

Eduardo Marques Moreira

Tratamento eletroquímico e eletroquímico irradiado do corante vermelho de alizarina S

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como um dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos

2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, ____/____/____

Eduardo Marques Moreira

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Assinatura:

Data:

Dedico essa obra aos dois maiores dons que julgo ter
um ser humano, a crença em Deus e a família

Agradecimentos

Estou certo que muitas foram as pessoas que colaboraram para a realização desse trabalho e a essas pessoas deixo uma homenagem abaixo.

- Agradeço a Deus, causa das causas não causada, por tudo o que tenho e sou até hoje. De forma análoga, mas em grau infinitamente menor, agradeço a Maria Santíssima e aos Santos que assistem a Deus. Obrigado por tudo!
- Agradeço à meus Pais, irmãos, sogros, cunhadas, à minha esposa Mariana pelo carinho e apoio, pela formação pessoal e pela tolerância para com meus erros.
- Ao meu orientador professor Dr. Artur de Jesus Motheo que foi ao mesmo tempo orientador, amigo e pai. Obrigado pelo conhecimento compartilhado e pela amizade durante todo esse tempo.
- Agradeço à professora Dra. Carla Regina Costa, pela co-orientação do trabalho, amizade e conhecimento compartilhado.
- Ao Instituto de Química de São Carlos e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela formação profissional.
- Aos amigos do Grupo de Eletroquímica Interfacial e Ambiental pelos momentos de descontração e pela ajuda concedida para a concretização desse trabalho.
- Agradeço aos amigos de toda minha vida pelo apoio quando mais precisei.
- Agradeço ao professor Dr. Paulo Olivi (FFCLRP), ao professor Dr. Edson Rodrigues Filho (DQ-UFSCar), ao técnico Thiago Cavassani (FFCLRP) e a mestre Marília Trapp (DQ-UFSCar) pelas colaborações realizadas.
- Agradeço por fim aos funcionários da secretaria de pós-graduação pela paciência e pelo apoio na concretização desse trabalho.

Humilitas est primus gradus ad sapientiam

Sanctus Thomas Aquinas

RESUMO

O vermelho de alizarina S é um corante cuja cor é função do pH. É uma antraquinona sulfonada que possui dois grupos fenólicos ligados ao mesmo anel onde se encontra o grupo sulfônico. Usualmente é comercializado sob a forma de sal monossódico, também chamado alizarinossulfonato de sódio ou simplesmente vermelho de alizarina. Esse corante pode ser sintetizado pela oxidação e hidroxilação do antraceno, seguida de sua sulfonação. Ele é largamente empregado em histoquímica, análises quantitativas e em indústrias têxtil e de couros. Na indústria de couros, esse corante vem acompanhado de grandes cargas de íon cloreto, o que é vantajoso para a aplicação de eletrodos ADE[®] no tratamento eletroquímico e fotoquímico eletro-assistido desse corante, haja vista que esses eletrodos são capazes de produzir espécies de cloro ativo altamente oxidantes, como gás cloro em pH fortemente ácido (< 2,00). Nesse trabalho foram empregados tratamentos eletroquímicos (puro e eletroquímico foto-assistido) para tratar o vermelho de alizarina S. Foram feitos estudos de densidade de corrente, concentração de cloreto de sódio, temperatura e investigação da natureza dos processos eletroquímicos irradiados. Para monitorar as degradações foram empregadas as técnicas de UV-Vis, DQO, COT, AOX e CLAE-MS. Percebeu-se que a concentração de cloreto de sódio e a corrente influenciam diretamente na velocidade de descoloração. Também foi possível notar que a regra de Van't Hoff equilibra-se com a regra de solubilidade dos gases em estudos de temperatura. Observou-se ainda que a irradiação aumenta muito o rendimento oxidativo das degradações, além de diminuir a quantidade de AOX gerados no produto final. Notou-se também que diminuindo a concentração de corante, a constante de velocidade de descoloração aumenta. Para monitorar os materiais eletródicos, foram empregadas as técnicas de VC, EDX e MEV. Constatou-se que eletrodos de composição $Ti/Ir_{1-x}Sb_{1-y}Sn_{1-z}O_2$ com baixo teor de Ir não são mecânica e eletroquimicamente resistentes, sendo necessário aumentar a concentração desse elemento e de Sb no material eletródico para incrementar a eficiência e a estabilidade.

Palavras chave: Vermelho de alizarina S, ânodo dimensionalmente estável, cloreto, tratamento eletroquímico, tratamento eletroquímico irradiado

ABSTRACT

Alizarin red S is a dye whose color is a function of pH. It is a sulfonated anthraquinone which has two phenolic groups connected to the same ring where there is the sulphonic group. It is usually commercialized in the form of monossodic salt, also called sodium alizarinessulphonate or simply alizarin red. This dye can be synthesized by oxidation and hydroxylation of anthracene, followed by sulphonation reaction. It is largely used in histochemistry, quantitative analysis, textile and leather industries. In leather industry, this dye is accompanied by large quantities of chloride ions, which is advantageous for the application of DSA[®] electrodes in electrochemical or photo-assisted electrochemical treatment. These electrodes are capable of producing chlorine species, highly active oxidants such as chlorine gas in strongly acid pH (< 2.00). In this work we employed pure electrochemical and photo-assisted electrochemical treatments to degrade alizarin red S. The current density, concentration of sodium chloride, temperature parameters and the nature of irradiated electrochemical process were studied. To monitor the degradation were employed techniques of UV-Vis, COD, TOC, AOX and HPLC-MS. It was noticed that the sodium chloride concentration and the current directly influence in the rate of discoloration. It was also possible to note that the Van't Hoff rule is balanced with the gases solubility rule in temperature studies. It was observed that irradiation increases the efficiency of oxidation and reduce the amount of AOX generated in the final product. It was also noted that lowering the concentration of dye, the discoloration rate constant increases. To monitor the electrodic materials were used CV, SEM and EDX techniques. It was found that electrodes of $\text{Ti/Ir}_{1-(x+y)}\text{Sb}_x\text{Sn}_y\text{O}_2$ with low quantities of Ir are not mechanically and electrochemically resistant. Because this, it is necessary to increase the concentration of Sb and Ir elements in electrodic material to increase efficiency and stability.

Key words: Alizarin red S, dimensionally stable anode, chloride, electrochemical treatment, irradiated electrochemical treatment

Lista de ilustrações

Figura 1 - Estrutura molecular do corante Vermelho de Alizarina S.	18
Figura 2 - Ilustração do processo fotocatalítico heterogêneo na superfície de um semicondutor fotoativo.	27
Figura 3 - Ilustração esquemática do processo eletroquímico foto-assistido.	28
Figura 4 - Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica do tipo filtro-prensa. Na figura CE é o contra eletrodo, ET/ADE é o eletrodo de trabalho (ânodo dimensionalmente estável) e M é a Membrana de Nafion responsável pelo contato elétrico entre a célula e o eletrodo de referência.....	31
Figura 5 - Esquema representativo de um cromatógrafo líquido de alta eficiência. A) reservatório da fase móvel; B) bomba de alta pressão; C) válvula de injeção; D) coluna; E) detector; F) registrador.	40
Figura 6 - Sistema eletroquímico empregado. 1) Eletrodo de trabalho (ADE®); 2) Contra eletrodo (aço inox); 3) Eletrodo de referência; 4) Membrana.	47
Figura 7 - Sistema de degradação montado. 1) Banho termostático; 2) Reservatório encamisado; 3) Bomba; 4) Caixa contendo a célula eletroquímica; 5) Multímetro; 6) Fonte externa de eletricidade... ..	48
Figura 8 - Representação esquemática do sistema utilizado nas etapas 2 e 3 do trabalho. 1) Célula eletroquímica com janela de quartzo. 2) Lâmpada de vapor de mercúrio. 3) Célula fotoquímica provida de janela de quartzo, mas não de eletrodos. 4) Eletrodo de referência (ERH). 5) Sentido do fluxo que passa por (6) e (7). 8) Malha estendida de ADE® cuja superfície pode ser atingida pela radiação. Nessa etapa do trabalho não foi ligada a lâmpada.	50
Figura 9 - Sistema para degradação com células acopladas. 1) Célula fotoquímica; 2) Fonte de radiação; 3) Célula eletroquímica com janela de quartzo; 4) tubos de conexão entre as duas células..	55
Figura 10 - Percentagem de cloro ativo em função do pH.	57
Figura 11 - Imagem de MEV ampliada 500 x para a superfície eletródica do eletrodo de composição real $Ti/Ir_{0,04}Sb_{0,09}Sn_{0,87}O_2$	61
Figura 12 - Voltamograma cíclico do eletrodo de composição real $Ti/Ir_{0,04}Sb_{0,09}Sn_{0,87}O_2$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 100 mV s^{-1} considerando área unitária (Vs. ERH).	62
Figura 13 - Voltamograma ampliado na região anódica para o eletrodo de composição real $Ti/Ir_{0,04}Sb_{0,09}Sn_{0,87}O_2$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 100 mV s^{-1} considerando área unitária (Vs. ERH).....	63
Figura 14 - Voltamogramas do eletrodo de composição real $Ti/Ir_{0,04}Sb_{0,09}Sn_{0,87}O_2$ sobrepostos. (—) Tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) Tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 700 mg L^{-1} de Vermelho de Alizarina S. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} (Vs. ERH).	63
Figura 15 - Representação esquemática do espectro eletromagnético.	69
Figura 16 - Roda das cores correspondentes e espectro de cores em função do comprimento de onda.	69

Figura 17- (a) Soluções de vermelho de alizarina S 20 mg L ⁻¹ . Da esquerda para a direita tem-se pH = 1,9, 4,5, 6,8 e 11,8; (b) Comparação das cores da solução de vermelho de alizarina S em tampão fosfato ácido (pH = 1,9). Da esquerda para a direita, solução contendo 20 mg L ⁻¹ e solução contendo 700 mg L ⁻¹ do corante.....	70
Figura 18 - Gráfico de absorvância de soluções contendo 20 mg L ⁻¹ do corante em função do comprimento de onda. (—) pH = 1,9; (—) pH = 4,5; (—) pH = 6,8; (—) pH = 11,8.....	71
Figura 19- Decaimento de cor observado para j = 33,33 mA cm ⁻² . [Cl ⁻] em mmol L ⁻¹ (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.	73
Figura 20 - Decaimento de cor observado para j = 83,33 mA cm ⁻² . [Cl ⁻] em mmol L ⁻¹ (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.	74
Figura 21 - Decaimento de cor observado para j = 166,67 mA cm ⁻² . [Cl ⁻] em mmol L ⁻¹ (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.	74
Figura 22 - Comparação das exponenciais de decaimento extrapoladas para antes e depois da mudança de comportamento. (■—) Curva A; (●—) Curva B.....	76
Figura 23 - Decaimento de absorvância por hora de eletrólise em função do comprimento de onda (j = 33,33 mA cm ⁻²). A) [Cl ⁻] = 0,0 mmol L ⁻¹ , B) [Cl ⁻] = 20,0 mmol L ⁻¹ , C) [Cl ⁻] = 50,0 mmol L ⁻¹ e D) [Cl ⁻] = 0,0 mmol L ⁻¹ . t = 0,0 h (—), t = 1 h (—), t = 2 h (—), t = 3 h (—), t = 4 h (—) e t = 5 h (—).	78
Figura 24 - Remoção de COT (■) e DQO (■) em função da concentração de cloreto. Densidade de corrente: 33,33 mA cm ⁻² . Concentrações de cloreto (mmol L ⁻¹): 1) 0,0; 2) 20,0; 3) 50,0; 4) 100,0.	81
Figura 25 Remoção de COT (■) e DQO (■) em função da concentração de cloreto. Densidade de corrente: 83,33 mA cm ⁻² . Concentrações de cloreto (mmol L ⁻¹): 1) 0,0; 2) 20,0; 3) 50,0; 4) 100,0.	81
Figura 26 - Remoção de COT (■) e DQO (■) em função da concentração de cloreto. Densidade de corrente: 166,67 mA cm ⁻² . Concentrações de cloreto (mmol L ⁻¹): 1) 0,0; 2) 20,0; 3) 50,0; 4) 100,0.	82
Figura 27 - Remoção de COT em função do tempo de eletrólise para j = 33,33 mA cm ⁻² . [Cl ⁻] em mmol L ⁻¹ : (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.....	84
Figura 28 - Remoção de COT em função do tempo de eletrólise para j = 83,33 mA cm ⁻² . [Cl ⁻] em mmol L ⁻¹ : (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.....	84
Figura 29 - Remoção de COT em função do tempo de eletrólise para j = 166,67 mA cm ⁻² . [Cl ⁻] em mmol L ⁻¹ : (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.....	85
Figura 30 - A) Fotografia de uma amostra após 5 h de eletrólise em 100 mmol L ⁻¹ de cloreto e 166,67 mA cm ⁻² de corrente. B) Fotografia de uma amostra após 5 h de eletrólise em 50 mmol L ⁻¹ de cloreto e 33,33 mA cm ⁻² de corrente. C) Fotografia da solução de vermelho de alizarina S contendo 700 mg L ⁻¹ desse corante.	93
Figura 31 - Comparação entre os decaimentos de UV-Vis para os eletrodos (●) Ti/Ir _{0,01} Sb _{0,13} Sn _{0,86} O ₂ e (■) Ti/Ir _{0,27} Sb _{0,10} Sn _{0,63} O ₂	96

Figura 32 - Curvas de remoção de COT por tempo para os dois materiais eletródicos comparados. (■—) Ti/Ir _{0,27} Sb _{0,10} Sn _{0,63} O ₂ (●—)Ti/Ir _{0,01} Sb _{0,13} Sn _{0,86} O ₂ . A) Ajuste linear para a eletrólise conduzida com eletrodo de composição nominal Ti/Ir _{0,27} Sb _{0,10} Sn _{0,63} O ₂ ; B) Ajuste linear para a eletrólise conduzida com eletrodo de composição nominal Ti/Ir _{0,01} Sb _{0,13} Sn _{0,86} O ₂ ; C) Curvas não ajustadas para os dois materiais eletródicos.	98
Figura 33 - Imagem de MEV obtida para o eletrodo de composição nominal Ti/Ir _{0,27} Sb _{0,10} Sn _{0,63} O ₂ ampliado 500 vezes.	100
Figura 34 - Voltamograma obtido em tampão fosfato ácido 0,2 mol L ⁻¹ para o eletrodo de composição real Ti/Ir _{0,33} Sb _{0,17} Sn _{0,50} O ₂ . Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹ (Vs. ERH).	102
Figura 35 - Voltamograma obtido em ácido sulfúrico 0,5 mol L ⁻¹ para o eletrodo de composição real Ti/Ir _{0,33} Sb _{0,17} Sn _{0,50} O ₂ . Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹ (Vs. ERH).	102
Figura 36 - Voltamogramas sobrepostos obtidos para o eletrodo de composição real Ti/Ir _{0,33} Sb _{0,17} Sn _{0,50} O ₂ . (—) Em tampão fosfato ácido 0,2 mol L ⁻¹ e (—) em tampão fosfato ácido 0,2 mol L ⁻¹ contendo 250 mg L ⁻¹ do corante. Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹ (Vs. ERH).	103
Figura 37 - Voltamogramas obtidos para o eletrodo de composição real Ti/Ir _{0,33} Sb _{0,17} Sn _{0,50} O ₂ em (—) tampão fosfato ácido 0,2 mol L ⁻¹ contendo 50 mmol L ⁻¹ de cloreto de sódio e (—) tampão fosfato ácido puro (Vs. ERH).	104
Figura 38 - Decaimento de absorbância do corante em (●—) 15 °C, (▼—) 10 °C, (■—) 25 °C e (▲—) 20 °C.	105
Figura 39 - Decaimento de absorbância do corante em (●—) 35 °C, (▼—) 45 °C, (■—) 30 °C e (▲—) 40 °C.	106
Figura 40 - Variação da constante de velocidade (<i>k</i>) com a temperatura (<i>T</i>).	107
Figura 41 - Apresentação dos valores de EC(COT) e EC(DQO). 1) 10 °C, 2) 15 °C, 3) 20°C, 4) 25 °C, 5) 30 °C, 6) 35 °C, 7) 40 °C, 8) 45 °C.	110
Figura 42 - Variação de potencial com a temperatura. (■—) Potencial de célula (●—) Potencial de eletrodo (Vs. ERH).	111
Figura 43 - Representação esquemática do mecanismo de degradação do Vermelho de alizarina S. Fonte: GAO <i>et al.</i> (2006, p. 51).	112
Figura 44 - Estrutura do catalisador MnTSP/IPS utilizado por Zucca <i>et al.</i> (2008). Fonte: Zucca <i>et al.</i> (2008, p. 98).	113
Figura 45 - Mecanismo de degradação do vermelho de alizarina S proposto por ZUCCA <i>et al.</i> (2008). Fonte: Zucca <i>et al.</i> (2008, p. 100).	114
Figura 46 - Perfis cromatográficos obtidos para a eletrólise realizada em 35 °C. Cada perfil retrata um tempo de eletrólise diferente a cada 12 minutos.	115
Figura 47 - Estrutura molecular do íon alizarinossulfonato.	115

Figura 48 - Curvas de decaimento para o processo irradiado na célula eletroquímica. (■—) T = 35 °C, (●—) T = 40 °C e (▲—) T = 45 °C.	120
Figura 49 - Curvas de decaimento para o processo irradiado na célula fotoquímica. (■—) T = 35 °C, (●—) T = 40 °C e (▲—) T = 45 °C.	120
Figura 50 - Curva de aumento de temperatura por tempo de irradiação.	121
Figura 51 - Comparação entre os tempos 0 e 60 min para fotocatalise heterogênea do vermelho de alizarina S à 35 °C. (—) t = 0,0 min e (—) t = 60,0 min.	122
Figura 52 - Comparação das remoções de cor nos processos de degradação eletroquímica, eletroquímica irradiada na célula foto-eletroquímica e eletroquímica irradiada na célula fotoquímica. Cada linha do espectro diz respeito a um tempo de eletrólise em intervalos de 12 min.	124
Figura 53 - Cromatograma obtido para o processo irradiado na célula eletroquímica a 35 °C. Cada perfil corresponde a um tempo diferente a cada 12 minutos.	129
Figura 54 - Cromatograma obtido para o processo irradiado na célula fotoquímica a 35 °C. Cada perfil corresponde a um tempo diferente a cada 12 minutos.	130

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição média de efluentes de curtumes.	18
Tabela 2 - Grupos de algumas formas de tratamentos de efluentes.	19
Tabela 3 - Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.	22
Tabela 4 - Potenciais padrão de redução de diversas espécies oxidantes.....	26
Tabela 5- Perfis de concentração de cada solvente em função do tempo de análise.....	45
Tabela 6 - Dados de EDX para o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,86}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$	61
Tabela 7- Dados de força iônica em função da concentração de cloreto de sódio presente.....	68
Tabela 8 - Dados referentes às constantes de descoloração do VAS	79
Tabela 9 - Dados referentes à remoções de COT e DQO.....	83
Tabela 10 - Constantes de velocidade calculadas para a remoção de COT e tempos de meia vida para o decaimento de COT.....	86
Tabela 11 - Quantidade de cloro organicamente ligado após 5 horas de eletrólise.....	89
Tabela 12 - Dados referentes à eficiência de corrente (EC) em função da remoção de COT e em função da remoção de DQO.....	90
Tabela 13 - Dados de potencial de célula (E_{cel}), desvio padrão do potencial de célula (SD) e consumo energético (CE) para as eletrólises estudadas.....	92
Tabela 14 - Comparação de eletrólises isocondicionadas em diferentes materiais eletródicos	97
Tabela 15 - Parâmetros diversos obtidos para os dois materiais eletródicos.	99
Tabela 16 - Dados referentes à composição eletródica encontrada por EDX.	101
Tabela 17 - Constantes de velocidade (k) em função da temperatura do sistema.	107
Tabela 18 - Resultados de remoção de COT e DQO para as eletrólises	108
Tabela 19 - Geração de AOX ao fim da eletrólise em função da temperatura.....	109
Tabela 20 - Dados de eficiência de corrente, consumo energético, potencial médio de célula, potencial médio de eletrodo e desvios padrões dos potenciais citados.	110
Tabela 21 - Dados de massa para os intermediários encontrados em $t_{\text{el}} = 36$ min.	116
Tabela 22 - Constantes de velocidade calculadas para as degradações eletroquímicas irradiadas. IE – Irradiação no eletrodo. IS – Irradiação na solução contida na célula fotoquímica.	121

Tabela 23 - Constantes de velocidade comparadas.	123
Tabela 24 - Dados de remoção de COT e DQO para os processos irradiados. IS – Irradiação na célula fotoquímica. IE – Irradiação na célula foto-eletróquímica.	126
Tabela 25 - Dados de consumo energético, EC(COT) e EC(DQO).	127
Tabela 26 - Dados de potencial do eletrodo de trabalho (E_{ET}), potencial de célula (E_{Cel}) e desvio padrão percentual médio desses potenciais (SD) para os processos IE e IS	127
Tabela 27 - Dados comparados de geração de AOX. IE – Processo irradiado na célula eletróquímica, IS – Processo irradiado na célula fotoquímica e EP - Processo eletróquímico puro.	128

Sumário

1. Introdução.....	17
1.1. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	19
1.1.1. Processos físicos.....	19
1.1.2. Processos biológicos	20
1.1.3. Processos químicos	21
1.1.3.1. Processo eletroquímico utilizando eletrodos ADE [®] s.....	22
1.1.3.2. Processo fotocatalítico e processos eletroquímicos em presença de luz	26
1.2. CASO ESPECÍFICO DO TRATAMENTO DE SOLUÇÕES DE VERMELHO DE ALIZARINA S	29
1.3. COMPOSIÇÃO DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO	30
1.4. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO.....	32
1.4.1. Carbono orgânico total (COT)	32
1.4.2. Demanda química de oxigênio (DQO).....	33
1.4.3. Determinação de cor por espectrofotometria no ultravioleta/visível (UV-Vis).....	34
1.4.4. Avaliação da geração de compostos organoalogenados pelo teste de organoalogenados adsorvíveis (AOX)	35
1.4.5. Eficiência de corrente (EC)	36
1.4.6. Consumo energético (CE)	38
1.4.7. Voltametria cíclica	38
1.4.8. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.....	39
1.5. JUSTIFICATIVA	41
1.6. OBJETIVOS	41
2. Experimental.....	42
2.1. SOLUÇÕES DE VERMELHO DE ALIZARINA S	42
2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS	42

2.2.1. Análise de DQO	42
2.2.2. Análise de COT	43
2.2.3. Análises de AOX.....	43
2.2.4. Análises de UV-Vis.....	44
2.2.5. Análises de CLAE-MS.....	44
2.2.6. Voltametria Cíclica	45
2.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	45
2.4. INSTRUMENTAÇÃO PARA AS DEGRADAÇÕES.....	46
2.5. DENSIDADE DE CORRENTE E CONCENTRAÇÃO DE CLORETO	48
2.6. EFEITO DA TEMPERATURA	49
2.7. NATUREZA DO PROCESSO FOTOASSISTIDO	52
2.7.1. Tratamento fotocatalítico	53
2.7.2. Tratamentos eletroquímicos em presença de luz.....	54
3. Efeito da corrente e concentração de cloreto de sódio	56
3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ELETRODO:	59
3.1.1. Dados de MEV e EDX.....	61
3.1.2. Voltametria cíclica	62
3.2. TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE SOLUÇÕES DO CORANTE VERMELHO DE ALIZARINA S	64
3.2.1. Cálculos de força iônica	66
3.2.2. Aspectos gerais das cores e espectros de absorção do corante	68
3.2.3. Remoção de cor e cálculos cinéticos em função da densidade de corrente e da concentração de cloreto	72
3.2.4. Oxidação e remoção de matéria orgânica	80
3.2.5. Cálculos de eficiência de corrente e consumo energético.....	90
3.2.6. Seleção da melhor condição	92
3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	94
4. Influência da temperatura	95

4.1. MUDANÇA DE MATERIAL ELETRÓDICO.....	95
4.2. IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL ELETRÓDICO	100
4.2.1. Análises de MEV e EDX	100
4.2.2. Análises de Voltametria Cíclica.....	101
4.3. REMOÇÃO DE COR	104
4.4. REMOÇÃO E OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA, EFICIÊNCIA DE CORRENTE E CONSUMO ENERGÉTICO	108
4.5. DADOS DE CLAE-MS	112
4.6. CONCLUSÕES PARCIAIS	117
5. A natureza dos processos eletroquímicos irradiados.....	118
5.1. REMOÇÃO DE COR	118
5.2. OXIDAÇÃO E REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, EFICIÊNCIA DE CORRENTE E CONSUMO ENERGÉTICO	125
5.3. DADOS DE CLAE-MS	128
5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	130
6. Conclusões.....	132
Bibliografia.....	134

1. Introdução

O uso de corantes é bastante amplo na sociedade desde os primórdios da civilização. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química, o homem utiliza as cores em seu cotidiano já há mais de 20.000 anos, sendo o primeiro corante utilizado pelo ser humano o Negro-de-fumo (*Carbon Black*) (ABIQUIM, 2010).

Por volta de 3000 a.C., os seres humanos já utilizavam corantes inorgânicos como o Azul Egípcio (ABIQUIM, 2010). Outro fato conhecido é que os homens do período glacial utilizavam corantes para pintar cavernas reservadas aos cultos. É também conhecido que essas pinturas resistem há milênios (ABIQUIM, 2010).

De um caramujo marinho chamado *Murex* os romanos tiravam a cor vermelha das capas dos centuriões. Outro corante também muito utilizado era o índigo natural que conhecido desde os egípcios até os bretões, era extraído da planta *Isatis tinctoria* (ABIQUIM, 2010).

