidrolisados, através da reação:

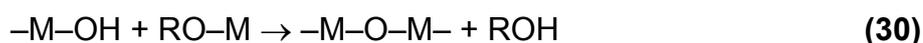


A hidrólise é seguida pela condensação para formar $-M-O-M-$ via desidratação ou dealcoolização.

✓ Desidratação



✓ Dealcoolização:

**2.6.8. Rotas gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos:**

O terceiro método é uma rota gel que envolve a formação de uma cadeia orgânica polimérica. É realizado na presença de íons metálicos, e o esperado é que estes íons possam ser homogeneamente distribuídos na cadeia polimérica. Quando o processo combinado de formação do complexo metal-quelato e a polimerização “*in situ*” é fortemente concisa, o processo pode ser denominado método do complexo polimerizado (MCP), descrito na Figura 10.

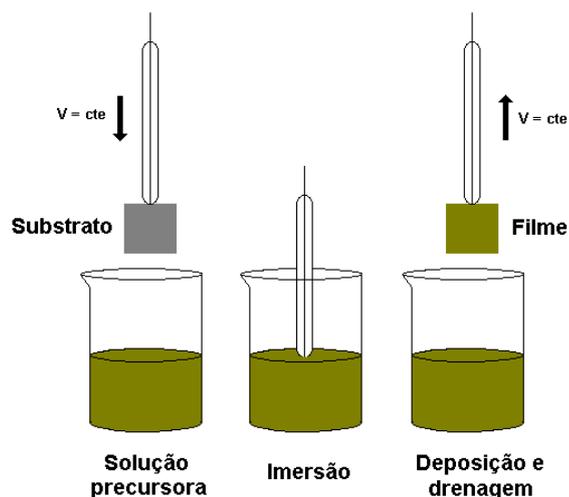


Figura 11 – Representação esquemática do processo de deposição de filmes de óxido por *dip-coating*.

a) *Decomposição Térmica de Precursores Poliméricos*

A outra maneira de construir um eletrodo de ADE[®] envolve a preparação de um sistema com uma solução viscosa contendo íons metálicos, polímeros e um solvente apropriado, e este processo é chamado método do precursor polimérico (MPP). A solução viscosa pode ser facilmente transformada em um gel termoplástico quando a solução é concentrada.

A imobilização do complexo metal-quelato em uma cadeia polimérica orgânica rígida pode reduzir segregações do metal durante o processo de decomposição. Um exemplo desse método é o método de Pechini.

O método do precursor polimérico¹²⁵⁻¹²⁷ também conhecido como método de Pechini¹²⁸, tem várias vantagens como a facilidade de manuseio, não é afetada pela presença de água, não apresentando as dificuldades relacionadas com a presença de alcoóxidos metálicos.

A química básica do método de Pechini é um processo de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool (esterificação), levando a formação de uma molécula polimérica. O ácido cítrico e o etileno glicol são os pares mais utilizados no método de Pechini. A escolha desse par é devido a:

- ✓ Muitos íons metálicos formarem quelatos estáveis com o ácido cítrico (AC);
- ✓ Os complexos metal-AC formados podem ser estabilizados pelo etileno glicol;
- ✓ Sucessivas reações entre o ácido cítrico e o etileno glicol ocorrem para formar a resina de poliéster, pois o ácido cítrico possui três grupos de ácidos carboxílicos (-COOH) em uma molécula e o etileno glicol contém dois grupos hidroxilo (-OH) em uma molécula.

Entre as aplicações da solução precursora, ocorre o tratamento térmico, com várias repetições da etapa, para a geração do óxido metálico. A Figura 12 representa um esquema do método de Pechini.

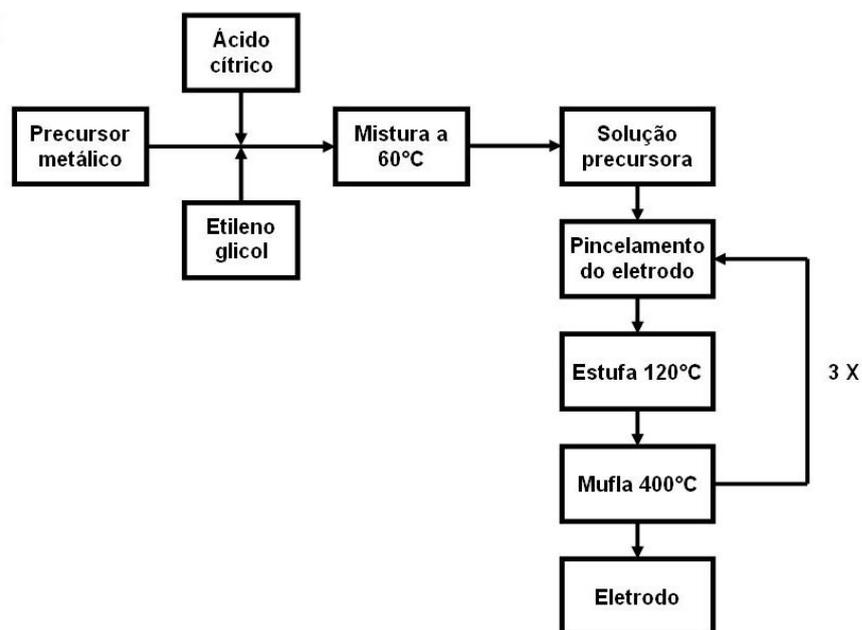


Figura 12 – Fluxograma das etapas para preparação das resinas pelo método de Pechini.

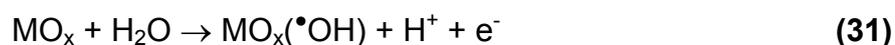
Na Tabela 4, encontram-se alguns precursores metálicos mais utilizados na produção de eletrodos.

Tabela 4 – Precursores comuns para a preparação de alguns eletrodos de óxido por decomposição térmica¹⁰⁵

Óxidos	Precursores
Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, CoCO ₃ .xH ₂ O
IrO ₂	IrCl ₃ H ₂ O, H ₂ IrCl ₆ .6H ₂ O
MnO ₂	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
NiO	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
PdO _x	PdCl ₂
PtO _x	H ₂ PtCl ₆ .xH ₂ O
RhO _x	RhCl ₃ .xH ₂ O
RuO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O, Ru(NO)(NO ₃) ₃
SnO ₂	SnCl ₂ .2H ₂ O, SnCl ₄
TiO ₂	TiCl ₃ , TiCl ₄ , Ti(OR) ₄
ZrO ₂	ZrCl ₄ , ZrOCl ₂ , ZrO(NO ₃) ₂

2.6.9. Mecanismo de oxidação do ADE[®]

Um mecanismo de oxidação utilizando eletrodos do tipo ADE[®] foi proposto por Comninellis^{27,129} e Simond¹³⁰. Eles levam em conta a oxidação eletroquímica da substância orgânica no ânodo óxido (MO_{x+1}), com simultâneo desprendimento de oxigênio, de acordo com a Figura 13. Na primeira etapa, ocorre a formação de um radical hidroxila adsorvido através da descarga de H₂O (em meio ácido) ou OH⁻ (em meio básico):



Ocorre, portanto, a adsorção de [•]OH na superfície do eletrodo. Este radical adsorvido pode interagir com oxigênio presente no óxido e, então, formar o óxido superior MO_{x+1}:



Assim, pode-se considerar que na superfície do ânodo estão presentes dois estados de “oxigênio ativado”:

- ✓ “Adsorção física do oxigênio ativo” (radicais hidroxilas adsorvidos, $\bullet\text{OH}$)
- ✓ “Adsorção química do oxigênio ativo” (oxigênio na estrutura do óxido, MO_{x+1})

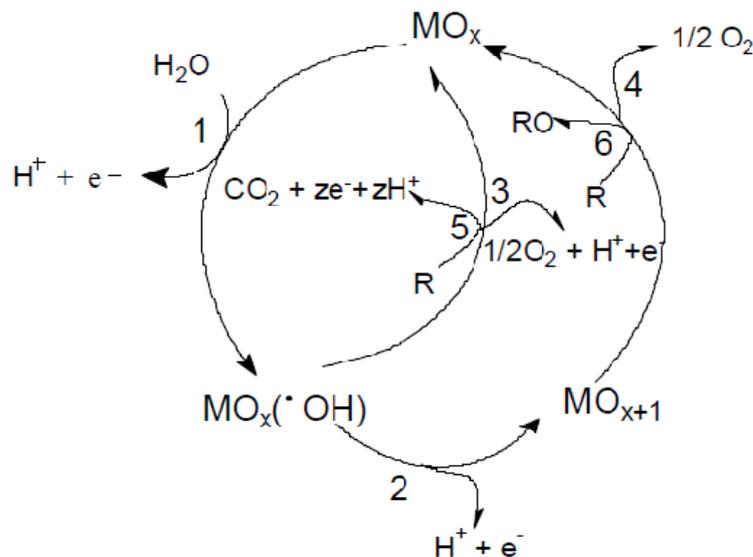
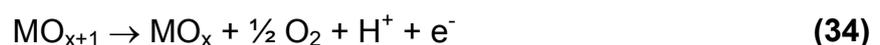
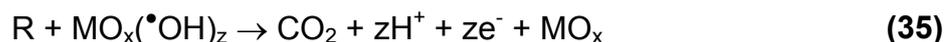


Figura 13 – Esquema do mecanismo de oxidação dos ADE[®], no qual ocorre (1) descarga de água; (5) oxidação seletiva; (6) oxidação completa; (2) e (4) formação simultânea de O₂; (3) formação de óxidos superiores²⁷.

Na ausência de compostos orgânicos que possam ser oxidados, os dois tipos de oxigênio podem produzir oxigênio gasoso:



Quando há presença de compostos orgânicos oxidáveis, o oxigênio ativo pode ser o responsável pela combustão completa dos compostos orgânicos e o “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (MO_{x+1}) participa na formação dos produtos de oxidação seletivos:



2.7. Técnicas e parâmetros utilizados na degradação de compostos orgânicos

2.7.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que fornece informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, sendo estas relacionadas com a termodinâmica de processos redox, cinéticas de reações heterogêneas, transferência de elétrons e reações químicas integradas a processos adsortivos^{131,132}.

Nesta técnica é aplicado um potencial ao eletrodo de trabalho, desde um potencial inicial (E_i) até um potencial determinado ($E_{\lambda,i}$), onde ocorre a mudança do sentido de varredura. As correntes referentes aos processos anódicos e catódicos são plotadas em função do potencial aplicado¹³².

2.7.2. Eletrólises

A eletrólise é um processo que de maneira geral inclui mudanças químicas acompanhadas de reações faradáticas no eletrodo, em contato com eletrólitos¹³¹. Com isto ocorre decomposição do material pela aplicação de uma voltagem resultando no fluxo de corrente elétrica associada com a eletro-redução no cátodo e eletro-oxidação no ânodo¹³³.

2.7.3. Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (COT) é uma técnica utilizada para analisar a degradação de compostos orgânicos, sendo um dos mais relevantes parâmetros utilizados nos estudos em águas e efluentes^{92,134,135}.

A técnica consiste na oxidação dos compostos orgânicos até CO₂, utilizando para este fim um catalisador e calor. O CO₂ produzido é determinado por um analisador infravermelho, e calculado como sendo proporcional à quantidade de carbono existente na amostra¹³⁶.

2.7.4. Espectrofotometria na região ultravioleta-visível

No caso dos efluentes têxteis, a cor é um parâmetro muito importante, pois pequenas concentrações de corantes podem deixar um efluente altamente colorido³⁰, o que traz problemas ao corpo hídrico receptor, pois podem inibir processos naturais, que necessitam de luz para acontecer.

Para avaliar a remoção de cor, a espectrometria de UV-vis é uma técnica altamente recomendável. No caso dos corantes, os grupos cromóforos são responsáveis pela sua cor. A técnica consiste em obter um espectro entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, sendo que parte responsável pela cor encontra-se na região de 400 a 800 nm (região visível).

No espectro UV-vis são encontradas quatro transições diferentes, sendo estas relacionadas com estrutura eletrônica da molécula. As transições são do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\eta \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\eta \rightarrow \pi^*$, nos quais as duas últimas são as mais importantes. Estas transições são características de grupos e comprimentos de onda específicos¹³⁷. Com a diminuição de bandas específicas, por meio do espectro, é possível quantificar a remoção de cor dos corantes.

2.7.5. Consumo energético

O consumo energético é um parâmetro muito importante para avaliar a eficiência dos processos eletroquímicos. Segundo Bolton¹³⁸ *et al.*, o consumo elétrico é calculado como uma “energia elétrica por ordem” (E_{E0}). Entretanto, esta figura de mérito só pode ser aplicada a um sistema que obedece a uma cinética de reação de primeira ordem. A E_{E0} é definida como a energia elétrica em kilowatts hora, necessária para degradar um contaminante [C] em uma ordem de grandeza.

Tem como unidade o kWh m³ ordem⁻¹ e é calculada utilizando as seguintes equações¹³⁸:

$$E_{E0} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot \log(C_i/C_f)} \quad \rightarrow \quad \text{Operação em batelada} \quad (36)$$

$$E_{E0} = \frac{P}{F \cdot \log(C_i/C_f)} \quad \rightarrow \quad \text{Operação em fluxo} \quad (37)$$

Onde P é a potência aplicada, V é o volume de amostra, t é o tempo, F é o fluxo de água ou ar, e C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais, respectivamente. E, o termo logarítmico representa o decaimento em uma ordem de grandeza^{138,139}.

2.7.6. Cinética de degradação

A cinética química é o estudo de reações químicas relacionadas às taxas de reação, rearranjo de moléculas, formação de intermediários e envolvimento de um catalisador. Geralmente, a taxa de reação é dependente das concentrações dos reagentes, e também pode depender das concentrações de outras espécies que não estejam na equação estequiométrica. A dependência da taxa de velocidade com a concentração dos reagentes pode ser expressa matematicamente por:



A taxa de reação pode ser expressa como:

$$r = k[A]^a[B]^b \quad (39)$$

onde k é a constante de velocidade, e “a” e “b” são os coeficientes estequiométricos da reação, e os termos [A] e [B] são as concentrações dos reagentes. A soma dos termos “a” e “b” é chamada ordem de reação. As reações podem ser classificadas como cinéticas de ordem zero, primeira ordem, segunda ordem, terceira ordem, etc.

Na cinética de ordem zero, a taxa de velocidade de reação é constante e independente das concentrações dos reagentes¹³⁶.

As reações de primeira ordem têm uma taxa de velocidade proporcional à concentração. Um exemplo para reações desta ordem é o fenômeno de decaimento radioativo¹³⁶. Já as reações de segunda ordem têm uma taxa proporcional à concentração ao quadrado de um reagente simples ou de um produto formado¹³⁶.

CAPÍTULO III

Experimental

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

Os estudos foram realizados com o corante têxtil Alaranjado Remazol 3R (AR3R) (Dye Star), utilizado sem uma purificação prévia. As soluções padrão do corante com concentrações de 35 mg L^{-1} ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Diferentes eletrólitos suporte foram utilizados nos experimento. Estes eletrólitos foram preparados utilizando H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de NaCl e outro com diferentes concentrações de Na_2SO_4 . Estas soluções eram preparadas mantendo a força iônica constante ($\mu = 1,52$). Os reagentes como o ácido sulfúrico (97,5%), cloreto de sódio (Synth) e sulfato de sódio (Synth) também foram utilizados sem purificação. Todas as soluções foram preparadas com água proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore[®], resistência nominal 18 m Ω).

As resinas do eletrodo Ti/Pt foram preparadas utilizando ácido cítrico (Synth), etileno glicol (Merck) e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)

3.2. Reator

As degradações do corante AR3R foram realizada em uma célula eletroquímica de fluxo, como mostrado na Figura 14, utilizando como eletrodo de trabalho (ET) a platina policristalina (ou um ADE ou eletrodo Ti/Pt), e o titânio como contra-eletrodo (CE), ambos com uma área superficial de 2 cm^2 . Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência (ER), sendo este constituído por um fio de platina introduzido em um tubo de vidro preenchido com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

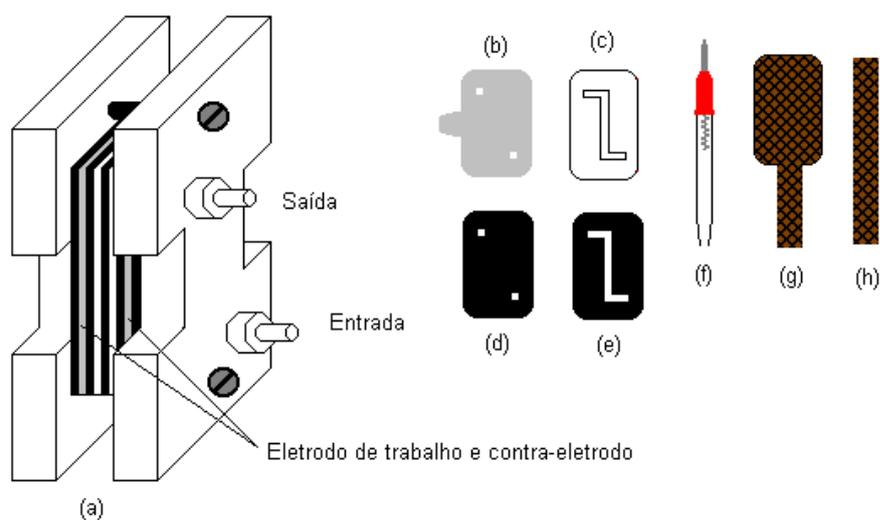


Figura 14 – esquema da (a) célula eletroquímica utilizada para a degradação do corante AR3R, (b) eletrodo de trabalho, (c) espaçador de teflon, (d) e (e) espaçadores de viton, (f) eletrodo de referência, (g) membrana IONAC utilizada para separar o compartimento, (h) membrana IONAC utilizada como contato elétrico.

Os eletrodos ficavam separados a uma distância de 1,5 cm, utilizando para este fim separadores de viton e de teflon. O corante era bombeado através da célula por uma bomba peristáltica, com controle de rotações por minuto (RPM).

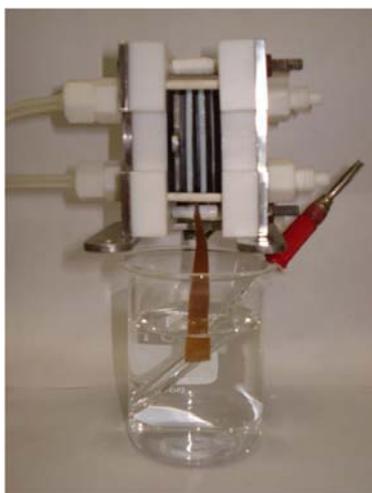


Figura 15 – Foto da célula tipo filtro-prensa utilizada para as degradações do corante AR3R.

3.3. Eletrodos

Neste trabalho foram utilizados três eletrodos diferentes: eletrodo de platina policristalina, eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e eletrodo de Ti/Pt. Ambos os eletrodos apresentam área geométrica de 2 cm², exposta ao eletrólito, conforme é observado na Figura 16. Os eletrodos de platina policristalina e o ADE[®] foram recortados no formato desejado, a partir de chapas planas dos respectivos metais. O eletrodo de Ti/Pt foi produzido pelo método de Pechini, conforme procedimento descrito abaixo.



Figura 16 – Eletrodo de trabalho de Ti/Pt preparado pelo método de Pechini.

3.3.1. Preparação do eletrodo de Ti/Pt

O eletrodo foi preparado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar, utilizando o método de Pechini¹⁴⁰⁻¹⁴². Os eletrodos foram produzidos a partir de placas de titânio (TiBrasil 99,7%), sendo recortadas conforme o formato da Figura 16. Os eletrodos foram jateados utilizando microesferas de aço de 5 µm, com a finalidade de aumentar a rugosidade dos suportes metálicos, para que ocorra uma melhor aderência dos filmes metálicos. Após o jateamento, os eletrodos foram lavados abundantemente com água Milli-Q, para a remoção de impurezas.

Posteriormente os eletrodos foram fervidos em ácido oxálico 10% (m/v), durante 30 min, para remoção da camada de TiO₂ que se forma sobre o titânio metálico. Em seguida os substratos foram lavados abundantemente com água Milli-Q e secos em estufa a 130 °C.

O precursor foi preparado dissolvendo ácido cítrico em etileno glicol a 60°C, e subsequentemente foi adicionado o H_2PtCl_6 . A solução precursora foi pintada com um pincel sobre a superfície do eletrodo e o material foi tratado termicamente a 130°C por 30 min para eliminar a água e então a 300°C durante 10 min para eliminar a fração orgânica, levando à formação do filme metálico. Este procedimento foi repetido três vezes, sendo que na última repetição foi usada uma taxa de resfriamento de 5°C min⁻¹.

3.3.2. Limpeza dos eletrodos

Inicialmente o eletrodo foi limpo por meio de aquecimento em chama seguido por resfriamento em água Milli-Q, sendo este método conhecido como “*flame annealing*”. Esta metodologia foi desenvolvida por Clavilier^{143,144}, com objetivo de limpar e ordenar as superfícies de eletrodos com diferentes orientações cristalográficas^{145,146}. Após a limpeza física, o eletrodo foi submetido a uma limpeza eletroquímica em soluções de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹. Conforme protocolos existentes na literatura, a ativação do eletrodo deve ser realizada para manter a atividade do eletrodo e assegurar a reprodutibilidade dos dados¹⁴⁷. A limpeza, que também é considerada uma ativação do eletrodo, foi realizada por VC, com 500 ciclos a velocidade de varredura de 1000 mV s⁻¹. Após estes ciclos iniciais, a velocidade de varredura foi diminuída gradativamente até 50 mV s⁻¹, totalizando 1000 ciclos de limpeza. Para o eletrodo de Ti/Pt, foram adotados os mesmos procedimentos para a sua limpeza, entretanto não foi utilizado a etapa de flame annealing para este eletrodo.

No caso do eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, inicialmente foi realizado um desengorduramento com isopropanol, seguido de lavagem abundante com água. A ativação do eletrodo foi realizada em solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com aplicação de uma densidade de corrente de 40 mA, por 1 h. Posteriormente foi realizada uma ativação do eletrodo por VC, com o mesmo procedimento aplicado ao eletrodo de Pt, até a obtenção de um VC característico para o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂.

A célula eletroquímica do tipo filtro-prensa era lavada com água quente e água fria, com objetivo de remover orgânicos e resíduos de cloro. Estas lavagens eram realizadas antes e depois dos experimentos eletroquímicos.

3.3.3. Caracterização morfológica dos eletrodos

As superfícies dos eletrodos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Zeiss-Leica LEO 440 com tensão de 20 KV e aumentos variados. A espectroscopia de energia de raios-X dispersos (EDX) acoplado ao microscópio eletrônico foi feita com aparelho da Oxford 7060, com resolução de 133 eV.

3.4. Eletrólises e voltametria cíclica

As eletrólises e as voltametrias cíclicas do corante AR3R foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. As soluções do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas dissolvendo o corante em um balão de 50 mL contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionando-se a quantidade desejada de NaCl. As eletrólises foram realizadas a dois potenciais, 1,80 V e 2,20 V, e com diferentes concentrações de NaCl, (0,004 a $0,017 \text{ mol L}^{-1}$) com e sem o uso da membrana separadora IONAC AM 3470. As amostras foram coletadas do erlenmeyer nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 45 e 60 min. A membrana foi utilizada com duas funções na célula; uma de separar o ET do CE, e promover contato elétrico do ER com a célula, já que o mesmo não é acoplado no interior da célula. A membrana é introduzida dentro da célula e imersa em um béquer contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no qual também é imerso o ER (Figura 15).

Nas eletrólises com uso de membrana foram utilizados 2 erlenmeyers, sendo que em um deles foi adicionado o corante ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), o NaCl na concentração desejada, ambos dissolvidos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o contato apenas com o ET. Em outro erlenmeyer foi adicionado apenas o NaCl na concentração desejada, dissolvido em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo este denominado “branco”.

3.5. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros foram obtidos entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, em um espectrofotômetro UV-Vis VARIAN CARY 5G, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm. A degradação do corante foi observada pelas mudanças na absorbância em $\lambda = 493$ nm.

3.6. Carbono Orgânico Total (COT)

As medidas de COT foram realizadas em um aparelho mod. TOC – VCPH Total Organic Analyser da Shimadzu. O COT foi utilizado para monitorar o processo de mineralização da substância orgânica em função do tempo de tratamento e, além disso, foi utilizado para determinar a eficiência do processo.

CAPÍTULO IV

***Eletro-oxidação do AR3R utilizando eletrodo de
Platina Policristalina***

4. Resultados e discussões

Inicialmente o corante AR3R, sem purificação prévia, foi caracterizado por espectroscopia de UV-vis, uma técnica que pode ser aplicada a sistemas conjugados, onde a absorção molecular nas regiões ultravioleta e visível é dependente da estrutura eletrônica molecular¹³⁷. A Figura 17 apresenta o espectro UV-vis do corante AR3R obtido no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 600 nm.

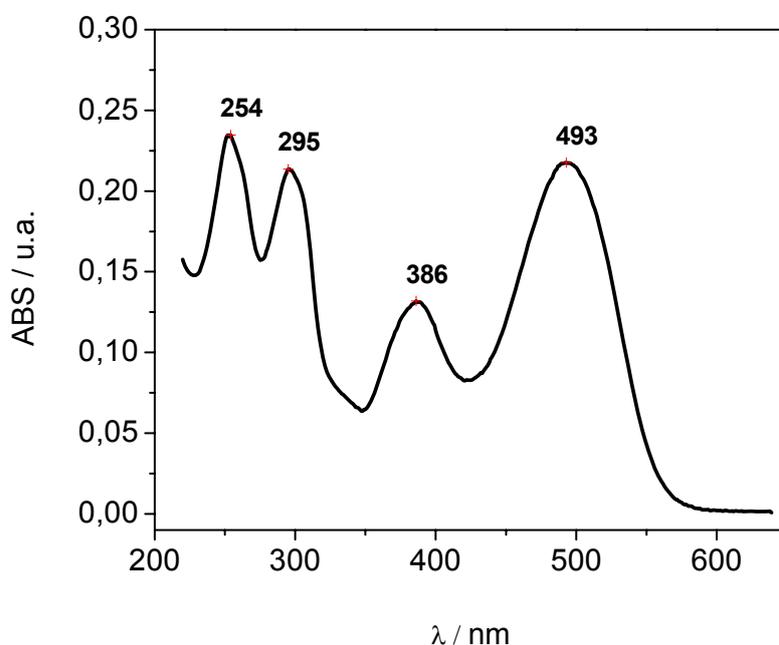


Figura 17 – Espectro UV-vis do corante AR3R, na região de 200 a 600 nm.

O corante apresentou quatro bandas características, que são condizentes com resultados encontrados na literatura^{142,148}, nas quais pode ser observado um pico em 254 nm, que é indicativo de anéis aromáticos¹⁴⁹. Um segundo pico em 295 nm, que pode ser atribuído à estrutura do ácido gama acetilado¹⁴⁹, já que é um precursor para a síntese do AR3R. Em 386 nm foi obtido um terceiro pico que, provavelmente, está relacionado ao grupo azo do corante. E, finalmente, em 493 nm^{149,150} foi observado o quarto pico referente ao grupo cromóforo, o qual foi utilizado para acompanhar a remoção de cor.

4.1. VC utilizando o eletrodo de Pt

Para entender o sistema de um ponto de vista eletroquímico, a VC foi utilizada para obter informações sobre o mesmo. Como mencionando anteriormente, a platina policristalina foi escolhida como eletrodo de trabalho, pois apresenta processos de oxidação e redução muito bem conhecidos, o qual pode ser comparado com outros sistemas.

Inicialmente o eletrodo foi limpo por meio de aquecimento em chama seguido por resfriamento em água Milli-Q, (método de “*flame annealing*”). Esta metodologia foi desenvolvida por Clavilier^{143,144}, com o objetivo de limpar e ordenar as superfícies de eletrodos com diferentes orientações cristalográficas^{145,146}.

Após a limpeza física, o eletrodo foi submetido a uma limpeza eletroquímica em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Conforme relatos existentes na literatura, a ativação do eletrodo deve ser realizada para manter a atividade do eletrodo e assegurar a reprodutibilidade dos dados¹⁴⁷.

A limpeza, que também é considerada uma ativação do eletrodo, foi realizada por VC, aplicando-se 500 ciclos com velocidade de varredura de 1000 mV s^{-1} e no intervalo de 0,05 a 1,55 V. Após estes ciclos iniciais, a velocidade de varredura foi diminuída gradativamente até 50 mV s^{-1} , totalizando 1000 ciclos de limpeza. Estes resultados estão ilustrados na Figura 18.

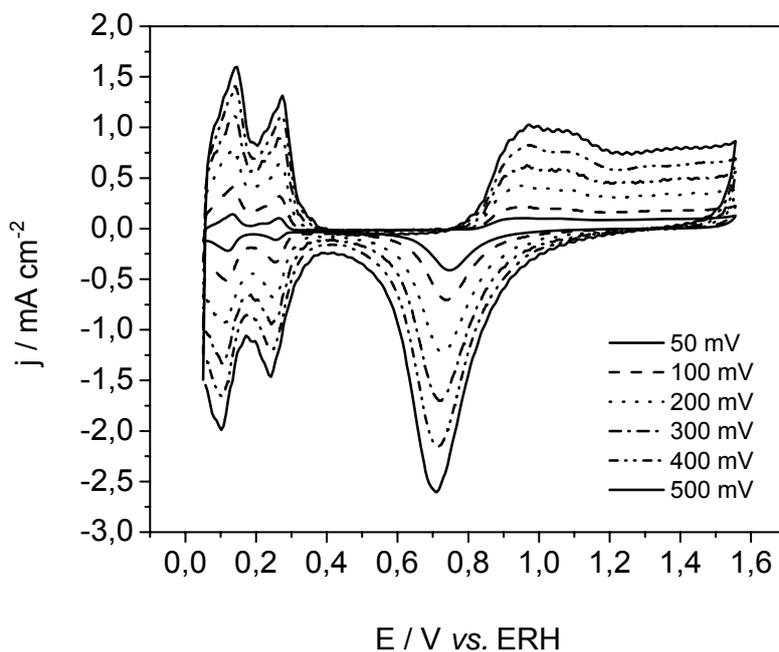


Figura 18 – Perfil voltamétrico do eletrodo de platina em solução de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}), aplicando-se diferentes velocidades de varredura.

Posteriormente à ativação, o eletrodo foi caracterizado *in situ*. Esta caracterização foi realizada por VC em solução de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}), com uma janela de potencial correspondente a um intervalo onde a molécula de água apresenta uma boa estabilidade⁹⁹. Na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (Figura 19) pode ser observado que o perfil voltamétrico é comparável com os perfis da platina existentes na literatura, apresentando regiões com diferentes processos eletroquímicos^{131,151}. De acordo com a literatura, estas regiões são caracterizadas pela adsorção e dessorção de hidrogênio, que ocorrem na região entre 0,05 e 0,4 V; pela região da dupla camada elétrica entre 0,4 e 0,8 V; pela formação de PtO_x entre os potenciais de 0,8 e 1,55 V e pela redução do óxido entre 1,55 e 0,4 V^{131,151,152}.

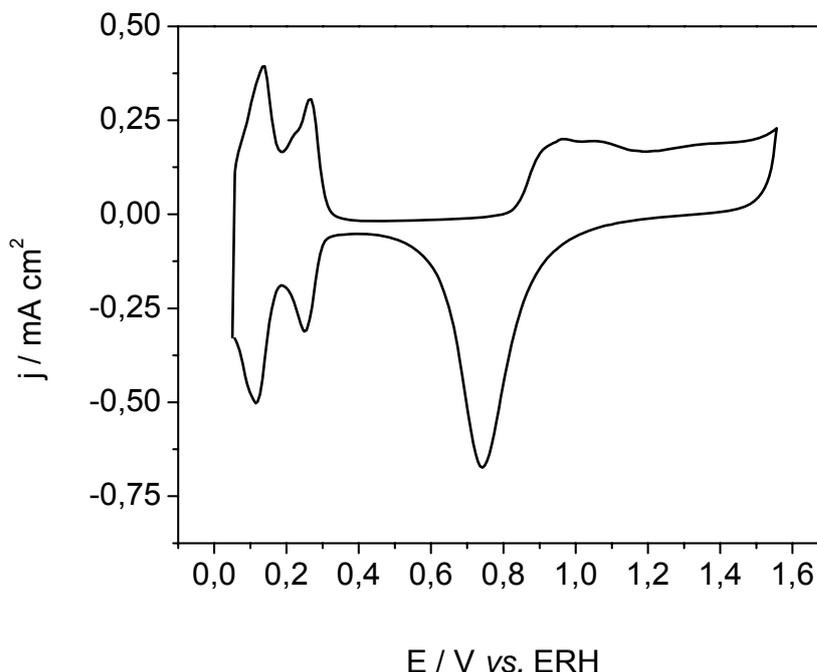


Figura 19 – Perfil voltamétrico do eletrodo de platina em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

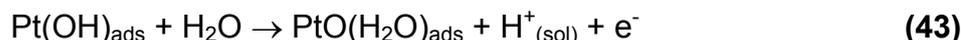
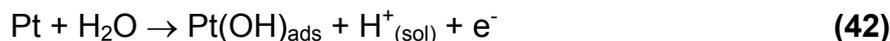
Na região A ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$), conhecida como região do hidrogênio, ocorre a adsorção dos átomos de hidrogênio atômico, que são provenientes da redução do H^+ em solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido, formado na etapa anterior (varredura anódica)^{99,131}.



Os dois picos em, aproximadamente, $0,12 \text{ V}$ e $0,26 \text{ V vs. ERH}$ estão relacionados às várias orientações cristalográficas da platina que estão expostas ao ácido sulfúrico, pois cada orientação apresenta diferentes energias de adsorção e dessorção do hidrogênio.

Na região B ($0,4 - 0,8 \text{ V vs. ERH}$), o eletrodo apresenta uma corrente capacitiva constante, proveniente de processos não faradáicos, resultante da acomodação dos íons ou de dipolos na dupla camada elétrica^{99,131}

A região C (0,8 – 1,55 V vs. ERH) está relacionada com a oxidação superficial do eletrodo. Inicialmente ocorre a adsorção de OH a partir da oxidação da água e à formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados:



Na varredura catódica, o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados anteriormente. Ao contrário do observado para a adsorção e dessorção do hidrogênio, os potenciais de oxidação da superfície de platina e redução dos óxidos são diferentes, caracterizando assim um processo irreversível.

Quando o potencial aplicado ao eletrodo ultrapassa 1,55 V, a corrente anódica pode apresentar aumentos relativos à formação de O₂ sobre a superfície do eletrodo a partir da reação de oxidação da H₂O:



Já no caso de potenciais aplicados em valores menores do que 0,05 V, a corrente catódica pode apresentar aumentos devido à formação de H₂ sobre o eletrodo, provenientes da redução do H⁺ em solução:



4.2. VC na presença do corante AR3R

Depois de realizado os estudos de caracterização eletroquímica do eletrodo de Pt, a etapa seguinte foi a investigação do comportamento eletroquímico do corante AR3R na superfície do eletrodo. Para isto foram realizadas VC em soluções de ácido sulfúrico na ausência e presença do corante AR3R. Estes resultados podem ser observados nas figuras seguintes, sendo que na Figura 20 estão representados os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença do AR3R (5,7x10⁻⁵ mol L⁻¹). E como pode ser

verificado, não foram observados processos anódicos ou catódicos referentes à presença deste corante.

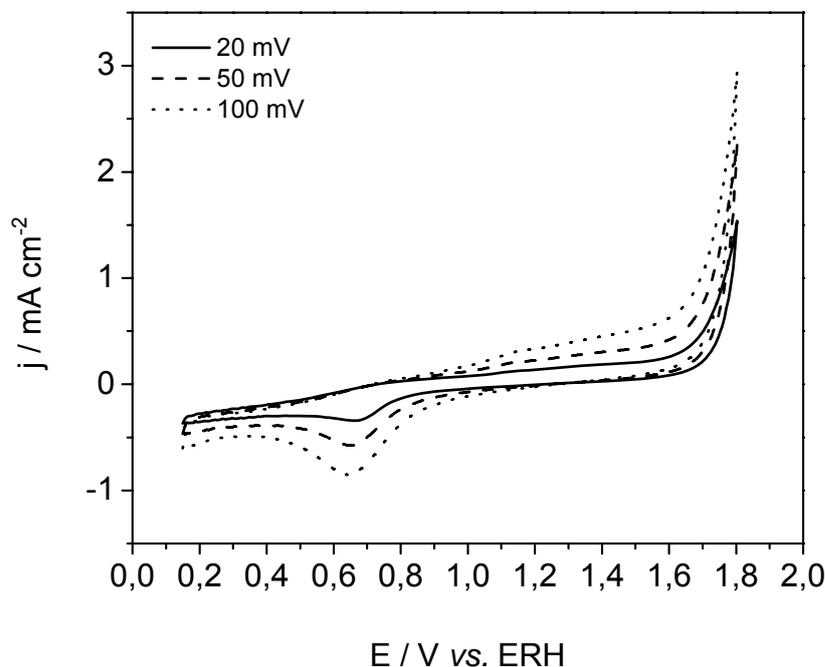


Figura 20 – Perfil voltamétrico do eletrodo de Pt policristalina, utilizando célula de fluxo, em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

O não surgimento de picos de oxidação ou redução indica que o corante não é eletroativo na janela de potencial utilizada para este eletrodo. No trabalho de Aquino Neto e Andrade¹⁵³, o herbicida glifosato também não apresentou eletroatividade na superfície de um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{O}_2$. Este efeito pode causar dificuldades relativas à competição com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), pois vários compostos orgânicos possuem potencial de oxidação nesta região, o que leva à diminuição de eficiência da degradação eletroquímica. Entretanto, no trabalho de Andrade *et al.*, o corante AR3R apresentou picos de oxidação utilizando VC em eletrodos de DDB⁷², o que indica que a eletroatividade do corante pode estar relacionada com o material eletródico.

4.3. VC na presença de NaCl

Como o corante não apresentou eletroatividade na superfície do eletrodo, houve a necessidade de adicionar cloreto de sódio ao meio reacional para que ocorresse a formação eletroquímica do par HOCl/OCl^- . Desta forma, quando o NaCl foi adicionado ao eletrólito suporte, uma distinta modificação no perfil voltamétrico da platina, em meio de ácido sulfúrico, passou a ser observada, conforme mostrada na Figura 21.

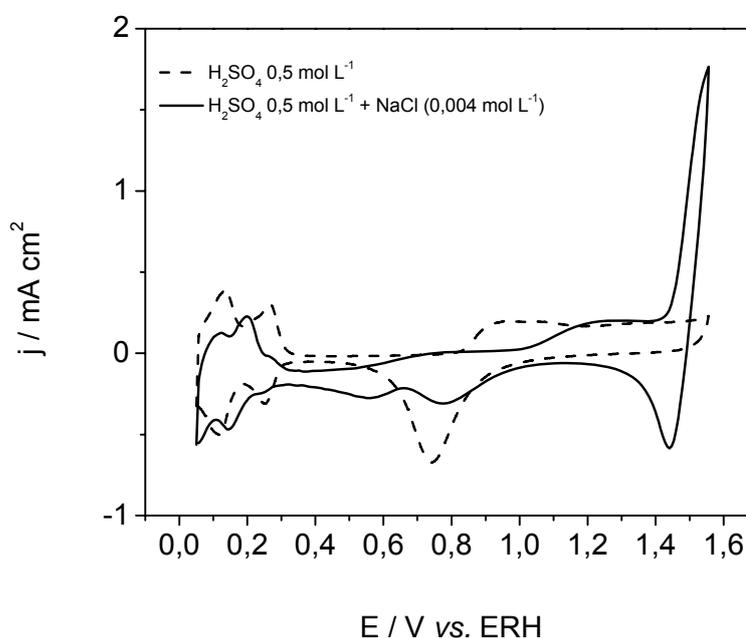


Figura 21 – Perfil voltamétrico obtido em eletrodo de platina (janela de potencial de 0,05 – 1,55 V) utilizando uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + NaCl 0,004 mol L^{-1} , em célula de fluxo tipo-prensa. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Esta modificação foi manifestada pela supressão das regiões de formação e redução do PtO_x e diminuição da adsorção e dessorção do H, provavelmente, pela adsorção específica dos íons Cl^- na superfície da Pt^{154} . Além disso, um processo anódico foi verificado em aproximadamente 1,4 V, correspondente, ao início da reação de desprendimento de cloro (RDC). Já na varredura catódica, ocorreu a redução de compostos de Cl^- adsorvidos na superfície do eletrodo, com o surgimento de um pico catódico em torno de 1,43 V (Figura 21).

Na Figura 22 está representado o perfil voltamétrico do eletrodo de Pt em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) contendo diferentes concentrações de NaCl. Estas concentrações variaram de $0,004$ a $0,017 \text{ mol L}^{-1}$. Com o aumento da concentração do sal, aumentos gradativos na formação de Cl_2 foram observados, os quais estão representados no gráfico pela região de potencial acima de $1,4 \text{ V}$. Com a adição do corante ao eletrólito, novamente, não houve o aparecimento de processos anódicos ou catódicos referentes à sua presença. Entretanto, foi observada uma competição entre o corante e o Cl^- , pela adsorção na superfície do eletrodo. Esta competição foi claramente verificada na Figura 22-B, no intervalo de potencial entre $1,4 \text{ V}$ e $1,55 \text{ V}$, caracterizada pela diminuição da área dos voltamogramas quando comparados os voltamogramas da Figura 22-A.

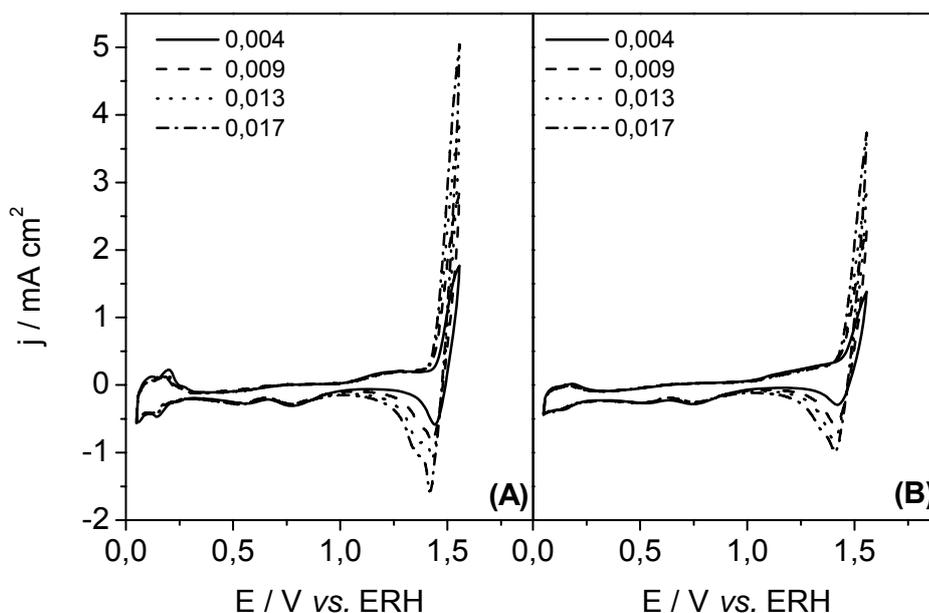


Figura 22 – Perfil voltamétrico obtido em eletrodo de platina, (janela de potencial de $0,05 - 1,55 \text{ V}$), utilizando uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de NaCl: $0,004 \text{ mol L}^{-1}$; $0,009 \text{ mol L}^{-1}$; $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,017 \text{ mol L}^{-1}$. **(A)** na ausência do corante e **(B)** na presença do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Para avaliar a existência de outros processos associados à platina, a janela de potencial foi estendida até $1,80 \text{ V}$ (Figura 23). Neste caso, foi observado em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o surgimento de um processo anódico em, aproximadamente,

1,6 V (voltamograma de linha vermelha) que está associado à reação de desprendimento de oxigênio, o qual para a platina inicia-se no potencial de 1,6 V.

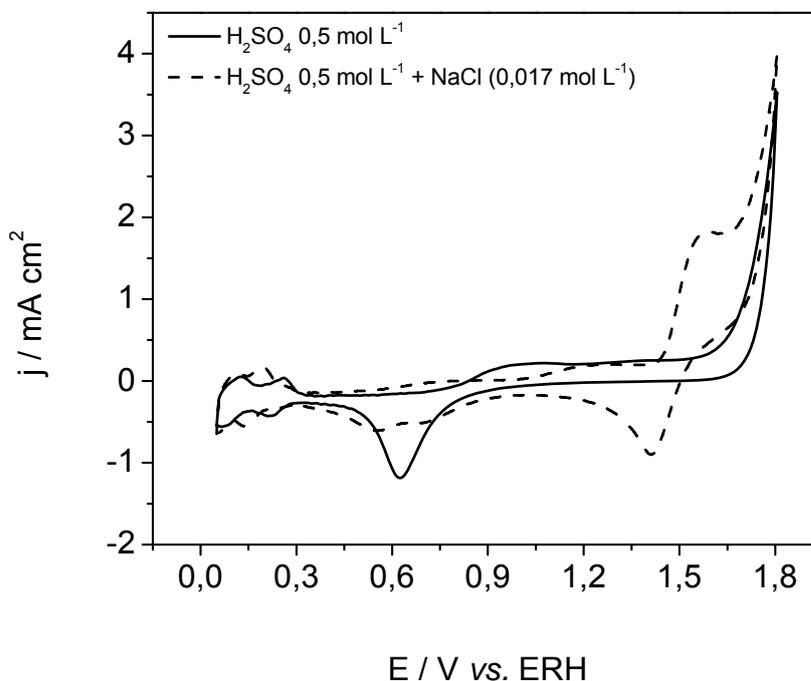


Figura 23 – Perfil voltamétrico (0,05 – 1,80 V) do eletrodo de platina em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,017 \text{ mol L}^{-1}$, em célula de fluxo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Ao ser adicionado o NaCl na solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e mantendo-se a mesma janela de potencial estendida, foi verificado o surgimento de processo anódico em 1,4 V que, novamente, foi resultado da reação de desprendimento de cloro. Estes valores são condizentes com os valores encontrados quando a janela de potencial era de 0,05 – 1,55 V (Figura 21).