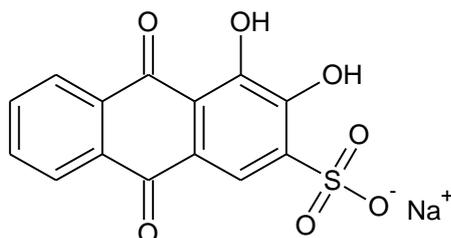
Foi, entretanto, apenas no século XIX que o homem passou a sintetizar corantes com técnicas mais apuradas, quando então William H. Perkin estudou a oxidação da anilina por dicromato de potássio e sintetizou acidentalmente o mauve (ABIQUIM, 2010). Perkin, com a ajuda de seu pai e de seu irmão, patenteou o corante descoberto e montou uma fábrica de corantes que contava com um laboratório de pesquisas. Em sua fábrica, Perkin descobriu também outros corantes (ABIQUIM, 2010).

Guaratini e Zanoni (1999) estimaram que há atualmente uma produção de aproximadamente 10.000 corantes no mundo dos quais 2.000 seriam destinados para a indústria têxtil. Entretanto, não são apenas as indústrias têxteis que utilizam corantes em suas atividades. Os corantes também são empregados em outros tipos de indústria, tais como a indústria de couros ou curtume.

Dentre os corantes empregados em curtumes e na indústria têxtil está o Vermelho de Alizarina S, também chamado alizarinossulfonato de sódio, um corante do tipo antraquinona empregado para conferir a cor vermelha aos couros (MOREIRA; COSTA; MOTHEO, 2010).

Esse corante é constituído por, além do grupamento antraquinônico, dois grupamentos fenólicos e um grupamento sulfônico, o que lhe confere alta solubilidade em água além de cor variável dependendo do pH do meio.

Figura 1 - Estrutura molecular do corante Vermelho de Alizarina S.



Devido a esse corante ser empregado em indústria de couros, o vermelho de alizarina S está presente em efluentes de elevada carga orgânica e frequentemente está associado a elevadas concentrações de cloreto (APAYDIN; KURT; GÖNÜLLÜ, 2009).

Segundo Apaydin, Kurt e Gönüllü (2009), os efluentes de curtumes variam muito dependendo de vários fatores tais como processo de curtimento, quantidade de água e outros. Segundo esses mesmos autores os tratamentos biológicos são inadequados para a remoção dos poluentes gerados por curtumes, especialmente quando se trata de taninos e amônia.

Trabalhos de Costa (2009) mostram elevada concentração de cloreto em curtumes. Essa elevada salinidade pode ter um fator útil que é a geração eletroquímica de espécies de cloro ativo, capazes de degradar rapidamente a cor de um efluente. A autora apresentou também dados de composição aproximada de efluentes de curtumes (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição média de efluentes de curtumes.

Parâmetro	Intervalo
COD (mg.L ⁻¹)	180 – 27000
BOD ₅ (mg.L ⁻¹)	210 – 4300
Fenóis totais* (mg.L ⁻¹)	0,4 – 100
Óleos e gorduras (mg.L ⁻¹)	49 – 620
Surfactantes aniônicos (mg.L ⁻¹)	10 – 400
Sólidos suspensos (mg.L ⁻¹)	925 – 36000
Amônio (mg.L ⁻¹)	17 – 380
Cromo total (mg.L ⁻¹)	3 – 350
Cloreto (mg.L ⁻¹)	1500 – 28000
Sulfato (mg.L ⁻¹)	1000 – 7000
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	1 – 500
pH	1 – 13

Fonte: Costa (2009, p. 32).

1.1. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de um efluente depende da composição deste. Existem várias metodologias de tratamento de efluentes. Algumas dessas metodologias foram aqui divididas em três grandes grupos a fim de melhor abordar a idéia. Esses três grandes grupos são tratamentos biológicos, químicos e físicos.

1.1.1. Processos físicos

Os tratamentos físicos normalmente não eliminam os contaminantes. Não raras as vezes os tratamentos físicos são etapas dos tratamentos de efluentes, como ocorre nos casos de coagulação/floculação e desidratação mecânica. O encapsulamento, por sua vez, consiste em elaborar massas de concreto misturado aos contaminantes de forma a gerar sólidos que, por sua vez, são aterrados. Também no chamado encapsulamento se enquadra o ato de imobilizar o lençol freático com uma camada de cimento de forma a impedir lixiviação de contaminantes para as águas subterrâneas (ROJAS; CONSOLI; HEINECK, 2008).

Tabela 2 - Grupos de algumas formas de tratamentos de efluentes.

Biológicos	Químicos	Físicos
Fitorremediação	Processos oxidativos avançados	Encapsulamento
Tratamento aeróbico	Tratamento eletroquímico	Coagulação
Tratamento anaeróbico	Tratamento fotoeletroquímico	Floculação

A coagulação/floculação é feita por sua vez com o arraste de materiais particulados finamente divididos em suspensão por agentes coagulantes (BARROS; NOZAKI, 2002). Em geral os agentes coagulantes são sais de alumínio ou ferro que podem ou não serem acompanhados por polieletrólitos sintéticos ou naturais (BARROS; NOZAKI, 2002).

1.1.2. Processos biológicos

Nos processos biológicos de tratamento de efluentes há remoção dos poluentes através de reações químicas que ocorrem no interior dos organismos vivos. Pires *et al.*, (2003), citam a fitorremediação como meio para mineralização de poluentes e/ou a geração de compostos menos tóxicos ou inócuos.

Entretanto, a fitorremediação consiste na aplicação de plantas para o tratamento de resíduos. Segundo Mendes *et al.*, (2005), as bactérias também podem ser capazes de decompor substâncias orgânicas a ponto de mineralizá-las. Freire *et al.*, (2000), relataram que bactérias, após tratamento prévio do efluente, podem levar compostos orgânicos clorados a mineralização através do tratamento anaeróbio.

Costa (2009) distingue os tratamentos biológicos em aeróbio e anaeróbio. No primeiro caso, o receptor de elétrons é o oxigênio molecular e as substâncias orgânicas podem ser mineralizadas pelo metabolismo das bactérias aeróbicas. Segundo Freire *et al.*, (2000), no processo anaeróbio, devido a ausência de oxigênio, os receptores de elétrons são os íons nitrato e sulfato. Nesse caso, os principais produtos de degradação causados pelo metabolismo são dióxido de carbono e gás metano.

Muito embora os tratamentos biológicos sejam eficientes e bastante aplicados no meio industrial, a capacidade de degradação de compostos orgânicos por parte de organismos vivos é limitada. Isso implica que nem sempre haverá completa oxidação dos compostos poluentes aplicando-se esses tratamentos (BERTAZOLI; PELEGRINI, 2002).

Alguns tipos de taninos, por exemplo, possuem estruturas químicas complexas que são difíceis de serem degradadas por microorganismos, quer seja na condição anaeróbia, quer seja na condição aeróbia (MINGSHU *et al.*, 2006; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005).

Kunz *et al.*, (2002), relatam que a remoção de cor também é bastante difícil em processos convencionais de tratamento de efluentes. Segundo Kunz *et al.*, 2002, os corantes podem prejudicar processos de fotossíntese e outros ciclos biológicos. Além disso, certas classes de corantes e seus produtos de degradação podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ *et al.*, 2002).

Koparal *et al.*, (2007) e Hunger (2003) relatam que processos aeróbios são ineficientes para a remoção de cor, sendo capazes de retirar apenas entre 10 e 20% desse parâmetro. Por outro lado, pelo tratamento anaeróbio se conseguem bons resultados de remoção de cor

(GEORGIU *et al.*, 2004). Todavia, não raras as vezes os processos anaeróbios de tratamento geram compostos mais tóxicos que os corantes tratados (COSTA, 2009).

Mesmo com eficiência relativamente alta em alguns casos, os processos biológicos apresentam várias limitações. Dentre essas limitações podemos citar a sensibilidade dos microorganismos ao pH e à composição do efluente, o que pode retardar ou até paralisar o metabolismo das bactérias. Além disso, os processos biológicos levam longo tempo para atingir os padrões adequados (BERTAZOLI; PELEGRINI, 2002; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Há também o inconveniente de que os processos aeróbios requerem grandes áreas para a construção dos tanques, o que é um empecilho tanto pela área quanto pelo custo desta.

1.1.3. Processos químicos

Os processos químicos de tratamento de efluentes surgem como uma alternativa para a remoção de cor e matéria orgânica. Zucca *et al.*, (2008) relatam bons resultados para o tratamento do vermelho de alizarina S utilizando um processo químico complexo de degradação.

Trabalhos de Moreira, Costa e Motheo (2010), revelaram que mediante o uso de eletrodos do tipo ADE[®] torna-se possível remover mais de 90% da cor de uma solução de vermelho de alizarina S usando-se o tratamento eletroquímico. Entretanto, muito embora nesse processo de oxidação haja altas remoções de cor, a remoção de matéria orgânica não apresenta grande eficiência (MOREIRA; COSTA; MOTHEO, 2010).

O tratamento eletroquímico consiste na aplicação de um potencial ou corrente a um sistema que, em princípio, necessita conter apenas um eletrodo de trabalho (ânodo) e um contra-eletrodo (cátodo). Trabalhos de Catanho, Malpass e Motheo (2006), utilizaram, além do cátodo e do ânodo, um eletrodo de referência para se determinar potenciais de eletrodo de trabalho.

O ânodo no caso é o eletrodo onde ocorre a oxidação e o cátodo é o eletrodo onde ocorre a redução. Corrêa e Zuín (2009), definem duas vias de oxidação eletroquímica sendo elas direta e indireta. A via de oxidação direta se dá quando a espécie se oxida diretamente através da corrente anódica. A oxidação indireta ocorre quando uma espécie eletroquimicamente gerada oxida a matéria orgânica na superfície anódica ou no seio da solução.

Tratar os processos eletroquímicos como processos químicos comuns de não é de todo correto, pois isso depende das espécies eletrogeradas que vão promover a oxidação. Não há para os processos eletroquímicos uma distinção tão clara que os distingue dos processos oxidativos avançados. Os processos eletroquímicos utilizando eletrodos de diamante dopado com boro como ânodos são tidos como um tipo de processo oxidativo avançado. Entretanto os processos eletroquímicos utilizando eletrodos ADE[®]s não são.

1.1.3.1. Processo eletroquímico utilizando eletrodos ADE[®]s

O que classifica um processo eletroquímico como sendo ou não um processo oxidativo avançado é a força de atração existente entre o ânodo e o radical hidroxila eletroquimicamente gerado (KALPALKKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). Nos processos oxidativos avançados, o agente oxidante é sempre o radical hidroxila, que por sua vez deve estar disponível para promover a reação de oxidação.

Kalpalka, Fóti e Comninellis (2008), publicaram uma tabela com potenciais de oxidação em meio ácido de diversos materiais eletródicos. Por essa tabela nota-se que quanto maior o potencial de oxidação do eletrodo e quanto maior é o potencial de desprendimento de oxigênio, mais fraca é a interação do radical hidroxila com a superfície anódica.

Tabela 3 - Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.

Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O ₂ (V)	Força de adsorção M-•OH	Capacidade oxidante do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4-1,7	0,18	Forte	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		
SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,70		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,30	Fraca	Alta

Fonte: Kalpalka, Fóti, Comninellis (2008, p. 9).

É importante ter em mente que os processos eletroquímicos podem gerar radicais hidroxilas, o que é uma característica própria dos processos oxidativos avançados. Entretanto,

o simples fato de gerar radicais hidroxilas não faz dos processos eletroquímicos tipos de processos oxidativos avançados. Isso ocorre porque o radical hidroxila produzido eletroquimicamente pode não estar tão disponível para a oxidação quanto estaria em um processo oxidativo avançado. Não estando o radical hidroxila disponível, a reação de oxidação se dará por outros meios (CORRÊA; ZUÍN, 2009).

Conforme já citado, nos processos oxidativos avançados o agente oxidante é sempre o radical hidroxila. Existem várias formas de se gerar esse oxidante, que por sua vez é um agente mineralizante eficiente (tabela 4). Dentre as formas de produção do radical hidroxila pode-se citar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (FREIRE *et al.*, 2000), O_3/OH^- (MAHMOUD; FREIRE, 2007), processo foto-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004), etc.

Nos processos eletroquímicos nem sempre a oxidação se dá pelo radical hidroxila. Barcelos, 2009 relata a produção de cloro ativo em eletrodos ADE[®] quando em meio de cloreto. Dados semelhantes foram disponibilizados por Santos, Afonso e Dutra (2009) com eletrodos de dióxido de estanho dopado com antimônio. Segundo esses autores as espécies de cloro ativo são capazes de conduzir a mineralização parcial da matéria orgânica. Costa *et al.*, (2009), relatam a geração de espécies oxidantes como peroxidifosfato em diamante dopado com boro. O peroxidifosfato também pode levar os compostos orgânicos à mineralização, mas essa não é uma via de processo oxidativo avançado.

No caso dos eletrodos do tipo ADE[®], esses são em geral compostos por uma mistura de óxidos de metais de transição depositados sobre um substrato metálico. Desses compostos oxigenados há um ou mais óxidos condutores eletrocatalisadores e eletroativos como Co_3O_4 , IrO_2 e RuO_2 e um ou mais óxidos semicondutores tais como ZrO_2 , CeO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 e TiO_2 .

Os óxidos semicondutores podem ser úteis para aumentar os sobrepotenciais de reação de desprendimento de oxigênio, a seletividade e a estabilidade do material eletródico (ARDIZZONE; TRASATTI, 1996). Esse é o caso do dióxido de estanho, um semicondutor do tipo *n* que é capaz não só de aumentar o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio como também é capaz de acumular radicais hidroxilas na superfície eletródica, podendo, pois, promover a oxidação mesmo de espécies orgânicas recalcitrantes (CARDOSO, 2010).

Todavia, segundo Cardoso (2010), o dióxido de estanho apresenta problemas de passivação de superfície, fazendo com que sua vida útil seja pequena. Uma forma de contornar esse problema é adicionar ao dióxido de estanho pentóxido de antimônio que também aumenta a condutividade e o sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (KÖTZ;

STUCKI; CARCER, 1991). Estudos de Correa-Lozano, Comninellis e Battisti (1997), mostram que a adição de dióxido de irídio ao dióxido de estanho dopado com pentóxido de antimônio aumenta ainda mais a condutividade e a durabilidade do material eletrodico.

Como é lógico, os óxidos condutores são adicionados para conferir maior condutividade elétrica (ARDIZZONE; TRASATTI, 1996). Segundo dados de Szpyrkowicz *et al.* (2005), os dióxidos de rutênio e de irídio são bons eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de cloro, sendo o primeiro mais eficiente que o segundo. Entretanto trabalhos de Trasatti (2000) apontam que o dióxido de rutênio pode se dissolver com a formação de óxidos superiores sendo, portanto, o dióxido de irídio mais mecânica e eletroquimicamente estável. Todavia, segundo Corrêa e Zuín (2009), muito embora a estabilidade do material eletrodico possa ser comprometida com a geração de óxidos superiores, esses podem ser úteis na degradação de poluentes.

Corrêa e Zuín (2009), descrevem que os eletrodos ADE[®] podem oxidar materiais orgânicos por duas vias através da ação de espécies chamadas de oxigênios ativos. A primeira delas é a oxidação pelo oxigênio ativo fisicamente adsorvido. Esse tipo de oxigênio ativo é o radical hidroxila que uma vez gerado (eq. 01) promove a mineralização de compostos presentes na solução (eq. 02).

A segunda via de oxidação se dá através do oxigênio ativo quimicamente adsorvido. Esse oxigênio é gerado sob a forma de radical hidroxila e devido à forte interação do material eletrodico com esse radical ocorre a formação na superfície do eletrodo dos chamados óxidos superiores ou oxigênio ativo quimicamente adsorvido (eq. 03). Esses óxidos superiores podem promover a oxidação pouco eficiente e muito seletiva de substâncias orgânicas (eq. 04). Ao contrário, a oxidação por radical hidroxila se dá de forma eficiente e pouco seletiva, levando os compostos orgânicos à completa mineralização.

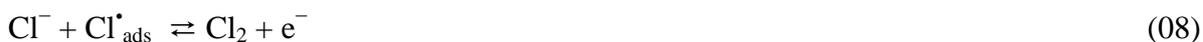


Ainda segundo Corrêa e Zuín (2009), tanto o oxigênio ativo fisicamente adsorvido como o oxigênio ativo quimicamente adsorvido podem dar origem a uma reação paralela chamada reação de desprendimento de oxigênio (eqs. 05 e 06). Essa reação faz com que haja

perdas na eficiência de degradação, pois a corrente que deveria ser destinada para a oxidação de compostos orgânicos acaba sendo destinada para a geração de oxigênio molecular.



Em presença de cloreto, os eletrodos ADE[®]s podem gerar espécies de cloro ativo de maneira muito eficiente (SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2009). Essas espécies de cloro ativo são o cloro molecular (eqs. 07 e 08) e o ácido hipocloroso (eq. 09), sendo que quanto mais ácido é o pH, maior é o deslocamento do equilíbrio no sentido da geração de cloro molecular (eq. 09). O íon hipoclorito também pode ser gerado através do ácido hipocloroso quando este se encontra em meio básico (eq. 10).



Segundo Moreira, Costa e Motheo (2010), as espécies de cloro ativo podem oxidar compostos orgânicos, mas sua eficiência de mineralização é baixa, sendo que ainda há a possibilidade de serem gerados compostos organoclorados. Os compostos organoclorados por sua vez são compostos que no geral, apresentam elevada toxicidade. Além disso, trabalhos de Reynol (2010), apontam certos pesticidas organoclorados como sendo disruptores endócrino.

Além dos inconvenientes apresentados até aqui quanto ao uso dos eletrodos ADE[®]s, pela tabela 4 vemos também que as espécies de cloro ativo são bem menos eficientes que o radical hidroxila para promover a oxidação de matéria orgânica.

Tabela 4 - Potenciais padrão de redução de diversas espécies oxidantes.

Oxidante	E_R^0 (V vs. EPH)
Fluor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (\bullet OH)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

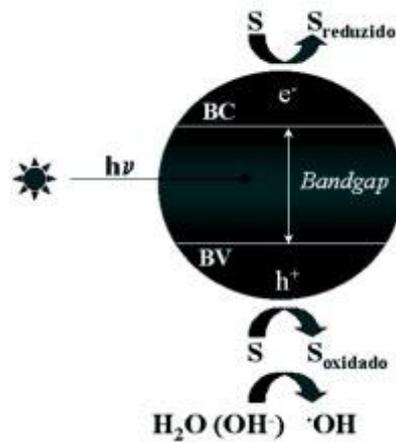
Fonte: PERA-TITUS *et al.* (2004, p. 221).

1.1.3.2. Processo fotocatalítico e processos eletroquímicos em presença de luz

Nos processos oxidativos avançados o radical hidroxila pode estar na superfície de um sólido ou no seio da solução. Na fotocatalise heterogênea, por exemplo, o radical hidroxila se encontra na superfície de um sólido fotocatalisador. Já no processo Fenton o radical hidroxila se encontra no seio da solução.

Segundo Corrêa e Zuín (2009), na fotocatalise heterogênea um óxido semiconductor fotoativo é irradiado gerando vacâncias na banda de valência (h^+) e elétrons (e^-) na banda de condução (fig. 02). As vacâncias podem promover a oxidação direta de um composto orgânico (eq. 11) ou podem gerar radicais hidroxilas altamente oxidantes (eq. 12). Os radicais hidroxilas por sua vez mineralizam os compostos orgânicos presentes no meio (eq. 13) (CORRÊA; ZUÍN, 2009).

Figura 2 - Ilustração do processo fotocatalítico heterogêneo na superfície de um semiconductor fotoativo.



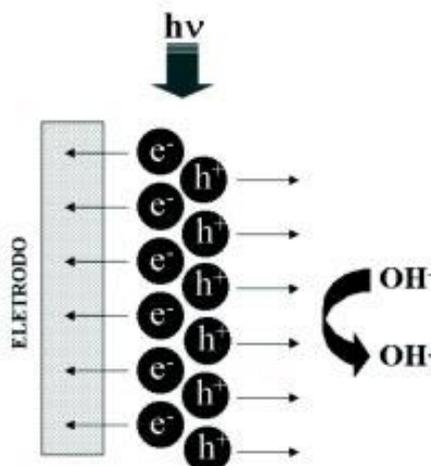
Fonte: Tauchert e Peralta-Zamora (2004, p. 198).



Quando se trata de processos de oxidação há a possibilidade de serem combinados dois ou mais processos para aumentar a eficiência. Nessa perspectiva podemos citar o processo fotoeletroquímico que por sua vez, pode ocorrer por duas vias. A primeira delas é aquela onde o eletrodo apresenta em sua composição um material condutor e um material semiconductor fotoativo como no caso de um ADE[®].

Quando o eletrodo é irradiado, no interior do óxido semiconductor fotoativo são geradas vacâncias na banda de valência e elétrons na banda de condução do semiconductor (CORRÊA; ZUÍN, 2009; TAUCHERT; PERALTA-ZAMORA, 2004).

Figura 3 - Ilustração esquemática do processo eletroquímico foto-assistido.



Fonte: Tauchert e Peralta-Zamora (2004, p. 198).

Os elétrons gerados então fluem através de um circuito externo de forma a restarem apenas vacâncias na banda de valência (fig. 3). Essas vacâncias por sua vez potencializam a capacidade oxidante do eletrodo (CORRÊA; ZUÍN, 2009). Nesse caso o processo é chamado de eletroquímico foto-assistido.

Dessa forma as espécies oxidantes podem ser geradas em maior quantidade que nos processos eletroquímicos e nos processos fotocatalíticos puros, ocorrendo, portanto um sinergismo com a junção dos processos (CATANHO, 2005).

Outra via de oxidação é o processo fotoquímico eletro-assistido. Nesse processo as espécies como cloro molecular são geradas eletroquimicamente e uma vez geradas são clivadas pela radiação gerando radicais altamente oxidantes (eq. 14, 15 e 16) (FENG; SMITH; BOLTON, 2007). Assim, a oxidação ocorre de forma indireta.



Dessa forma, as espécies oxidantes geradas oxidam a amostra levando-a à reação de mineralização com maiores rendimentos que no processo eletroquímico puro. Como as substâncias fotoativas estão no seio da solução, a clivagem delas também se dá no seio da solução, conduzindo reações talvez mais rápidas e não limitadas pelo transporte de massa até

a superfície do eletrodo. Feng, Smith e Bolton (2007) relatam a fotólise do ânion hipoclorito e do ácido hipocloroso através de radiação ultravioleta com comprimento de onda 254 nm.

Além dessa via, há também a possibilidade do processo fotoquímico eletro-assistido contribuir com a oxidação de substâncias orgânicas através da clivagem de compostos organoclorados. Esses compostos podem sofrer quebra das ligações cloro-carbono em presença de luz (DUARTE, 1999) gerando assim radicais cloros altamente reativos.

1.2. CASO ESPECÍFICO DO TRATAMENTO DE SOLUÇÕES DE VERMELHO DE ALIZARINA S

Vários autores já estudaram o tratamento do vermelho de alizarina S (VAS) usando os mais diversos métodos. Zucca *et al.* (2008), relataram o branqueamento de uma solução desse corante mediante uso de água oxigenada, sendo a reação catalisada pelo composto 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfina-Mn(III) suportado sobre sílica modificada. Esses autores relataram que o vermelho de alizarina S é um importante corante têxtil além de ser largamente utilizado também em histoquímica.

Segundo Zucca *et al.* (2008), nas condições experimentais testadas o melhor resultado de degradação foi observado em pH neutro. Ainda nos trabalhos desses autores identifica-se que o processo de mineralização do VAS é interrompido na geração do ácido ftálico.

Faouzi, Nasr e Abdellatif (2006), degradaram o vermelho de alizarina S eletroquimicamente utilizando eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Através de análises de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) os autores perceberam que tanto para valores baixos quanto para valores elevados de densidade de corrente há completa remoção do corante.

Yi, Chen e Yuan (2008) degradaram o vermelho de alizarina S utilizando eletrodos de fibra de carbono ativado e obtiveram remoções de DQO de 74% em pH neutro e alcalino depois de uma hora de eletrólise. Acréscimos de 10,3% nessa remoção são conseguidos na eficiência de remoção de DQO quando a eletrólise ocorre em meio de cloreto. A remoção de cor conseguida por esses autores chegou a 83,9%.

Yi e Chen (2007) conseguiram 98% de remoção de cor e 76,5% de remoção de DQO após uma hora de eletrólise utilizando eletrodos de fibra de carbono ativado e sulfato de sódio como eletrólito suporte.

Lachheb *et al.* (2002), estudaram pelo método de fotocatalise heterogênea a degradação de um efluente simulado contendo vermelho de alizarina S, alaranjado de corceína G, vermelho de metila, vermelho do Congo e azul de metileno. O catalisador empregado nesse trabalho foi o mineral titânia (TiO_2) irradiado por luz ultravioleta. Segundo esses autores houve completa mineralização desses compostos. Os autores propuseram esse tratamento como metodologia para desintoxicação e descoloração de efluentes têxteis em países semiáridos.

Mediante uso do processo Fenton utilizando ferro (0) em pó como catalisador, Devi *et al.* (2009), estudaram o mecanismo de degradação do vermelho de alizarina S em pH ácido. Nesse caso foram empregados como oxidantes o peróxido de hidrogênio e o persulfato de amônio, tendo o último apresentado melhores resultados de degradação que o primeiro.

Através de altas voltagens, Gao *et al.* (2006), degradaram o vermelho de alizarina S pelo método de eletrólise por descarga luminescente. Esse processo foi catalisado por de ferro (II) e os autores observaram a remoção completa do vermelho de alizarina S em 250 mL de solução a uma concentração de 30 mg L^{-1} após 10 minutos de eletrólise. O sucesso desse processo se deve a geração de espécies altamente energéticas que levam a mineralização dos compostos orgânicos.

Não foram encontrados quaisquer dados que relatem a degradação do vermelho de alizarina S utilizando eletrodos do tipo ADE[®]. Também não se encontraram trabalhos que citem o uso de tampão fosfato como agente controlador das condições de pH para a degradação desse corante.