Os testes também foram realizados adicionando-se o corante à solução de ácido sulfúrico contendo o sal, com a finalidade de comparar os voltamogramas obtidos na mesma janela de potencial estendida. Desta forma, na Figura 24 estão representados os voltamogramas obtidos com o eletrodo de Pt em diferentes concentrações de NaCl, na ausência e presença do AR3R, obtidos em um intervalo de potencial entre 0,05 a 1,80 V. Mais uma vez, com a adição do corante ao eletrólito não houve o surgimento de processos anódicos ou catódicos referentes à sua presença. E, novamente, foi observada uma diminuição da área dos

voltamogramas obtidos, quando se adiciona o corante, comparados aos voltamogramas na ausência deste corante, ocasionada pela competição entre o AR3R e o Cl^- na superfície do eletrodo.

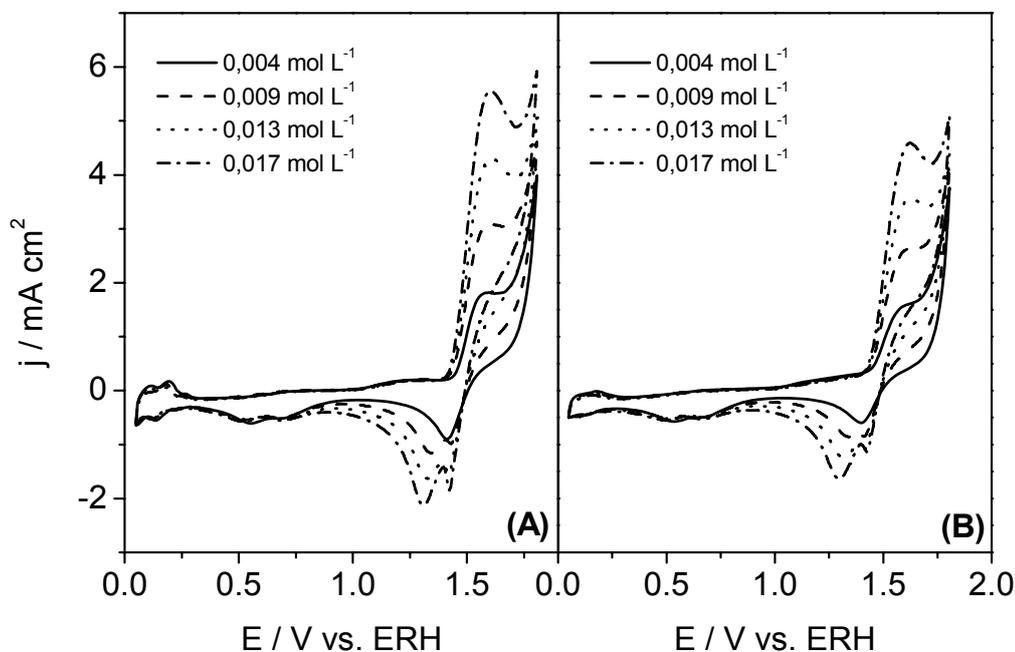


Figura 24 – Perfil voltamétrico do eletrodo de Pt (janela de potencial de 0,05 – 1,80 V) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo diferentes concentrações de NaCl: (—) 0,004 mol L^{-1} ; (---) 0,009 mol L^{-1} ; (····) 0,013 mol L^{-1} e (-·-·-) 0,017 mol L^{-1} . **(A)** na ausência do corante e **(B)** na presença do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}). $v = 100$ mV s^{-1} .

Utilizando as Figuras 22 e 24, extraíram-se os dados das cargas envolvidas nos processos anódicos e catódicos quando o corante estava ou não presente na solução. Estes resultados estão representados na Figura 25, na qual pode ser observado que as cargas anódicas e catódicas são afetadas pela presença do corante. Utilizando como exemplo a concentração de NaCl 0,017 mol L^{-1} , a média de diminuição da carga anódica quando se adiciona o corante foi de 17%, e a carga catódica diminuiu 18% aplicando o intervalo de potencial até 1,55 V e 12% para o intervalo de potencial aplicado até 1,80 V.

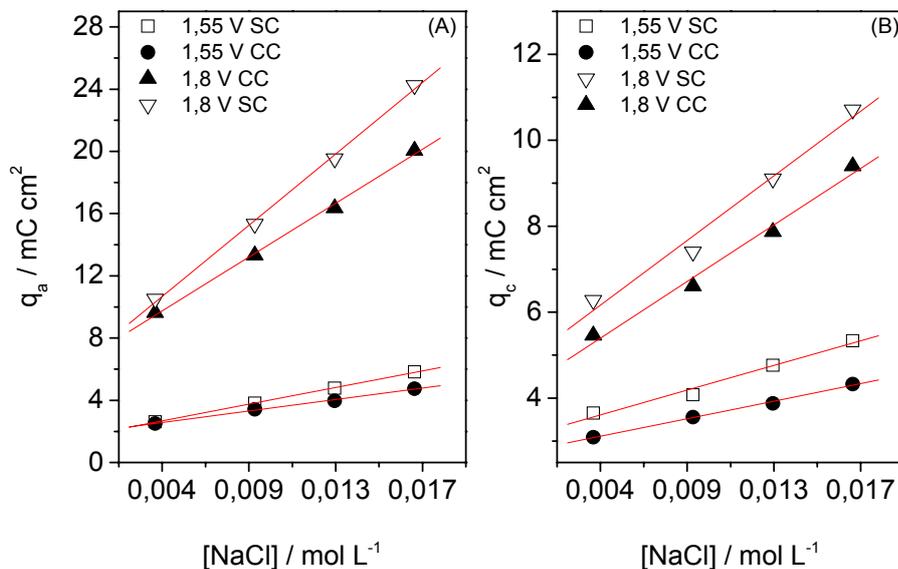


Figura 25 – Variação das (A) cargas anódicas e (B) catódicas em função da concentração de NaCl. Cargas extraídas dos voltamogramas cíclicos das Figura 22 e Figura 24. SC = sem corante; CC = com corante.

4.4. Eletrólises

Inicialmente a degradação do corante foi realizada aplicando-se um potencial baixo, igual a 1,3 V. Este potencial foi escolhido por estar acima do potencial de formação do óxido e anteriormente ao potencial de desprendimento do oxigênio, para assim evitar-se um consumo energético elevado para degradar o corante.

Entretanto, a aplicação de 1,3 V para degradar o corante foi ineficiente, uma vez que após eletrólise de 1h a remoção de cor máxima do AR3R foi de apenas 7,8% (Figura 26) e a remoção de COT foi insignificante.

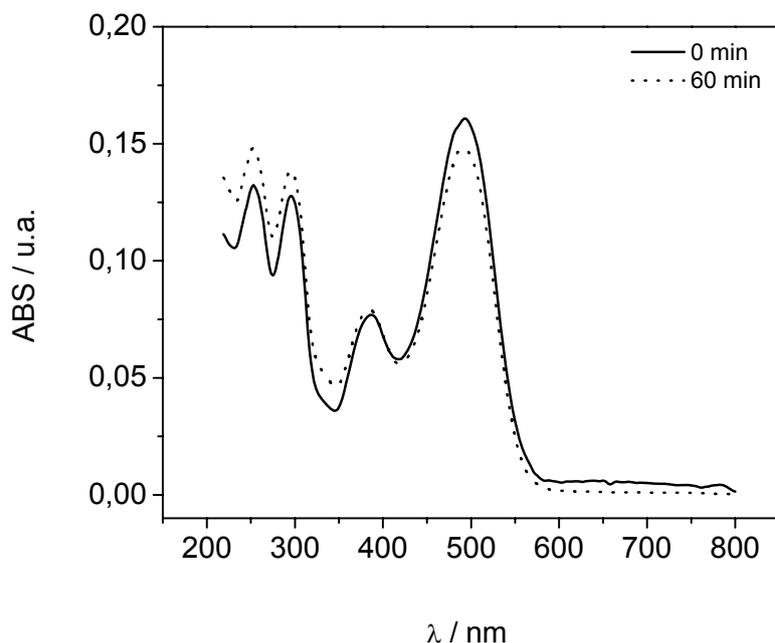


Figura 26 – Espectro UV-vis do corante AR3R antes e após 60 min de eletrólise a 1,3 V utilizando eletrodo de Pt em célula de fluxo.

Resultados similares foram obtidos na presença de NaCl. Isto indica que altos potenciais (energia) que estão na região de desprendimento de O_2 e Cl_2 são necessários para a quebra da molécula do corante. A partir destes resultados decidiu-se aplicar os potenciais de 1,80 e 2,2 V nas eletrólises, variando-se alguns parâmetros experimentais como o fluxo do eletrólito, concentração do NaCl utilizado e o pH do meio. A seguir serão apresentados, então, os resultados obtidos com a variação destes parâmetros.

4.5. Efeito do fluxo do eletrólito

Primeiramente, foram realizados estudos do efeito do fluxo na remoção da dor do corante AR3R. O fluxo é extremamente importante na taxa de transferência do eletrólito para a superfície do eletrodo e pode resultar em um aumento de eficiência na degradação do corante. Este controle também é importante de um ponto de vista

prático, pois possibilita indicar se as reações que acontecem na superfície do eletrodo são controladas por transferência de massa ou transferência de elétrons.

Na Figura 27 são apresentados os resultados obtidos para o fluxo do eletrólito através da célula, sendo que o eletrólito foi bombeado com o auxílio de uma bomba peristáltica. Foram aplicadas velocidades variadas de bombeamento iguais a 7, 14 e 23 mL min⁻¹, nas quais se pôde observar que o fluxo apresentou-se contínuo, sem variações durante o bombeamento, conforme ilustrado na Figura 27.

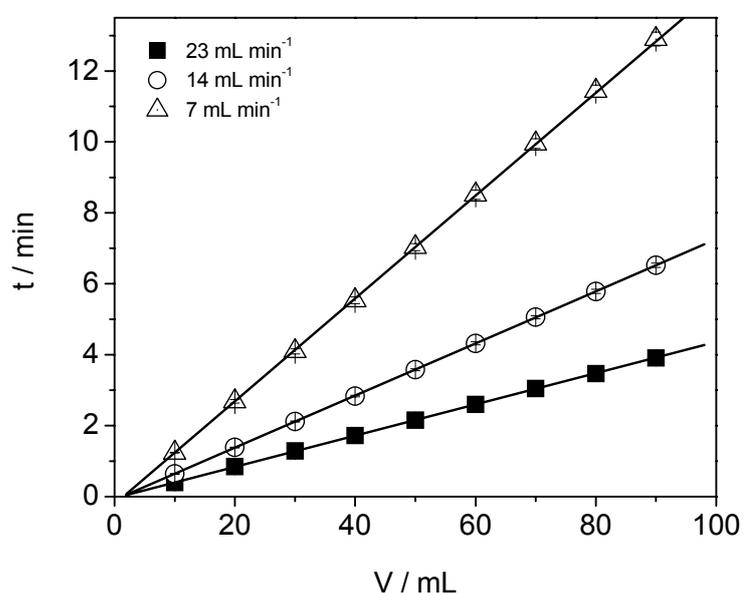


Figura 27 – Determinações dos fluxos da bomba peristáltica em diferentes velocidades de bombeamento.

Ainda, para avaliar a influência do fluxo na degradação do corante, foram realizados estudos de remoção de cor, no qual o fluxo foi variado de 7 a 23 mL min⁻¹ (Figura 28), aplicando-se um potencial fixo de 2,2 V e utilizando-se uma concentração de NaCl igual a 0,017 mol L⁻¹. Nesta parte do trabalho, a célula utilizada não possuía divisão entre o cátodo e o ânodo e este potencial foi escolhido por estar em uma região de extenso desprendimento de O₂ e Cl₂. Neste contexto, foi observado que a remoção de cor teve um aumento proporcional ao aumento do fluxo, atingindo um máximo de remoção de cor de 95%. Este máximo foi alcançado utilizando a vazão de 23 mL min⁻¹, o que indicou um processo controlado por

transferência de massa. Baseado nestes resultados, todos os experimentos foram realizados nesta vazão de fluxo.

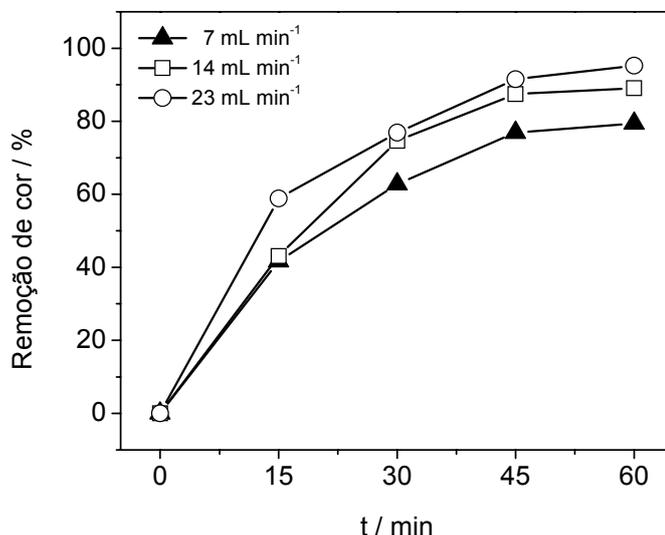


Figura 28 – Remoção de cor utilizando diferentes vazões de fluxos: 7 mL min⁻¹, 14 mL min⁻¹ e 25 mL min⁻¹. Potencial aplicado de 2,2 V e NaCl 0,017 mol L⁻¹.

Vários trabalhos na literatura utilizam o ultrassom para aumentar o fenômeno de transporte de massa, e para fazer a limpeza da superfície do eletrodo¹⁵⁵. Entretanto, no caso da célula tipo-prensa, o fluxo do eletrólito contribui para a remoção de bolhas, além de aumentar o transporte de massa.

4.6. Influência da concentração de NaCl e potencial aplicado

Determinado o melhor fluxo do eletrólito, a etapa seguinte foi a avaliação da influência do NaCl adicionado ao eletrólito suporte. A faixa de concentração utilizada foi de 0,004 a 0,017 mol L⁻¹, o que corresponde a 0,25 a 1,0 g de NaCl por litro do efluente sintético. Estudos anteriores realizados por Malpass *et al.* e Miwa *et al.* têm demonstrado que a concentração de NaCl influencia fortemente na taxa de remoção de cor e de compostos orgânicos^{102,156}.

A adição de sais a efluentes pode se tornar necessária, pois em um processo eletroquímico as degradações de substâncias orgânicas podem ocorrer por duas

vias, sendo estas as oxidações direta ou indireta¹⁵⁷. Na oxidação direta, o corante é adsorvido na superfície do eletrodo e é destruído pela transferência direta de elétrons⁹³. Na oxidação indireta, a degradação ocorre pela formação *in situ* (na superfície do eletrodo) de substâncias oxidantes, as quais reagem com as espécies orgânicas em solução. De acordo com as reações 17 a 21, na presença de NaCl ocorrem as formações eletroquímicas de Cl₂, ácido hipocloroso (HOCl) e hipoclorito (OCl⁻) e as distribuições destas espécies dependem do pH da solução (Figura 9)^{31,102,156}. Quanto maior a quantidade de NaCl adicionado ao meio, é esperada uma maior formação de HOCl/OCl⁻.

Desta forma, foi estudado o efeito da concentração do NaCl na remoção de cor, referente ao pico 493 nm, utilizando o eletrodo de Pt e aplicando potenciais iguais a 1,80 e 2,2 V. Além disso, a membrana separadora não foi empregada neste experimento e as concentrações de NaCl utilizadas foram de 0,004; 0,009; 0,013 e 0,017 mol L⁻¹. Os resultados obtidos com estas eletrólises são apresentados na Figura 29. Foram observados comportamentos distintos nos diferentes potenciais aplicados, sendo que na aplicação de 1,80 V ocorreu uma limitada remoção de cor para as concentrações de NaCl iguais a 0,004, 0,009 e 0,013 mol L⁻¹ e, uma maior remoção de cor (~62%) ocorreu somente quando foi adicionado 0,017 mol L⁻¹ de NaCl à solução. No entanto, com a aplicação do potencial de 2,2 V, a remoção de cor atingiu valores próximos a 93% em 1 h de tratamento, e com concentrações de cloreto abaixo da quantidade necessária quando comparadas às concentrações utilizadas com o potencial de 1,80 V.

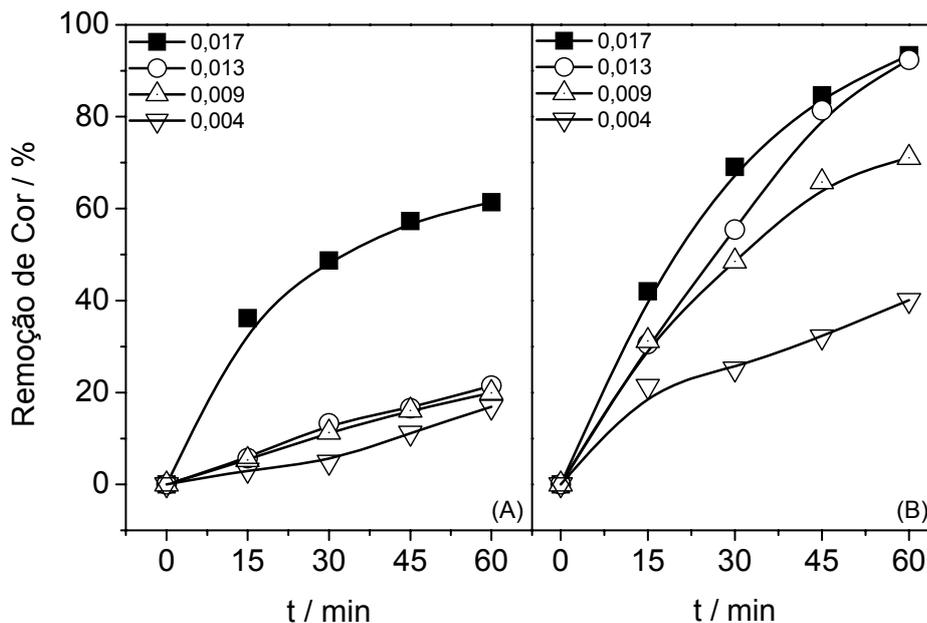


Figura 29 – Remoção de cor referente ao pico 493 nm, utilizando eletrólise em eletrodo de Pt aplicando potenciais de (A) 1,80 e (B) 2,2 V, com as seguintes concentrações de NaCl: 0,004 mol L⁻¹; 0,009 mol L⁻¹; 0,013 mol L⁻¹ e 0,017 mol L⁻¹, sem uso da membrana separadora.

Como pode ser visto na Figura 30, utilizando-se aproximadamente metade da concentração de NaCl (0,009 mol L⁻¹), utilizada para a melhor remoção de cor no potencial de 1,80 V (~62%), obteve-se uma maior remoção aplicando o potencial de 2,2 V (~71%).

A partir do gráfico da remoção da cor vs. tempo, foi possível calcular a constante de velocidade aparente k_{app} de primeira ordem. Logo, foram construídos gráficos de $\ln(A_t/A_0)$ vs. tempo, e sendo obtido uma linha reta, o declive da regressão linear foi considerado igual a k_{app} .

Na Tabela 5 são apresentados os valores de k_{app} obtidos para a degradação do corante AR3R em célula de fluxo. Foi observado que os valores de k são maiores para o potencial de 2,2 V do que para o potencial de 1,80 V e que o valor da constante nos dois potenciais aplicados aumenta com o aumento da concentração do NaCl utilizada. Foi obtida, então, a cinética da reação como pseudo-primeira ordem, a qual pode ser representada pela variação da concentração normalizada da espécie eletroativa em função do tempo.

Tabela 5 – Valores da constante de velocidade (k) para a remoção de cor do corante AR3R, em uma célula de fluxo sem separação por membrana

NaCl / mol L ⁻¹	k x 10 ⁻³ / min ⁻¹	
	1,80 V	2,2 V
0,004	2,9	6,7
0,009	3,8	12,4
0,013	6,2	19,8
0,017	14,2	24,3

Em qualquer processo que se utiliza a energia elétrica, a medida de consumo energético é fundamental. De acordo com as diretrizes da IUPAC, a eficiência de um processo de oxidação que envolve energia elétrica pode ser expressa de acordo com o modelo cinético que corresponde ao sistema que está sobre investigação¹³⁸.

Como neste estudo a degradação do corante AR3R obedece a uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, a Energia por Ordem (E_{E0}) é uma figura de mérito apropriada para medir a eficiência do sistema eletroquímico¹³⁸. A E_{E0} (kW h m³ ordem⁻¹) é definida como a energia elétrica em kilowatts hora (kWh) necessária para provocar a degradação de um contaminante (C) em uma ordem de magnitude, em 1m³ (1000 L) de água contaminada ou ar¹³⁸.

Na Figura 31 são apresentados os valores de Energia por Ordem obtida para a degradação do AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais de 1,80 e 2,2 V, na ausência da membrana separadora. Foi observado que com o aumento da concentração de NaCl, o valor do potencial da célula diminuiu e com isso o consumo energético também decresce. Estas diminuições no consumo energético estão condizentes com os resultados obtidos por Malpass¹⁰² *et al.*, e esta relação também está bem explicada por Chen²³.

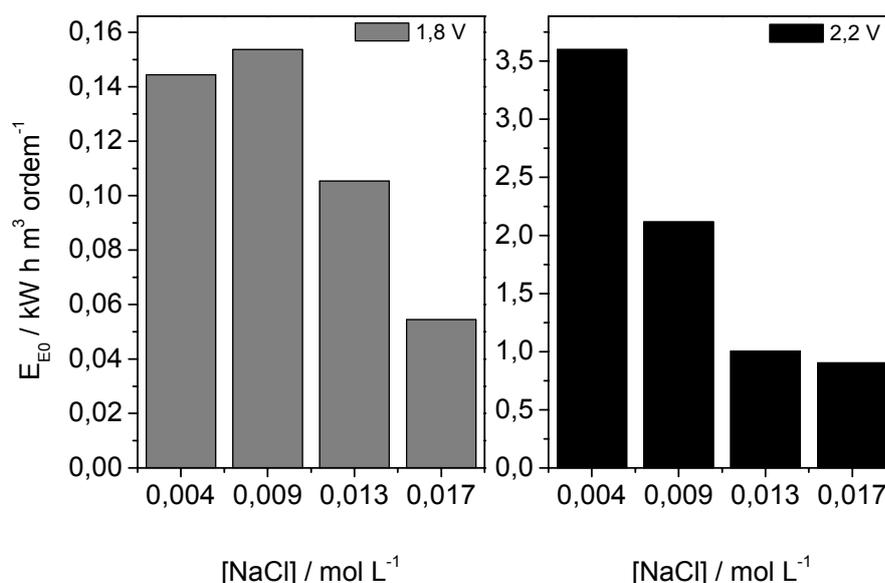


Figura 30 – Valores de Energia por Ordem (E_{E0}) para a degradação do AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais aplicados, em uma célula de fluxo, na ausência da membrana de separação.

Entretanto, os valores de E_{E0} obtidos aplicando o potencial de 2,2 V são muito maiores comparados aos valores obtidos com o potencial de 1,80 V, uma vez que em potenciais elevados ocorrem uma grande competição entre os desprendimentos de O_2 e Cl_2 . Também foi observado, comparando os valores da Figura 30, que o consumo energético para a degradação de um efluente sintético foi muito menor do que os valores obtidos para a degradação de efluentes reais^{97,102}, indicando a natureza complexa dos mesmos.

A grande diferença entre os consumos energéticos nos potenciais de 1,80 e 2,2 V pode ser facilmente explicada pela diferença de correntes nas eletrólises. No potencial de 2,2 V o desprendimento de oxigênio foi muito maior, conseqüentemente as correntes provenientes deste processo são muito maiores do que no potencial de 1,80 V, como pode ser observado na Figura 31.

Este aumento de corrente foi estudado por Wüthrich¹⁵⁸ *et al.*, que avaliaram o efeito da evolução de bolhas em eletrodos verticais. Quando um eletrodo foi submetido às densidades de correntes elevadas, as evoluções de bolhas tornam-se limitantes no processo eletroquímico.

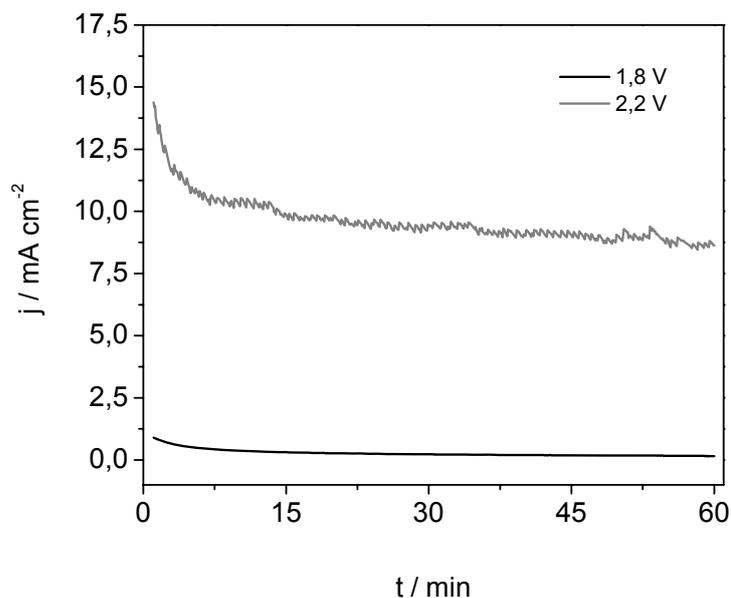


Figura 31 – Curvas de cronoamperometria utilizando eletrodo de Pt policristalina em potenciais de 1,80 e 2,2 V, na ausência da membrana separadora.

4.7. Separação entre cátodo e ânodo

Após ter sido estabelecido que a melhor remoção de cor foi obtida aplicando-se um potencial de 2,2 V e utilizando $\text{NaCl } 0,017 \text{ mol L}^{-1}$, a etapa seguinte foi o estudo da separação entre o cátodo e o ânodo, e a influência na formação de espécies oxidantes. Neste caso as espécies oxidantes são o Cl_2 , HOCl e o OCl^- .

Esta foi uma etapa interessante a ser estudada, pois as reações de formações destas espécies oxidantes compreendem a formação eletroquímica de Cl_2 a partir de Cl^- , representada pela reação 17, e reação com o OH^- , que foi formado eletroquimicamente na superfície do cátodo, conforme a reação 18. Então, com a separação do compartimento interno da célula tipo-prensa, há uma diminuição da migração de íons do cátodo para o ânodo e vice-versa, fazendo com que ocorra uma menor formação das espécies de interesse. Os resultados obtidos para a remoção de cor do corante na presença e ausência da membrana de separação são apresentados na Figura 32.

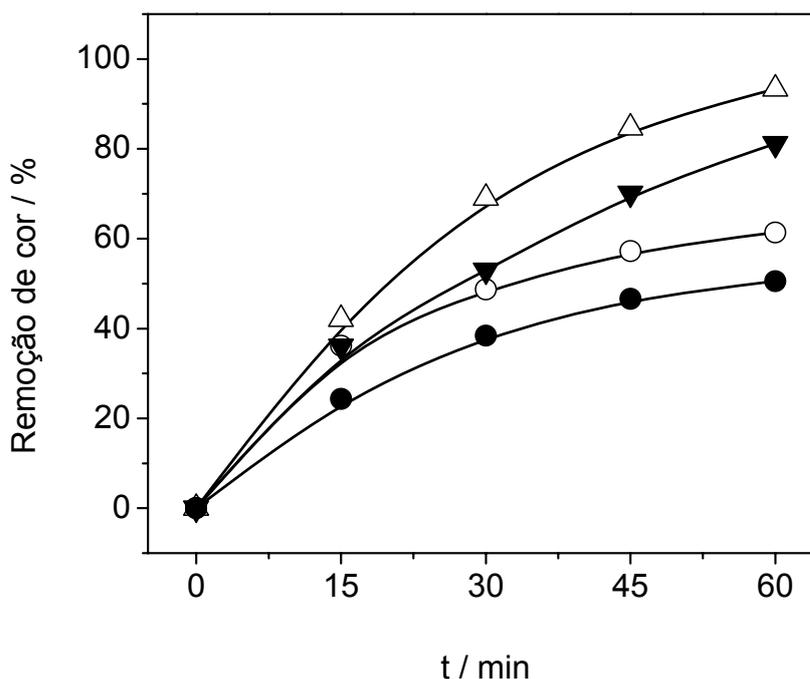


Figura 32 – Remoção de cor utilizando NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando potenciais de (●) $1,80 \text{ V}$ na presença da membrana; (○) $1,80 \text{ V}$ na ausência da membrana; (▼) $2,2 \text{ V}$ na presença da membrana e (Δ) $2,2 \text{ V}$ na ausência membrana separadora.

Comparando-se as remoções de cor na presença e na ausência da membrana IONAC (Figura 32), foi observada uma diminuição de $17,6 \%$ na remoção de cor quando aplicado o potencial de $1,80 \text{ V}$ e 13% com o potencial de $2,2 \text{ V}$. Mesmo com a separação interna da célula, a melhor remoção de cor foi obtida com $2,2 \text{ V}$. Estes resultados indicaram que a membrana foi capaz de diminuir a formação das espécies oxidantes, como também foi observado em trabalhos anteriores, no qual foi estudada a separação do compartimento 146.

Separando-se o cátodo do ânodo, também foi possível avaliar o efeito sobre o consumo energético. Na Figura 33, são ilustrados os resultados obtidos com a energia consumida (E_{E0}) para a degradação do corante AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e diferentes potenciais aplicados ($1,80$ e $2,2 \text{ V}$), na presença e ausência da membrana separadora. Assim, quando os compartimentos anódicos e catódicos foram separados, pôde-se verificar um aumento do consumo energético para ambos os potenciais aplicados, conforme mostrado na Figura 34. Ainda, utilizando-se uma concentração de NaCl igual a $0,004$

mol L⁻¹ e na presença da membrana separadora, o consumo energético aumentou em torno de 40% quando aplicado o potencial de 2,2 V e, para o potencial de 1,80 V este aumento foi de 26%, aproximadamente. No entanto, quando a concentração de NaCl foi aumentada para 0,017 mol L⁻¹, o aumento no consumo de energia para o potencial aplicado de 2,2 V foi insignificante, e para o potencial de 1,80 V este aumento foi de 24,4%. Tais resultados podem estar relacionados ao aumento da queda ôhmica dentro da célula eletroquímica.

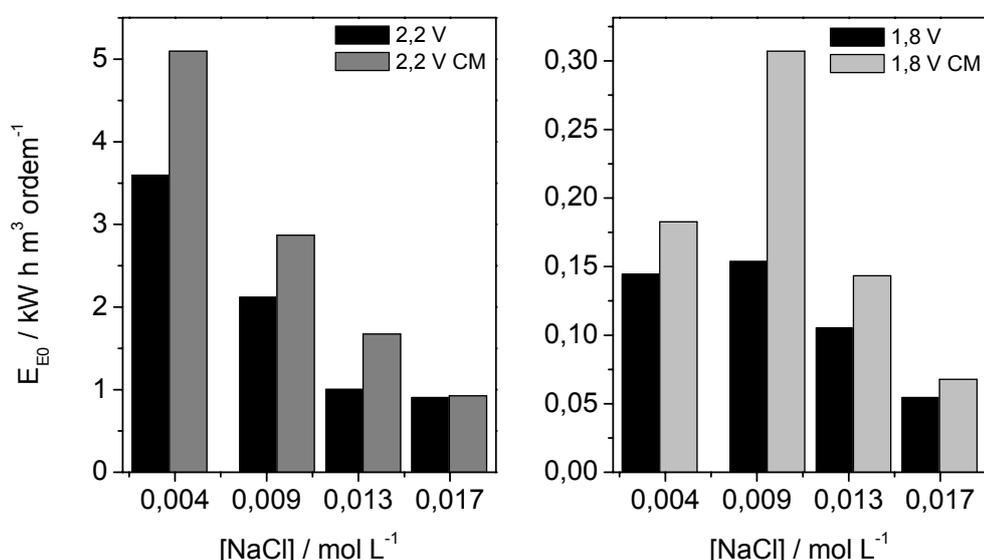


Figura 33 – Energia por ordem (E_{E0}) para a degradação do corante AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl em solução de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) em diferentes potenciais aplicados (1,80 e 2,2 V), na presença e ausência da membrana IONAC. CM = com membrana

4.8. Efeito do pH

Após estudar alguns parâmetros para a degradação (fluxo, concentração de NaCl, potencial aplicado e separação da célula), o pH da solução também foi estudado, com o objetivo de avaliar a sua influência sobre a remoção de cor, energia por ordem e na cinética de degradação.

Para avaliar a influência do pH foram preparadas soluções do corante AR3R em balões volumétricos de 50 mL. Nestes balões foram adicionados quantidades

fixas do AR3R ($5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e de NaCl ($0,017 \text{ mol L}^{-1}$) e, a variação do valor do pH foi realizada pela substituição gradativa do H_2SO_4 por Na_2SO_4 , sendo que a força iônica foi mantida constante em todas as soluções. Na Figura 34 são apresentados os resultados obtidos para a remoção de cor utilizando soluções com diferentes pH e aplicando os potenciais de 1,80 e 2,2 V.

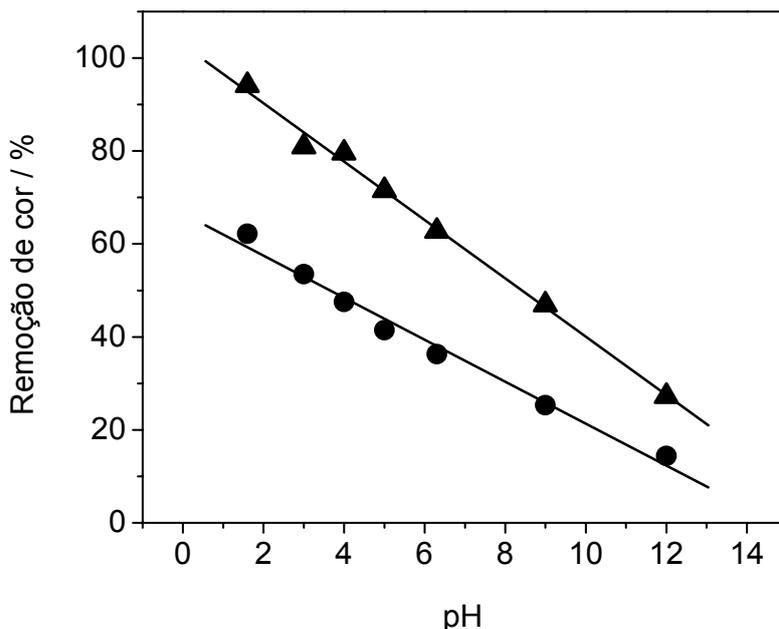


Figura 34 – Remoção de cor em função do pH em diferentes potenciais: (●) 1,80 V e (▲) 2,2 V para uma célula sem divisão, com adição de NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com os resultados, a melhor remoção de cor foi obtida em soluções com pH 1,6 e aplicando o potencial de 2,2 V, no qual foi alcançada uma degradação do corante próxima a 94%. Entretanto, quando o pH foi variado para o valor de 6,3, a remoção de cor atingiu somente 63% e, em $\text{pH} > 7$, a remoção de cor foi menor ainda, atingindo apenas 27% no caso do pH 12.

Estes resultados estão em concordância com a explicação de Szpyrkowicz *et al.*, os quais afirmam que em meio ácido o cloro livre está na forma de ácido hipocloroso, apresentando potencial de oxidação ($E^0 = 1,5 \text{ V}$) maior do que os íons hipoclorito ($E^0 = 0,89 \text{ V}$), que é a forma predominante em pH mais alcalino¹⁵⁹. Conseqüentemente, as constantes de velocidade e a energia por ordem também são

menos favorecidas em valores de pH mais elevados. Na Tabela 6 são apresentados os valores destes parâmetros para a degradação do AR3R, utilizando uma célula de fluxo na ausência da membrana separadora e aplicando o potencial de 2,2 V.

Os resultados de E_{E0} apresentados na Tabela 6 foram bem menores do que os valores encontrados anteriormente. Para alterar o valor do pH, as quantidades de H_2SO_4 foram substituídas gradativamente por Na_2SO_4 , desta forma, grandes quantidades de sulfato foram adicionadas ao meio, diminuindo assim o consumo energético²³.

Tabela 6 – Valores de Energia por Ordem (E_{E0}) e constante de velocidade (k) para a degradação do AR3R utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais aplicados, em uma célula de fluxo, na ausência da membrana separadora, em potencial de 2,2 V

pH	k / min ⁻¹	E_{E0} / kW h m ⁻³ ordem ⁻¹
1,6	0,037	0,45
2,9	0,032	0,47
4,0	0,029	0,51
5,0	0,022	0,56
6,3	0,020	0,89
9,0	0,013	1,56
12,0	0,006	2,72

Foi observado que com o aumento da concentração do NaCl, o potencial da célula foi reduzido e o consumo energético foi menor, conforme descrito no trabalho de Malpass¹⁰² *et al.*

4.9. Remoção de COT

O COT é um parâmetro muito importante para análise da eficiência de um tratamento de efluentes¹³⁵. Com a finalidade de verificar a mineralização do corante, avaliou-se a remoção de carbono orgânico total do corante AR3R submetidos à degradação, sendo que esta remoção foi analisada em função do potencial aplicado, concentração de NaCl e uso da membrana IONAC. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 35.

Foi observado que a melhor remoção de COT (54%) foi obtida no potencial de 1,80 V e na ausência da membrana separadora. Quando o compartimento foi separado, a remoção de COT diminuiu para 44,6 % para o potencial aplicado de 1,80 V. Se considerássemos somente a remoção de cor, as melhores condições seriam a aplicação do potencial de 2,2 V e na ausência da membrana separadora.

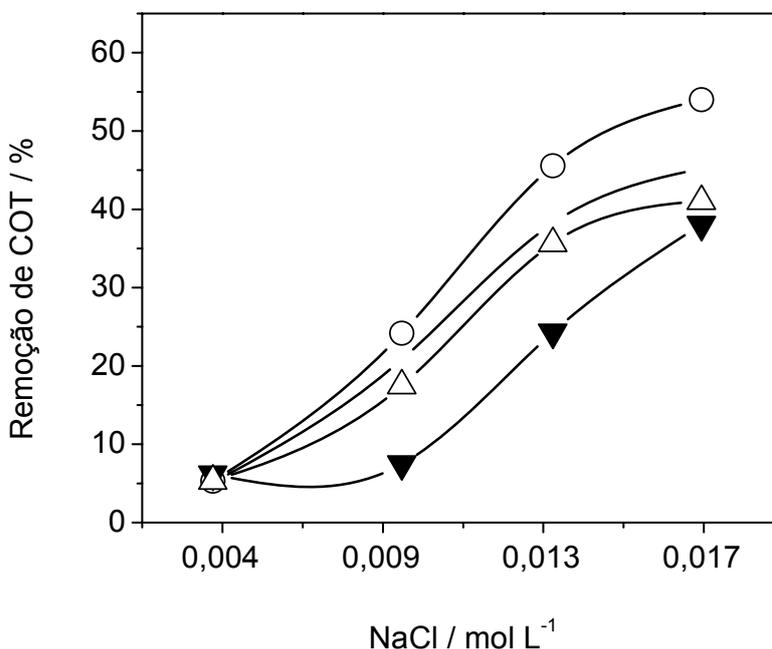


Figura 35 – Remoção de COT utilizando diferentes concentrações de NaCl em solução de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), aplicando diferentes potenciais na presença e ausência da membrana IONAC: (●) 1,80 V com membrana; (○) 1,80 V sem membrana; (▼) 2,2 V com membrana; (Δ) 2,2 V sem membrana.

4.10. Conclusões parciais

O presente estudo demonstrou que foi possível degradar um corante comercial utilizando um eletrodo de platina policristalina. A adição de NaCl foi um fator muito importante, devido à formação de espécies oxidantes (Cl_2 , HOCl e OCl^-), necessárias para a degradação do AR3R. Esta adição foi necessária devido à dificuldade em degradar este corante por meios diretos, ou seja, diretamente na superfície do eletrodo. A remoção de cor foi considerada um importante parâmetro na descoloração do corante, entretanto neste trabalho, os resultados de COT demonstraram que a melhor remoção de cor não foi condizente com a melhor mineralização do corante.

Os resultados demonstraram que quando o potencial aplicado foi de 2,2 V a remoção de cor foi mais rápida, entretanto, a degradação do AR3R foi comprometida por reações paralelas. No potencial de 1,80 V o consumo energético foi bem menor do que no potencial de 2,2 V.

Os estudos com um sistema já conhecidos, leva à obtenção de parâmetros para a comparação e avaliação de eficiência de outros eletrodos e outras metodologias.

CAPÍTULO V

Eletro-oxidação do AR3R utilizando eletrodo Ti/Pt

5. Resultados

5.1. Caracterizações morfológicas

A morfologia da superfície do eletrodo de Ti/Pt foi realizada por meio de análises de MEV-EDX, sendo que as micrografias da superfície deste eletrodo foram obtidas em diferentes escalas: com aumentos de 2500 e 5000 vezes. O eletrodo Ti/Pt foi preparado sobre um substrato de titânio utilizando o H_2PtCl_6 como precursor metálico e com configurações conforme mostrado Figura 16. Na literatura existem vários trabalhos que utilizam este precursor na confecção de eletrodos para a para eletrooxidação de etanol^{141,160}, metanol^{140,141,161}, acetaldeído¹⁶⁰, ácido acético, etc.

As caracterizações do eletrodo de Ti/Pt foram realizadas por MEV, após utilização na degradação do corante AR3R, e os resultados são apresentados na Figura 36. De acordo com as imagens obtidas, a estrutura do eletrodo apresentou-se homogênea e lisa quando comparada às estruturas características de eletrodos preparados por decomposição térmica, ou seja, àquelas que geralmente apresentam um aspecto de “barro rachado”. Foi atribuído o adjetivo lisa para esta imagem, uma vez que não foi observado rachaduras em toda sua extensão, como é o caso das superfícies denominadas de “barro rachado”.

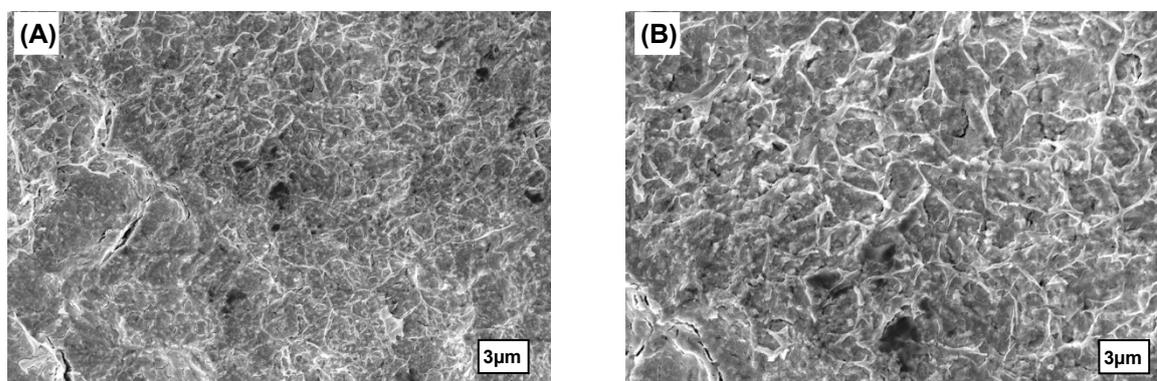


Figura 36 – Micrografias de MEV do eletrodo Ti/Pt, com ampliação de (A) 2500 X e (B) 5000 X, depois das utilizações nas eletrólises potencioestáticas.

Com as análises de EDX pôde-se avaliar a composição deste eletrodo, como mostradas na Figura 36. Conforme pode ser verificado, a análise da superfície indicou a presença de 16,07% de Ti e 83,93 % de Pt. Esta análise foi, então, repetida em outro ponto deste mesmo eletrodo e a composição encontrada foi de 16,51% de Ti e 83,49% de Pt. Estes resultados confirmam que o método de Pechini é um método de fabricação de eletrodos que permite uma ótima distribuição do metal na superfície do substrato.

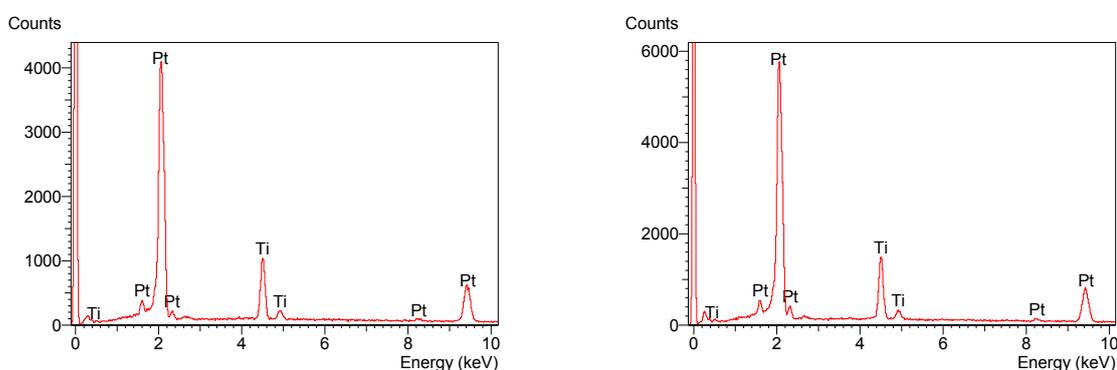


Figura 37 – Espectro de EDX do eletrodo Ti/Pt em duas áreas diferentes do eletrodo, após eletrólises do corante AR3R.