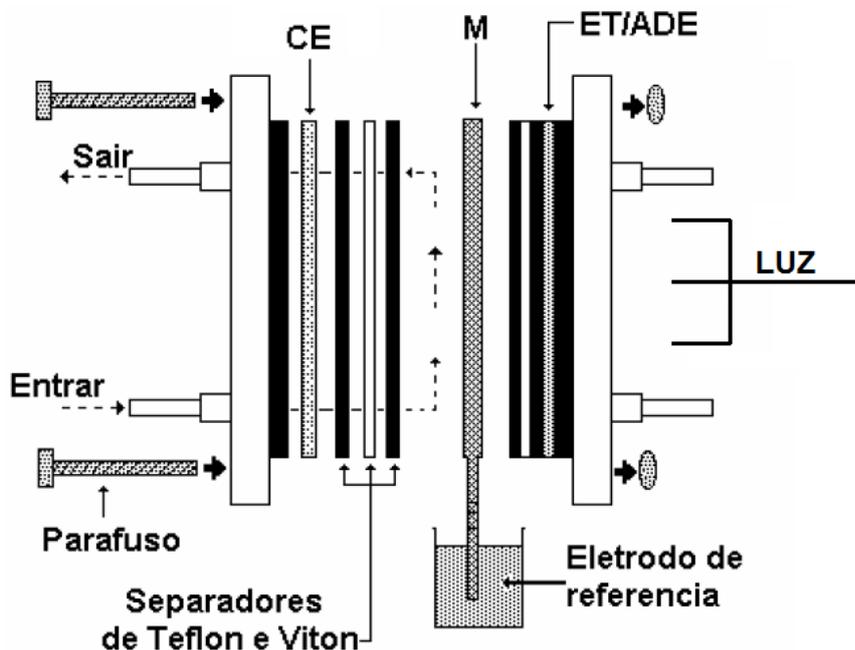
1.3. COMPOSIÇÃO DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO

Um sistema eletroquímico é constituído por vários elementos. Esses elementos são basicamente uma fonte externa de eletricidade, um conjunto de eletrodos, uma célula eletroquímica, um reservatório, uma bomba e um trocador de calor (CATANHO, 2005).

A fonte externa de eletricidade no caso é responsável pela aplicação do potencial no sistema. O conjunto de eletrodos pode conter dois ou três elementos. No primeiro caso, há o cátodo e o ânodo, já no segundo caso é acrescentado o eletrodo de referência.

Quanto à célula eletroquímica, vários modelos podem ser utilizados. Um desses modelos é a célula do tipo filtro-prensa, que consiste em uma série de peças de teflon e viton, além de poder conter também espumas para melhorar a vedação do sistema (figura 4).

Figura 4 - Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica do tipo filtro-prensa. Na figura CE é o contra eletrodo, ET/ADE é o eletrodo de trabalho (ânodo dimensionalmente estável) e M é a Membrana de Nafion responsável pelo contato elétrico entre a célula e o eletrodo de referência.



Fonte: Malpass (2004, p. 22)

Há uma diferença singular entre a célula eletroquímica e a célula foto-eletroquímica. Quando se trata da célula foto-eletroquímica, essa possui uma janela na qual é colocada uma placa de quartzo. Essa placa permite então a entrada de radiação ultravioleta no interior da célula.

No reservatório contem a solução a ser tratada. Entre o reservatório e a célula há uma bomba que promove o fluxo de solução do reservatório para a célula e da célula para o reservatório, formando assim um sistema cíclico e contínuo.

A solução a ser tratada deve conter um eletrólito suporte que tem a função de aumentar a condutividade do meio (CATANHO, 2005; COSTA, 2009; BARCELOS, 2009). Esse eletrólito suporte pode ainda ter a função de controlar algumas grandezas eletroquímicas tais como pH e força iônica (COSTA *et al.*, 2009).

Outro fator importante que se relaciona com o eletrólito suporte é a condutividade. Geralmente quanto maior a concentração de eletrólito suporte, maior é a condutividade do meio e, portanto, menor é o consumo energético do processo (COSTA, 2009).

1.4. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO

Devido à degradação dos compostos orgânicos vários outros compostos podem surgir, sendo que nem sempre a mineralização completa é possível de ser atingida. Dessa forma tornam-se necessários parâmetros para avaliar a eficiência de degradação bem como a geração de espécies potencialmente tóxicas.

Para essas finalidades várias técnicas podem ser utilizadas. Dentre tais técnicas podemos citar a determinação do carbono orgânico total (COT), determinação da demanda química de oxigênio (DQO), determinação da cor por espectrofotometria no ultravioleta/visível (UV-Vis) e geração de compostos organoalogenados pelo teste de organoalogenados adsorvíveis (AOX).

Além das avaliações de eficiência do tratamento e de geração de compostos tóxicos, no processo eletroquímico é interessante avaliar a superfície eletródica por voltametria cíclica (VC) e a natureza dos intermediários formados na degradação para determinação do mecanismo de reação. Os intermediários gerados podem ser analisados via técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-MS).

1.4.1. Carbono orgânico total (COT)

O teste de COT é usado para identificar os átomos de carbono organicamente ligados em substâncias dissolvidas e não-dissolvidas. Para a determinação do COT a matriz orgânica é oxidada a dióxido de carbono que é quantificado logo em seguida. Uma das formas de se mensurar o carbono orgânico total é quantificar o dióxido de carbono gerado em um analisador de infravermelho não dispersivo (IVND) (VOGEL; HARF; ROHR, 2000).

Um método usual para a oxidação da matéria orgânica a dióxido de carbono é a oxidação catalítica à alta temperatura (OCAT). Nessa técnica usa-se um catalisador de platina suportada em óxido de alumínio à altas temperaturas e a combustão se dá sob fluxo de oxigênio constante (APHA, 1998; BOURGEOIS; BURGESS; STUETZ, 2001).

Quando se utiliza o método de oxidação OCAT, a quantificação do COT pode ser feita simplesmente quantificando-se o Carbono Orgânico não Purgável (CONP). Nesse método a amostra é acidificada até $\text{pH} \leq 2$ usando ácido livre de carbono (geralmente ácido fosfórico ou clorídrico). Em seguida a amostra é purgada com gás oxigênio ou nitrogênio livre de

carbono removendo assim o gás carbônico presente. A medida do carbono total (CT) da amostra é então reportada como COT (VOGEL; HARF; ROHR, 2000).

O método CONP é relativamente rápido e consome pouca amostra, mas algumas substâncias orgânicas voláteis não podem ser determinadas por esse método, pois são eliminadas antes da combustão. Não é aconselhável também utilizar esse método em amostras que espumam (SHIMADZU, 2001). A unidade da medida de COT é o mgC L^{-1} .

1.4.2. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO é a medida de matéria oxidável por dicromato de potássio. O dicromato de potássio é um oxidante forte e a quantidade desse oxidante consumida é expressa em quantidade equivalente de oxigênio. Por tal motivo, a unidade utilizada na medida de DQO é $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ (VOGEL; HARF; ROHR, 2000).

Vários interferentes são encontrados em matrizes orgânicas. Esses interferentes podem por sua vez mascarar os resultados de uma análise de DQO, tendo em vista que em princípio, a única matéria oxidável deve ser de natureza orgânica. Entretanto, alguns compostos de natureza inorgânica são oxidáveis por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dando assim um valor elevado e irreal de DQO. Dentre esses interferentes podem ser citados os íons Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- e NO_2^- . Os haletos podem, além de interferir nos valores de DQO, inibir o íon Ag^+ , que é adicionado ao sistema como catalisador da oxidação (VOGEL; HARF; ROHR, 2000; APHA, 1998).

Para evitar a interferência do íon cloreto geralmente utiliza-se o sal sulfato de mercúrio II, que por sua vez, fornecendo íons Hg^{2+} para a solução, forma um sal solúvel de HgCl_2 , inibindo assim a oxidação do Cl^- (VOGEL; HARF; ROHR, 2000; APHA, 1998). A fim de evitar empecilhos devido a presença de cloreto, deve haver na solução de leitura uma razão de 10:1 (massa:massa) de Hg^{2+} para Cl^- (APHA, 1998).

Freqüentemente a análise de DQO é feita pelo método de refluxo fechado com determinação colorimétrica. Esse método gera uma quantidade relativamente pequena de resíduos tóxicos de metais tais como prata, mercúrio e chumbo além de ser também um método bastante econômico.

Durante a digestão que se dá a 150°C , o íon dicromato se reduz a cromo (III). Para que ocorra a reação de redução a matéria orgânica é então oxidada. Para essa reação é necessário que haja um meio fortemente ácido:



Dessa maneira determina-se a quantidade de cromo III ou cromo VI por espectrofotometria na região do visível. O cromo (III) é analisado em 600 nm e o cromo (VI) em 420 nm.

1.4.3. Determinação de cor por espectrofotometria no ultravioleta/visível (UV-Vis)

A análise de cor pode ser feita mensurando-se mudanças na conformação eletrônica das espécies a serem detectadas. Quando uma molécula absorve radiação, sua configuração eletrônica é alterada, ocorrendo à promoção de um elétron de um nível mais baixo para um nível mais alto de energia.

Dessa maneira, um elétron pode ser promovido dos níveis π , σ e n para os níveis π^* , σ^* , atingindo assim o chamado estado excitado (HARVEY, 2000). Essa promoção é possível porque os orbitais de maior energia, aqui assinalados com o asterisco, estão próximos dos orbitais ocupados (HARVEY, 2000).

Para que ocorra a transição eletrônica deve haver uma radiação com comprimento de onda e energia características. O que determina qual é a energia e o comprimento de onda a serem absorvidos é o chamado grupo cromóforo. Mudanças no grupo cromóforo podem causar mudanças no comprimento de onda, na energia e na intensidade de absorção. Prever como se dão essas mudanças com a alteração do grupo cromóforo, entretanto, é difícil (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996).

Na espectrometria de UV-Vis ocorrem basicamente quatro transições que são $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. As mais importantes são, entretanto, as transições $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, pois elas envolvem transições de grupos funcionais característicos e envolvem comprimentos de onda facilmente acessíveis (HARVEY, 2000).

Devido às interferências nos processos fotossintéticos naturais, a cor dos efluentes deve ser removida antes do seu lançamento nos corpos d'água. A cor verdadeira de um efluente/corpo d'água é aquela observada após a remoção da turbidez. A cor aparente é aquela medida sem a retirada da turbidez (COSTA, 2009).

A medida mais fácil da cor é feita mensurando-se a absorbância do composto em um dado comprimento de onda na região do visível (400 – 800 nm), mas isso nem sempre é válido. Segundo Costa (2009), certos corantes como o preto ácido 210, só apresentam

completa remoção de sua cor quando bandas de absorção na região do ultravioleta são completamente removidas.

1.4.4. Avaliação da geração de compostos organoalogenados pelo teste de organoalogenados adsorvíveis (AOX)

Segundo a organização internacional de padronizações (ISO), o parâmetro chamado AOX é definido como a quantidade equivalente de cloro, bromo e iodo presentes em compostos orgânicos que quando determinados são expressos como cloreto (ISO, 2004).

Para a determinação dos chamados compostos organoalogenados adsorvíveis, a primeira etapa consiste na adsorção desses compostos sobre carvão ativado num processo chamado extração em fase sólida (ISO, 2004). Este processo necessita de agitação, o que pode ser feito em mesa rotatória (*shaking*).

Após a extração, os haletos inorgânicos adsorvidos são removidos por lavagem com solução de nitrato de sódio acidificada com ácido nítrico. Em seguida o carvão ativado contendo apenas os haletos orgânicos é completamente oxidado. Dessa maneira os haletos presentes nos compostos orgânicos são liberados para a solução e são quantificados.

Para oxidar a matéria orgânica pode ser usada a pirólise da amostra em presença de oxigênio molecular e em seguida os haletos são quantificados por microcoulometria. Na etapa de pirólise, o carvão ativado contendo a matéria orgânica é incinerado em temperaturas próximas a 950 °C sob fluxo de oxigênio constante. Seguida a oxidação vem a etapa de determinação dos haletos. Essa é feita microcoulometricamente utilizando prata metálica como ânodo e ácido acético como eletrólito suporte. A medida em que os íons Ag^+ são produzidos, haletos são precipitados como AgX , onde X simboliza os íons Cl^- , Br^- e I^- . Após a precipitação quantitativa dos haletos, a quantidade de íons Ag^+ aumenta e o ponto final da titulação é atingido, o qual pode ser identificado por um par de eletrodos indicadores polarizados. Dessa maneira, a concentração de haletos pode ser determinada por meio da lei de Faraday, considerando a quantidade de carga consumida até a precipitação completa dos haletos (APHA, 1998; ISO, 2004; ANALYTIK JENA, 1997).

1.4.5. Eficiência de corrente (EC)

Segundo Rajeshwar e Ibanez (1997), a eficiência de corrente é a fração de corrente destinada à reação de interesse. Quando a reação é uma reação de oxidação de um ou mais compostos orgânicos, a eficiência de corrente (EC) é descrita como o produto da corrente empregada para a oxidação dos compostos orgânicos (I_{org}) pela corrente total (I_{total}) (eq. 18).

$$EC = \frac{I_{org}}{I_{total}} \quad (18)$$

A EC é freqüentemente calculada pelos valores de DQO, a qual é expressa em termos de $mgO_2 L^{-1}$. A principal reação que diminui a EC em meio aquoso é a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Se a corrente é proporcional a massa de oxigênio produzida na reação, a EC pode ser expressa em termos do oxigênio necessário para se oxidar a matéria orgânica (MO_{2org}) e massa de oxigênio produzido pela RDO (MO_{2total}) (eq. 19).

$$EC = \frac{MO_{2org}}{MO_{2total}} \quad (19)$$

A massa de oxigênio correspondente à fração orgânica da solução que foi oxidada (MO_{2org}) se relaciona algebricamente com a DQO e o volume de solução pela equação 20:

$$MO_{2org} = (DQO_0 - DQO_t) \cdot V \quad (20)$$

Considerando-se que toda a corrente aplicada ao sistema eletroquímico foi empregada para a produção de oxigênio chegamos a equação 21:

$$MO_{2total} = \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol elétrons}} \cdot \frac{1 \text{ mol elétrons}}{F} \cdot It \cdot \frac{32 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = \frac{8It}{F} \quad (21)$$

Substituindo as equações 20 e 21 na equação 19, obtemos a equação 22 (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006):

$$EC = FV \frac{(DQO_0 - DQO_t)}{8It} \quad (22)$$

Na expressão 22, os valores de DQO_0 e DQO_t são os valores de DQO inicial e DQO num tempo t qualquer (s), respectivamente (gO_2L^{-1}), I é a corrente aplicada (A), F é a constante de Faraday (C mol^{-1}) e V é o volume de solução (L). A EC é um parâmetro adimensional que vai de 0 a 1 ou de 0 a 100%, quando expresso em porcentagem.

A EC é, portanto, a eficiência de corrente para a oxidação de átomos de C, N e S presentes em compostos orgânicos e também para a oxidação de compostos inorgânicos presentes no meio.

Entre as medidas de DQO e COT há uma razão DQO/COT de 2,67. Essa razão corresponde à razão mássica entre o oxigênio molecular (32 g mol^{-1}) e o carbono (12 g mol^{-1}). Entretanto, na prática a razão DQO/COT pode variar de 0, quando as substâncias redutoras são resistentes à oxidação por dicromato, a 6,33 ou superior, quando há substâncias redutoras tais como metano ou quando há compostos inorgânicos no meio (BELTRÁN; DE LORA; RAMALHO, 1996). Apesar de não ser via de regra, é satisfatório para boa parte dos casos a utilização da razão de 2,67 entre DQO/COT (EMMANUEL *et al.*, 2004). Dessa maneira a equação 22 se transforma na equação 23:

$$EC = 2,67 FV \frac{(COT_0 - COT_t)}{8It} \quad (23)$$

Nessa expressão, o COT é expresso em gC L^{-1} . Há de se levar em consideração que se o número de átomos de carbono não se alterar em um processo oxidativo, a eficiência de corrente baseada em termos de COT será 0. Entretanto, quando o estado de oxidação dos compostos muda, a DQO também se altera e nesse caso a eficiência de corrente é diferente de 0 mesmo não havendo mineralização.

1.4.6. Consumo energético (CE)

O consumo energético nada mais é que uma estimativa da quantidade de energia necessária para tratar certo volume de solução. Nesse caso, o consumo energético é dimensionado em kWh L⁻¹.

Para se fazer esse cálculo pode ser usada a seguinte expressão (eq. 24):

$$CE = \frac{I \cdot U \cdot t}{1000V} \quad (24)$$

Onde CE é o consumo energético (kWh L⁻¹), I é a corrente (A), U é a tensão aplicada ($V = J C^{-1}$), t é o tempo de eletrólise (s) e V é o volume de solução tratado (m³) e 1000 é uma constante de proporcionalidade.

1.4.7. Voltametria cíclica

Segundo Gomes (2009), a técnica de voltametria cíclica fornece informações qualitativas acerca de um sistema eletroquímico. Essas informações remetem o processo eletroquímico que ocorre na superfície eletródica em um dado intervalo de potencial. A observação ou não de um processo na superfície de um eletrodo depende da velocidade de varredura em que é realizada a voltametria cíclica (SOUZA *et al.*, 2003).

Como o nome sugere, a voltametria cíclica gera um gráfico cíclico de potencial (eixo das abscissas) contra corrente (eixo das ordenadas). Esse gráfico, chamado voltamograma, inicia-se então em um potencial estipulado (E_i) e vai até um potencial determinado (E_{li}) onde ocorre a mudança do sentido de varredura (GOMES, 2009). Nesse voltamograma devem ser observados processos catódicos, relativos à redução e processos anódicos, relativos à oxidação (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). O carregamento da dupla camada elétrica também pode ser observado com essa técnica (PROFETI, L. P. R., 2004).

Processos como reações de desprendimento de cloro e oxigênio podem ser observados através de um voltamograma cíclico dependendo da faixa de potencial varrido (PROFETI, L. P. R., 2004).

No caso específico do uso de eletrodos do tipo ADE[®], é possível observar também picos de oxidação e redução relativos à formação dos óxidos superiores (PROFETI, L. P. R., 2004).

Outro parâmetro que pode ser observado com a técnica de voltametria cíclica é a chamada eletroatividade de algumas substâncias (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Uma substância eletroativa apresenta um pico no voltamograma relativo à sua adsorção e concomitante oxidação (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Esse pico geralmente ocorre em potenciais positivos e pode caracterizar um processo irreversível, que segundo Ticianelli e Gonzalez (2005), ocorre quando a diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução é maior que 0,059 V.

Segundo Costa (2009), parâmetros de carga anódica do eletrodo podem ser calculados à partir dos voltamogramas pela técnica de integração da área do gráfico na região anódica.

1.4.8. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas

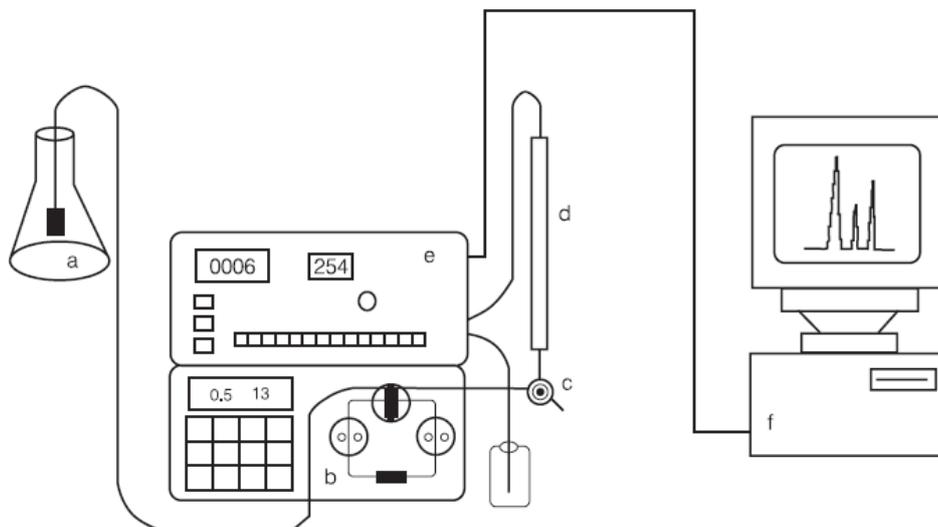
Os sistemas cromatográficos são fundamentados na migração diferencial dos componentes de uma mistura que ocorre devido a diferentes interações existentes entre duas fases imiscíveis: a fase móvel e a fase estacionária. Em decorrência da grande possibilidade de combinação entre diferentes fases móveis e fases estacionárias, a cromatografia torna-se uma técnica extremamente versátil, sendo capaz de separar compostos presentes em uma variada distribuição de misturas (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

Embora os primeiros estudos sobre cromatografia tenham se dado em 1906, a técnica foi praticamente ignorada até a década de 30 e, sendo redescoberta, a cromatografia ganhou novos impulsos tecnológicos que fizeram dela uma técnica poderosa para separação e análise de componentes de uma mistura (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

Com os avanços tecnológicos surgiu a técnica conhecida como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Nessa técnica a coluna cromatográfica possui partículas pequenas e por isso faz-se necessário o uso de uma bomba de alta pressão para eluir a amostra na coluna (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

A figura 5 mostra um esquema representativo de um cromatógrafo líquido de alta eficiência.

Figura 5 - Esquema representativo de um cromatógrafo líquido de alta eficiência. **A)** reservatório da fase móvel; **B)** bomba de alta pressão; **C)** válvula de injeção; **D)** coluna; **E)** detector; **F)** registrador.



Fonte: Degani, Cass e Vieira, (1998, p. 24).

O detector representado na figura 5 pode ser um aparelho analítico qualquer, desde que esse aparelho atenda às necessidades e requisitos do sistema cromatográfico. Um tipo comum e útil de detector é o espectrômetro de massas. Esse detector além de ser capaz de quantificar as substâncias é também capaz de identificar previamente a estrutura das mesmas através de fragmentações. Todavia, não são todas as técnicas de espectroscopia de massas que geram fragmentações.

Segundo Moraes e Lago (2003), os espectrômetros de massas são compostos basicamente por uma fonte de íons, um separador de massas e um detector. Como fonte de íons existe a chamada “electrospray”. Essa técnica de ionização tem ganhado bastante espaço nos últimos anos e contribuído bastante para as publicações acadêmicas (MORAES; LAGO, 2003).

Moraes e Lago, 2003, relatam que a ionização por “electrospray” consiste basicamente em formar um spray que se dissolvata lentamente gerando íons e liberando-os para o estado gasoso. Em princípio a técnica de electrospray não deveria gerar fragmentos devido à baixa energia na qual ocorrem seus processos de ionização. Entretanto, em muitos casos há formação de fragmentos, o que pode ser útil para a identificação de substâncias.

Para o caso de análise em sistemas eletroquímicos, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência é muito útil quando acoplada ao espectrômetro de massas para a separação e identificação de intermediários das reações de oxidação. A detecção desses intermediários

permite prever o mecanismo de reação e também permite estudar os efeitos da geração desses no curso das eletrólises.

Assim sendo, a CLAE pode fornecer informações úteis indicando, por exemplo, espécies recalcitrantes, intermediários e eventualmente mudanças de mecanismos em diferentes condições experimentais.

1.5. JUSTIFICATIVA

Devido à atividade industrial cada vez mais crescente no Brasil, torna-se necessário para o bem do meio ambiente elaborar metodologias de tratamento de efluentes que sejam eficientes e baratas. Nesse âmbito surge a proposta do tratamento eletroquímico. Muito embora não estejamos tratando nesse trabalho um efluente real, abordamos a questão do tratamento de uma solução ácida de um corante empregado tanto nos curtumes como na indústria têxtil. Ademais, antes de se aplicar um processo de tratamento em um efluente real faz-se necessário conhecer o comportamento das substâncias presentes nesse efluente perante o processo a ser empregado.

1.6. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é desenvolver uma metodologia eficiente de tratamento eletroquímico para o corante vermelho de alizarina S. Para avaliar a eficiência do tratamento foram feitas análises de COT, DQO, UV-Vis, AOX e CLAE-MS. A partir desses parâmetros espera-se encontrar uma condição ótima para degradação de soluções de vermelho de alizarina S. Com esse trabalho buscamos entender melhor como se dá a degradação desse corante em presença de cloreto e em meio ácido.

2. Experimental

Neste capítulo são fornecidos os detalhes experimentais sobre a degradação de soluções de vermelho de alizarina S em diferentes concentrações de corante e de cloreto de sódio, diferentes densidades de corrente, diferentes materiais eletródicos, diferentes volumes tratados e também, em diferentes processos de degradação, sendo esses os processos eletroquímico, fotocatalítico e eletroquímico em presença de luz.

2.1. SOLUÇÕES DE VERMELHO DE ALIZARINA S

As soluções de vermelho de alizarina S foram preparadas com água ultrapura proveniente de um purificador Milli-Q UV da Milipore. Utilizou-se o corante vermelho de alizarina S P.A. da Sigma Aldrich e eletrólito suporte foi de cloreto de sódio P.A. da Synth. Utilizou-se para controle de pH e como eletrólito suporte principal um tampão $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ composto por $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico P.A. Mallinckrodt e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato monobásico mono-hidratado de sódio P.A. Sigma Aldrich. Dessa forma conseguiu-se manter o valor de $\text{pH} = 1,9 \pm 0,1$. Ao fim de cada eletrólise foram feitas medidas de pH que constataram que o valor do mesmo variou para $2,00 \pm 0,3$.

2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

Esta seção descreve as metodologias empregadas nas análises de monitoramento das degradações.

2.2.1. Análise de DQO

Construiu-se uma curva de calibração para DQO com padrões de 20, 100, 300, 500, 700 e $900 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Os padrões foram feitos a partir de uma solução estoque de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de hidrogenoftalato de potássio (KHP) ($M = 204,2212 \text{ g mol}^{-1}$). Essa solução possui uma DQO de $1,176 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}/\text{g KHP}$. Empregou-se KHP P.A. de marca Necali, seco por duas horas em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Utilizou-se o método de refluxo fechado descrito por APHA (1998). Nesse método empregou-se $1,5 \text{ mL}$ de solução digestora, $3,5 \text{ mL}$ de solução reagente-ácido sulfúrico e

2,5 mL de amostra em um tubo de borosilicato (HACH). O sistema foi então homogeneizado e levado para digestão por duas horas à temperatura de 150 °C em digestor DRB 200 da marca HACH. Após a digestão, as amostras foram agitadas deixadas sob repouso por dez minutos. Passado esse tempo, as amostras por mais uma vez foram agitadas e deixadas em repouso por 30 minutos. Seguindo esses procedimentos, levou-se as amostras para leitura.

A solução digestora foi composta por 0,035 mol L⁻¹ de dicromato de potássio P.A. (Synth) e por 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de mercúrio dihidratado P.A. (J.T. Baker). Antes da pesagem do dicromato esse foi seco por três horas em estufa à 110 °C.

Para a solução reagente ácido sulfúrico foi usado ácido sulfúrico J.T. Baker 98% P.A. e sulfato de prata J.T. Baker P.A. obedecendo-se uma relação de 5,5 g Ag₂SO₄/Kg H₂SO₄.

Para leitura utilizou-se um colorímetro HACH modelo DR/890 com leitura no modo de absorvância para 600 nm (leitura de Cr³⁺). Baseado na curva de calibração calculou-se então da DQO das amostras.

2.2.2. Análise de COT

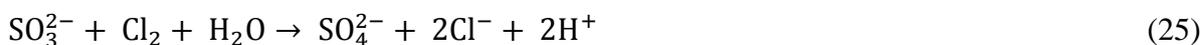
A solução padrão para construção da curva de calibração para a análise de COT foi uma solução de KHP 1720 mg L⁻¹. Essa solução contém uma concentração de 1000 mgC L⁻¹. A partir dessa solução, gerou-se por diluição outra com concentração de 500 mg L⁻¹. Elaborou-se então duas curvas varrendo os intervalos de 20 a 500 mg L⁻¹ e 500 a 1000 mgC L⁻¹. As duas curvas foram elaboradas para o método de CONP já descrito na seção 1.5.1. Para elaboração das curvas utilizou-se a diluição proporcionada pelo próprio aparelho. As leituras foram feitas em aparelho TOC-V_{CPH} da Shimadzu.

2.2.3. Análises de AOX

O método de AOX utilizado se restringe à análises para concentrações de carbono orgânico inferiores a 10 mg L⁻¹ e para concentrações de cloreto inferiores a 1 g L⁻¹ (ALVES, 2010). Para manter essas condições foram feitas as diluições necessárias nas amostras.

Foram feitos 100 mL de solução contendo 3,5 mL das amostras a serem analisadas. Para garantir que não haveria interferência do cloro molecular nas análises foi adicionado ao sistema 1 mL de solução estequiometricamente adequada de sulfito de sódio P.A. J.T. Baker,

considerando que todo o cloreto foi convertido em cloro molecular. A condição estequiométrica obedece a seguinte equação:



O volume de 100 mL preparado foi então repartido em dois volumes iguais. Cada um desses volumes foi adicionado a um erlemeyer e a esse sistema adicionaram-se 2,5 mL de solução de nitrato de sódio P.A. Merck a uma concentração de 17 g L⁻¹. Adicionou-se ainda ao sistema 0,5 mL de ácido nítrico P.A. 65% Merck. Feito isso, verteu-se sob os erlemeyers 50 mg de carvão ativo Analytik Jena.

Os erlemeyers foram então levados para agitação (*shaking*) em mesa agitadora de (NT145 da Novatécnica) por uma hora a 100 rpm. Feita a agitação, o sistema foi então filtrado em capsulas providas de lã de vidro e após isso, o filtrado foi lavado por 3 vezes com solução de nitrato de sódio P.A. Merck em concentração de 1,7 g L⁻¹. Para a filtragem empregou-se filtro DF3U da Analytik Jena. Em seguida cobriu-se a amostra filtrada com lã de vidro e levou-se para leitura que se deu por microcoulometria conforme descrito na seção 1.5.4.

2.2.4. Análises de UV-Vis

As análises de UV-Vis foram realizadas mediante uso de espectrofotômetro MultiSpec-1501 da Shimadzu com célula de temperatura controlada (25 ± 0,1 °C). Para a realização das análises, as amostras de corante mais concentradas (700 mg L⁻¹) foram diluídas 20 vezes e as de menor concentração (250 mg L⁻¹) foram diluídas 10 vezes.

Traçaram-se então espectros varrendo o intervalo de comprimento de onda compreendido entre 200 e 800 nm. Para registrar constantes de velocidade de remoção de cor foi monitorada a banda cujo máximo de absorbância está situado em aproximadamente 424 nm.

2.2.5. Análises de CLAE-MS

Para tentar identificar o mecanismo de reação foram feitas análises de CLAE-MS. Essas análises foram conduzidas em aparelho cromatográfico Acquity UPLC da Waters com

bomba binária. O detector empregado foi um espectrômetro de massas por “*electrospray*” XEVO-TQ de marca Waters com triploquadrupolo.

Empregou-se fase móvel variável por gradiente variando a proporção dos solventes *A* e *B*. O solvente *A* utilizado foi água ultrapura purificada em aparelho Mili-Q Milipore Academic (90%) e ácido fórmico P.A. J.T. Baker (10%). O solvente *B* empregado foi uma mistura de acetonitrila J.T. Baker (90%) com ácido fórmico (10%). A tabela 5 mostra os perfis de solvente ao longo do tempo.

Tabela 5- Perfis de concentração de cada solvente em função do tempo de análise.

Tempo/min	% Solvente A	% Solvente B
0	90	10
10	80	20
20	30	70

Manteve-se o fluxo de solução de 1 mL min⁻¹. A temperatura do detector foi mantida na fonte em 150 °C e para dessolvatação em 300 °C.

2.2.6. Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica foram feitas em Potenciostato/Galvanostato PGSTAT30. Foram feitos ensaios dessa técnica com uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em soluções de tampão fosfato ácido 0,2 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Para averiguar a eletroatividade do corante vermelho de alizarina S foram feitos ensaios com soluções contendo tampão fosfato ácido 0,2 mol L⁻¹ e vermelho de alizarina S 250 mg L⁻¹. Para observar a reação de desprendimento de cloro foram feitos voltamogramas com soluções contendo 50 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio. As janelas de potencial estudadas foram de 0,4 a 1,5 V e 0,4 a 1,8 V.

2.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Foram preparados eletrodos de malha estendida com composição nominal Ti/Ir_{0,01}Sb_{0,13}Sn_{0,86}O₂ e Ti/Ir_{0,27}Sb_{0,10}Sn_{0,63}O₂ junto ao *Grupo de electrocatálisis e electroquímica de polímeros – Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante*, segundo a metodologia descrita por Montilla *et al.* (2004a), Montilla *et al.* (2004b), Montilla *et al.* (2004c). Nessa metodologia, o substrato foi tratado com solução de ácido

oxálico 10% por uma hora e em seguida foi colocada sob o suporte a solução precursora contendo os sais a serem decompostos dissolvidos em etanol e ácido clorídrico. A decomposição dos sais foi feita em presença de ar atmosférico. A área útil aproximada dos eletrodos utilizados é de 6 cm^2 (40% da área total).

A caracterização desses eletrodos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia de raios-X dispersos (EDX) junto ao já citado grupo espanhol de pesquisa.

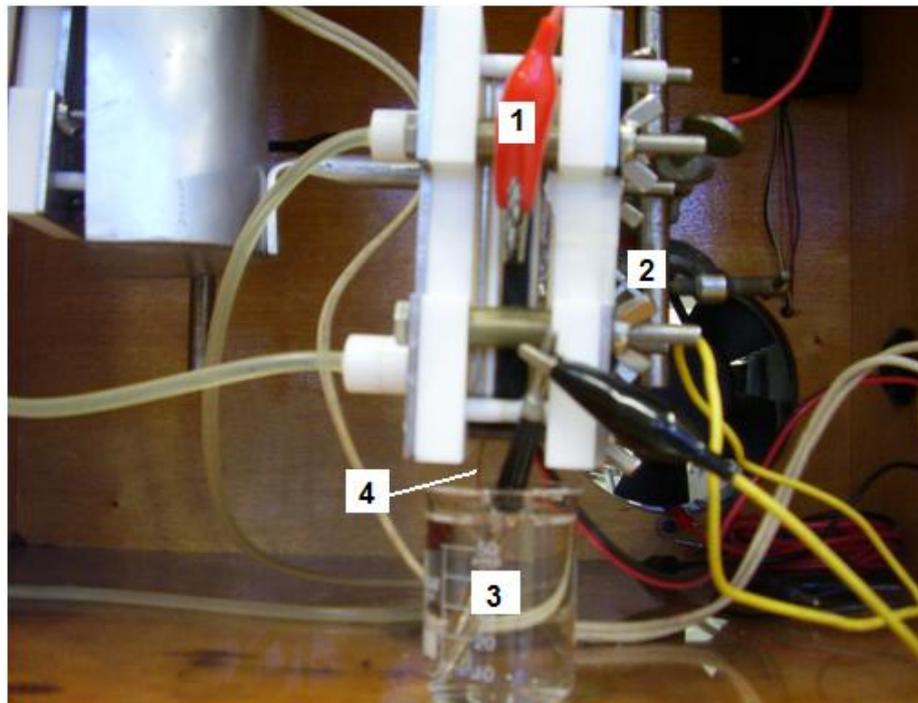
Análises de voltametria cíclica descritas na seção 2.2.6 foram também usadas para observar a transição $\text{IrO}_2 \rightleftharpoons \text{IrO}_3$.

2.4. INSTRUMENTAÇÃO PARA AS DEGRADAÇÕES

Na primeira parte do trabalho empregou-se uma célula do tipo filtro-prensa contendo um contra-eletródo (aço inoxidável) e um eletródo de trabalho (ADE[®] de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,86}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$). Na segunda e na terceira parte do trabalho foi utilizada uma célula do tipo filtro-prensa contendo um contra eletródo (aço inoxidável), um eletródo de trabalho (ADE[®] de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,27}\text{Sn}_{0,63}\text{Sb}_{0,10}\text{O}_2$) e uma membrana IONAC AM 3470 que promovia o contato elétrico entre a célula galvânica e um eletródo reversível de hidrogênio (ERH). A membrana ficava então embebida em uma solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o ERH conforme o esquema apresentado pela figura 4 (seção 1.3).

Como os eletrodos de trabalho utilizados foram malhas estendidas, empregou-se separadores de viton esponjosos para promover a vedação do sistema. Separadores de teflon e viton maciços também foram empregados conforme o esquema apresentado na figura 4 (seção 1.3). A figura 6 mostra o sistema eletroquímico empregado na segunda e na terceira parte do trabalho. O mesmo sistema foi aplicado na primeira parte do trabalho, mas com outro eletródo de trabalho e sem o eletródo de referência.

Figura 6 - Sistema eletroquímico empregado. 1) Eletrodo de trabalho (ADE®); 2) Contra eletrodo (aço inox); 3) Eletrodo de referência; 4) Membrana.

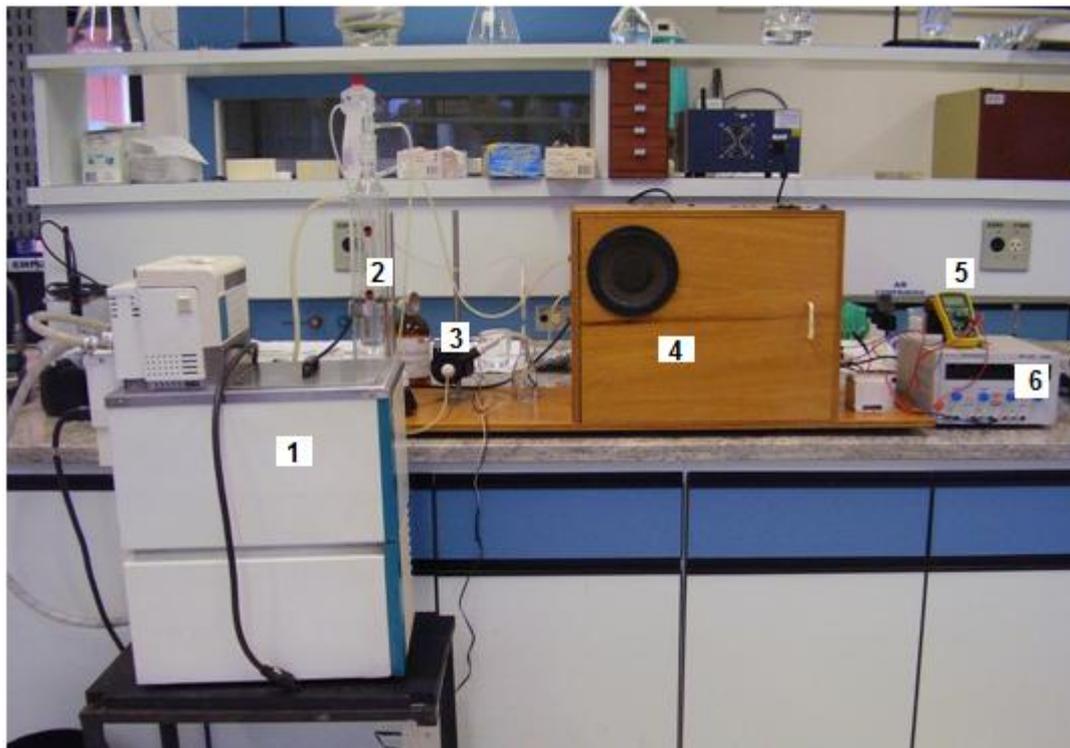


Como fonte externa de eletricidade foi utilizada uma fonte Minipa MPL-3303. Para medida do potencial do eletrodo de trabalho foi empregado um multímetro digital Minipa ET-1100. O controle de temperatura foi realizado mediante uso de um reservatório encamisado. Dentro da camisa havia um fluxo de água que funcionava como trocador de calor. Essa água era fornecida por um banho RTE-221 da Neslab.

Para medir a temperatura, no interior do reservatório era colocada uma sonda Minipa MTK-01 acoplada a um termômetro digital Minipa APPA MT-520.

Através de uma bomba manteve-se o fluxo de solução do corante constante em 290 mL min^{-1} através do sistema. A figura 7 mostra o sistema de degradação montado.

Figura 7 - Sistema de degradação montado. 1) Banho termostático; 2) Reservatório encamisado; 3) Bomba; 4) Caixa contendo a célula eletroquímica; 5) Multímetro; 6) Fonte externa de eletricidade.



2.5. DENSIDADE DE CORRENTE E CONCENTRAÇÃO DE CLORETO

A corrente e a concentração de cloreto influem diretamente na cinética de degradação dos compostos orgânicos (MOREIRA; COSTA; MOTHEO, 2010). Espera-se que quanto maior a corrente aplicada e quanto maior a concentração de cloreto, maior será a velocidade de degradação. Por esse motivo nessa etapa do trabalho foram avaliadas a influência da corrente aplicada e da concentração de cloreto na degradação de soluções de vermelho de alizarina S em concentração de 700 mg L^{-1} .

Essas soluções foram feitas em meio tamponado contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato ácido de $\text{pH} = 1,9 \pm 0,1$. O pH das soluções foi medido com auxílio de um pHmetro Qualxtron 8010 calibrado com tampões de $\text{pH} = 4$ e 7 . Foram degradadas soluções contendo cloreto de sódio em concentrações de $0, 20, 50$ e 100 mmol L^{-1} .

O tempo de eletrólise foi de cinco horas. Durante as duas primeiras horas foram coletados $0,750 \text{ mL}$ de solução a cada 15 minutos para leitura em UV-Vis. Desde o início das eletrólises houve coleta de soluções em volumes de 4 mL para leitura de COT a cada hora. Uma amostra inicial de 30 mL foi coletada após o acerto de temperatura. Para evitar que a amostra inicial causasse grande variação de volume, o volume de solução colocado no

reservatório era de 330 mL. Após o acerto de temperatura a amostra inicial era colhida e a eletrólise iniciava-se em um volume de 300 mL. A temperatura foi mantida constante em 35 ± 1 °C.

Aplicaram-se correntes de 33,33, 83,33 e 166,67 mA cm⁻² para cada concentração de cloreto. Análises de DQO foram realizadas para amostras inicial e final e análises de AOX foram realizadas para o ponto final das eletrólises. Análises de COT foram realizadas a cada hora de eletrólise a fim de avaliar a cinética de remoção de carbono orgânico.

O material eletródico empregado tinha composição nominal Ti/Ir_{0,01}Sb_{0,13}Sn_{0,86}O₂. Esse material foi previamente ativado por quatro horas antes do início dos trabalhos em tampão fosfato ácido 0,2 mol L⁻¹ com uma corrente de aproximadamente 83,33 mA cm⁻². Não foram feitas medidas de potencial do eletrodo de trabalho nessa etapa do projeto. Antes de cada eletrólise era feita a ativação do eletrodo por uma hora em tampão fosfato ácido 0,2 mol L⁻¹ em corrente de 83,33 mA cm⁻².

2.6. EFEITO DA TEMPERATURA

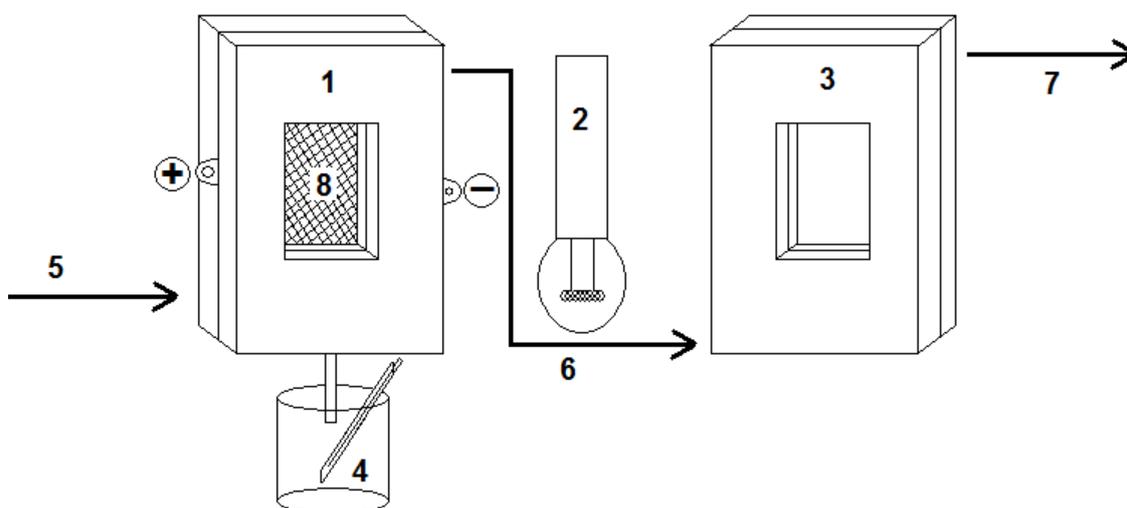
Ao final da primeira etapa dos experimentos notou-se que o eletrodo utilizado (composição nominal Ti/Ir_{0,01}Sn_{0,86}Sb_{0,63}O₂) havia passivado. Isso foi diagnosticado devido ao fato de que não era mais possível estabilizar o potencial de célula. Tendo isso ocorrido, resolveu-se testar outro material eletródico supostamente mais resistente. Dados de Cardoso (2010), reportam que o dióxido de estanho sofre passivação e por isso eletrodos contendo esse óxido podem morrer. Trasatti (2000), reporta que o IrO₂ é um óxido condutor muito resistente. Correa-Lozano, Comninellis e Battisti (1997) estudaram a adição de IrO₂ ao SnO₂ e Sb₂O₅ e observaram que incrementos de IrO₂ aumentam a estabilidade eletródica.

Por essas razões, nessa etapa do trabalho decidiu-se utilizar um material eletródico que tivesse uma quantidade de irídio significativamente maior. Assim, nessa nova etapa utilizou-se um eletrodo de composição nominal Ti/Ir_{0,27}Sn_{0,63}Sb_{0,10}O₂. Para efeitos de comparação de rendimento entre materiais eletródicos, foi escolhida a condição de eletrólise com corrente de 33,33 mA cm⁻² e concentração de cloreto de 50 mmol L⁻¹ da etapa anterior para serem feitos novos estudos nas próximas etapas. Assim foi feita uma eletrólise de cinco horas com as mesmas condições experimentais da etapa anterior para ver como se comportaria o sistema com o eletrodo de composição nominal Ti/Ir_{0,27}Sn_{0,63}Sb_{0,10}O₂ em relação ao sistema contendo

o eletrodo utilizado na etapa anterior. Conseguiu-se, pois, uma melhoria significativa nos resultados. Essa melhoria será melhor discutida mais adiante na seção 4.1.

Nessa etapa do trabalho variou-se a concentração do corante, o material eletródico e a quantidade de células do sistema, buscando já otimizações prévias de eletrólise para a etapa posterior. Foram utilizadas duas células, uma eletroquímica provida com janela de quartzo e uma fotoquímica conforme apontado e explicado na figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática do sistema utilizado nas etapas 2 e 3 do trabalho. **1)** Célula eletroquímica com janela de quartzo. **2)** Lâmpada de vapor de mercúrio. **3)** Célula fotoquímica provida de janela de quartzo, mas não de eletrodos. **4)** Eletrodo de referência (ERH). **5)** Sentido do fluxo que passa por **(6)** e **(7)**. **8)** Malha estendida de ADE[®] cuja superfície pode ser atingida pela radiação. Nessa etapa do trabalho não foi ligada a lâmpada.



A célula fotoquímica nada mais é que uma célula do tipo filtro prensa com janela de quartzo desprovida de qualquer tipo de eletrodo. Dessa forma, quando a luz incidia sob a célula fotoquímica, se houvesse alguma espécie fotoativa no meio, isto é, uma espécie que sofresse clivagem com incidência de radiação, ocorreriam reações químicas envolvendo radicais gerados fotoquimicamente. Todavia, nessa etapa do trabalho não foi utilizada luz, sendo que a célula fotoquímica foi adicionada apenas a título de se ter uma comparação mais fidedigna com os resultados da etapa posterior, onde foi estudada a natureza do processo foto-assistido.

Nessa etapa do trabalho foram feitos ensaios em corrente e concentração de cloreto constantes, sendo $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Em princípio, foi planejado estudar a otimização dos valores de temperatura e pH, mas ensaios de

solubilidade mostraram que o corante vermelho de alizarina S não se dissolve nos tampões fosfato neutro e básico.

Como os primeiros resultados com ensaios de temperatura mostraram um balanço entre a regra de Van't Hoff e a lei de dissolução dos gases, foram então feitos estudos mais amplos de temperatura a fim de conhecer melhor o fenômeno de concorrência que foi observado.

A concentração do corante foi diminuída a fim de observar os efeitos da concentração relativa de cloreto sob o vermelho de alizarina S. Na primeira etapa o melhor ponto de degradação do corante estava em 50 mmol L^{-1} de Cl^{-} para cada 700 mg L^{-1} de corante. Na segunda etapa foi decidido então estudar condições contendo 50 mmol L^{-1} de Cl^{-} para cada 250 mg L^{-1} de corante. Essa medida foi tomada porque se quis observar o efeito de concentrações extremas de cloreto sob a degradação, mas devido à problemas de solubilidade, coube diminuir a concentração de corante, aumentando assim a relação Cl^{-}/VAS .

Foi adicionado ao reservatório 450 mL de solução até a estabilização da temperatura. Uma vez estabilizada a temperatura, era então feita a coleta de 30 mL de solução como amostra inicial. As eletrólises iniciavam assim com um volume inicial de 420 mL retirando-se 4 mL de amostra para leituras de UV-Vis e CLAE-MS a cada 12 minutos de eletrólise. O tempo de eletrólise foi de uma hora. Como não foi possível determinar a ordem de reação para remoção de COT na primeira etapa, na segunda etapa foram feitas apenas análises inicial e final de COT, verificando a remoção desse parâmetro ao longo de uma hora. Análises de DQO também foram feitas apenas para se ter informações de remoção desse parâmetro. O aumento do volume de solução em relação à etapa anterior foi justificado pelo fato de haver nesse novo sistema uma célula adicional.

Nessa etapa foi medido o potencial do eletrodo de trabalho mediante uso de um ERH conforme apontado nas figuras 6 e 8. Esse potencial foi medido porque nessa etapa tentou-se identificar os intermediários de degradação através de CLAE-MS.

Segundo Lewis e Randall (1961) o potencial é o fator termodinâmico eletroquímico que está relacionado com a força motriz de um processo, ou seja, a energia livre de Gibbs (eq. 26). Por esse motivo, certamente o potencial seria um parâmetro útil para estudar os intermediários gerados em função da temperatura, tendo em vista que o potencial seria uma medida indireta da espontaneidade de um processo.

$$\Delta G = - n\varepsilon F \quad (26)$$

Na equação 26, ΔG é a energia livre de Gibbs, n é o número de elétrons transferidos, ε é o potencial do eletrodo de trabalho e F é a constante de Faraday.

O fluxo de solução no interior das células foi mantido constante em 290 mL min^{-1} . O tempo de eletrólise foi de uma hora. Foram feitos ensaios em temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Análises de UV-Vis e CLAE-MS foram feitas para amostras retiradas a cada 12 minutos. Análises de AOX foram realizadas ao término das eletrólises.