5.2. Caracterizações *in situ*

5.2.1. VC em solução de H₂SO₄

Inicialmente foram realizados testes utilizando somente uma solução de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), sendo este considerado o branco, aplicando um intervalo de potencial de 0,05 – 1,55 V e velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹. Os voltamogramas obtidos estão ilustrados na (Figura 38), na qual são feitas comparações entre os resultados obtidos com um eletrodo de Pt policristalina e o eletrodo de Ti/Pt. Como pode ser observado nesta figura, o voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de Ti/Pt apresentou um perfil voltamétrico típico para um eletrodo de Pt em meio de H₂SO₄.

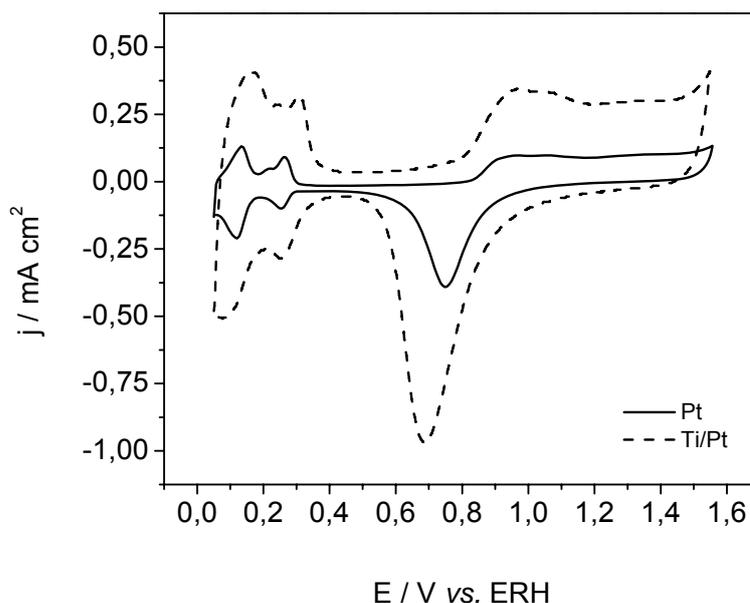


Figura 38 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de platina policristalina e Ti/Pt em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos em célula de fluxo. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ainda de acordo com os voltamogramas obtidos, o eletrodo Ti/Pt apresentou uma carga anódica aproximadamente três vezes maior do que o eletrodo de Pt policristalina. Este resultado pode ser explicado devido ao pré-tratamento aplicado à placa de titânio, o qual incluiu o jateamento com esferas de aço utilizado para limpar a superfície e aumentar sua rugosidade, promovendo assim uma melhor adesão da platina⁸⁷. Além disso, o aumento da carga anódica também pode ser explicado devido ao aumento da área ativa deste eletrodo quando comparada à área do eletrodo de Pt policristalina, que possui uma superfície lisa.

5.3. VC em solução de H_2SO_4 contendo NaCl

Como o corante não apresentou eletroatividade na superfície do eletrodo, foi indispensável a adição de cloreto de sódio ao meio reacional, para que ocorresse a formação eletroquímica de HOCl/OCl^- , conforme mencionado em capítulos anteriores. Quando uma concentração de NaCl igual a $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada ao eletrólito suporte (Figura 39), uma distinta modificação no perfil voltamétrico do eletrodo foi observada.

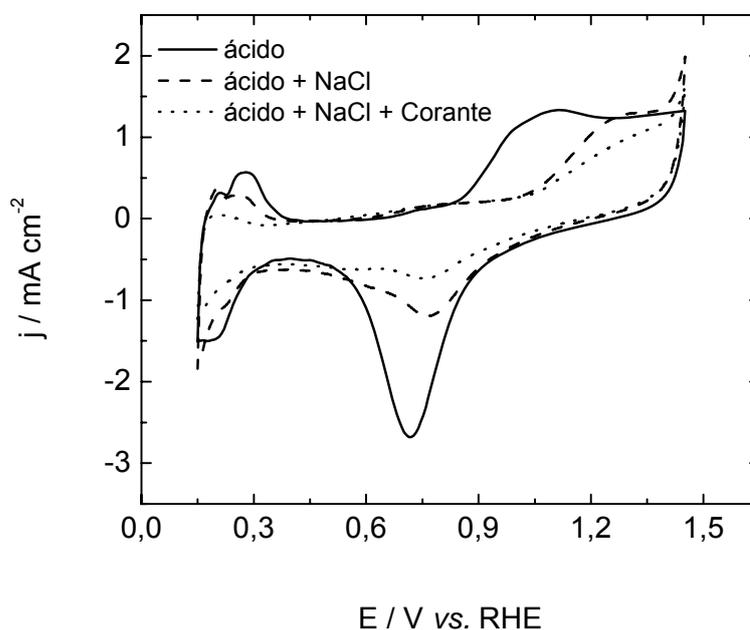


Figura 39 – Voltamogramas cíclicos (0,05 – 1,55 V) obtidos com eletrodo de Ti/Pt em soluções de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ; H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + NaCl 0,004 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + NaCl 0,004 mol L^{-1} + AR3R $5,7 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} . $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Esta modificação foi manifestada pela supressão das regiões de formação e redução do PtO_x e diminuição da adsorção e desorção do H, provavelmente, pela adsorção específica dos íons Cl^- na superfície do eletrodo¹⁵⁴. Também foi verificado um processo anódico em aproximadamente 1,40 V, correspondente ao início da reação de desprendimento de cloro (RDC). Quando o AR3R foi adicionado ao eletrólito suporte contendo o NaCl, a região de formação do óxido apresentou uma supressão maior ainda, com conseqüente diminuição da região de dissolução do óxido. Este efeito foi causado devido à competição entre as espécies eletroativas e o corante, pela adsorção na superfície do eletrodo. Tanto para o eletrodo de Ti/Pt quanto para o eletrodo de Pt policristalina, o AR3R não apresentou picos de oxidação característicos (Figura 20), os quais, provavelmente, podem estar localizados nas regiões de desprendimento de oxigênio destes eletrodos.

Quando a janela de potencial foi estendida para a região de até 1,80 V (Figura 40), novamente não foram observados picos referentes ao corante, e sim o início do

desprendimento de cloro em um potencial menor do que para o desprendimento de oxigênio. Na Figura 40 B, a competição pela adsorção na superfície do eletrodo fica mais evidente, observando que a linha verde (presença de corante) apresenta uma corrente menor do que sem a presença do AR3R.

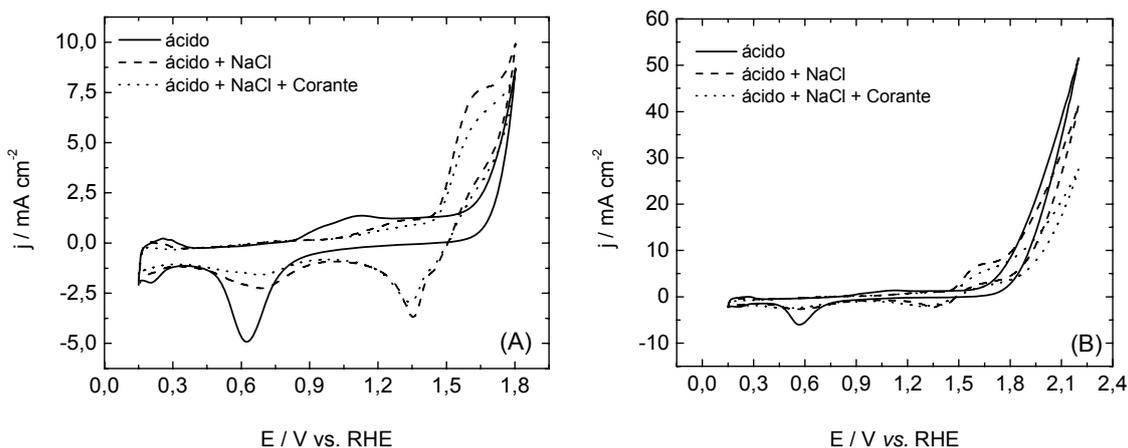


Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de Ti/Pt em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ + AR3R $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para diferentes janelas de potenciais: (A) $0,05 - 1,80 \text{ V}$ (B) $0,05 - 2,20 \text{ V}$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Fazendo-se uma comparação entre os voltamogramas obtidos com o eletrodo de Pt policristalina e o eletrodo de Ti/Pt, quando se adiciona NaCl à solução de H_2SO_4 , foi verificado que na região de desprendimento do cloro ($\sim 1,5 \text{ V}$), a densidade de corrente obtida com o eletrodo de Ti/Pt foi muito maior, (~ 11 vezes) do que a densidade de corrente obtida com o eletrodo de Pt (Figura 41).

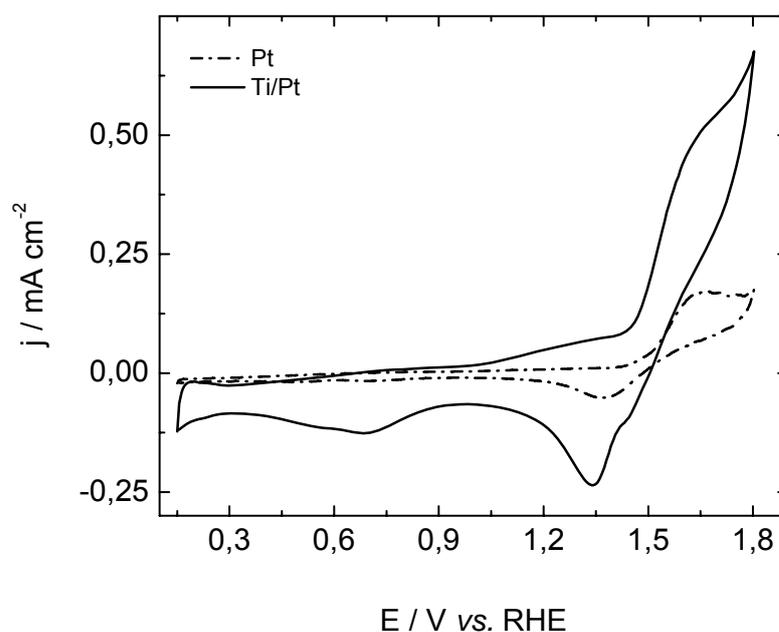


Figura 41 – Voltamogramas cíclicos (0,05 – 1,80 V) obtidos com os eletrodos de Pt policristalina e Ti/Pt, ambos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,017 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Depois de realizadas as caracterizações eletroquímicas do eletrodo, foram realizadas eletrólises do corante. Na Figura 42 são apresentadas as comparações entre as remoções de cor do corante utilizando o eletrodo de Pt policristalina e o eletrodo de Ti/Pt, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e solução contendo apenas NaCl .

O eletrodo de Ti/Pt promoveu uma melhor remoção de cor, em relação ao eletrodo de Pt, sendo que o melhor resultado para o eletrodo de Pt foi obtido aplicando o potencial de 2,2 V. Enquanto que, para o eletrodo de Ti/Pt, a melhor remoção foi alcançada aplicando o potencial de 1,80 V. Além disso, o eletrodo de Ti/Pt apresentou uma maior velocidade de remoção, removendo mais de 80% da cor nos primeiros 15 min, enquanto que a platina removeu em torno de 40% da cor no mesmo intervalo de tempo.

É importante ressaltar que os melhores resultados para o eletrodo foram obtidos no potencial de 1,80 V, comparando com o estagio inicial da reação. Este fato pode indicar uma mudança de mecanismo causada, principalmente, pela adsorção de espécies química formadas no potencial próximo de 2,2 V ou a adsorção de Cl^- , que mostra uma forte tendência em adsorver na superfície do metal

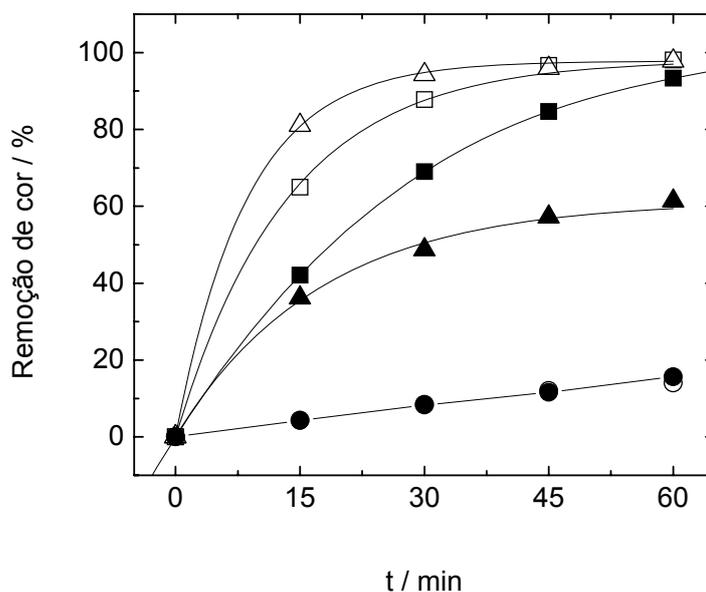


Figura 42 – Remoção de cor do corante AR3R utilizando os seguintes eletrodos e condições: (Δ) Ti/Pt a 1,80 V em solução de NaCl 0,017 mol L⁻¹; (□) Ti/Pt a 2,2 V em solução de 0,017 mol L⁻¹ NaCl; (▲) Pt a 1,80 V em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; (■) Pt a 2,2 V em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; (○) Pt a 1,80 V em solução de NaCl 0,017 mol L⁻¹; (●) Pt a 2,2 V em solução de NaCl 0,017 mol L⁻¹.

Foi verificado ainda que, o eletrodo de Pt forneceu uma máxima remoção de cor quando utilizada uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH= 0,6) contendo NaCl 0,017 mol L⁻¹. Enquanto que, o melhor resultado para o eletrodo Ti/Pt foi obtido em uma solução contendo somente NaCl 0,017 mol L⁻¹ (pH = 6,8), ou seja, não houve a necessidade de adicionar H₂SO₄ ao eletrólito.

De acordo com Feng⁹¹, o HOCl é um ácido fraco que tem sua base conjugada (OCl⁻) e são fortemente dependentes do pH da solução aquosa. Com um pH próximo a 7, aproximadamente 80% do cloro livre apresenta-se na forma de HOCl e 20%, na forma de OCl⁻. Um ponto interessante do eletrodo Ti/Pt é que este foi efetivo em um pH aproximadamente neutro (pH = 6,8), enquanto que o eletrodo de Pt policristalina somente foi efetivo em baixos valores de pH.

Conforme citado anteriormente, o corante apresentou bandas características que são condizentes com os resultados encontrados na literatura^{142,162}. Na Figura 9 são mostrados os espectros UV-vis obtidos para o corante AR3R (5,7x10⁻⁵ mol L⁻¹),

com suas respectivas bandas e, obtido após 60 min de eletrólise aplicando o potencial de 1,80 V, no qual foi utilizado o eletrodo Ti/Pt em célula tipo-prensa e solução de NaCl 0,017 mol L⁻¹. Verificando-se, neste caso, que depois de 60 min houve uma total remoção de cor do corante.

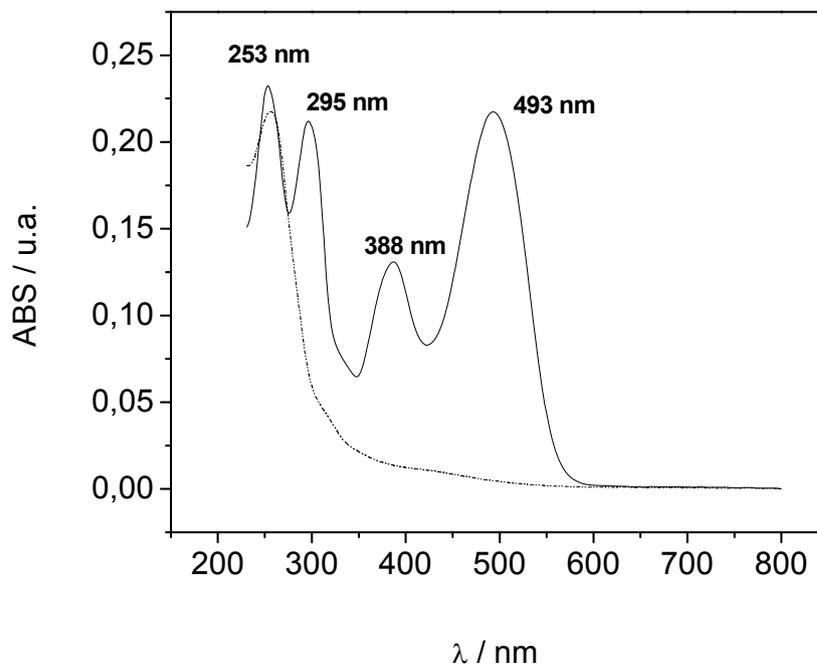


Figura 43 – Espectro UV-vis do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) após 60 min de eletrólise aplicando o potencial de 1,80 V e utilizando o eletrodo Ti/Pt em célula tipo-prensa, em solução de NaCl 0,017 mol L⁻¹.

Na Figura 44, a mudança na absorbância foi apresentada como uma função do tempo, mostrando que a reação, sobre as condições investigadas, obedeceu a uma pseudo-primeira ordem. Com estes dados foi possível calcular a constante de velocidade e a energia por ordem, as quais são apresentadas na Tabela 7.

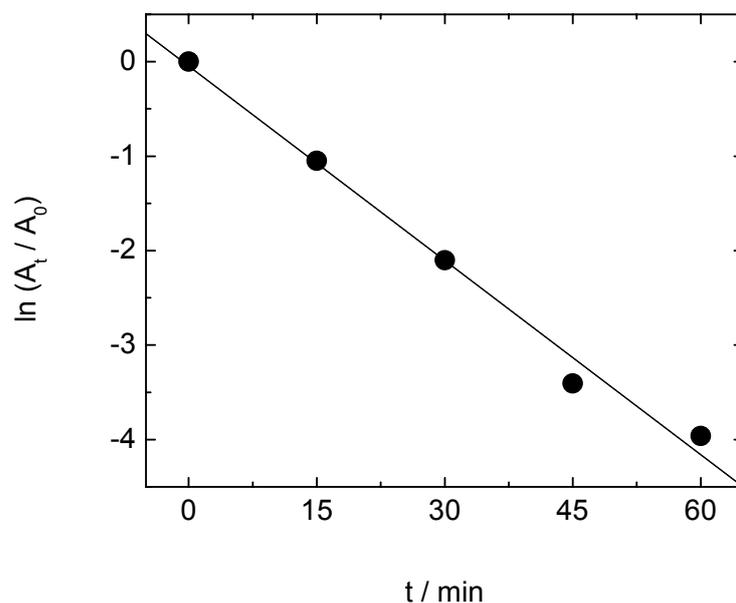


Figura 44 – Determinação da constante cinética para a degradação do corante AR3R utilizando eletrodo Ti/Pt.

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos com o eletrodo de Pt policristalina e o eletrodo de Ti/Pt, os valores de energia por ordem, percentagens de remoção de cor e constantes de velocidades para a degradação do corante são mostrados na Tabela 7. De acordo com os resultados, pôde-se verificar que a energia por ordem para a remoção de cor utilizando o eletrodo de Ti/Pt foi, aproximadamente, a metade da energia obtida quando utilizado o eletrodo de Pt policristalina, e que a remoção de cor foi três vezes mais rápida com o eletrodo de Ti/Pt do que com o uso do eletrodo de Pt policristalina durante a eletrólise. A remoção de COT foi maior para o eletrodo de Pt, provavelmente pelo seu uso em um pH mais ácido.

Tabela 7 – Valores de Energia por Ordem (E_{E0}), constante de velocidade (k) e percentagem de remoção de cor do AR3R, obtidos utilizando os eletrodos de Pt policristalina e Ti/Pt

Parâmetro	Eletrodo	
	Pt	Ti/Pt
Remoção de cor (%)	98	98
Remoção de COT (%)	57	35
k (min^{-1})	0,024	0,069
Energia por ordem ($\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	1,06	0,49

As eletrólises foram realizadas na região de desprendimento de oxigênio e utilizando estes potenciais foi evitado o envenenamento do ânodo, porque as espécies que causam o envenenamento podem ser oxidadas somente em altos potenciais, na região de descarga da água com desprendimento de oxigênio simultâneo. Isto permite a regeneração da superfície do ânodo durante a oxidação²⁷. Entretanto, sobre elevados potenciais, as reações paralelas de desprendimento de oxigênio podem ser mais dominantes e o consumo de energia pode aumentar¹⁶³.

De fato, a literatura indica que as nanopartículas de Pt apresentam diferentes propriedades eletrocatalíticas em relação à Pt policristalina^{164,165}. Os autores explicam que alterando a energia de ligação dos orbitais $\text{Pt}4f_{7/2}$ e $\text{Pt}4f_{5/2}$ é possível mudar as propriedades eletrocatalíticas¹⁶⁶.

Desde que a densidade do estado perto do nível de Fermi deve diminuir com a diminuição do tamanho das partículas de platina, a interação dos átomos da superfície Pt com o metanol adsorvido (também com monóxido de carbono) seria mais fraca. Portanto, uma maior energia é necessária para oxidar o metanol e o monóxido de carbono. Além disso, os resultados anteriores^{141,161} apresentaram comportamento diferente para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas, em comparação com Pt policristalina.

5.4. Conclusões parciais

Neste capítulo foi abordado o uso de um eletrodo de trabalho preparado pelo método de Pechini, pelo qual foi obtido um filme fino de platina depositado em um substrato de titânio. Três importantes aspectos deste material podem ser destacados: 1) o custo de fabricação do eletrodo foi apenas uma fração do custo de um eletrodo de platina policristalina, sendo que o filme obtido leva apenas 15 mg de Pt por cm^2 ; 2) a área eletroquímica pode ser facilmente controlada pelas condições de preparação do eletrodo; 3) um importante aumento na constante de velocidade da reação foi observado, comparando-se com o eletrodo de Pt policristalina.

O eletrodo de Ti/Pt apresentou melhor remoção de cor do que o eletrodo de platina e o potencial aplicado necessário para a remoção de cor foi menor (1,80 V), sendo que foi necessário apenas 15 min de eletrólise para que 80% da cor do corante fosse removida. Além disso, foi utilizando um eletrólito suporte contendo somente $\text{NaCl } 0,017 \text{ mol L}^{-1}$, sem a necessidade da adição de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Considerando os resultados apresentados, o eletrodo Ti/Pt é um eletrodo que apresenta características essenciais para a aplicação em eletroquímica ambiental.

CAPÍTULO VI

***Eletro-oxidação do corante Alaranjado Remazol 3R
utilizando eletrodo comercial ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂***

6.1 Caracterizações morfológicas do eletrodo

A caracterização morfológica da superfície do eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foi realizada, antes e após medidas de eletrólise do corante AR3R, utilizando a técnica de MEV-EDX. As micrografias obtidas da superfície deste eletrodo, realizadas antes das eletrólises do corante AR3R, são apresentadas na Figura 45 em diferentes escalas (com aumentos de (A) 2500 e (B) 5000 vezes). Foi possível observar a existência de rachaduras na camada de óxido, que podem ter sido causadas pelas tensões mecânicas sofridas pelo eletrodo durante o processo de fabricação por decomposição térmica. Esta morfologia, característica de eletrodos de óxidos preparados por decomposição térmica, resulta em áreas superficiais maiores quando comparadas a um eletrodo liso, as quais geralmente são denominadas como superfície de “barro rachado”^{100,109}.