2.7. NATUREZA DO PROCESSO FOTOASSISTIDO

Os processos eletroquímicos podem ocorrer de forma direta ou indireta. Segundo CORRÊA e ZUÍN, 2009, os processos diretos são aqueles que ocorrem pela oxidação mediante a transferência de corrente elétrica na superfície do eletrodo (processos faradaicos). Os processos indiretos são aqueles que ocorrem através de uma reação química com alguma espécie gerada a partir de processos diretos. Assim tem-se que a conversão eletroquímica de cloreto em cloro molecular (eq.08) é um processo direto e a reação entre cloro molecular e matéria orgânica gerando vários produtos (eq. 27) é um processo indireto.



Esta é apenas uma representação hipotética, não se tratando de uma equação balanceada, sendo que R , R' e R'' representam cadeias orgânicas. Nessa abordagem, as reações indiretas ocorrem em sua maioria no seio da solução. Essas reações por sua vez podem gerar espécies organocloradas representadas por $R''Cl$.

Os processos foto-assistidos então podem ocorrer por duas vias. A primeira delas seria com a foto-indução de uma corrente anódica na superfície eletródica em decorrência da absorção de radiação por essa (figura 3, seção 1.1.3). Essa absorção de radiação gera então uma carga anódica maior na superfície eletródica favorecendo processos diretos.

A segunda via seria a absorção de radiação por espécies fotoativas eletrogeradas e posterior clivagem das mesmas (eqs. 14, 15 e 16, seção 1.1.3). A clivagem dessas espécies geraria, por consequente, espécies radicalares reativas que provocariam a oxidação e mineralização da matéria orgânica presente no meio.

Não foram encontrados na literatura pesquisada quaisquer dados similares aos que foram estudados nesse trabalho. A metodologia desse estudo será descrita adiante na seção 2.7.2.

2.7.1. Tratamento fotocatalítico

Em teoria o processo fotocatalítico deve ocorrer quando há incidência de radiação na superfície de um eletrodo fotoativo como, por exemplo, o dióxido de estanho. Todavia, Costa (2009) relata que o TiO_2 é mais fotoativo que o SnO_2 . Trabalhos de Cardoso, Longo e De Paoli (2005) mostram bandas de absorção para filmes finos de SnO_2 em aproximadamente 525, 425 e 362 nm. Isso implica que exatamente nesses comprimentos de onda podem ocorrer transições eletrônicas, e, conseqüentemente, geração das chamadas vacâncias (figura 2). Essas vacâncias são geradas porque nesses comprimentos de onda há energia suficiente para que o elétron salte através do “*band-gap*” (CARDOSO; LONGO; DE PAOLI, 2005). Segundo dados de Cardoso, Longo e De Paoli (2005), o “*band-gap*” encontrado para o SnO_2 por extrapolação tem um valor de 3,4 eV.

Partindo do “*band-gap*” encontrado por Cardoso, Longo e De Paoli (2005), é possível calcular assim o comprimento de onda onde se dá a transição do SnO_2 através da equação 28:

$$E = 1240/\lambda \quad (28)$$

Onde E é a energia do “*band-gap*” (eV), λ é o comprimento de onda da radiação e 1240 é uma constante. A partir dessa equação vemos que o comprimento de onda de transição é de aproximadamente 365 nm. Esse comprimento de onda, todavia, é do semicondutor puro. O dióxido de estanho utilizado nesse trabalho é o dióxido de estanho dopado, o que pode modificar o comprimento de onda de absorção ou mesmo desativar as propriedades fotoinduzidas.

Nessa etapa do trabalho buscou-se degradar uma solução de vermelho de alizarina S em concentração de 250 mg L^{-1} com 50 mmol L^{-1} de cloreto de sódio e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato ácido. O volume inicial de solução foi de 420 mL e o tempo de fotocatalise foi de uma hora com incidência de radiação na superfície do material eletrodico. Amostras de 4 mL foram retiradas a cada 12 minutos para monitoramento de UV-Vis e CLAE-MS. Foram

feitas análises de COT e DQO nas amostras inicial e final. Análises de AOX foram feitas para amostras finais.

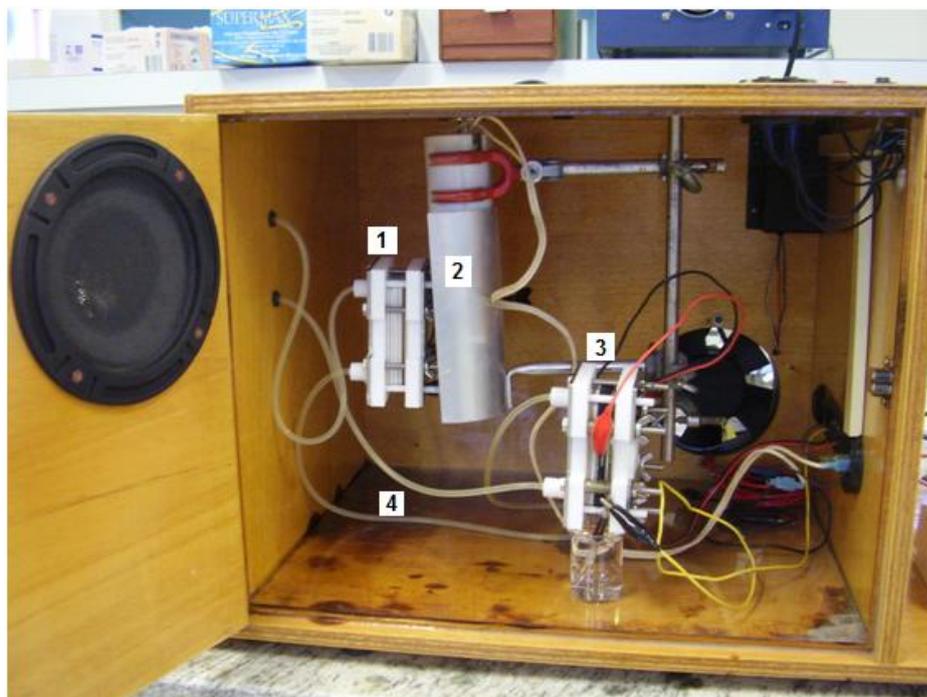
Como fonte luminosa utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio em alta pressão Philips HPLN250W-IMP adaptada com bulbo serrado. A potência da lâmpada é de 250 W.

Antes dos experimentos foi elaborada uma curva de aumento de temperatura contra o tempo de irradiação para avaliar em quanto o sistema se aquece durante duas horas. Para tal, usou-se 420 mL de água ultra-pura e fluxo da bomba de 290 mL min⁻¹. A partir desses dados, viu-se a impossibilidade de se trabalhar com essa lâmpada em temperaturas baixas. Por esse motivo a fotocatalise heterogênea e os processos eletroquímicos em presença de luz foram conduzidos em temperaturas de 35, 40 e 45 °C.

2.7.2. Tratamentos eletroquímicos em presença de luz

Nessa etapa do trabalho foram empregadas as células eletroquímica com janela de quartzo e fotoquímica acopladas conforme mostrado nas figuras 8 e 9. Tratou-se 420 mL de solução de vermelho de alizarina S em concentração de 250 mg L⁻¹ com 50 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio e 0,2 mol L⁻¹ de tampão fosfato ácido. O pH do meio foi de 1,9 ± 0,1 e o fluxo da bomba foi mantido em 290 mL min⁻¹. A cada 12 minutos foram coletadas amostras de 4 mL para análises de UV-Vis e CLAE-MS. Análises de COT e DQO foram feitas para as amostras inicial e final e análises de AOX foram feitas para amostras finais. As degradações foram conduzidas em temperaturas de 35, 40 e 45 °C.

Figura 9 - Sistema para degradação com células acopladas. 1) Célula fotoquímica; 2) Fonte de radiação; 3) Célula eletroquímica com janela de quartzo; 4) tubos de conexão entre as duas células.



Em cada uma das temperaturas a posição da lâmpada foi alterada. Como havia as células fotoquímica e eletroquímica com janela de quartzo acopladas, em uma degradação a lâmpada era posicionada em frente à célula fotoquímica e em outra era posicionada em frente à célula eletroquímica. A figura 9 mostra o sistema no momento em que a célula fotoquímica está em frente à lâmpada.

Para evitar que as células no escuro sofressem algum tipo de irradiação foi colocada uma placa de viton sob a janela da célula que não receberia radiação. Assim, para cada temperatura foram testadas as irradiações sob a célula fotoquímica (processo fotoquímico eletro-assistido) e sob a célula eletroquímica com janela de quartzo (processo eletroquímico foto-assistido).

Quando a luz era irradiada na superfície eletródica, esperava-se a geração de fotocorrente e maior carga anódica. Quando a luz era irradiada na célula fotoquímica, esperava-se a clivagem de espécies eletrogeradas em radicais reativos como radical cloro e radical hidroxila. Todavia, já se previu que irradiando a superfície eletródica os processos fotoquímico eletro-assistido, eletroquímico foto-assistido e eletroquímico puro fossem competir entre si pela degradação do corante.

3. Efeito da corrente e concentração de cloreto de sódio

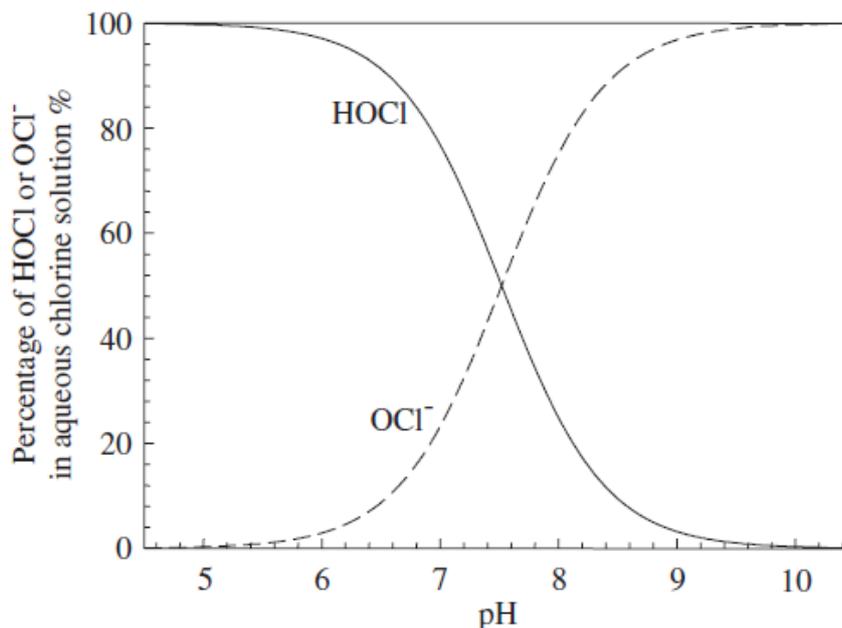
Neste capítulo são apresentados os resultados advindos dos estudos sobre os efeitos da concentração de cloreto de sódio e densidade de corrente na degradação do corante vermelho de alizarina S. As soluções foram preparadas em tampão fosfato principalmente pela propriedade que têm os tampões de evitar variações bruscas no pH. Assim, tem-se que no ânodo ocorrem as reações de desprendimento de cloro e oxigênio e no cátodo ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio que é descrita na equação 29.



Essa reação ocorre porque para toda reação de oxidação há uma reação de redução. Como pode ser visto, para que sejam gerados os cloros ativos no ânodo deve haver a geração de íons OH^- , que por sua vez, alteram o pH do meio. Dessa forma, usa-se o tampão porque o vermelho de alizarina S, conforme mostrado na figura 1 possui grupamentos que se modificam com alterações do pH. Todos esses grupamentos passam por reações de protonação e desprotonação dependendo do pH do meio, o que provoca alterações na absorbância. Justifica-se assim controlar o pH do sistema para poder comparar dados de amostras coletadas ao longo da eletrólise e nesse aspecto, os tampões são bons agentes controladores.

O pH deve ser controlado também por causa do perfil de geração de cloro ativo. Conforme já descrito anteriormente (eqs. 7 – 10), o cloro ativo gerado pode ser cloro molecular, ácido hipocloroso e ânion hipoclorito. Feng, Smith e Bolton (2007), traçaram um perfil de geração de cloro em função do pH (figura 10):

Figura 10 - Percentagem de cloro ativo em função do pH.



Fonte: Feng, Smith e Bolton (2007, p. 278).

Pela figura 10 nota-se que em valores próximos a 7,5 há uma equivalência entre o ácido hipocloroso e o ânion hipoclorito. Em valores de pH entre 7,5 e 0,0, a figura aponta para predominância do ácido hipocloroso no equilíbrio. Todavia, o ácido hipocloroso é instável e coexiste em equilíbrio dinâmico com o gás cloro segundo a equação 09, reescrita abaixo:



Como pode ser visto, os compostos à esquerda são ácidos. Assim, em valores baixos de pH prevalecem as espécies contidas no lado direito da equação por questões de equilíbrio químico. Costa (2009), relata que em valores de $\text{pH} < 2$, a espécie predominante é o gás cloro. Assim sendo, manter o pH implica em manter aproximadamente as mesmas espécies degradantes ao longo do tempo de eletrólise, o que é importante para comparação de geração de compostos organoclorados e também para comparação de geração de intermediários.

Esses fatores controlados pelo pH apresentados até aqui são úteis para abordagem cinética dos processos eletroquímicos indiretos, tendo em vista que segundo dados da tabela 4, o gás cloro e o ácido hipocloroso apresentam diferentes potenciais de redução e, portanto, diferentes reatividades.

Justifica-se ainda o controle de pH que de acordo com a protonação do composto, sua reatividade pode ser alterada (ZUCCA *et al.*, 2008) e isso pode, ao menos em princípio,

alterar o perfil de geração de intermediários tendo em vista que espécies mais ou menos carregadas apresentam diferentes comportamentos quando expostas a um campo elétrico externo. Outro fator interessante é a exposição à luz. Segundo Feng, Smith e Bolton (2007), o ácido hipocloroso sofre clivagem gerando radical cloro e radical hidroxila. O cloro molecular, por sua vez, ao sofrer clivagem gera dois radicais cloros (KOTZ; TREICHEL; TOWNSEND, 2008).

Conforme já citado nessa seção, o tampão fosfato atua evitando variações bruscas no pH, sejam essas por adição de ácidos e bases, sejam essas por variação de volume. A variação baixa de pH por ação de ácidos e de bases pode ser facilmente explicada pela dissociação das espécies presentes no meio. O tampão fosfato é constituído por um ácido fraco e sua base conjugada, o íon dihidrogenofosfato (MARCONATO; FRANCHETTI; PEDRO, 2004). Assim, tem-se a dissociação do ácido fosfórico:



Pela equação vê-se que se houver um aumento de íons dihidrogenofosfato na solução, ocorrerá por consequência um ajuste de equilíbrio no sentido de formação do ácido fosfórico. Assim, qualquer perturbação em termos de pH será automaticamente contra-balanceada pela dissociação do ácido fosfórico, mantendo o pH do sistema mais ou menos constante (MARCONATO; FRANCHETTI; PEDRO, 2004).

Com a diluição é esperado que o pH do tampão não varie. Isso ocorre porque há um sistema físico-químico em equilíbrio, conforme descrito pela lei da ação das massas (eq. 31):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (31)$$

Onde K_a é a constante de equilíbrio de dissociação do ácido. É importante notar que nessa expressão não há discriminação entre o íon dihidrogenofosfato proveniente do ácido fosfórico e o íon dihidrogenofosfato proveniente do sal. Assim, temos que o valor de K_a é uma constante e não importa o quanto as concentrações das espécies se alterem, K_a permanecerá constante, sendo que para isso ocorrer, as demais concentrações do sistema é que deverão se ajustar à uma condição de equilíbrio. Rearranjando a equação 31 teremos então a seguinte expressão:

$$[\text{H}]^+ = K_a \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}]} \quad (32)$$

Aplicando-se o logaritmo decimal dos dois lados da equação e reajustando os termos obtém-se:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}]} \quad (33)$$

Onde pH é o potencial hidrogeniônico e $\text{p}K_a$ é o logaritmo inverso da constante de acidez. Dessa forma vê-se que desde que a razão entre as concentrações de ácido fosfórico e dihidrogenofosfato se mantenha constante, não ocorrerão variações no pH (MARCONATO; FRANCHETTI; PEDRO, 2004).

Nessa etapa do trabalho, além dos motivos já expostos o tampão fosfato também foi empregado com a finalidade de ser o eletrólito suporte principal, isto é, o agente transportador de correntes não-faradicas no seio da solução. Correntes dessa natureza são aquelas que ocorrem por transporte de íons do seio da solução até os eletrodos. Esse transporte ocorre devido à condutividade (TAVARES, 2011).

De acordo com informações de Tavares (2011), existem também correntes faradaicas, onde ocorre transferência de carga na superfície eletródica. As reações de desprendimento de oxigênio, cloro e hidrogênio ocorrem por processos faradaicos.

Quanto à reação de desprendimento de cloro, o íon cloreto pode sofrer migração por um processo não-faradaico e em seguida, na superfície eletródica, pode sofrer oxidação por um processo faradaico. Pode-se dizer então que o cloreto foi utilizado como eletrólito suporte adicional ao tampão fosfato com a finalidade de gerar espécies de cloro ativo.

3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ELETRODO:

Para caracterizar o eletrodo foram feitas análises de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e voltametria cíclica (VC). O eletrodo utilizado nessa etapa foi um ADE[®] de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,86}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$.

Soares e Saron (2010) relatam que as análises de EDX são baseadas em dispersão de raios-X. Essas análises quando feitas de forma quantitativa consistem em uma conversão dos

raios-X em pulsos elétricos de intensidade proporcional à energia dos raios. Assim, a fração mássica de cada elemento pode ser calculada comparando-se a intensidade do raio-X de cada elemento com a intensidade de um padrão de concentração conhecida. Como se trata de uma análise em estado sólido, onde há interferências significativas dos elementos componentes do material na análise, é necessário fazer correções de sinal para minimizar a interferência de outras espécies.

A precisão da análise depende da concentração do analito (SOARES; SARON, 2010) e no caso das análises de EDX, concentrações mássicas menores que 0,1% não podem ser mensuradas com segurança. As análises de EDX também não são precisas para elementos químicos com número atômico inferior a 11 (SOARES; SARON, 2010).

As análises de MEV fazem, por sua vez, uma reprodução morfológica da superfície eletródica, como se fosse uma fotografia superficial. O microscópio eletrônico de varredura é capaz de aumentar em até 300.000 vezes uma imagem (UFOP, 2010).

A técnica consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo) mediante a aplicação de um potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de potencial promove a variação no módulo de aceleração dos elétrons e o aquecimento do filamento capilar de tungstênio (UFOP, 2010).

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons resultando numa aceleração desses em direção ao campo elétrico de carga oposta. A correção do percurso dos feixes é feita por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes desses atingirem a amostra analisada (UFOP, 2010).

Por último, para investigação do material eletródico foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC). A VC consiste na aplicação de corrente e leitura do potencial correspondente no eletrodo de trabalho. Conforme o potencial aumenta, a corrente sofre variações que são características de uma série de fenômenos que podem ocorrer na superfície eletródica. Fenômenos como a transição $\text{IrO}_2 \rightleftharpoons \text{IrO}_3$, oxidação de compostos orgânicos e outros podem ser observados.

3.1.1. Dados de MEV e EDX

A tabela 6 mostra os dados de análise de EDX em uma comparação entre o valor teórico (composição nominal) e o valor prático (composição real obtida por EDX) para o eletrodo de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,86}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$.

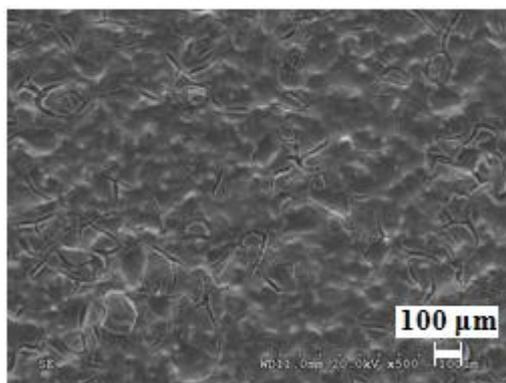
Tabela 6 - Dados de EDX para o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,86}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$.

Elemento	Composição teórica	Composição real
Ir	0,01	0,04
Sn	0,86	0,87
Sb	0,13	0,09

Conforme pode ser observado, a composição teórica difere da composição real. Isso pode ser em decorrência de uma maior exposição do irídio e do estanho nas regiões analisadas. Entretanto, o teor de estanho adicional não é tão significativo quanto o teor de irídio adicional. Para as eletrólises pode ser que a maior presença de irídio favoreça a condutividade do sistema, o que pode diminuir o consumo energético.

Além da composição é interessante analisar os aspectos morfológicos da superfície eletródica. A figura 11 traz uma imagem de MEV relativa à superfície do eletrodo de trabalho utilizado.

Figura 11 - Imagem de MEV ampliada 500 x para a superfície eletródica do eletrodo de composição real $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,04}\text{Sb}_{0,09}\text{Sn}_{0,87}\text{O}_2$.



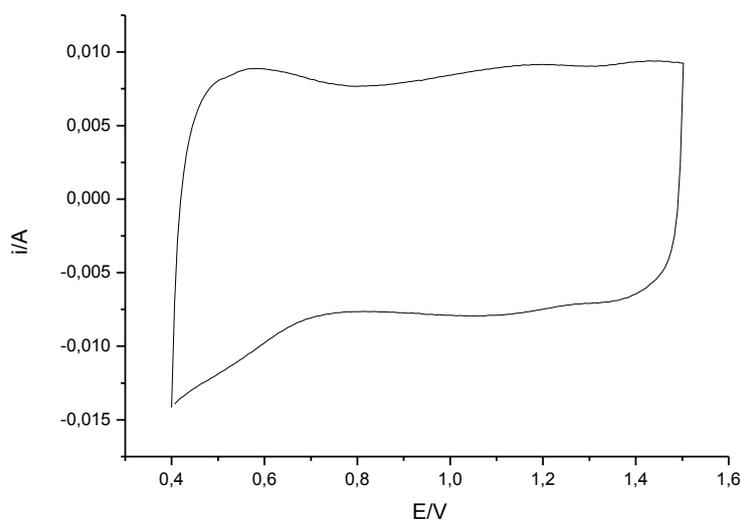
A partir da imagem de MEV ampliada 500 x, nota-se que o composto apresenta uma estrutura descrita por Coteiro *et al.* (2006) e por Andrade *et al.* (2004) como estrutura de “barro rachado”. Conforme é nítido, essa estrutura possui ranhuras que devem aumentar a

superfície de contato com o sistema. Esse aumento da superfície de contato é descrito em termos de cinética química como favorecedor de reações químicas envolvendo superfícies sólidas. Na verdade, aumentar a superfície de contato é uma forma de aumentar a velocidade de uma reação. Isso implica que talvez as ranhuras na superfície eletródica favoreçam reações eletroquímicas.

3.1.2. Voltametria cíclica

A figura 12 mostra o voltamograma obtidos após 20 ciclos em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹.

Figura 12 - Voltamograma cíclico do eletrodo de composição real Ti/Ir_{0,04}Sb_{0,09}Sn_{0,87}O₂ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ à 100 mV s⁻¹ considerando área unitária (Vs. ERH).

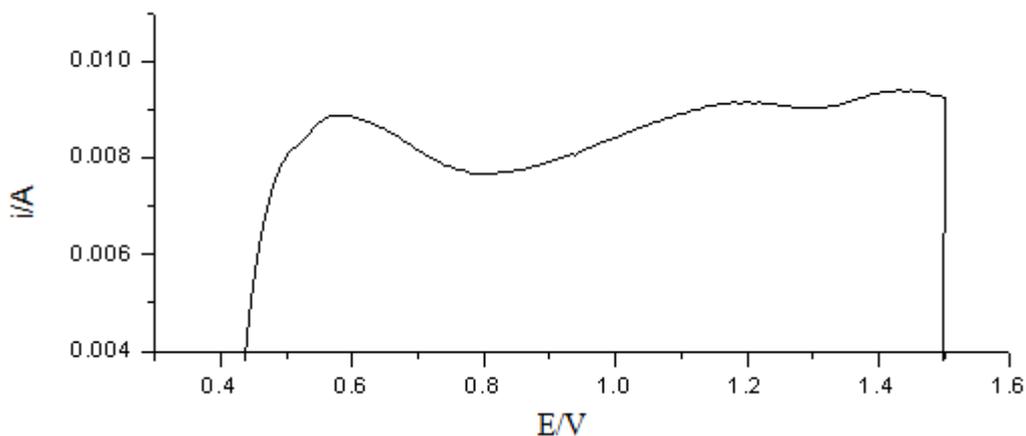


A carga anódica (q^+) calculada por integração da área positiva do gráfico é de $9,06 \times 10^{-3}$ C ou, dividindo-se pela área geométrica do eletrodo, $1,51 \text{ mC cm}^{-2}$. Ampliando-se a imagem é possível ver o que é descrito por Profeti, D.(2004) como sendo a transição $\text{IrO}_2 \rightleftharpoons \text{IrO}_3$ em aproximadamente 1,19 V (figura 13).

Na região de aproximadamente 0,6 V ocorre a transição que Profeti, D.(2004) define como transição $\text{Ir(III)} \rightleftharpoons \text{Ir(IV)}$, embora o sinal esteja deslocado. A presença do composto

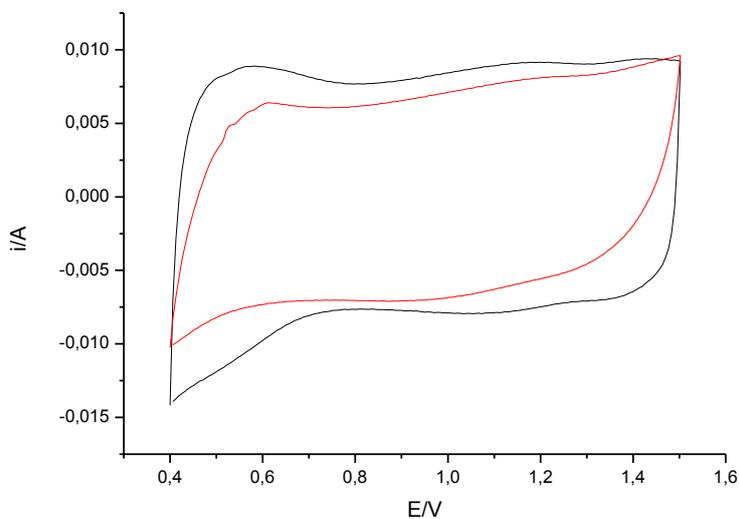
Ir_2O_3 pode ser explicada pelo fato da corrente inicial ser catódica, o que pode gerar instantaneamente esse óxido.