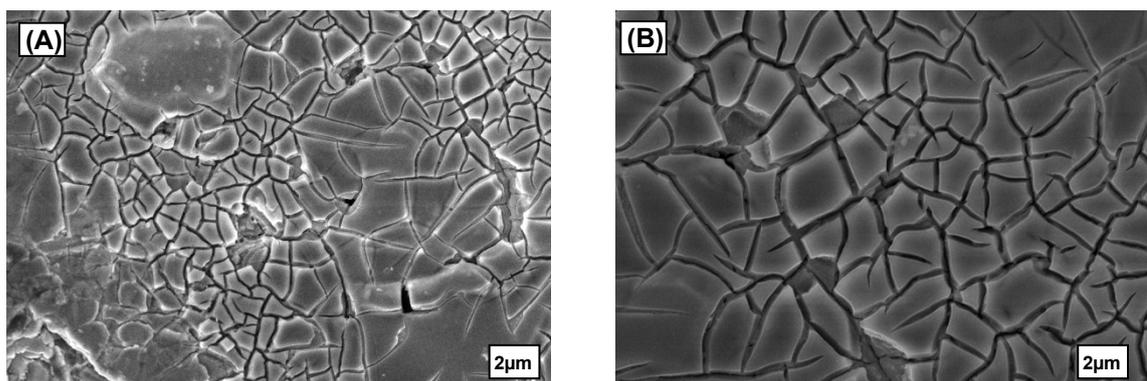


Figura 45 – Micrografias de MEV do eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, com ampliação de (A) 2500 X e (B) 5000 X, antes das utilizações nas cronoamperometrias.

Na Figura 46 são apresentadas as micrografias do eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ obtidas após a realização de eletrólises para as degradações do corante AR3R. Estas micrografias são apresentadas nas mesmas escalas referentes que àquelas apresentadas na figura anterior. Fazendo-se uma comparação com a Figura 45, ou seja, comparando-se as imagens da morfologia da superfície do eletrodo obtidas antes e após o uso em medidas de eletrólise, foi possível observar que existem pontos onde ocorreram perdas da camada de óxido. Estas perdas podem ocorrer devido à aplicação de eletrólises em altos potenciais ou densidades de corrente,

ocorrendo assim a dissolução/degradação do material anódico. Além disso, a velocidade do fluxo da solução e os eletrólitos utilizados também são fatores importantes na deformação da superfície e na perda das camadas de óxidos.

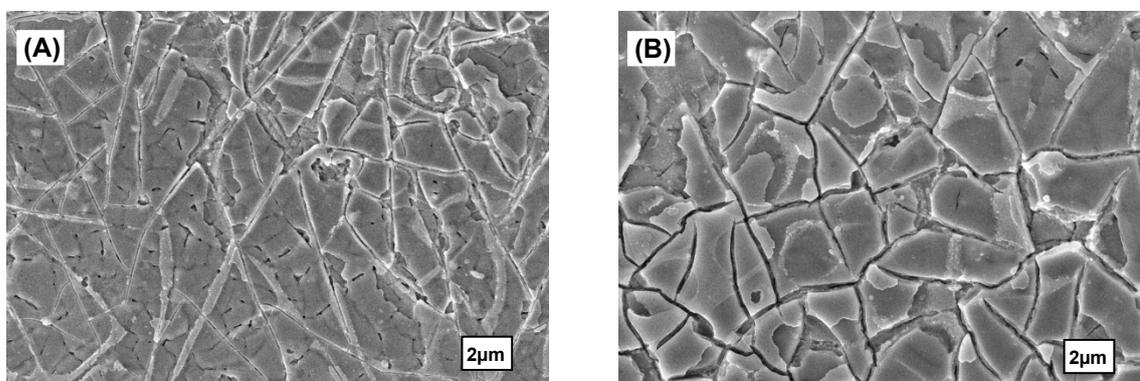


Figura 46 – Micrografias de MEV do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com ampliação de (A) 2500 X e (B) 5000 X, depois das utilizações nas eletrólises potencioestáticas.

Para avaliar se a aparente perda de material afetou a composição do eletrodo, foram realizadas análises por EDX antes e depois das eletrólises e os resultados são apresentados na Figura 47.

Foi verificado que, antes da utilização do eletrodo na degradação do corante, a sua composição era de 64,91% de Ti e 35,09% de Ru, e após várias utilizações deste eletrodo, ele passou a apresentar uma composição de 65,01% de Ti e 34,99% de Ru. Apesar da aparente remoção da camada de óxido observada nas micrografias da Figura 46, a composição nominal do eletrodo continua praticamente a mesma. Provavelmente, deve ter ocorrido a remoção de uma camada da superfície do eletrodo, e com isso ocasionado uma hidratação de novos sítios ativos, anteriormente não alcançados.

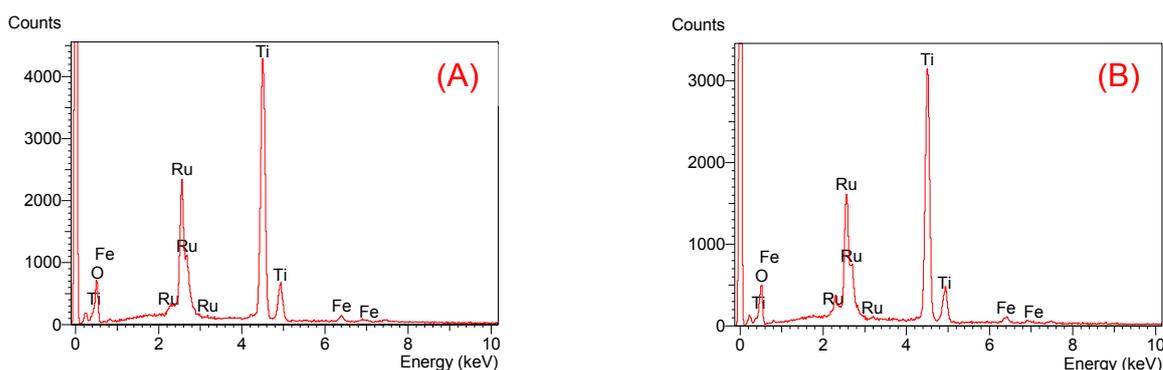


Figura 47 – Espectro de EDX do eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ (A) antes e (B) após utilizações nas cronoamperometrias.

6.2 Caracterizações *in situ*

As caracterizações *in situ* do eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foram realizadas por VC em solução de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), conforme mostradas na Figura 48. Este eletrodo foi submetido a dois tipos de condicionamento eletroquímico para aumentar a sua atividade. Primeiramente, foi realizada uma ativação drástica, aplicando uma densidade de corrente de 50 mA durante 1 h, em uma solução de Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹). Posteriormente, o condicionamento foi realizado aplicando, no mínimo, 50 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹, em um intervalo de potencial entre 0,40 e 1,40 V e utilizando uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Este condicionamento era mantido até que o eletrodo apresentasse estabilidade nos voltamogramas.

Após estas ativações, foram observados aumentos significativos ocorridos nas cargas voltamétricas do ânodo, que podem ser atribuídos à hidratação dos sítios ativos mais internos das camadas de óxidos e aumentos dos defeitos na microestrutura provenientes das erosões causadas pelo desprendimento de oxigênio.

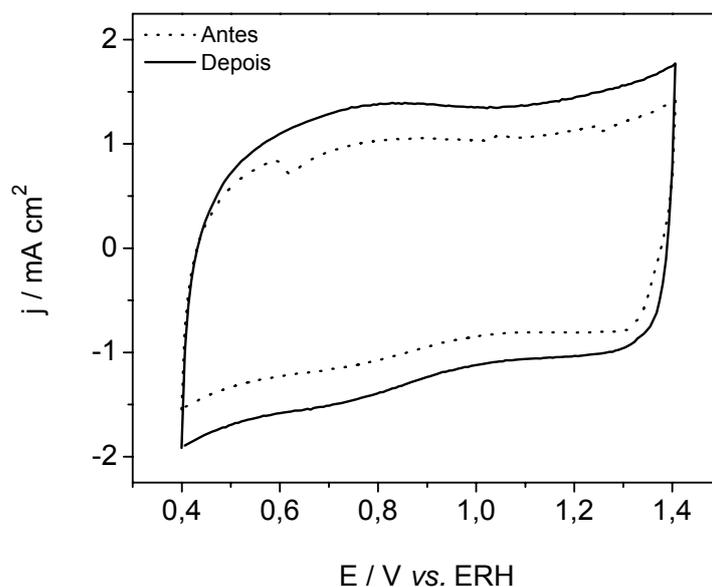
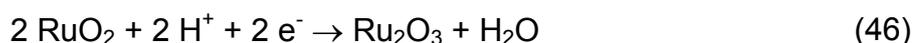


Figura 48 – Perfil voltamétrico do ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, antes e depois da ativação drástica. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ainda na Figura 48, foi observado no VC obtido após o condicionamento do eletrodo, um pico largo situado na região de 0,50 – 1,00 V vs. ERH. Este processo pode ser considerado referente à transição redox do estado sólido Ru(III)/Ru(IV)^{112,115,167}:



A razão entre as cargas anódica e catódica (q_a/q_c), calculada a partir das varreduras anódicas e catódicas dos voltamogramas da Figura 48, foi igual a 0,99. Este resultado indicou que a transição no estado sólido do par redox Ru(III)/Ru(IV) apresentou boa reversibilidade. Em síntese, o eletrodo comporta-se como um pseudo-capacitor capaz de ser carregado e descarregado reversivelmente¹⁶⁸. Mesmo com o aumento das velocidades de varredura, o eletrodo manteve a reversibilidade do par redox, devido à razão entre as cargas anódicas e catódicas permanecerem próxima a 1,0. Estes resultados podem ser vistos na Figura 49, na qual estão apresentados os perfis voltamétricos do eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂

obtidos em velocidades de varredura de 20 a 200 mV s⁻¹, em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

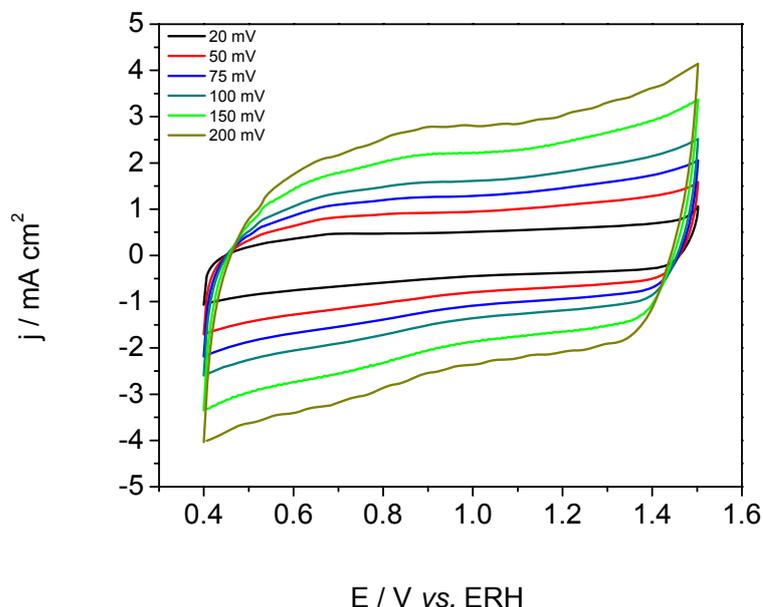


Figura 49 – Perfis voltamétricos do ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com diferentes velocidades de varredura.

Outro importante parâmetro que apresentou mudanças no perfil voltamétrico do eletrodo foi o fluxo do eletrólito através da célula eletroquímica. Na Figura 50 são apresentados os voltamogramas obtidos em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ no modo estático e em fluxo, utilizando intervalos de potencial diferentes. De acordo com os resultados obtidos, quando a voltametria foi realizada em modo estático, os voltamogramas apresentaram uma carga anódica menor do que quando o eletrólito era mantido em fluxo. Este resultado foi obtido devido ao aumento no transporte de massa do eletrólito na interface, devido ao fluxo.

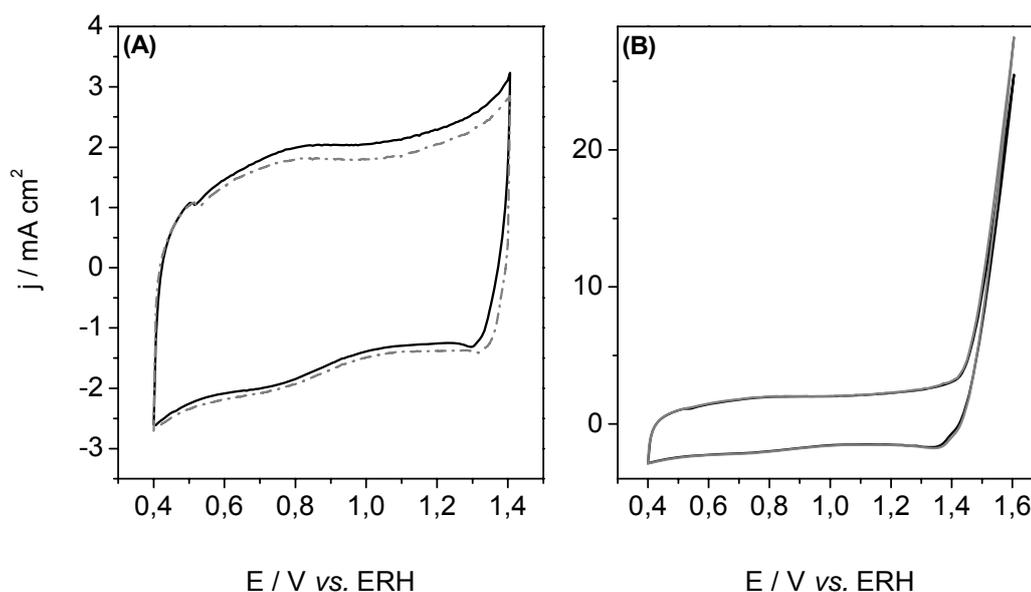


Figura 50 – Perfis voltamétricos do ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (—) com fluxo e (---) sem fluxo, nas janelas de potencial de (A) 0,4 – 1,4 V e (B) 0,4 – 1,6 V.

Vários trabalhos na literatura utilizam o ultrassom para aumentar o fenômeno de transporte de massa, e para fazer a limpeza da superfície do eletrodo¹⁵⁵. Entretanto, no caso da célula tipo-prensa, o fluxo do eletrólito contribui para a remoção de bolhas, além de aumentar o transporte de massa.

6.3 Caracterizações eletroquímicas na presença de corante

Na Figura 51 são apresentados os VC realizados em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com a presença de AR3R (5,7x10⁻⁵ mol L⁻¹). O não surgimento de picos de oxidação ou redução indica que o corante não é eletroativo na janela de potencial utilizada para este eletrodo. No trabalho de Aquino Neto e Andrade¹⁵³, o herbicida glifosato também não apresentou eletroatividade na superfície de um eletrodo Ti/Ru_{0,3}Pb_{0,7}O₂. Este efeito pode causar dificuldades relativas à competição com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), pois vários compostos orgânicos possuem potencial de oxidação nesta região, o que leva à diminuição de eficiência da degradação eletroquímica.

Também foi observado na Figura 51 que quando foi adicionado o corante ao eletrólito suporte, ocorreu uma diminuição na região de desprendimento de oxigênio, indicando que houve competição entre o corante e o oxigênio pela adsorção na superfície do eletrodo. Ao aumentar a concentração do corante, este fenômeno ficou mais acentuado.

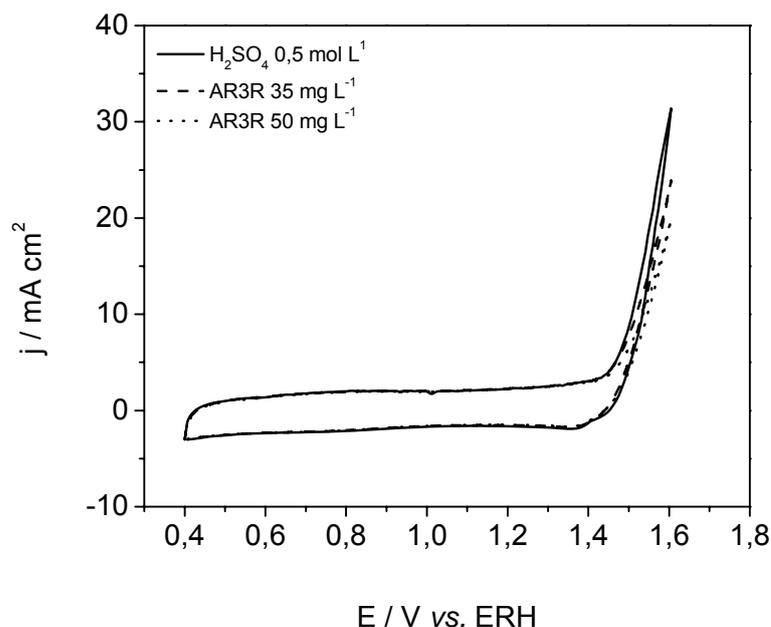


Figura 51 – Perfil voltamétrico do ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula de fluxo, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com diferentes concentrações do corante AR3R.

6.4 Eletrólises

Inicialmente as eletrólises do corante AR3R foram realizadas em uma célula de fluxo, com aplicação dos potenciais de 1,80 e 2,20 V, utilizando somente o H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Na Figura 52 são apresentados os resultados da degradação do corante e foi observado que no potencial de 2,20 V ocorreu uma maior remoção de cor (36%), comparando-se com a remoção de cor a 1,80 V (23%).

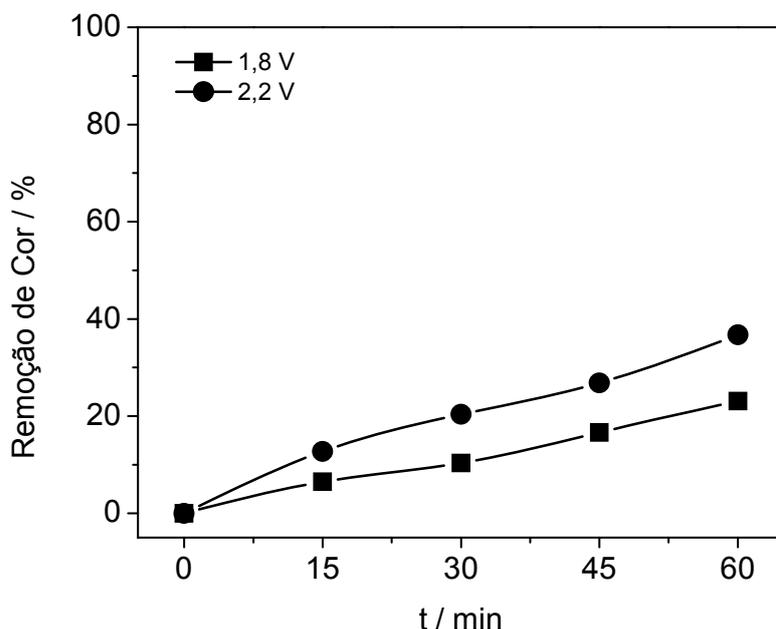


Figura 52 – Remoção de cor utilizando eletrólise aplicando os potenciais de 1,80 e 2,20 V, obtidas com o eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula de fluxo, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência de NaCl.

Para realizar uma melhor comparação entre as eficiências, a energia por ordem (E_{E0}) também é um importante parâmetro, pois fornece o consumo energético associado com o processo de oxidação e permite comparações entre diferentes eletrodos, ou comparações entre diferentes eletrólitos suportes. Neste caso, houve uma enorme diferença entre os consumos energéticos obtidos quando se aplica os potenciais de 1,80 e 2,20 V. Sendo que para o potencial de 1,80 V o consumo foi de 6,05 kW h m⁻³ ordem⁻¹ e para 2,20 V o valor atingiu 48,03 kW h m⁻³ ordem⁻¹. Devido à aplicação do potencial de 2,20 V, a reação de desprendimento de oxigênio foi muito alta, e com isso várias reações paralelas podem ter ocorrido, aumentando assim o consumo energético.

Neste caso a degradação do corante ocorreu por um processo de oxidação direta, pois o corante adsorveu na superfície do eletrodo e, portanto, a molécula foi destruída pela transferência de elétrons. Outro processo que pode ocorrer é a oxidação indireta, que consiste na adição de substâncias químicas que podem gerar espécies oxidantes na superfície do eletrodo.

6.5 Degradações utilizando NaCl

Como a degradação direta atingiu somente 36% de remoção, a adição de NaCl ao eletrólito suporte é uma alternativa para aumentar esta eficiência, uma vez que há a formação eletroquímica das espécies oxidantes Cl₂/HOCl/OCl⁻, a partir dos íons Cl⁻ (reações 17 a 21)^{102,149}, como discutido anteriormente.

Com o objetivo de estudar o efeito do sal na eletrólise, as degradações do corante foram realizadas em uma célula de fluxo, utilizando dois potenciais (1,80 e 2,20 V) e diferentes concentrações de NaCl (0,004 a 0,017 mol L⁻¹).

Na Figura 53 são apresentados os valores das remoção de cor ($\lambda=493$ nm) em função do potencial e da concentração do NaCl. Nos 15 min iniciais para o potencial de 1,80 V ocorreu uma remoção de cor de 46% utilizando a menor concentração de sal, enquanto que utilizando a maior concentração de NaCl, a remoção de cor atingiu 95% no mesmo intervalo de tempo. Já nas concentrações de NaCl 0,013 e 0,017 mol L⁻¹, a partir dos 15 min iniciais já havia sido obtido remoções superiores a 92%, atingindo no final das eletrólises remoções de aproximadamente 97%.

Para o potencial aplicado de 2,20 V, utilizando a concentração de NaCl 0,004 mol L⁻¹ ocorreu uma menor remoção de cor nos 15 min iniciais, mas nas outras concentrações de NaCl, as remoções de cor ultrapassaram 90% neste mesmo intervalo de tempo.

Em síntese, para ambos os potenciais a adição de cloreto ao meio proporcionou aumentos na remoção de cor, devido à formação de composto oxidante de cloro (Cl₂, HOCl e OCl⁻).

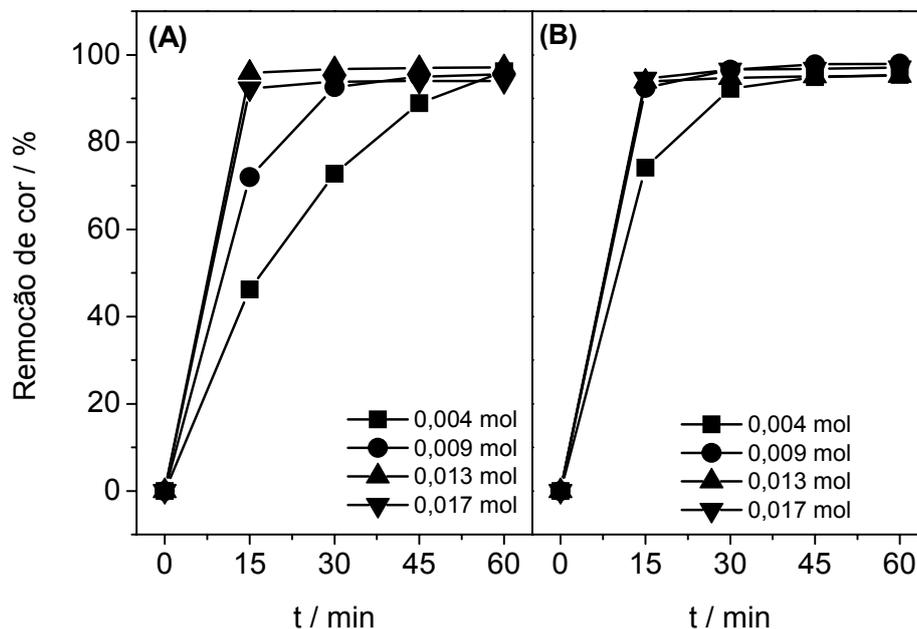


Figura 53 – Remoção de cor ($\lambda = 493$ nm), aplicando-se eletrólise a potencial de (A) 1,80 V e (B) 2,20 V, utilizando diferentes concentrações de NaCl: (●) 0,004 mol L⁻¹, (●) 0,009 mol L⁻¹, (●) 0,013 mol L⁻¹ e (●) 0,017 mol L⁻¹.

Na Figura 54 são apresentados os espectros UV-vis da degradação do corante AR3R, utilizando o potencial de 1,80 V e NaCl 0,017 mol L⁻¹. Foi observado que após 60 min o pico referente ao cromóforo ($\lambda = 493$ nm) desapareceu completamente, indicando a quebra da ligação azo do corante. Os picos 384 e 296 nm também apresentaram uma boa remoção, entretanto, para o pico em 256 nm não foi observada uma diminuição.

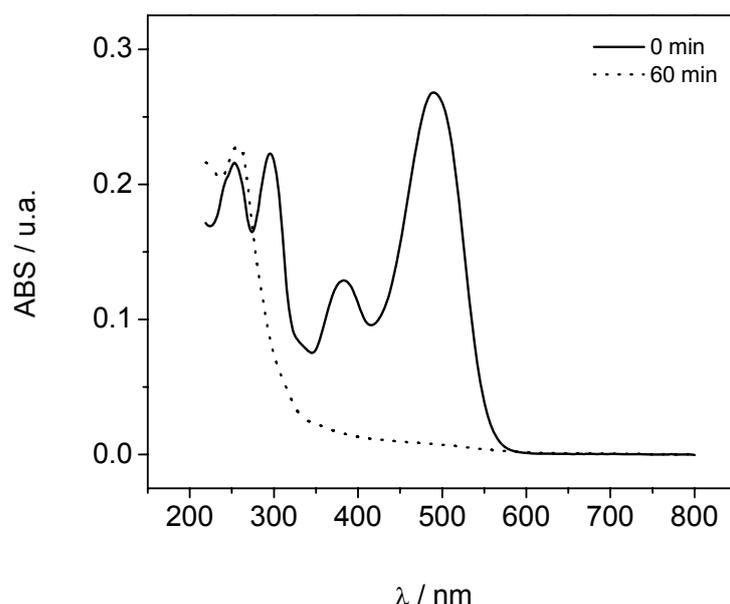


Figura 54 – Espectro UV-vis antes e depois de 60 min de eletrólise, utilizando NaCl (0,017 mol L⁻¹) e potencial de 1,80 V.

Na Figura 55 são mostrados os valores da energia por ordem obtidos. Foi observado que com a aplicação do potencial de 1,80 V os valores das energias consumidas não ultrapassaram 1,0 kWh m⁻³ ordem⁻¹. Entretanto, quando o potencial aplicado foi igual a 2,20 V, o consumo energético atingiu valores mínimos e máximos de 2,7 e 3,8 kWh m⁻³ ordem⁻¹, respectivamente.

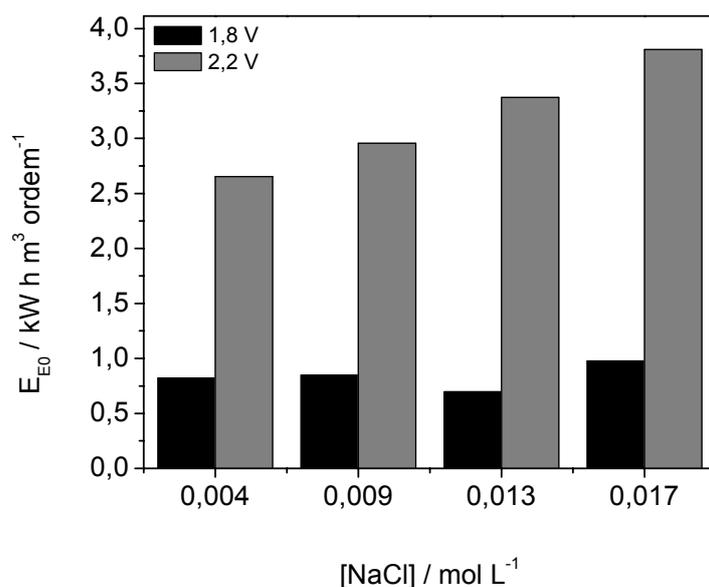


Figura 55 – Consumo energético da eletrólise do AR3R obtidos, utilizando potenciais de (■) 1,80 e (▒) 2,20 V, para diferentes concentrações de NaCl.

Com isso, os valores do consumo energético acabaram sendo 323 a 380 % maiores em relação ao potencial de 1,80 V.

Na remoção de COT (Figura 56) os melhores resultados foram obtidos no potencial de 1,80 V, utilizando a concentração de NaCl igual a 0,017 mol L⁻¹. A remoção de COT neste potencial está diretamente relacionada à concentração do cloreto. O mesmo ocorre com o potencial de 2,20 V, entretanto, a remoção de COT é menor do que no potencial de 1,80 V. Estes resultados estão condizentes com os resultados obtidos com o eletrodo de Pt, no qual para o potencial de 1,80 V obteve-se uma melhor remoção de COT. Entretanto, para o eletrodo de Pt a remoção de COT foi maior, atingindo-se 54 % de remoção.

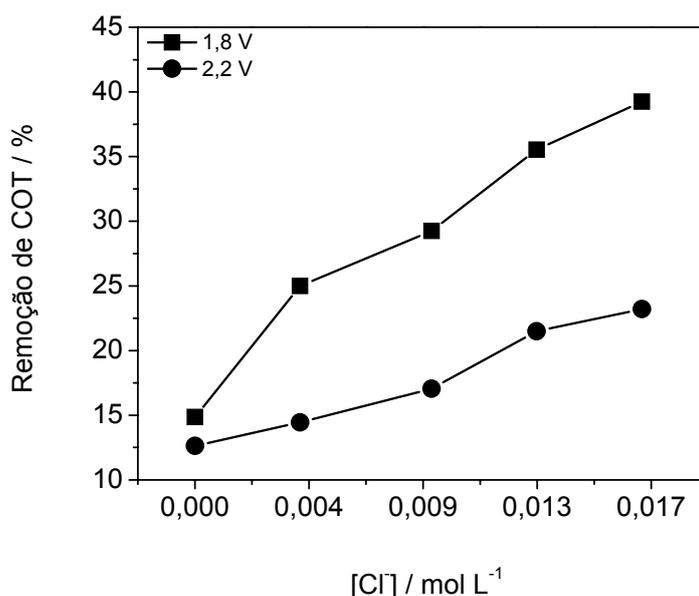


Figura 56 – Remoção de COT utilizando diferentes concentrações de NaCl, aplicando potenciais de (■) 1,80 V e (●) 2,20 V.

6.6 Degradações utilizando HCl

Nesta etapa do trabalho, a adição de íons Cl⁻ ao eletrólito suporte foi realizada com o ácido clorídrico, em substituição ao NaCl. As concentrações de Cl⁻ utilizadas foram iguais às utilizadas nos experimentos anteriores, quando os íons Cl⁻ eram adicionados ao eletrólito suporte utilizando o sal.

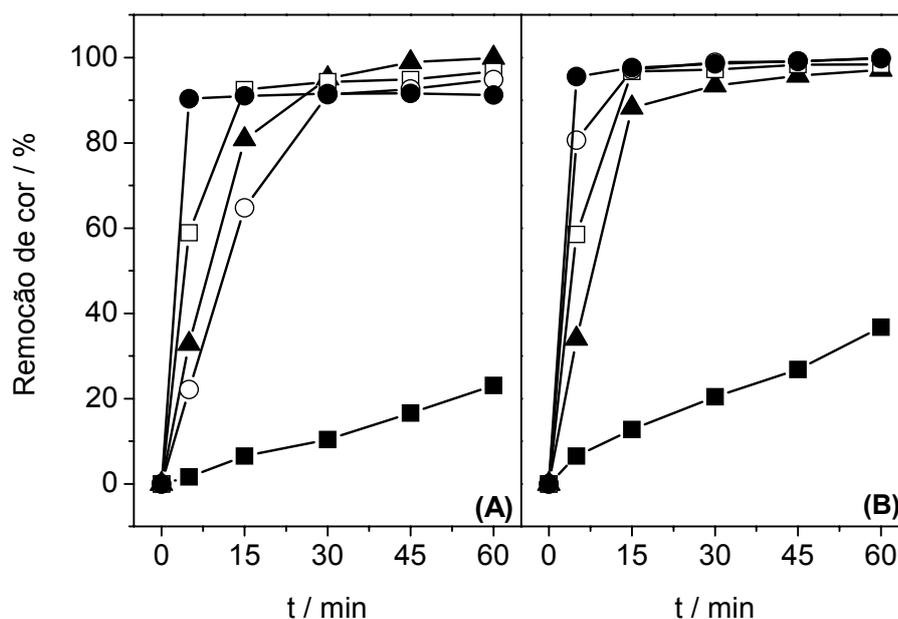


Figura 57 – Remoção de cor do corante AR3R obtida após eletrólise a (A) 1,80 V e (B) 2,20 V utilizando o eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula de fluxo, durante 60 min, para diferentes concentrações de Cl⁻: (■) na ausência de Cl⁻; (▲) Cl⁻ 0,004 mol L⁻¹; (□) Cl⁻ 0,009 mol L⁻¹; (○) Cl⁻ 0,013 mol L⁻¹ e (●) Cl⁻ 0,017 mol L⁻¹; todos em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Ao analisar a menor concentração de Cl⁻ (0,004 mol L⁻¹) utilizada e o menor potencial aplicado (1,80 V) para a degradação do corante, foi observada uma boa remoção de cor já nos 5 min iniciais e, a partir dos 45 min a remoção de cor atingiu valores próximos ao valor máximo obtido aos 60 min, como pode ser observado na Figura 58.

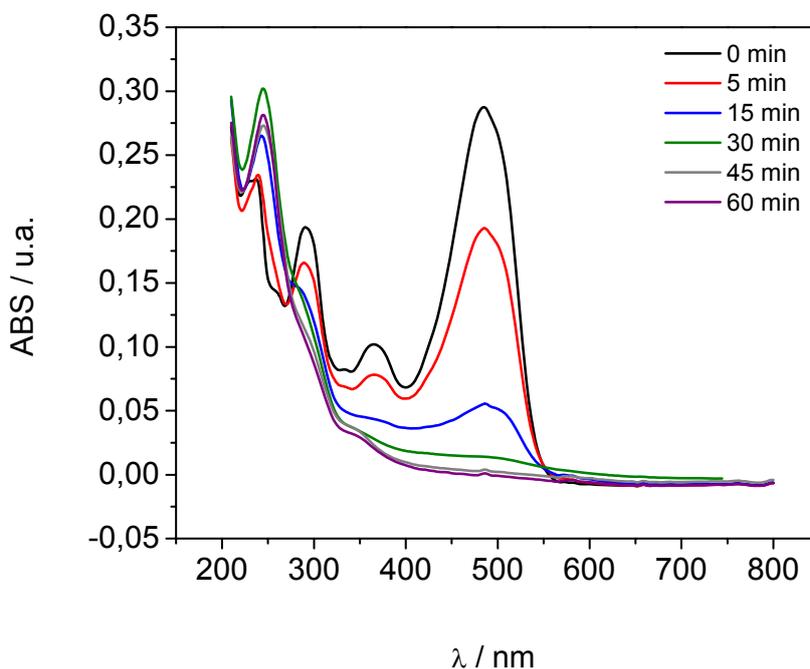


Figura 58 – Espectro UV-vis do corante AR3R obtidos após eletrólise, aplicando potencial de 1,80 V e utilizando eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula de fluxo, durante 60 min, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo Cl⁻ 0,004 mol L⁻¹.

Aumentando-se a concentração de Cl⁻ para 0,017 mol L⁻¹ e aplicando-se o potencial de 2,20 V, pôde ser observado que a velocidade da remoção de cor foi bem maior que nas condições anteriormente citadas, conforme mostrada na Figura 58. Entretanto, ocorreu um aumento de 325% no valor do consumo energético e o aumento na remoção da cor foi insignificante, como mostrado na Tabela 8.

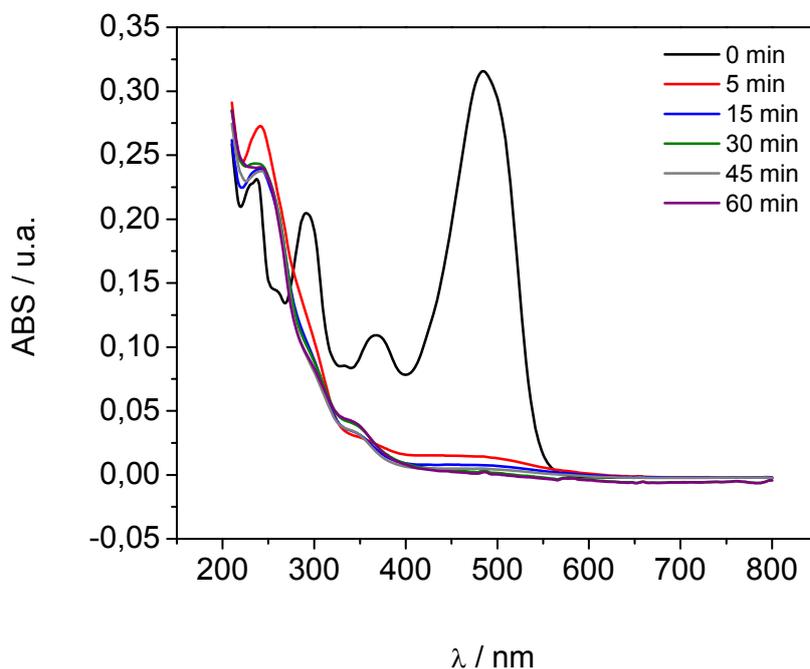


Figura 59 – Espectros UV-vis do corante AR3R obtidos após eletrólise a 2,20 V utilizando eletrodo ADE® Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula de fluxo, durante 60 min, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo Cl⁻ 0,017 mol L⁻¹.

Outra observação importante está relacionada com a concentração do Cl⁻ e o consumo energético. No caso do potencial de 1,80 V, com o aumento da concentração de Cl⁻, ocorreram aumentos na E_{E0}, e no potencial de 2,20 V foram observadas diminuições nestes valores. Este fenômeno pode estar relacionado com a competição entre as desprendimento de oxigênio e de cloro.

Tabela 8 – Dados de remoção de cor e energia por ordem, utilizando diferentes concentrações de NaCl e potenciais aplicados

Cl ⁻ / mol	E _{E0} / kW h m ⁻³ ordem ⁻¹		Remoção de cor / %	
	1,80 V	2,20 V	1,80 V	2,20 V
0,004	0,992	6,877	98,9	95,7
0,009	1,303	4,380	96,7	98,4
0,013	1,357	3,326	92,6	99,1
0,017	2,204	3,219	91,2	99,7

Com a finalidade de verificar a mineralização do corante, avaliou-se a remoção de carbono orgânico total do corante AR3R submetidos à degradação, sendo que esta remoção foi analisada em função do potencial aplicado, concentração de Cl⁻. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 59. Sendo que, mais uma vez, a melhor remoção de COT (~35%) foi obtida utilizando a maior concentração de Cl⁻ e aplicando-se o potencial de 1,80 V.

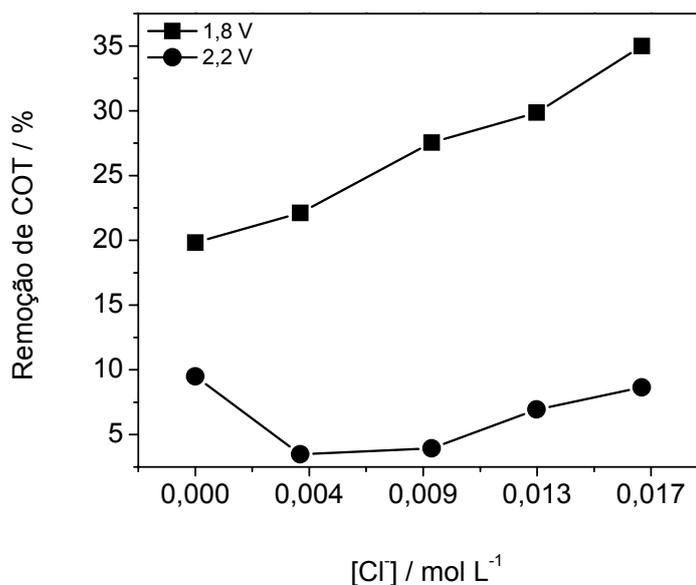


Figura 60 – Remoção de COT obtida utilizando diferentes concentrações de Cl⁻ e aplicando potenciais de 1,80 V e 2,20 V.

Com o intuito de substituir o ácido sulfúrico e aumentar a condutividade do meio reacional, foram feitos testes com o eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula tipo-prensa para a degradação do corante utilizando diferentes eletrólitos. Desta forma, na Figura 60 são apresentados os espectros UV-vis obtidos do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) obtidos para vários tempos de degradação e aplicando o potencial de 1,80 V, em soluções de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo NaCl 0,017 mol L⁻¹ e solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo NaCl 0,017 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 5×10^{-3} mol L⁻¹.

E como pode ser notado, quando se utiliza um meio reacional na ausência de H₂SO₄, também se pode alcançar uma ótima degradação do corante em um pequeno intervalo de tempo. Entretanto a ausência de H₂SO₄ no meio eletrolítico permitiu uma melhor degradação do corante, pois ocorreu uma melhor remoção dos picos referentes aos compostos aromáticos.

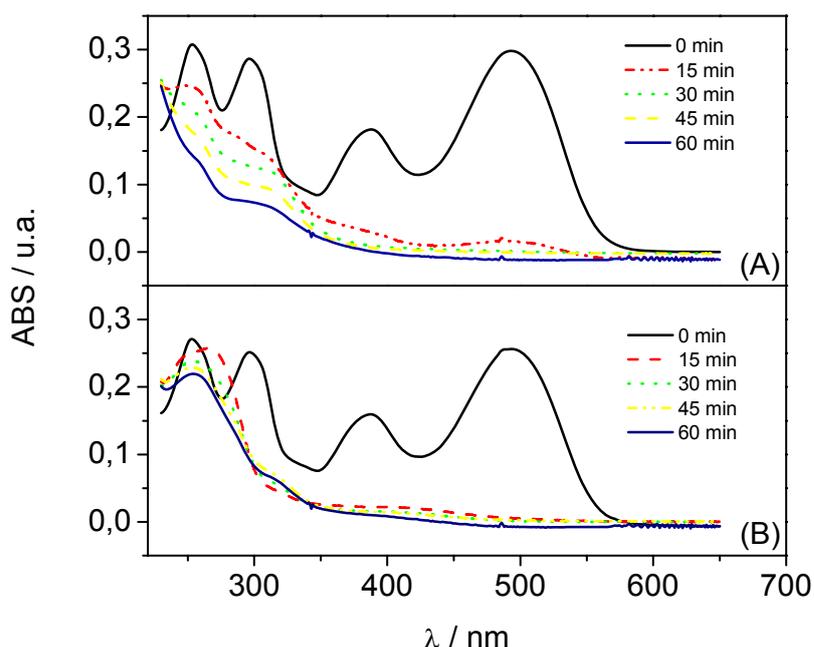


Figura 61 – Espectros UV-vis do corante AR3R ($5,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) obtidos após 60 min de eletrólise aplicando o potencial de 1,80 V e utilizando eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em célula tipo-prensa, em soluções de (A) Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + NaCl 0,017 mol L⁻¹ e (B) Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + NaCl 0,017 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5×10^{-3} mol L⁻¹.

6.7 Provável rota de degradação do corante AR3R

A primeira etapa na degradação de um corante azo é a quebra da ligação –N=N–, seguida pela quebra do anel benzênico, levando assim a mineralização completa. No trabalho de Bilgi e Demir, foi sugerido um mecanismo de degradação por foto-oxidação do AR3R, no qual inicialmente existe a quebra da ligação do nitrogênio, levando à formação de produtos aromáticos e conseqüente formação de alifáticos. Por fim há a formação de CO₂ e H₂O, levando assim a uma completa mineralização do corante¹⁵⁰, da acordo com a ilustração da Figura 61.

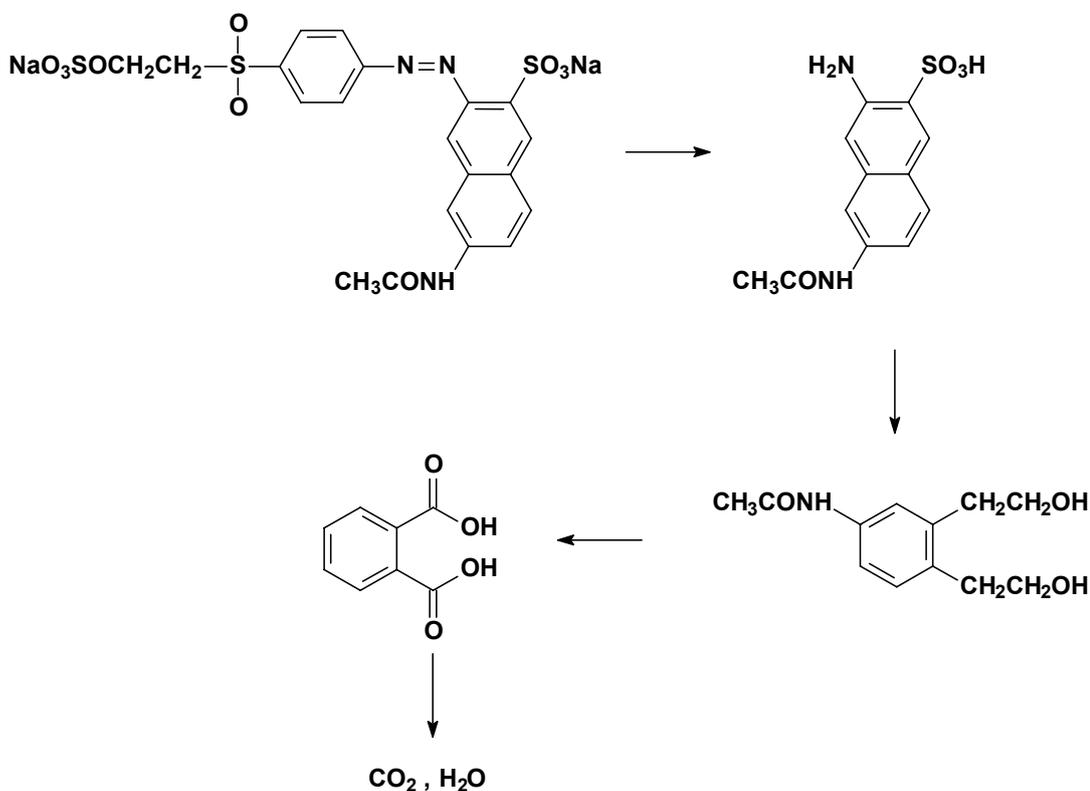


Figura 62 – Provável rota de degradação do corante AR3R¹⁵⁰.