Figura 13 - Voltamograma ampliado na região anódica para o eletrodo de composição real $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,04}\text{Sb}_{0,09}\text{Sn}_{0,87}\text{O}_2$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 100 mV s^{-1} considerando área unitária (Vs. ERH).



A figura 14 mostra um voltamograma cíclico do mesmo eletrodo, mas em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ sobreposto à um voltamograma em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o corante vermelho de alizarina S.

Figura 14 - Voltamogramas do eletrodo de composição real $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,04}\text{Sb}_{0,09}\text{Sn}_{0,87}\text{O}_2$ sobrepostos. (—) Tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) Tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 700 mg L^{-1} de Vermelho de Alizarina S. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} (Vs. ERH).



Nota-se que em tampão fosfato puro há uma maior área. Isso reflete em uma maior carga anódica presente na solução de tampão fosfato ($q^+ = 9,06 \times 10^{-3} \text{ C}$ ou $1,51 \text{ mC cm}^{-2}$) em relação à solução tampão contendo vermelho de alizarina S ($q^+ = 7,04 \times 10^{-3} \text{ C}$ ou $1,17 \text{ mC cm}^{-2}$). Esse dado mostra que o corante se adsorve na superfície eletródica e interage com ela, mas diminuindo a carga anódica do eletrodo. Isso pode acontecer porque o corante se adsorve, mas não sofre nenhum processo de oxidação. Assim, provavelmente os sítios ativos da superfície eletródica ficam inibidos pela adsorção do vermelho de alizarina S.

Já era esperado que o corante se adsorvesse, pois há um grupo sulfonado carregado nesse composto que certamente é atraído pela superfície eletródica carregada positivamente. Segundo Fidelis, Donati e Andrade (2000), o comportamento voltamétrico é o comportamento dos sítios ativos expostos na superfície eletródica.

Como não é observado nenhum aumento de corrente no voltamograma em presença do corante, pressupõe-se que no intervalo de potencial estudado o vermelho de alizarina S não sofre oxidação na superfície eletródica, muito embora ele atue adsorvendo-se fisicamente na mesma.

O voltamograma do eletrodo em tampão fosfato e em tampão fosfato contendo vermelho de alizarina S mostra os mesmos picos encontrados no voltamograma traçado em ácido sulfúrico. Não há diferenças significativas entre as cargas anódicas traçadas na solução de ácido sulfúrico e na solução de tampão fosfato puro.

Catanho, Malpass e Motheo (2006) mostram dados onde o corante amarelo ouro remazol RNL também diminui a carga anódica da superfície eletródica. O mesmo autor menciona que a carga anódica calculada nos voltamogramas é uma medida indireta aproximada da área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Dessa forma, tem-se que a carga anódica do eletrodo exposto ao vermelho de alizarina S indica menor área eletroquimicamente ativa que aquela obtida para o eletrodo na ausência do corante.

3.2. TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE SOLUÇÕES DO CORANTE VERMELHO DE ALIZARINA S

Tecnicamente, segundo dados de Steidle-Neto *et al.* (2005), a resistividade de uma solução é inversamente proporcional à temperatura e à concentração de íons no sistema. Ainda segundo Steidle-Neto *et al.* (2005), a condutividade de uma solução é descrita como o inverso de sua resistividade:

$$\sigma = 1/\rho \quad (34)$$

Onde σ é a condutividade (S) e ρ é a resistência (Ω).

Tendo essa noção, é fácil prever que quanto maior a condutividade, menor a resistência à passagem de corrente. Isso implica que sendo duas soluções, A e B, tendo A maior concentração de íons que B, A demandará uma menor tensão aplicada que B para conduzir a mesma corrente.

Assim, espera-se que as diferentes concentrações de cloreto de sódio (eletrólito suporte adicional) contidas nas soluções de corante atuem de forma a aumentar a condutividade do meio. Conforme já mencionado, esse não é o único efeito do íon cloreto. Esse íon por sua vez não é inerte em eletrodos ADE[®], ao contrário dos íons fosfatos presentes no tampão. Conforme já descrito, o cloreto reage na superfície eletródica gerando espécies de cloro ativo.

Segundo Magri (2009), o potencial de desprendimento de cloro em eletrodos contendo SnO₂-IrO₂ é de 1,28 V. Profeti, D.(2004) relata que o sobrepotencial de desprendimento de cloro em eletrodos de óxidos metálicos é menor que o sobrepotencial de desprendimento de oxigênio, o que favorece a geração de cloro ativo possibilitando a degradação de espécies orgânicas presentes no seio da solução.

Conforme mostram os voltamogramas, entretanto, o vermelho de alizarina S se adsorve na superfície eletródica e certamente espécies radicalares adsorvidas poderão oxidar esse corante. Na superfície eletródica espera-se que estejam adsorvidos principalmente radicais hidroxilas, radicais cloros e radicais hipocloritos. Há também a presença de óxidos superiores em potenciais mais elevados (~ 1,19 V) que por sua vez também atuam na oxidação superficial. Todavia, conforme demonstram os voltamogramas, nos potenciais varridos a degradação do vermelho de alizarina S não ocorre na superfície eletródica.

As espécies radicalares, entretanto, são em geral instáveis e não seletivas para a oxidação. Por isso a presença de radicais pode provocar reações rápidas na superfície eletródica, rica nessas espécies. Alves (2010) descreve a geração de radical hipoclorito como sendo:



Além desse radical, podem haver outras espécies adsorvidas que promovem a oxidação direta. Entretanto, em decorrência da alta capacidade dos ADE[®]s em gerar cloros ativos espera-se que os efeitos da oxidação superficial sejam pequenos comparados aos efeitos da oxidação no seio da solução.

3.2.1. Cálculos de força iônica

A força iônica é um parâmetro que mensura o campo elétrico do meio provocado pela carga dos íons (UFPA, 2011). Segundo Atkins e De Paula (2003), a força iônica acentua a carga dos íons. De fato, as cargas aparecem elevadas ao quadrado na equação de força iônica (eq. 36).

$$\mu = \frac{c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + \dots + c_n Z_n^2}{2} \quad (36)$$

Ainda segundo Atkins e De Paula (2003), a força iônica está relacionada com outro parâmetro de soluções eletrolíticas, o coeficiente de atividade. Esse coeficiente se relaciona com a atividade e a concentração de uma solução eletrolítica. Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade tende a 1 e a atividade se aproxima da concentração.

Em soluções concentradas, o coeficiente de atividade se distancia negativa ou positivamente da unidade e assim a concentração e a atividade também se distanciam. Assim sendo, a força iônica também é uma medida indireta da atividade dos íons em solução.

Além disso, quanto maior a força iônica, maior o campo elétrico da solução e conseqüentemente maior será a corrente não-faradaica de um sistema eletrolítico exposto a um campo elétrico. A tabela 6 mostra dados de pH e força iônica para as diferentes soluções de vermelho de alizarina S degradadas em função da concentração de cloreto de sódio. Em todas as soluções estavam presentes o tampão fosfato ácido em concentração de 0,2 mol L⁻¹ e o corante vermelho de alizarina S em concentração de 700 mg L⁻¹ (2,04 x 10⁻³ mol L⁻¹).

Para o cálculo de força iônica, algumas considerações tiveram de ser feitas por causa de dificuldades experimentais. Segundo Atkins e De Paula, 2003, o pH é expresso em termos do logaritmo negativo da atividade (*a*) dos íons H⁺ da solução (eq. 37):

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (37)$$

Em soluções diluídas, conforme já foi mencionado, $[H^+] \sim a_{H^+}$. Essa condição é obedecida em soluções diluídas porque nessa situação o coeficiente de atividade (γ_{\pm}) tende à unidade. Assim sendo, a expressão que relaciona a atividade com a concentração (eq. 38), tende a ser uma igualdade.

$$[H^+] = \gamma_{\pm} a_{H^+} \quad (38)$$

Entretanto, o coeficiente de atividade é uma função da força iônica que numa situação limite (lei limite de Debye-Hückel) assume a seguinte forma (eq. 39):

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \mu^{1/2} \quad (39)$$

Onde A é uma grandeza adimensional que em soluções aquosas a 25 °C assume o valor de 0,509, Z_+ e Z_- são as cargas dos íons positivos e negativos, respectivamente e μ é a força iônica.

Assim sendo, devido à complexidade do sistema, para se calcular a força iônica a teve-se de considerar a $[H^+] = a_{H^+}$, mesmo não sendo apropriada essa aproximação. Na verdade, esse foi o único meio encontrado. Considerou-se, pois, que todo H^+ presente na solução é proveniente da primeira dissociação do ácido fosfórico (eq. 40) e considerou-se que a concentração de íon fosfato é a soma do fosfato proveniente do fosfato de sódio e do fosfato proveniente da dissociação do ácido fosfórico.



Desprezou-se as demais dissociações desse ácido, a hidrólise do ânion sulfono presente no corante e as dissociações dos radicais fenólicos do corante e assim, calcularam-se os valores de força iônica mostrados na tabela 7.

Tabela 7- Dados de força iônica em função da concentração de cloreto de sódio presente

$[\text{Cl}^-]/\text{mmol L}^{-1}$	$\mu/\text{mol L}^{-1}$	pH (25 °C)/u.a.
0	0,1146	1,84
20	0,1346	1,88
50	0,1646	1,94
100	0,2146	1,95

3.2.2. Aspectos gerais das cores e espectros de absorção do corante

A cor é um fenômeno ótico que pode ser observado como consequência de uma série de processos. Segundo Melo, Melo e Claro (2006), o surgimento das cores é um fenômeno que envolve a interação de radiação com matéria. Se tratando de um corpo transparente, a luz incidente pode ser refletida imediatamente ou passar através do corpo.

Passando através do corpo transparente, a luz pode ser absorvida ou dispersa. Em caso de absorção, a radiação pode ser reemitida com valores geralmente inferiores relativos à energia inicial em um fenômeno chamado luminescência. Entretanto, toda a energia absorvida deve ser emitida (TRSIC; PINTO, 2009). Os fenômenos de emissão por luminescência (fluorescência e fosforescência) podem ser encontrados no chamado Diagrama de Jablonski.

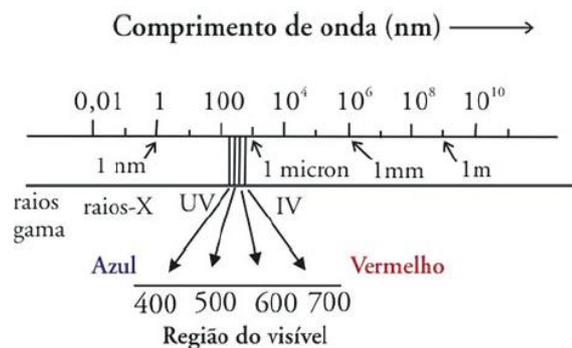
Segundo Melo, Melo e Claro (2006), a radiação que não interage e atravessa a matéria, passa pelo fenômeno de transmissão. Todos esses fenômenos descritos acima podem, de certa maneira, dar origem às cores. Há também o fenômeno de refração que provoca um desvio na transmissão de luz com um determinado ângulo, o que corresponderá a certa frequência de radiação e conseqüentemente, a produção de cores.

O valor da frequência vai depender do ângulo de incidência e do índice de refração (MELO; MELO; CLARO, 2006). Esse fenômeno é o responsável pelas chamadas cores físicas, presentes, por exemplo, na cauda dos pavões ou nas asas das borboletas.

Nas moléculas corantes, o fenômeno de cor é observado por outros fatores. As moléculas, ao contrário dos átomos, ao absorverem radiação não apresentam linhas finas, mas sim bandas de absorção. Isso ocorre porque uma transição eletrônica numa molécula se associa a níveis energéticos de vibrações e rotações. Dessa forma, ao passo que transições em átomos correspondem à linhas, em moléculas essas transições ocorrem como um conjunto de linhas ou banda (MELO; MELO; CLARO, 2006).

Segundo Melo, Melo e Claro (2006), as transições eletrônicas podem ocorrer no ultravioleta (200 – 400 nm) ou no visível (400 – 720 nm). O espaçamento de níveis vibracionais corresponde à cerca de 1/10 dos espaçamentos de níveis eletrônicos. O espaçamento entre níveis rotacionais é ainda menor, correspondendo a 1/100 do espaçamento entre níveis eletrônicos. Dessa forma, transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho e transições rotacionais na região das micro-ondas. Essas radiações são mostradas no espectro eletromagnético (figura 15).

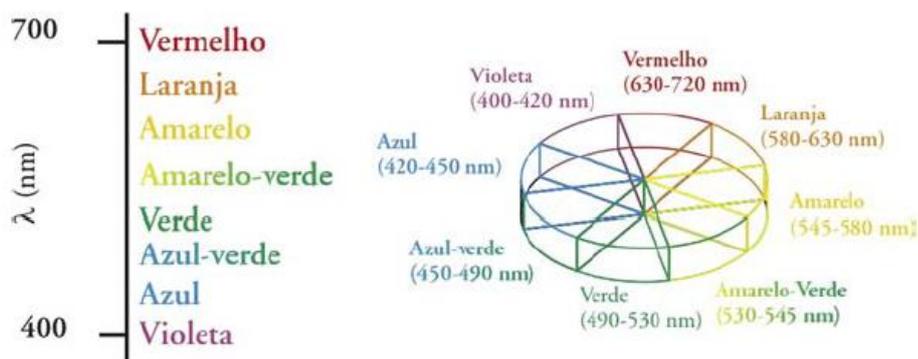
Figura 15 - Representação esquemática do espectro eletromagnético.



Fonte: Melo, Melo e Claro (2006, p. 45).

Se uma molécula absorve luz na região do visível, ocorre o surgimento das cores. Quando a luz branca, que é a junção de luzes de diferentes cores, é absorvida, a remoção por absorção de qualquer comprimento de onda resulta automaticamente na emissão de todos os outros. O olho humano então observa a chamada cor complementar, que é a cor do objeto observado (MELO; MELO; CLARO, 2006). A figura 16 mostra um diagrama de cores complementares. À 180° de cada cor se encontra sua cor complementar.

Figura 16 - Roda das cores correspondentes e espectro de cores em função do comprimento de onda.



Fonte: Melo, Melo e Claro (2006, p. 46).

Dessa forma, fica claro que destruindo os chamados grupos cromóforos dos corantes, conseqüentemente não haverá mais radiação absorvida por esses e não haverá também a reflexão da cor correspondente. Em outras palavras, quebrando-se o grupo cromóforo consegue-se extinguir a cor dos corantes que obedecem a regra das cores correspondentes.

O vermelho de alizarina S é um caso de corante que obedece a essa regra. Soluções desse corante apresentam sua cor em função do pH (figura 16), sendo que diluído em meio ácido (pH ~ 1,9) esse composto absorve radiação na região do azul, sendo enxergada a cor amarelo-alaranjado. A figura 16 mostra o vermelho de alizarina S em quatro soluções contendo 20 mg L^{-1} do corante em diferentes valores de pH.

Na figura 16 obtida para soluções diluídas, o pH = 1,9 apresenta-se como amarelo-alaranjado. Entretanto, em soluções mais concentradas do corante em tampão fosfato, observa-se nitidamente a cor laranja-acastanhado do mesmo (figura 17):

Figura 17- **(a)** Soluções de vermelho de alizarina S 20 mg L^{-1} . Da esquerda para a direita tem-se pH = 1,9, 4,5, 6,8 e 11,8; **(b)** Comparação das cores da solução de vermelho de alizarina S em tampão fosfato ácido (pH = 1,9). Da esquerda para a direita, solução contendo 20 mg L^{-1} e solução contendo 700 mg L^{-1} do corante.



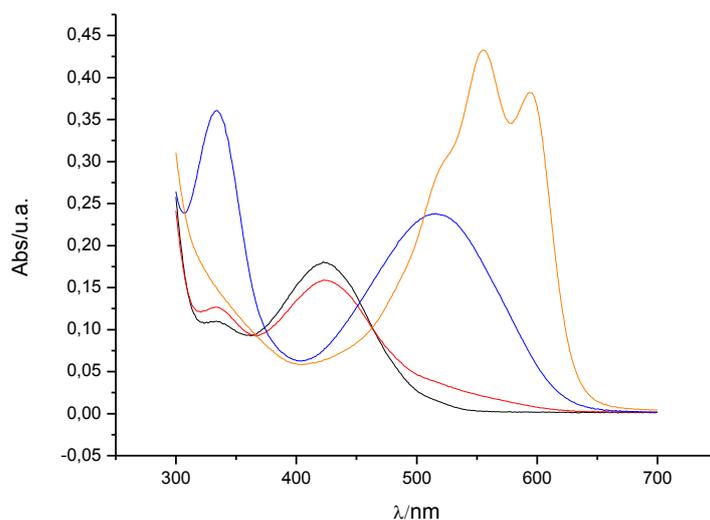
(a)



(b)

Por essas figuras, nota-se que de fato o controle de pH ao longo da eletrólise é importante. A figura 18 mostra a absorção do corante em função do comprimento de onda em diferentes valores de pH.

Figura 18 - Gráfico de absorvância de soluções contendo 20 mg L^{-1} do corante em função do comprimento de onda. (—) pH = 1,9; (—) pH = 4,5; (—) pH = 6,8; (—) pH = 11,8.



Na figura 18 fica nítida a presença de grupos cromóforos e dos anéis aromáticos presentes no vermelho de alizarina S. Analisando a figura 1 (capítulo 1), vê-se que há nesse corante várias possíveis formas estruturais dependendo do pH do meio. Algumas possibilidades serão discutidas a seguir.

A partir da figura 1 nota-se que a estrutura do corante permite a protonação do grupamento sulfono, a desprotonação das duas hidroxilas fenólicas e o tautomerismo cetonoénico das duas carbonilas e dos grupos fenólicos. Essas estruturas devem provocar alterações nos valores de absorvância do composto.

Pela figura 18 é possível observar a presença de uma banda na região do ultravioleta. Essa banda está situada na região de absorção dos anéis aromáticos e origina-se do benzeno, que tem um máximo de absorção em 256 nm. A presença de grupos eletroretiradores promove o deslocamento dessa banda para o azul (deslocamento hipsocrômico) e a presença de grupos eletrodoadores provoca o deslocamento dessa banda para o vermelho (deslocamento batocrômico) (FRIEDEMANN, 2005).

Os picos de absorvância observados na região visível do corante são resultantes de conjugações do anel com os grupos antraquinônicos. Os grupamentos sulfono e fenólico deslocam o sinal de absorvância do anel aromático para o azul e para o vermelho, respectivamente.

Qualquer alteração na estrutura dos ligantes dos anéis vai provocar, por conseqüente, deslocamentos na absorvância do grupo cromóforo em decorrência de mudanças da configuração eletrônica presente na conjugação.

O desaparecimento de cor implica diretamente na quebra do grupo cromóforo, que é a antraquinona. Entretanto, o desaparecimento de cor não significa que há remoção de carga orgânica.

3.2.3. Remoção de cor e cálculos cinéticos em função da densidade de corrente e da concentração de cloreto

O que foi chamado nesse trabalho de remoção de cor foi a remoção da banda de absorção em 424 nm, tendo em vista que esse é o máximo de absorbância na região do visível do vermelho de alizarina S em tampão fosfato ácido (pH ~ 1,9). Dessa maneira, foram traçadas curvas de decaimento do corante vermelho de alizarina S em função do tempo para se calcular as constantes de velocidade.

Essas constantes foram obtidas através de equações de reações de pseudo-primeira ordem, que foi o comportamento observado para o decaimento de cor. Uma reação dessa natureza pode ser descrita facilmente por uma equação diferencial ordinária de primeira ordem adaptada (eq. 41) (ATKINS, 1999):

$$\frac{d[C]}{dt} = -k [C] \quad (41)$$

Onde $d[C]$ (mol L^{-1}) é a variação infinitesimal da concentração do corante, dt (min) é a variação infinitesimal de tempo, k é a constante de velocidade (min^{-1}) e $[C]$ é a concentração do corante (mol L^{-1}).

A lei de Beer-Lambert prevê que a concentração de um dado analito é diretamente proporcional à sua concentração (eq. 42) (USP, 2011):

$$\text{Abs} = \epsilon b [C] \quad (42)$$

Onde Abs é a absorbância, ϵ é a absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), b é o comprimento do caminho óptico (comprimento do caminho que a radiação atravessa no interior da solução) e $[C]$ (mol L^{-1}).

Substituindo a eq. 42 na eq. 41 e fazendo as devidas simplificações, obtém-se (eq. 43):

$$\frac{d \text{Abs}}{dt} = -k \text{Abs} \quad (43)$$

Integrando-se essa equação, obtém-se a lei de velocidade integrada (eq. 44):

$$\ln \frac{\text{Abs}}{\text{Abs}_0} = -kt \quad (44)$$

Essa equação pode assumir a forma linear (eq. 45):

$$\ln \text{Abs} = \ln \text{Abs}_0 - kt \quad (45)$$

ou exponencial (46):

$$\text{Abs} = \text{Abs}_0 e^{-kt} \quad (46)$$

Partindo das equações 45 e 46, torna-se fácil calcular a constante de velocidade, k , de uma reação química de primeira ordem ou de pseudo-primeira ordem. Nota-se que, quanto mais íngreme for a exponencial, maior é o valor da constante de velocidade e mais rápida é, por consequência, a reação em questão.

As figuras 19, 20 e 21 mostram gráficos de decaimento comparados à corrente constante para concentrações de cloreto de sódio de 0, 20, 50 e 100 mmol L⁻¹.

Figura 19- Decaimento de cor observado para $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$. [Cl] em mmol L⁻¹ (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.

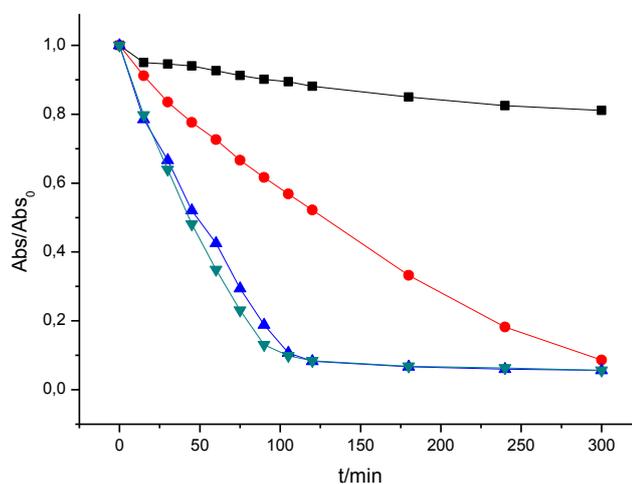


Figura 20 - Decaimento de cor observado para $j = 83,33 \text{ mA cm}^{-2}$. $[\text{Cl}^-]$ em mmol L^{-1} (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.

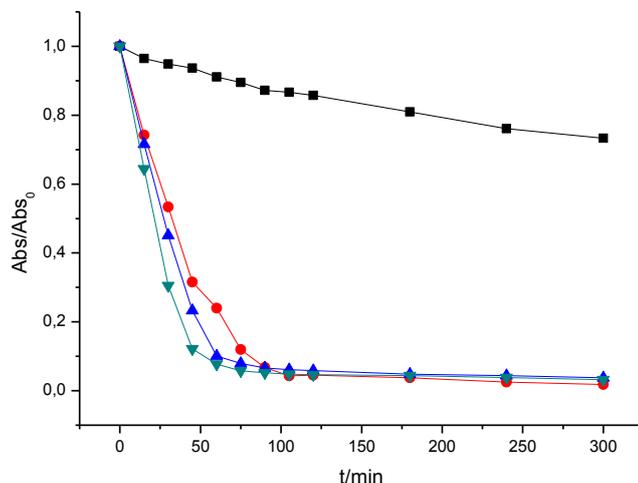
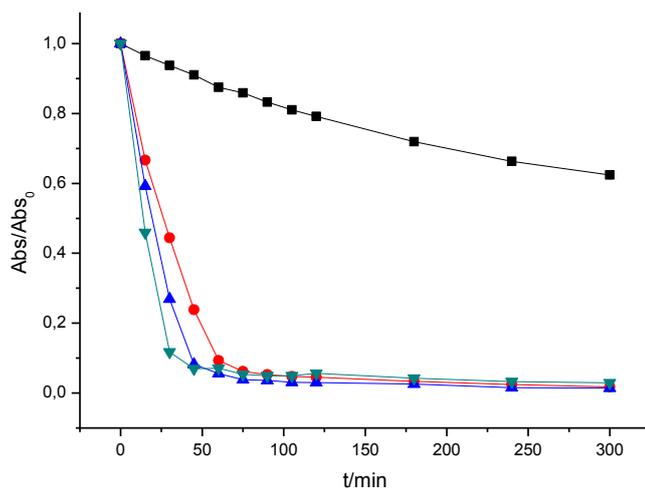


Figura 21 - Decaimento de cor observado para $j = 166,67 \text{ mA cm}^{-2}$. $[\text{Cl}^-]$ em mmol L^{-1} (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.



A partir das figuras 19, 20 e 21, nota-se que, para a maioria dos casos, não há um seguimento uniforme da exponencial, isto é, as exponenciais aparentemente mudam seu coeficiente k com o tempo. Isso significa que as exponenciais estão mudando de comportamento ao longo do tempo.

Em termos práticos, essa mudança de comportamento deve estar associada a mudanças na composição do meio reacional. No caso das eletrólises com cloreto, há três hipóteses para a mudança de tendência. A primeira hipótese é o fim da geração de cloro. Pode ser que até certo instante de tempo o cloreto esteja reagindo formando espécies de cloro ativo. Entretanto, como a concentração de cloreto não é infinita, em um dado momento se esse eletrólito não for

reconstituído, todo o cloro deverá se converter em cloro ativo, que acaba sendo um reagente limitante.

Quando todo o cloro ativo reage ligando-se às espécies orgânicas, a reação indireta passa a ser desfavorecida e então a reação direta é o único mecanismo pelo qual o corante pode continuar reagindo. Sendo que a reação direta é mais lenta, essa muda o mecanismo de degradação e assim a exponencial torna-se significativamente mais branda.

Outra hipótese é que o corante pode se quebrar em espécies orgânicas recalcitrantes. Após certo tempo a presença de recalcitrantes é tão alta que o corante fica invisível ao sistema e a reação de desprendimento de oxigênio torna praticamente impossível a degradação dos compostos orgânicos. Dessa maneira a exponencial tende a ficar menos íngreme, retardando a cinética de degradação.

A terceira hipótese é a mais provável devido aos dados de decaimento de COT e remoção de DQO. Provavelmente o que ocorreu foi que o corante foi degradado em outros produtos orgânicos. Esses produtos competem com o corante pelas reações de oxidação, principalmente as reações indiretas realizadas pelo cloro ativo.

No início da reação, a concentração de corante é tão alta e o corante é tão mais reativo que praticamente só ele reage. Quando, entretanto, a concentração do corante passa a cair, a concentração de outros compostos orgânicos no meio reacional cresce. Esses compostos passam a ser as espécies majoritárias no meio e com o tempo o corante não é mais enxergado pelos oxidantes. Assim, os intermediários passam a ser degradados e como eles não apresentam bandas de absorção em 424 nm, não são detectados pela técnica de UV-Vis.

Como relatado, os compostos secundários passam a competir significativamente com o corante pelos oxidantes, o que provoca a mudança na velocidade de reação observada. Dessa maneira pode-se interpretar que algumas exponenciais de decaimento apresentam mudanças de comportamento, traduzidas como mudanças nos valores das constantes de velocidade.

Assim, cada exponencial possui duas constantes, k_1 e k_2 . A constante k_1 é aquela observada antes do tempo onde ocorre a mudança de velocidade (t_m). A constante k_2 é a constante que passa a existir depois de t_m .

Para algumas reações, entretanto, observa-se que não ocorrem mudanças na constante de velocidade. As eletrólises sem cloro, do início ao fim apresentam exponenciais suaves sem mudança de tendência. Isso está ocorrendo porque certamente o corante é mais reativo que os produtos de degradação. Assim, quando a eletrólise prossegue, a concentração de

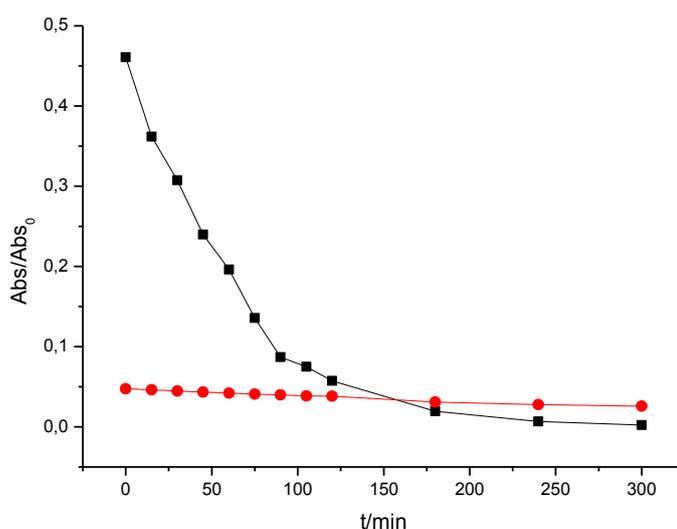
corante sempre está maior que a concentração dos intermediários e esses nunca competem com aquele pela reação de oxidação, que deve ocorrer na superfície eletródica, considerando a inércia do tampão fosfato.

A eletrólise na condição $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mmol}^{-1}$ também não apresenta mudança de comportamento, segundo o que indica a exponencial. Essa constância no decaimento do corante provavelmente se dá porque, embora a reação siga predominantemente o mecanismo indireto, os fatores de corrente, concentração de cloreto e concentração de corante ao longo do tempo, convergem para que sempre a reação entre corante e cloro ativo seja mais favorecida que a reação entre os intermediários e os oxidantes.

Devido a medidas inicial e final de pH, verificou-se que esse parâmetro praticamente não varia do início ao fim da eletrólise, passando de $1,9 (\pm 0,1)$ para aproximadamente $2,00 (\pm 0,3)$. Isso significa que as espécies de cloro ativo geradas são praticamente as mesmas durante a reação, logo, o vermelho de alizarina S deve reagir sempre pelo mesmo mecanismo.

A figura 22 mostra exponenciais extrapoladas. Essa figura mostra como seria o comportamento da reação do início ao fim se não houvesse mudanças na constante de velocidade para a reação nas condições $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$. A curva A mostra a exponencial baseada em k_1 e a curva B mostra a exponencial baseada em k_2 .

Figura 22 - Comparação das exponenciais de decaimento extrapoladas para antes e depois da mudança de comportamento. (■—) Curva A; (●—) Curva B.



Pela comparação das curvas A e B, nota-se que a Curva B apresenta uma absorbância inicial hipotética muito menor que a real. Isso mostra que após o tempo de mudança a reação se comporta como uma reação lenta, como os casos onde as reações ocorrem em concentrações diluídas. Segundo a lei de velocidade (eq. 41), quanto maior a concentração do reagente, maior a velocidade de reação.

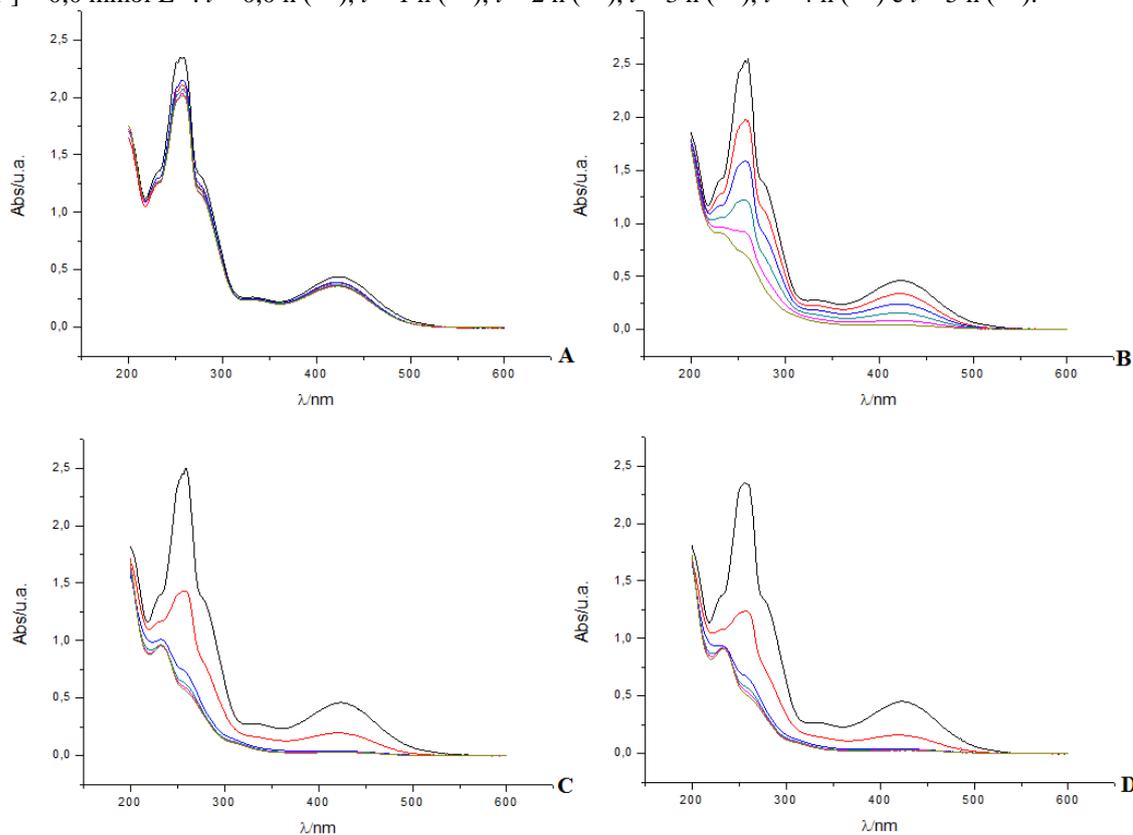
A figura 23 mostra a varredura de absorbância de 200 a 600 nm para cada hora. Nessa figura são mostrados os decaimentos para as eletrólises $j = 33,33 \text{ mAcm}^{-2}$.

Partindo da figura 23 nota-se que ocorre a formação de uma banda entre 200 e 250 nm depois de duas horas para eletrólises contendo 50 e 100 mmol L^{-1} de cloreto. Essa banda também é observada para a concentração de cloreto de 20 mmol L^{-1} em $t = 5 \text{ h}$. A banda em questão deve ser resultante do deslocamento hipsocrômico na absorção do corante, o que mostra a presença de grupos eletrorretiradores adicionados pela oxidação do composto. Esses grupos podem ser oxigênio ou cloro, oriundos do meio reacional.

Para a eletrólise feita na ausência de cloreto a diminuição das bandas de absorção é muito pequena, sendo que não é possível enxergar o surgimento ou desaparecimento completo de nenhuma banda. Esse resultado indica mais uma vez que praticamente não ocorre geração de intermediários nessa condição, sendo quase desprezível a degradação e mineralização do corante.

A figura 23 também mostra que depois da primeira hora de eletrólise, para concentrações de cloreto de 50 e 100 mmol L^{-1} praticamente não ocorrem mudanças na remoção da banda em 424 nm. Isso mostra que nessas condições o tempo de mudança de velocidade de reação ocorre depois de uma hora de eletrólise.

Figura 23 - Decaimento de absorvância por hora de eletrólise em função do comprimento de onda ($j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$). **A)** $[\text{Cl}^-] = 0,0 \text{ mmol L}^{-1}$, **B)** $[\text{Cl}^-] = 20,0 \text{ mmol L}^{-1}$, **C)** $[\text{Cl}^-] = 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e **D)** $[\text{Cl}^-] = 0,0 \text{ mmol L}^{-1}$. $t = 0,0 \text{ h}$ (—), $t = 1 \text{ h}$ (—), $t = 2 \text{ h}$ (—), $t = 3 \text{ h}$ (—), $t = 4 \text{ h}$ (—) e $t = 5 \text{ h}$ (—).



A tabela 8 mostra as constantes de velocidade k_1 e k_2 para as exponenciais apresentadas bem como os valores aproximados de t_m .

O tempo de mudança real não foi encontrado. O que foi chamado de tempo de mudança foi, na verdade, o tempo onde foi possível coletar o último ponto de absorvância para o cálculo de k_1 . Os coeficientes de correlação entre pontos para a primeira constante de velocidade são maiores que os coeficientes de correlação para a segunda constante (calculada após t_m). Isso reforça a hipótese de que após certo tempo, t_m , as reações paralelas perturbam tanto a cinética de degradação que não se observa uniformidade na exponencial.

Tabela 8 - Dados referentes às constantes de descoloração do VAS

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Cl}^-]/\text{mmol L}^{-1}$	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	t_m/min
33,33	0,0	$6,0 \times 10^{-4}$	---	---
33,33	20,0	$8,0 \times 10^{-3}$	---	---
33,33	50,0	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	105
33,33	100,0	$2,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	105
83,33	0,0	$1,0 \times 10^{-3}$	---	---
83,33	20,0	$3,1 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	105
83,33	50,0	$3,8 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-3}$	60
83,33	100,0	$5,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	45
166,67	0,0	$2,0 \times 10^{-3}$	---	---
166,67	20,0	$3,8 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	60
166,67	50,0	$4,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	60
166,67	100,0	$6,2 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$	45

Nota-se que a constante de velocidade chega a sofrer decréscimos de 15,5 vezes após t_m . Com isso fica claro que após t_m não ocorrem grandes remoções de cor, mesmo porque a constante de velocidade muda em instantes de tempo onde a absorvância do corante já diminuiu em mais de 90% de seu valor inicial.

A partir da tabela 8 nota-se que aumentos na concentração de cloreto e na densidade de corrente provocam aumentos na velocidade de reação. Nota-se que para a corrente de $83,33 \text{ mA cm}^{-2}$ há aumentos de constante de velocidade de 55 vezes comparando-se a concentração de cloreto de $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com a de $100,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Observa-se que nos valores intermediários de densidade de corrente ($83,33 \text{ mA cm}^{-2}$) ocorrem os maiores aumentos na velocidade de reação quando comparam-se as diferentes concentrações de cloreto.

Um fato curioso que é observado na tabela 8 é que todos os valores de k_2 têm ordem de grandeza de 10^{-3} . Entretanto, os valores de k_2 não apresentam qualquer regularidade ou tendência com as correntes ou concentrações de cloreto empregadas, mostrando que após t_m há grande perturbação na ordem de reação devido às reações paralelas.

Nota-se também pela tabela 8 que o valor de t_m tende a ser menor com o aumento da corrente e com o aumento da concentração de cloreto de sódio. Isso ocorre por questões simples de cinética química. Há uma regra que diz que aumentando-se a concentração dos reagentes aumenta-se a velocidade de reação (lei de velocidade). Em termos eletroquímicos,

aumentando-se a corrente aplicada, aumenta-se a geração de cloro ativo, que é o reagente oxidante de interesse. Incrementos na concentração de cloreto também afetam a concentração de cloro ativo, aumentando-a e provocando, portanto, elevações nos valores de k_1 .

O aumento da corrente deve aumentar também a velocidade das reações que se dão na superfície eletródica. Entretanto, pelo fato de serem limitadas pelo transporte de massa, quando são comparados com as reações indiretas os processos superficiais devem ter efeitos praticamente insignificantes.

3.2.4. Oxidação e remoção de matéria orgânica

A matéria orgânica em sistemas eletroquímicos sofre oxidação direta ou indireta. Na notação utilizada por Corrêa e Zuín (2009), a oxidação indireta pode dar-se na superfície eletródica ou no seio da solução, ocorrendo por ação de espécies eletroquimicamente geradas. A oxidação direta ocorre apenas na superfície eletródica, tratando-se de transferência direta de carga por processos faradaicos.

A oxidação pode ser completa, onde a primeira espécie oxidada gera intermediários que continuam oxidando gerando novas espécies que se decompõem finalmente em dióxido de carbono e água num processo chamado mineralização (CORRÊA; ZUÍN, 2009). Há também os casos onde a matéria orgânica sofre oxidação parcial e não progride ou progride lentamente para a mineralização. Nesse caso diz-se que foram gerados recalcitrantes através das reações de oxidação.

Em geral, as reações com cloro ativo são capazes de oxidar a matéria orgânica parcialmente, mas não conduzem à mineralização de forma eficiente (COSTA, 2009). Essa oxidação pode ocorrer acompanhada da geração de compostos organoclorados.

As análises que monitoram a oxidação e a remoção de matéria orgânica são as análises de DQO e COT. A análise de DQO baseia-se em uma reação redox, onde o dicromato de potássio é reduz gerando Cr^{3+} . Assim, a análise de DQO dá uma idéia da matéria orgânica removida e da matéria orgânica oxidada, não fazendo qualquer distinção entre as duas.

A análise de COT baseia-se na decomposição térmica da matéria orgânica em presença de oxigênio. Essa decomposição gera dióxido de carbono que é analisado por interação com a radiação infravermelha. Dessa forma, partindo da quantidade de dióxido de carbono é possível quantificar o carbono orgânico contido no meio e com isso pode-se estimar quanto de matéria orgânica foi removida.

A solução 700 mg L^{-1} de vermelho de alizarina S apresentou um carbono orgânico total de $272,23 \pm 10 \text{ mgC L}^{-1}$. A demanda química de oxigênio encontrada para essa solução foi de $695,91 \pm 18,04 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. As figuras 24–26 apresentam informações relativas às remoções de DQO e COT após 5 horas de eletrólise.

Figura 24 - Remoção de COT (■) e DQO (■) em função da concentração de cloreto. Densidade de corrente: $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$. Concentrações de cloreto (mmol L^{-1}): 1) 0,0; 2) 20,0; 3) 50,0; 4) 100,0.

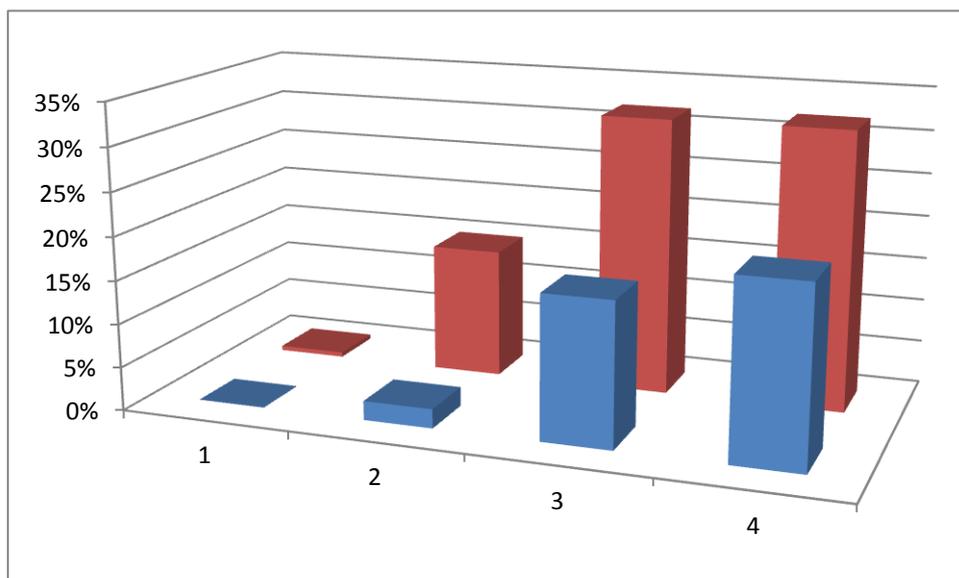


Figura 25 Remoção de COT (■) e DQO (■) em função da concentração de cloreto. Densidade de corrente: $83,33 \text{ mA cm}^{-2}$. Concentrações de cloreto (mmol L^{-1}): 1) 0,0; 2) 20,0; 3) 50,0; 4) 100,0.

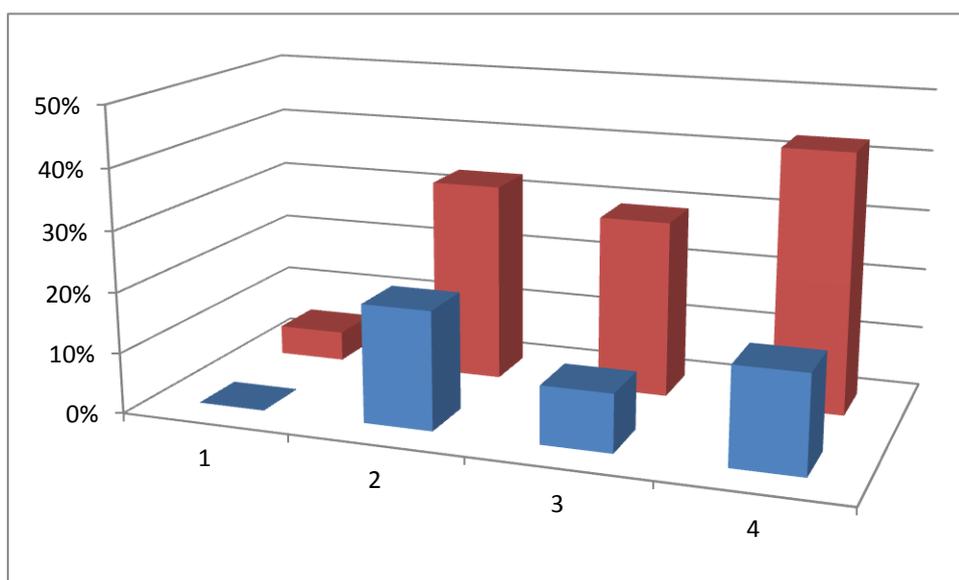
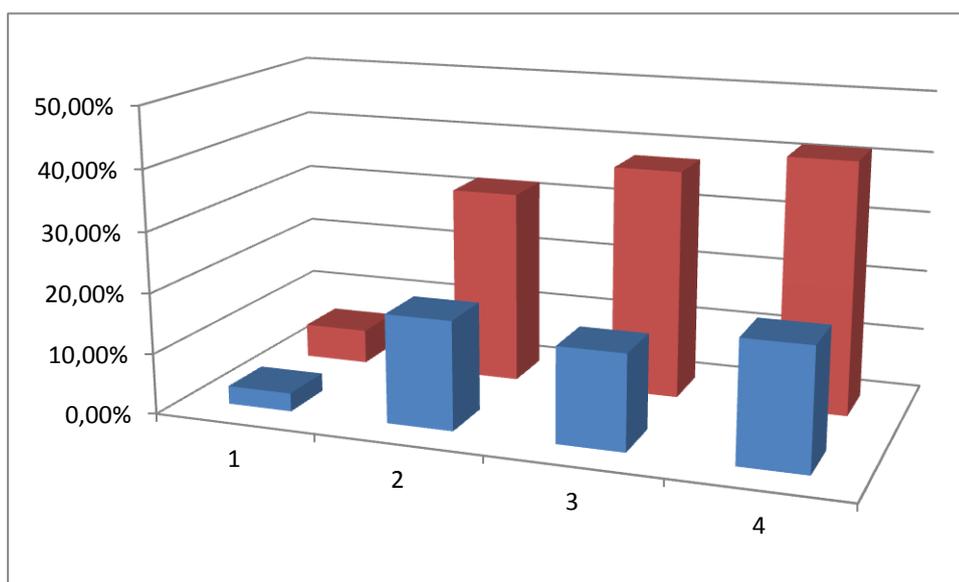


Figura 26 - Remoção de COT (■) e DQO (■) em função da concentração de cloreto. Densidade de corrente: $166,67 \text{ mA cm}^{-2}$. Concentrações de cloreto (mmol L^{-1}): 1) 0,0; 2) 20,0; 3) 50,0; 4) 100,0.



As figuras 24, 25 e 26 indicam que há certa regularidade para o crescimento da remoção de DQO com o aumento da concentração de cloreto. Nota-se que para as figuras 24 e 26, quanto maior a concentração de cloreto, maior a remoção de DQO. Isso indica que nas correntes de $33,33$ e $166,67 \text{ mA cm}^{-2}$, a concentração de cloreto interfere diretamente na oxidação do corante. Interessantemente essa tendência é observada também para constantes de velocidade de remoção de cor.

Para a corrente de $83,33 \text{ mA cm}^{-2}$, entretanto, não há uma regularidade tão rigorosa na remoção de DQO com a concentração de cloreto. Nota-se que passando de uma concentração de 20 mmol L^{-1} de cloreto para 50 mmol L^{-1} , a remoção de DQO diminui. Entretanto, os valores de k_l apontados na tabela 9 mostram aumentos para essas mesmas condições.

As remoções de COT, por outro lado, não obedecem a tendência observada para as remoções de DQO. Essas discrepâncias são, de certa forma, esperadas, haja vista que as reações eletroquímicas indiretas ou diretas promovem a oxidação, mas não necessariamente a mineralização. Assim, as próprias reações de oxidação podem levar a matéria orgânica a estados mais resistentes à mineralização (SOUZA *et al.*, 2011).

Para a corrente de $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ quanto maior a concentração de cloreto empregada, maior é a remoção de COT, seguindo assim uma tendência similar àquela observada para a remoção de DQO. A tabela 9 traz os dados de remoção de DQO e COT contidos nas figuras 24, 25 e 26.

Tabela 9 - Dados referentes à remoções de COT e DQO

Remoção de COT/%	Remoção de DQO/%	j/mA cm⁻²	[Cl⁻]
0	0,53	33,33	0
2,21	14,98	33,33	20
16,51	31,94	33,33	50
20,38	32,04	33,33	100
0	4,94	83,33	0
19,52	33,02	83,33	20
9,54	29,26	83,33	50
16,01	42,77	83,33	100
3,02	5,72	166,67	0
17,96	32,04	166,67	20
15,71	37,88	166,67	50
19,92	41,51	166,67	100

De forma interessante, embora tenham sido observadas remoções de cor para as eletrólises sem cloreto em correntes de 33,33 e 83,33 mA cm⁻², não foram observadas remoções de COT e as remoções de DQO obtidas, em especial para a corrente mais baixa, foram muito baixas. Isso indica que o vermelho de alizarina S sofreu degradação nessas condições, mas os produtos gerados não têm estados de oxidação significativamente maiores que o corante. Outro fato interessante é que mesmo nas condições mais agressivas a remoção de DQO girou em torno de 40%.

Para as remoções de COT foram retiradas alíquotas de hora em hora a fim de se determinar parâmetros cinéticos como constante de velocidade e tempo de meia vida. As figuras 27, 28 e 29 mostram curvas de remoção de COT em função do tempo.

Figura 27 - Remoção de COT em função do tempo de eletrólise para $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$. $[\text{Cl}^-]$ em mmol L^{-1} : (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.