6.8 Conclusões parciais

A degradação do corante AR3R foi efetiva utilizando-se o eletrodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em meio ácido, utilizando o NaCl para formação eletroquímica de compostos oxidantes. O ADE[®] apresentou uma remoção de cor mais rápida do que os eletrodos de Pt e Ti/Pt, devido à sua já conhecida propriedade para a evolução de cloro a partir do NaCl. A adição dos íons Cl⁻ por meio de HCl apresentou remoções de cor maior do que quando o Cl⁻ era fornecido ao meio por NaCl, entretanto a remoção de COT foi menor e o consumo energético maior, provavelmente devido ao fato de o HCl não fornecer a mesma condutividade ao meio eletrolítico. Também foi observado que a não adição de ácido sulfúrico ao meio diminuiu a formação de espécies aromáticas, as quais são observadas no espectro UV-vis.

CAPÍTULO VII

Conclusões

Conclusões

A degradação do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R foi efetiva utilizando os eletrodos de Pt policristalina, Ti/Pt e ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em uma célula em fluxo. Entretanto, a degradação por meio direto apresentou remoção de cor muito baixa e, portanto, houve a necessidade de adicionar NaCl ao meio para promover a formação de substâncias oxidantes (HOCl e OCl⁻).

O eletrodo de Pt policristalina apresentou as melhores remoções de carbono orgânico total e, além disso, atingiu remoções de cor próximas a 93%. Contudo, por ser um eletrodo de um metal nobre, seu custo elevado o torna inviável para a aplicação em reatores em escala piloto e escala industrial. Mas por outro lado, por ser um metal muito bem estudado, sua utilização em reatores de escala de bancada auxilia no entendimento de certos fenômenos que não são observados em outros eletrodos quando utilizados, por exemplo, em um sistema em fluxo.

Foi verificado que o eletrodo de Ti/Pt apresentou boas características para a aplicação em degradação de substâncias orgânicas, dentre elas a sua utilização em um meio praticamente neutro (pH = 6,8). Este eletrodo também apresentou um custo de fabricação menor quando comparado ao eletrodo de platina, devido o mesmo ser produzido sobre um substrato de Ti. No entanto, há a necessidade de se explorar mais os estudos relacionados a este eletrodo, principalmente, sobre a sua durabilidade em condições drásticas, uma vez que na literatura encontra-se apenas estudos referentes á sua utilização com moléculas pequenas (que não é o caso dos corantes).

Já o eletrodo ADE[®] apresentou a melhor remoção de cor, atingindo mais de 90%, dependendo das condições utilizadas durante a eletrólise. Além disso, apresentou uma boa remoção de COT e, ao ser utilizado em uma eletrólise na ausência de H₂SO₄, foi o único a apresentar remoção de compostos orgânicos que absorvessem na região ultravioleta (aromáticos). Este eletrodo é muito utilizado na indústria cloro-álcali, podendo até ser obtido comercialmente e, adicionando-se estas boas características com os resultados obtidos e apresentados nesta tese, os eletrodos ADE[®] podem ser considerados os eletrodos que apresentam as melhores condições para serem utilizados em escala piloto e industrial.

De modo geral, um tratamento eletroquímico ainda é visto como um tratamento “relativamente caro”, mas pode ser considerado um tratamento eficiente, dependendo dos parâmetros utilizados na degradação das espécies de interesse. Além disso, existe a alternativa de combinar o tratamento eletroquímico com um processo biológico, diminuindo assim o custo do tratamento dos efluentes industriais.

CAPÍTULO VIII

Trabalhos futuros

Trabalhos futuros

Esta tese de doutorado apresentou resultados sobre a degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R. As degradações foram realizadas utilizando três eletrodos diferentes, com isso vários parâmetros de degradação foram obtidos para cada material.

Uma etapa interessante a ser estudada é o mecanismo de degradação do corante. Sabendo quais são as etapas e em quais moléculas menores o corante é convertido, até chegar à formação de CO_2 e H_2O , pode ser útil nos estudos de tratamentos combinados, como por exemplo, o tratamento biológico.

Outra sugestão de trabalho futuro é a utilização de reatores em escala piloto, para realizar estudos relacionados ao aumento de escala. Com estes estudos, a combinação com um método biológico pode ser viável.

CAPÍTULO IX

Referências bibliográficas

Referências Bibliográficas

1. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. New trends for treatment of industrial effluents containing organochloride species. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
2. RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes**. New York: Academic Press, 1983.
3. DE ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E. D.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R. N.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 1998.
4. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
5. BRAILE, P. M. **Despejos Industriais**. São Paulo: CETESB, 1971.
6. IKEDA, E.; RODRIGUES, D. G.; NOZAKI, J. Treatment of effluents of poultry slaughterhouse with aluminum salts and natural polyelectrolytes. **Environmental Technology**, v. 23, n. 8, p. 949-954, 2002.
7. HAMMER, M. J. **Water and wastewater technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1977.
8. BENEFIELD, L. D.; JUDKIN JR, J. F.; WEAN, B. L. **Process chemistry for water and wastewater treatment**. New Jersey: Prentice Hall 1982.
9. EBELING, J. M.; SIBRELL, P. L.; OGDEN, S. R.; SUMMERFELT, S. T. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. **Aquacultural Engineering**, v. 29, n. 1-2, p. 23-42, 2003.
10. APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 19 th. Washington: APHA Press, 1995.
11. ECKENFELDER JR., W. **Industrial water pollution control**. New York: McGraw Hill Book, 1966.
12. BAJZA, Z.; VRCEK, I. V. Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 50, n. 1, p. 15-18, 2001.
13. BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. **Journal of Electrostatics**, v. 56, n. p. 77-86, 2002.

14. DA SILVA, L. M.; SANTANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C. Electrochemistry and green chemical processes: Electrochemical ozone production. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 880-888, 2003.
15. LIU, J. L.; LUO, H. J.; WEI, C. H. Degradation of anthraquinone dyes by ozone. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 4, p. 880-886, 2007.
16. ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV_C and TiO₂/UV_A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.
17. ALEBOYEH, A.; OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H. Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 518-524, 2008.
18. MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 269-275, 2004.
19. MARUGÁN, J.; CHRISTENSEN, P.; EGERTON, T.; PURNAMA, H. Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 273-283, 2009.
20. RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.
21. MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 94, n. 1, p. 20-24, 2009.
22. PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.
23. CHEN, G. H. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.
24. MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; OLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 435-441, 2004.
25. MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; GHANBARY, F. Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 3, p. 305-310, 2007.
26. KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 3, p. 247-261, 2003.

27. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.
28. MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. A. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.
29. SONG, W.; COOPER, W. J.; PEAKE, B. M.; MEZYK, S. P.; NICKELSEN, M. G.; O'SHEA, K. E. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of N,N'-diethyl-m-toluamide (DEET): Kinetic studies and degradation pathway. **Water Research**, v. 43, n. p. 635-642, 2009.
30. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
31. MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; SUBRAMANIAN, V. Electrochemical treatment of simulated textile effluent. **Chemical Engineering & Technology**, v. 24, n. 7, p. 749-753, 2001.
32. CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; COZ, A.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 998-1007, 2006.
33. MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2-3, p. 133-142, 2006.
34. LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.
35. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**. 3th ed. New York: Academic Press, 1997.
36. PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.
37. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. p. 671-698, 1993.
38. SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 135, n. p. 274-279, 2006.

39. GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. D. A. Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v. 30, n. p. 264-267, 2007.
40. BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 557, n. p. 135-146, 2003.
41. BRILLAS, E.; BOYE, B.; SIRES, I.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 25, p. 4487-4496, 2004.
42. WANG, A. M.; QU, J. H.; RU, J.; LIU, H. J.; GE, J. T. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 3, p. 227-233, 2005.
43. WANG, A. M.; QU, J. H.; RU, J.; LIU, H. J.; GE, J. T. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 3, p. 227-233, 2005.
44. SONG-HU, Y.; XIAO-HUA, L. Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, n. 1-3, p. 85-92, 2005.
45. KUSVURAN, E.; IRMAK, S.; YAVUZ, H. I.; SAMIL, A.; ERBATUR, W. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 109-116, 2005.
46. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. p. 1-84, 2006.
47. RAGNINI, C. A. R. D. I., R. A.; BERTAZZOLI, R. . Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 24, n. p. 252-256, 2001.
48. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
49. 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, n. 4, p. 171-192, 2008.

50. KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; IRMAK, S.; ATANUR, O. M.; YAVUZ, H. I.; ERBATUR, O. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 85-93, 2004.
51. BIZANI, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; TSIRIDIS, V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1, p. 85-94, 2006.
52. PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.
53. KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.
54. VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Combine electrochemistry with photocatalysis. **Chemtech** v. 26, n. 4, p. 18, 1996.
55. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
56. SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.
57. VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. p. 401-410, 1995.
58. MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. p. 1-35, 1997.
59. SANCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, n. p. 59-65, 1998.
60. CHENG, X. F.; LENG, W. H.; PI, O. Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ film electrode by in situ photoelectro-generating active chlorine. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 5, p. 1087-1092, 2007.
61. GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, Y. S.; CAMPBELL, F. T.; PFEFFERKORN, R.; ROUNSAVILLE, J. F., Dithiocarbamic Acid and derivatives to Ethanol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed.; 1985; Vol. A9.

62. FERNANDES, A.; MORAO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONCALVES, I. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004.
63. WANG, C. X.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z. J.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye CI Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, v. 52, n. 7, p. 1225-1232, 2003.
64. PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.
65. HUNGER, K. **Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim: Wiley -VCH, 2003.
66. DOGAN, D.; TURKDEMIR, H. Electrochemical oxidation of textile dye indigo. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 8, p. 916-923, 2005.
67. EPOLITO, W. J.; LEE, Y. H.; BOTTOMLEY, L. A.; PAVLOSTATHIS, S. G. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 1, p. 35-46, 2005.
68. GORENSEK, M. Dye-fibre bond stabilities of some reactive dyes on cotton. **Dyes and Pigments**, v. 40, n. p. 225-233, 1999.
69. WELHAM, A. The theory of dyeing (and the secret of life). **J. Soc. Dyers Colour.**, v. 116, n. p. 140-143, 2000.
70. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Textile dyes. **Quimica Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
71. WON, S. W.; CHOI, S. B.; YUN, Y. S. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, n. 2, p. 208-214, 2006.
72. ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; DA SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2024-2030, 2009.
73. WON, S. W.; YUN, H. J.; YUN, Y. S. Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 1, p. 83-89, 2009.
74. CATANHO, M. 2005. **Degradação fotoeletroquímica de corantes reativos característicos de efluentes industriais têxteis**. 148 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

75. CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3807-3820, 2004.
76. GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.
77. CERON-RIVERA, M.; DAVILA-JIMENEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZALEZ, M. P. Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 2004.
78. CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 431-439, 2005.
79. KARTAL, C.; AKBAS, H. Study on the interaction of anionic dye-nonionic surfactants in a mixture of anionic and nonionic surfactants by absorption spectroscopy. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 3, p. 191-195, 2005.
80. KUSUKTHAM, B. Preparation of interpenetrating polymer network gel beads for dye absorption. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 2, p. 1585-1591, 2006.
81. CHOI, J. W.; SONG, H. K.; LEE, W.; KOO, K. K.; HAN, C.; NA, B. K. Reduction of COD and color of acid and reactive dyestuff wastewater using ozone. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 398-403, 2004.
82. HSU, Y. C.; CHEN, Y. F.; CHEN, J. H. Decolorization of dye RB-19 solution in a continuous ozone process. **Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 39, n. 1, p. 127-144, 2004.
83. KHRAISHEH, M. A. M. Effect of key process parameters in the decolorisation of reactive dyes by ozone. **Coloration Technology**, v. 119, n. 1, p. 24-30, 2003.
84. BEYDILLI, M. I.; PAVLOSTATHIS, S. G.; TINCHER, W. C. Biological decolorization of the azo dye reactive red 2 under various oxidation-reduction conditions. **Water Environment Research**, v. 72, n. 6, p. 698-705, 2000.
85. GHOLAMI, M.; NASSERI, S.; ALIZADEHFARD, M. R.; MESDAGHINIA, A. Textile dye removal by membrane technology and biological oxidation. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 38, n. 2, p. 379-391, 2003.

86. KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Biological decolorization of textile dyestuff containing wastewater by *Coriolus versicolor* in a rotating biological contactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 30, n. 2, p. 195-199, 2002.
87. TROSTER, I.; FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFER, L.; HANNI, W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 640-645, 2002.
88. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. 11, p. 1077-1091, 1994.
89. BUSO, A.; GIOMO, M.; BOARETTO, L.; SANDONA, G.; PARATELLA, A. New electrochemical reactor for wastewater treatment: electrochemical characterisation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 36, n. 4, p. 255-260, 1997.
90. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions. **Quimica Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
91. FENG, Y. G.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (NOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 3, p. 277-284, 2007.
92. MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
93. RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.
94. RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 203-212, 2006.
95. OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; RECH, C. M.; ZANONI, M. V. B.; CLAXTON, L. D.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 21, p. 6682-6689, 2006.
96. OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; DE CASTRO, F. J. V.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 871-877, 2006.
97. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 170-177, 2008.

98. KAPALKA, A.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7-16, 2008.
99. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973.
100. CORNELL, A.; HÅKANSSON, B.; LINDBERGH, G. Ruthenium based DSA[®] in chlorate electrolysis - critical anode potential and reaction kinetics. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 5, p. 473-481, 2003.
101. SHI, H.-X.; QU, J.-H.; WANG, A.-M.; GE, J.-T. Degradation of microcystins in aqueous solution with in situ electrogenerated active chlorine. **Chemosphere** v. 60 n. p. 326-333, 2005.
102. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2969-2977, 2007.
103. PROFETI, D.; SERVAT, K.; HAHN, F.; KOKOH, K. B.; OLIVI, P. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Sn_(1-x)Ir_(x)O₂ electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. p. 837–843, 2008.
104. HU, J.-M.; SUN, X.-J.; HOU, Y.-Y.; ZHANG, J.-Q.; CAO, C.-N. Degradation characteristics of IrO₂-type DSA[®] in methanol aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 7, p. 3127-3138, 2008.
105. ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, n. p. 173-251, 1996.
106. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.
107. MUSSY, J. P. G.; MACPHERSON, J. V.; DELPLANCKE, J. L. Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 1131-1141, 2003.
108. TRASATTI, S. Physical Electrochemistry of Ceramic Oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991.
109. COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 616-627, 2008.
110. COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic-Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Waste-Water Treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 1, p. 23-28, 1995.

111. MOTHEO, A. J.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI, G.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; KOKOH, B.; LEGER, J. M.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA[®] type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 16-21, 2000.
112. MALPASS, G. R. P.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA[®] electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 936-944, 2006.
113. LIU, Y.; LI, Z.; LI, J. IrO₂/SnO₂ electrodes: prepared by sol-gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol. **Acta Materialia**, v. 52, n. 3, p. 721-727, 2004.
114. PAROT, S.; DELIA, M. L.; BERGEL, A. Forming electrochemically active biofilms from garden compost under chronoamperometry. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4809-4816, 2008.
115. RIBEIRO, J.; ANDRADE, A. R. D. Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, n. p. 153-162, 2006.
116. SANTANA, M. H. P.; SILVA, L. M. D.; FARIA, L. A. D. Investigation of surface properties of Ru-based oxide electrodes containing Ti, Ce and Nb. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 1885-1891, 2003.
117. KAKIHANA, M. "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
118. HWANG, K. S.; AHN, J. H.; KIM, B. H. Vanadium-doped nanocrystalline TiO₂ layer prepared by spin coating pyrolysis. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 10, p. 3151-3153, 2006.
119. MONTEIRO, O. C.; MENDONCA, M. H. M.; PEREIRA, M. I. S.; NOGUEIRA, J. M. F. Preparation of lead and tin oxide thin films by spin coating and their application on the electrodegradation of organic pollutants. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, n. 1, p. 41-47, 2006.
120. ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G. M.; SHEN, J.; MA, J. H. Nanostructure study of TiO₂ films prepared by dip coating process. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 18, n. 1, p. 31-33, 2002.
121. NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K. Preparation of TiO₂ thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 22, n. 1-2, p. 23-31, 2001.
122. SAINI, K. K.; SHARMA, S. D.; CHANDERKANT; KAR, M.; SINGH, D.; SHARMA, C. P. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 24-25, p. 2469-2473, 2007.

123. ROSARIO, A. V.; EIRA, E. C. P. Comparison of the electrochemical behavior of $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ electrodes produced by the Pechini method. **Thin Solid Films** v. 410, n. p. 1-7, 2002.
124. BERNARDI, M. I. B.; SOLEDADE, L. E.; SANTOS, I. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method. **Thin Solid Films**, v. 405 n. p. 228-233, 2002.
125. TEREZO, A. J.; BISQUERT, J.; PEREIRA, E. C.; GARCIA-BELMONTE, G. Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO_2 and $\text{IrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 508, n. 1-2, p. 59-69, 2001.
126. TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterization of $\text{Ti/RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ electrodes obtained by polymeric precursor method. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 25, p. 4507-4513, 1999.
127. TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterisation of Ti/RuO_2 anodes obtained by sol-gel and conventional routes. **Materials Letters**, v. 53, n. 4-5, p. 339-345, 2002.
128. PECHINI, M. P.; ADAMS, N. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent n° 3330697. 1967
129. 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.
130. SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2009-2012, 1997.
131. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. Second edition. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.
132. MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 697-702, 1983.
133. BARD, A. J.; INZELT, G.; SCHOLZ, F. **Electrochemical Dictionary**. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
134. FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, n. p. 47-52, 2006.
135. THOMAS, O.; EL KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, n. 4, p. 743-749, 1999.

136. LIU, S. X. **Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment**. Ames, Iowa, USA: Blackwell Publishing, 2007.
137. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1991.
138. BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems - (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.
139. DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A. R. The evaluation of electrical energy per order (E_{E0}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere**, v. 59, n. p. 761-767, 2005.
140. FREITAS, R. G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; BULHOES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method. **Materials Letters**, v. 60, n. 15, p. 1906-1910, 2006.
141. FREITAS, R. G.; SANTOS, M. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; BULHOES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 164-168, 2006.
142. GOMES, L.; FREITAS, R. G.; MALPASS, G. R. P.; PEREIRA, E. C. Pt film electrodes prepared by the Pechini method for electrochemical decolourisation of Reactive Orange 16. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. p. 117-121, 2009.
143. CLAVILIER, J. Role of anion on the electrochemical behavior of a (111) platinum surface - unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 211-216, 1980.
144. CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURAND, R. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 205-209, 1980.
145. LÓPEZ-CUDERO, A.; CUESTA, A.; GUTIÉRREZ, C. The effect of chloride on the electrooxidation of adsorbed CO on polycrystalline platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 548, n. p. 109-119, 2003.
146. MILLER, B.; CHEN, A. Oscillatory instabilities during the electrochemical oxidation of sulfide on a Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, n. 2, p. 314-323, 2006.
147. KODERA, F.; UMEDA, M.; YAMADA, A. Determination of free chlorine based on anodic voltammetry using platinum, gold, and glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1-2, p. 293-298, 2005.

148. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA((R)) electrodes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.
149. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Quimica Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
150. BILGI, S.; DEMIR, C. Identification of photooxidation degradation products of CI Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry. **Dyes and Pigments**, v. 66, n. 1, p. 69-76, 2005.
151. JERKIEWICZ, G.; VATANKHAH, G.; LESSARD, J.; SORIAGA, M. P.; PARK, Y. S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9-10, p. 1451-1459, 2004.
152. CONWAY, B. E. Electrochemical Oxide Film Formation at Noble-Metals as a Surface-Chemical Process. **Progress in Surface Science**, v. 49, n. 4, p. 331-452, 1995.
153. AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009.
154. ARIKADO, T.; IWAKURA, C.; TAMURA, H. Chlorine evolution reaction on platinum and several alloys. **Electrochimica Acta**, v. 22, n. p. 229-232, 1977.
155. MANDROYAN, A.; VIENNET, R.; BAILLY, Y.; DOCHE, M.-L.; HIHN, J.-L. Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part I: Active zone visualization by laser tomography. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. p. 88-96, 2009.
156. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3281-3289, 2006.
157. MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.
158. WÜTHRICH, R.; COMNINELLIS, C.; BLEULER, H. Bubble evolution on vertical electrodes under extreme current densities. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5242-5246, 2005.
159. SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

160. WU, B.; CUI, R. H.; GAO, Y.; JIANG, Z. H. Ethanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt-TiO₂/C catalysts. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 731-735, 2009.
161. FREITAS, R. G.; MARCHESI, L. F.; OLIVEIRA, R. T. S.; MATTOS-COSTA, F. I.; PEREIRA, E. C.; BULHOES, L. O. S.; SANTOS, M. C. Methanol oxidation reaction on Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 373-380, 2007.
162. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA[®] electrodes. **Applied Catalysis B - Environmental** v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.
163. BEJANKIWAR, R.; LALMAN, J. A.; SETH, R.; BISWAS, N. Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4715-4724, 2005.
164. WANG, Z. H.; ZHANG, L. L.; QIU, K. Y. Electrocatalytic oxidation of methanol by platinum nanoparticles on nickel-chromium alloys. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 133-137, 2006.
165. TAKASU, Y.; IWAZAKI, T.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y. Size effects of platinum particles on the electro-oxidation of methanol in an aqueous solution of HClO₄. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 9, p. 671-674, 2000.
166. TAKASU, Y.; OHASHI, N.; ZHANG, X. G.; MURAKAMI, Y.; MINAGAWA, H.; SATO, S.; YAHIKOZAWA, K. Effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 16, p. 2595-2600, 1996.
167. FORTI, J. C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R. Characterisation of DSA[®]-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 6, p. 913-920, 2001.
168. PELEGRINO, R. R. L.; VICENTIN, L. C.; DE ANDRADE, A. R.; BERTAZZOLI, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA[®] type oxide electrodes. **Electrochemistry Communications** v. 4, n. p. 139-142, 2002.