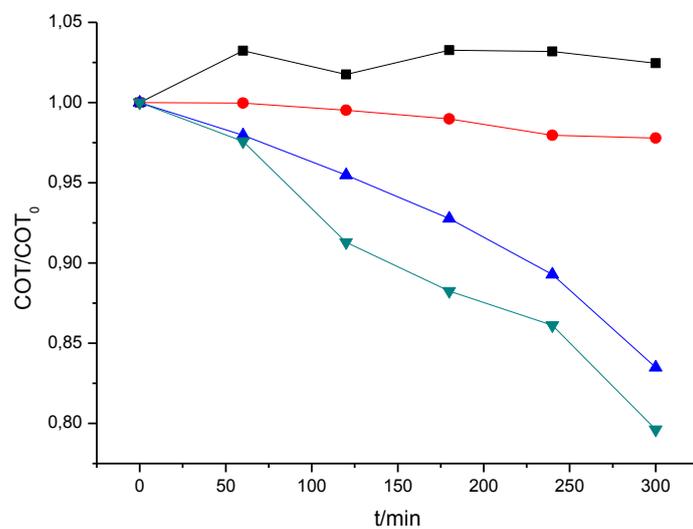


Figura 28 - Remoção de COT em função do tempo de eletrólise para $j = 83,33 \text{ mA cm}^{-2}$. $[\text{Cl}^-]$ em mmol L^{-1} : (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.

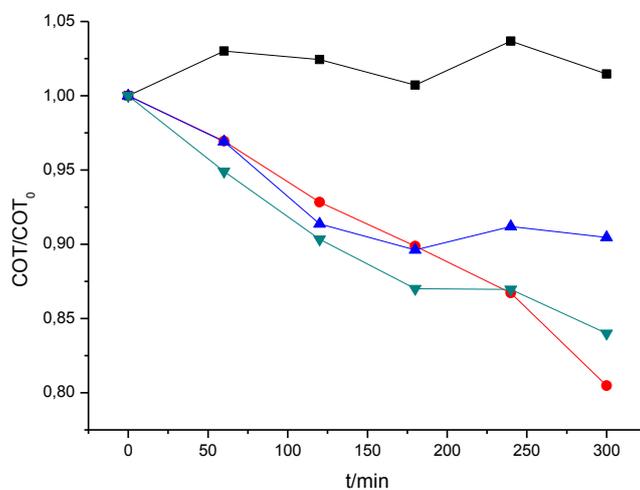
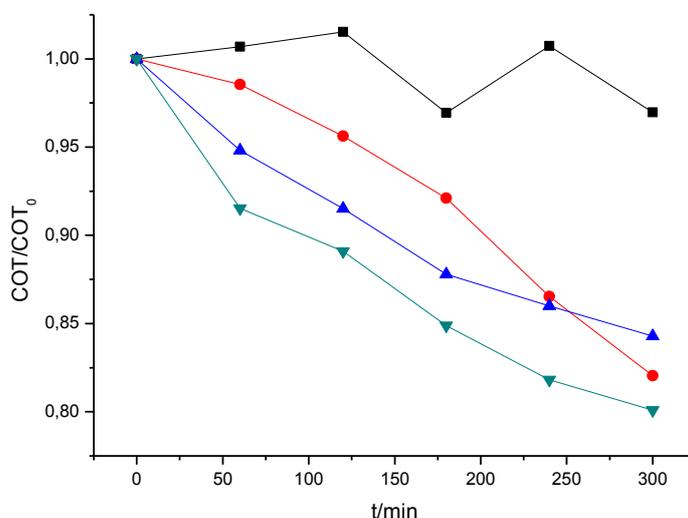


Figura 29 - Remoção de COT em função do tempo de eletrólise para $j = 166,67 \text{ mA cm}^{-2}$. $[\text{Cl}^-]$ em mmol L^{-1} : (■) 0; (●) 20; (▲) 50; (▼) 100.



Pelas figuras 27, 28 e 29, observa-se um comportamento bastante irregular para algumas curvas de remoção de COT. Isso significa que nessas condições não se pode determinar a ordem de reação. Nota-se também que para as eletrólises feitas sem cloreto há uma oscilação nos valores de COT em função do tempo. Essa oscilação ocorre certamente porque o valor teórico de COT do corante não é o valor experimental, o que mostra que o corante é resistente à oxidação do aparelho. Enquanto o corante é resistente, os intermediários parecem não ser e como a remoção de COT foi baixa, os intermediários apresentaram valores maiores de COT que o próprio corante.

Algumas remoções de COT parecem apresentar cinética de pseudo-ordem zero. Define-se como reação de pseudo-ordem zero uma reação onde a lei de velocidade não depende da concentração (eq.47) (ATKINS, 1999). A lei de velocidade integrada mostra então que a velocidade de reação independe do tempo, o que indica que nesses casos a reação ocorre em velocidade praticamente constante.

As reações que possuem cinética de pseudo-ordem zero apresentam curvas de concentração por tempo em forma de retas decrescentes. O coeficiente angular é a constante de velocidade e ao mesmo tempo a velocidade da reação (ATKINS, 1999).

$$\frac{d\text{COT}}{dt} = -k_{\text{COT}} \quad (47)$$

Na equação 47, $dCOT$ é a variação infinitesimal de carbono orgânico total, dt é a variação infinitesimal do tempo e k_{COT} é a constante de velocidade de remoção de COT.

Rearranjando a equação 47 e fazendo as devidas integrações, obtêm-se a seguinte equação que fornece a concentração de COT para qualquer instante de tempo.

$$\frac{COT}{COT_0} = 1 - \frac{k_{COT}}{COT_0} t \quad (48)$$

Na equação 48, COT_0 é o COT inicial. Partindo-se da equação 48 pode-se calcular o valor de k_{COT} . A tabela 10 traz valores de k_{COT} para as curvas que obedeceram a cinética de pseudo-ordem zero e os tempos de meia-vida teóricos para o decaimento de carbono.

Tabela 10 - Constantes de velocidade calculadas para a remoção de COT e tempos de meia vida para o decaimento de COT.

[Cl]/mmol L ⁻¹	j/mA cm ⁻²	$k_{COT}/\text{mgC L}^{-1} \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$R^2/\text{u.a.}$
20	33,33	0,02	6805,75	0,93
50	33,33	0,14	972,25	0,96
100	33,33	0,19	716,39	0,98
20	83,33	0,16	850,72	0,98
50	83,33	0,08	1701,44	0,72
100	83,33	0,14	972,25	0,93
20	166,67	0,16	850,72	0,97
50	166,67	0,14	972,25	0,96
100	166,67	0,16	850,72	0,94

Conforme se observa pela tabela 10, as constantes de velocidade para a remoção de COT possuem valores pequenos. Isso implica que os tempos de meia vida são grandes, como observado. Na verdade, o tempo de meia vida é o tempo necessário para que a concentração de carbono chegue à metade de seu valor inicial. Como a cinética de pseudo-ordem zero é linear, nota-se que, em teoria, a matéria orgânica será 0 quando $t = t_{1/2} \cdot 2$ (eqs. 50 - 52). Na tabela 10, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida. Observa-se ainda que para a maioria das reações o coeficiente de correlação entre pontos (R^2) é maior que 0,9, o que indica que há certa precisão no ajuste de retas para as curvas de remoção de COT vs. tempo.

Os tempos de meia vida são obtidos rearranjando-se a equação 48. Considera-se que quanto $t = t_{1/2}$, $COT = COT_0/2$. Assim, fazendo-se as devidas operações matemáticas obtêm-se:

$$t_{1/2} = \frac{COT_0}{2k_{COT}} \quad (49)$$

Rearranjando-se a equação 48, obtemos:

$$COT = COT_0 - k_{COT}t \quad (50)$$

Rearranjando a equação 49 e substituindo-a na equação 50 obtém-se:

$$COT = 2k_{COT}t_{1/2} - k_{COT}t \quad (51)$$

Fazendo-se $t = 2t_{1/2}$, temos:

$$COT = 0 \text{ mgC L}^{-1} \quad (52)$$

As remoções COT podem, entretanto, não obedecer rigorosamente as eqs. 50, 51 e 52. Trabalhos de COSTA (2009) mostram que os compostos orgânicos podem gerar compostos organoalogenados que impedem a mineralização completa. Esses compostos são altamente recalcitrantes além de serem tóxicos.

Nesse trabalho foram feitos ensaios de AOX que detectam a quantidade de compostos organoalogenados adsorvíveis por carvão ativo presentes no meio. Como as degradações foram levadas em meio de cloreto, presume-se que não há outra forma de halogênio a não ser o cloro. Portanto, é lógico pensar que ao fim das eletrólises toda concentração de halogenados presentes é devido compostos organoclorados.

A presença desses compostos pode explicar em parte a discrepância existente entre os valores de remoção COT e DQO. Na verdade, os valores de remoção de COT e DQO deveriam ser próximos ou iguais (eqs. 53 - 56), se o estado de oxidação dos intermediários gerados não fosse muito elevado.

$$DQO = 2,67COT \quad (53)$$

$$R_{DQO} = \left[\frac{(DQO_i - DQO_f)}{DQO_i} \right] \times 100 \quad (54)$$

Na equação 54, R_{DQO} é a remoção percentual de DQO, DQO_i e DQO_f são os valores inicial e final de DQO, respectivamente.

$$R_{COT} = \left[\frac{(COT_i - COT_f)}{COT_i} \right] \times 100 \quad (55)$$

Na equação 55, R_{COT} é a remoção percentual de COT, COT_i e COT_f são os valores inicial e final de COT, respectivamente. Substituindo-se a equação 53 na equação 54 e simplificando obtêm-se

$$R_{DQO} = \left[\frac{(COT_i - COT_f)}{COT_i} \right] \times 100 \quad (56)$$

Substituindo-se a equação 55 na equação 56 é possível ver que os valores de remoção de COT e DQO são iguais em teoria. Entretanto, o estado de oxidação dos intermediários gerados pela reação com cloro ativo é elevado e isso invalida a relação exposta pela equação 53. Ora, assim sendo os valores de remoção de COT e DQO podem ser discrepantes. A tabela 11 traz as concentrações de organoclorados gerados no meio reacional após 5 horas de eletrólise. Esses compostos, conforme exposto anteriormente, devem ser em parte os responsáveis pelas discrepâncias entre R_{COT} e R_{DQO} .

Tabela 11 - Quantidade de cloro organicamente ligado após 5 horas de eletrólise

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Cl}^-]/\text{mmol L}^{-1}$	$\text{AOX}/\text{mgCl L}^{-1}$
33,33	20,0	60,00
33,33	50,0	67,19
33,33	100,0	77,14
83,33	20,0	58,57
83,33	50,0	62,85
83,33	100,0	68,57
166,67	20,0	62,85
166,67	50,0	70,00
166,67	100,0	71,43

A partir dos dados de AOX, nota-se que a quantidade de cloro organicamente ligado tende a aumentar com a concentração de cloreto. Um fato curioso é que para a mesma concentração de cloreto, a concentração de AOX forma um mínimo em $83,33 \text{ mA cm}^{-2}$. A explicação para esse mínimo deve estar relacionada com a geração de cloros ativos. Certamente em correntes baixas as espécies de cloro ativo são geradas em menores proporções. Como são altamente reativas, essas espécies assim que geradas são consumidas, gerando compostos organoclorados.

Para as correntes intermediárias ($83,33 \text{ mA cm}^{-2}$) certamente é gerado cloro suficiente para causar a evasão desse em forma de gás de maneira que não há tempo suficiente para que certa fração do cloro reaja antes de evoluir.

Para correntes altas ($166,67 \text{ mA cm}^{-2}$) certamente é gerado tanto cloro ativo que, mesmo com as perdas por evolução, ainda resta bastante cloro no seio da solução. Esse oxidante então reage com os compostos orgânicos gerando compostos organoclorados em abundância relativamente maior a aquela observada para $j = 83,33 \text{ mA cm}^{-2}$. É interessante notar que assim como o valor da primeira constante de velocidade para reação de descoloração (k_1) aumenta com a concentração de cloreto, a geração de AOX também aumenta com incrementos nesse parâmetro. Isso significa que quanto maior a concentração de cloreto, maior é o valor de k_1 e maior é a geração de AOX. Assim fica claro que não é conveniente aumentar muito a concentração de cloreto.

Embora as correntes intermediárias gerem menor quantidade de compostos organoclorados, essas correntes apresentam menor eficiência, como será mostrado adiante.

3.2.5. Cálculos de eficiência de corrente e consumo energético

A tabela 12 traz dados referentes à eficiência de corrente. Essa eficiência foi calculada com base na remoção de COT [EC(COT)] e na remoção de DQO [EC(DQO)]. A justificativa para se fazer esses dois cálculos é que os valores de remoção de DQO e remoção de COT não coincidem.

Tabela 12 - Dados referentes à eficiência de corrente (EC) em função da remoção de COT e em função da remoção de DQO

$j/\text{mA cm}^{-2}$	[Cl ⁻]	EC(COT)%	EC(DQO)/%
33,33	0	0,00	0,40
33,33	20	1,60	10,00
33,33	50	12,02	22,00
33,33	100	14,69	22,00
83,33	0	0,00	1,30
83,33	20	5,61	9,00
83,33	50	2,67	8,00
83,33	100	5,34	11,00
166,67	0	0,53	0,80
166,67	20	2,67	4,50
166,67	50	2,40	5,30
166,67	100	2,94	5,80

Analisando os dados da tabela 12, nota-se que os valores de EC diferem bastante quando calculados a partir da remoção de COT e da remoção de DQO. Isso ocorre porque a remoção de DQO indica de certa forma a mudança do estado de oxidação do sistema, ao passo que a remoção de COT indica a remoção de matéria orgânica. Em todos os casos, os valores de EC(DQO) são maiores que os valores de EC(COT).

Pode-se dizer que os valores de EC(DQO) são mais precisos que os valores de EC(COT) porque os valores de EC(DQO) são obtidos com base na corrente empregada para a oxidação da matéria orgânica conforme deduzido pelas equações 18–22 (seção 1.5.5). Como nem sempre a oxidação da matéria orgânica leva a remoção dessa, os valores de EC(DQO) tendem a ser mais próximos da realidade, sendo que o cálculo de EC com base na remoção de

COT só é preciso quando $DQO = 2,67 \text{ COT}$, conforme explicado pela equação 23 (seção 1.5.5).

Nota-se que quanto maior a corrente, para uma concentração de cloreto constante, menores são os valores de EC(DQO). Isso significa que aumentos de corrente favorecem muito a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). A RDO é uma reação paralela que prejudica o rendimento oxidativo da célula, haja vista que a corrente que poderia ser empregada para a oxidação de matéria orgânica acaba sendo empregada para oxidação da água e geração de gás oxigênio.

Segundo Corrêa e Zuín (2009), a RDO é uma reação inevitável em sistemas eletroquímicos. Quando são utilizados eletrodos do tipo ADE[®], a RDO é favorecida devido à estrutura eletródica constituída por óxidos metálicos eletroativos (KALPALKKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). Esses óxidos adsorvem fortemente o oxigênio possibilitando que ele se desprenda na forma de gás e impedindo que ele oxide a matéria orgânica (CARDOSO, 2010; KALPALKKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008).

Além do fato de que o eletrodo empregado é um ADE[®], há também o agravante de ser uma malha estendida. As malhas apresentam maiores superfícies de contato que as chapas. A maior superfície de contato pode ter aumentado o poder catalítico do eletrodo para a reação de desprendimento de oxigênio, o que explica os baixos valores de eficiência de corrente.

Assim sendo, nota-se que se tratando da corrente de $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$, os melhores resultados de EC foram obtidos para as concentrações de cloreto de 50 e 100 mmol L^{-1} . Observa-se que para essa corrente e nesses valores de concentração de cloreto, os valores EC(DQO) são iguais e o valor de EC(COT) relativo à concentração de cloreto de 100 mmol L^{-1} é apenas um pouco maior que o valor de EC(COT) para a concentração de cloreto de 50 mmol L^{-1} .

A tabela 13 traz dados referentes ao consumo energético nas diferentes condições eletrolíticas estudadas.

Tabela 13 - Dados de potencial de célula (E_{cel}), desvio padrão do potencial de célula (SD) e consumo energético (CE) para as eletrólises estudadas

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Cl}^-]/\text{mmol L}^{-1}$	E_{Cel}/V	SD/% (E_{Cel})	CE/ kW m^{-3}
33,33	0	3,65	2,7	12,17
83,33	0	6,72	3,2	56,00
166,67	0	9,87	4,5	164,50
33,33	20	3,49	2,2	11,63
83,33	20	5,33	3,0	44,42
166,67	20	8,61	4,3	143,50
33,33	50	3,46	1,9	11,53
83,33	50	5,27	2,9	43,92
166,67	50	7,17	4,2	119,50
33,33	100	3,25	1,7	10,83
83,33	100	4,90	2,8	40,83
166,67	100	6,85	3,9	114,17

Pela tabela 13 nota-se que o aumento na concentração de cloreto de sódio tende a diminuir o consumo energético. Isso ocorre porque aumentando a concentração de cloreto de sódio, aumenta-se a condutividade do meio, diminuindo assim o potencial de célula (TONINI; RUTOLO, 2010).

Observa-se que os menores potenciais de célula foram observados para as correntes de $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$. Nessa corrente praticamente não houve alteração no consumo energético. Isso ocorreu porque nessa corrente o potencial de célula variou pouco para diferentes concentrações de cloreto.

3.2.6. Seleção da melhor condição

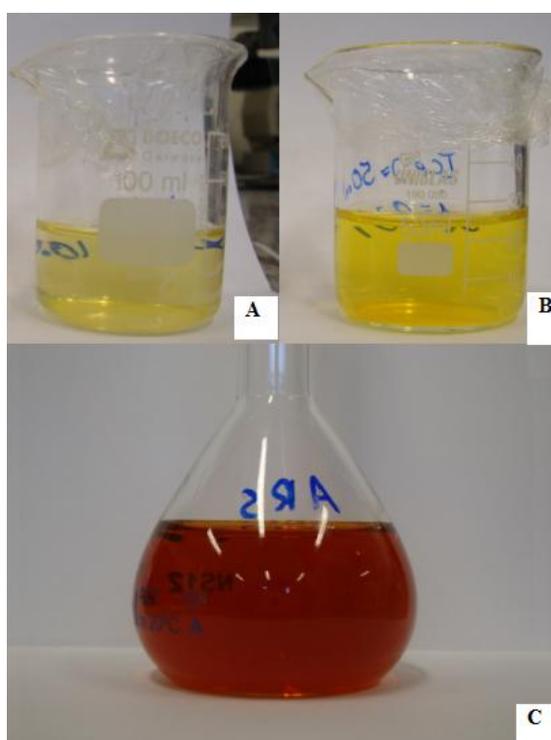
Pelos resultados obtidos observa-se que não houve grandes remoções de matéria orgânica. Entretanto, as remoções de cor foram bem eficientes conforme observado nas curvas de absorbância por tempo. Isso implica que para o tratamento do vermelho de alizarina S, a remoção de cor pode ser feita pelo tratamento eletroquímico utilizando eletrodos ADE[®] e a remoção de matéria orgânica pode ser conduzida por outra metodologia.

Em correntes baixas, observa-se que houve maior eficiência de corrente e menor consumo energético. Em todas as eletrólises realizadas na presença de cloreto foi observada alta remoção de cor. Assim, analisando que na condição $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e

$[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ houve pequena geração de AOX, baixo consumo energético, alta eficiência de corrente e alta remoção de cor, pode-se concluir que essa é a melhor entre todas as condições estudadas.

A figura 30 mostra fotografias retiradas antes e depois de cinco horas de eletrólise nas condições $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $j = 83,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; $j = 166,67 \text{ mA cm}^{-2}$. Essa última condição de eletrólise foi a que apresentou a descoloração mais rápida e por esse motivo está sendo comparada com a condição considerada melhor.

Figura 30 - A) Fotografia de uma amostra após 5 h de eletrólise em 100 mmol L^{-1} de cloreto e $166,67 \text{ mA cm}^{-2}$ de corrente. B) Fotografia de uma amostra após 5 h de eletrólise em 50 mmol L^{-1} de cloreto e $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ de corrente. C) Fotografia da solução de vermelho de alizarina S contendo 700 mg L^{-1} desse corante.



Através da fotografia nota-se que a eletrólise nas condições $j = 166,67 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ provoca visivelmente maior remoção de cor após 5 horas. Todavia, essa condição é por demais custosa e pouco eficiente. Isso implica que a eletrólise nas condições $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ acaba sendo no geral, melhor, ainda que apresente descoloração pouco mais lenta e menor remoção de cor.

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Pelos dados obtidos e analisados, é pertinente pensar que a melhor condição obtida para eletrólise foi aquela cuja corrente aplicada foi de $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e a concentração de cloreto utilizada foi de 50 mmol L^{-1} . Para chegar-se a essa conclusão foram feitas análises de UV-Vis, AOX, DQO e COT. Também foram feitos cálculos para avaliar a eficiência de corrente e o consumo energético do processo.

Notou-se que na condição de corrente $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de cloreto de 20 mmol L^{-1} , a descoloração se dá de forma lenta e ineficiente. Isso torna essa condição eletrolítica inviável. As condições que não utilizaram cloreto apresentam descolorações ainda mais lentas, além de não apresentarem praticamente nenhuma remoção de carga orgânica.

A condição de corrente $33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de cloreto 100 mmol L^{-1} mostrou-se eficiente, porém, as diferenças de eficiência para a condição tida como melhor não compensam o aumento na geração de compostos organoalogenados.

As condições que utilizaram correntes mais elevadas em presença de cloreto, embora tenham mostrado descolorações mais rápidas não apresentaram eficiências de corrente e consumos energéticos que justificassem sua aplicação. Pelo contrário, nota-se que as melhores eficiências de corrente estão justamente nas menores correntes devido à menor contribuição da chamada RDO.

Assim, conclui-se que para efeitos globais, a melhor condição testada, sob a qual serão feitos estudos posteriores, é a condição $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$.

4. Influência da temperatura

Nesse capítulo foram feitos estudos de temperatura em degradações eletroquímicas. Esses estudos foram conduzidos em um sistema composto por duas células sendo uma fotoquímica e uma eletroquímica. O acoplamento de células foi feito a título de comparação dos dados deste capítulo com os do capítulo seguinte. A força iônica inicial foi de $1,637 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando as mesmas aproximações feitas na seção 3.2.1.

Os resultados experimentais mostraram que as constantes de velocidade de descoloração oscilam com a temperatura, aparentemente violando a regra de Van't Hoff que prevê aumentos na velocidade de reação com incrementos de temperatura. Entretanto, essa aparente violação da regra de Van't Hoff será explicada ao longo deste capítulo.

4.1. MUDANÇA DE MATERIAL ELETRÓDICO

Ao fim da primeira etapa de experimentos, constatou-se a desativação do eletrodo utilizado, devida a instabilidade do potencial eletródico. Conforme apontam Panizza e Cerisola (2004) e Hernlem (2005), os ADE[®]s são eletrodos confeccionados sob um substrato, usualmente titânio, sob o qual são depositados óxidos metálicos a partir de decomposição térmica de uma solução em solvente apropriado contendo as devidas proporções dos elementos de interesse. O filme depositado possui um ou mais óxidos condutores eletroativos como IrO_2 e RuO_2 . Esses óxidos sofrem transição para um estado de oxidação superior quando expostos a potenciais positivos. Os materiais eletródicos compostos por óxidos são menos ativos que os compostos por metais nobres, porém, são mais resistentes ao envenenamento (CARDOSO, 2010).

Os eletrodos ADE[®]s possuem, além de óxidos condutores, óxidos chamados moduladores, geralmente semicondutores. Segundo Trasatti (2000) esses óxidos proporcionam características eletródicas mais eficientes relacionadas ao tempo de vida, estabilidade mecânica e atividade catalítica. O dióxido de estanho é utilizado em eletrodos devido à seu alto potencial para a reação de desprendimento de oxigênio e também devido à sua capacidade de acumular radicais hidroxilas na superfície eletródica (CARDOSO, 2010).

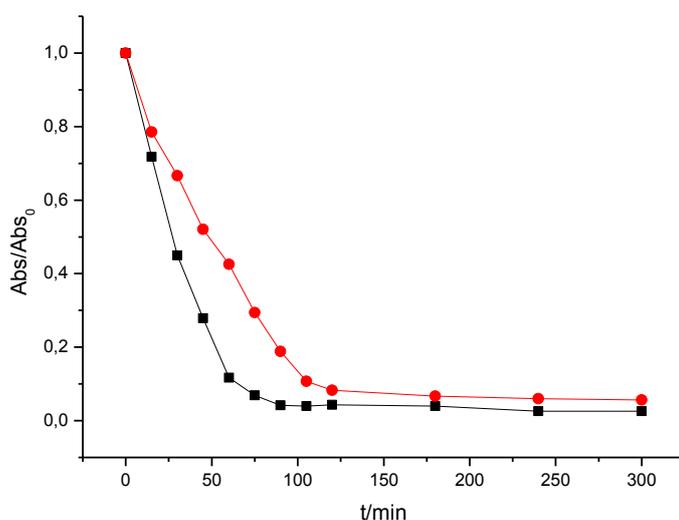
Entretanto, segundo Cardoso (2010), o SnO_2 sofre desativação rapidamente porque é um semicondutor do tipo-n tendo sua atividade baseada em vacâncias de oxigênio. Dessa forma pode ocorrer incorporação de oxigênio na camada de óxido quando esse é submetido a

potenciais anódicos, o que torna o dióxido de estanho menos condutor. A não-estabilização do potencial de célula indica a desativação do eletrodo (COSTA, 2009).

Constatada a desativação do eletrodo, o mesmo foi trocado por outro com maior teor de irídio a fim de aumentar a estabilidade. Assim, fez-se uma eletrólise nas condições $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando um ânodo de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,27}\text{Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,63}\text{O}_2$ para compará-la com a eletrólise nessas condições conduzida na etapa anterior.

A figura 31 traz duas curvas de decaimento de UV-vis por tempo comparando os dois materiais eletródicos para as mesmas condições de concentração de cloreto (50 mmol L^{-1}), pH ($1,90 \pm 0,1$), concentração do corante (700 mg L^{-1}), densidade de corrente ($\sim 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$), fluxo (290 mL min^{-1}) e temperatura ($\sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 31 - Comparação entre os decaimentos de UV-Vis para os eletrodos (●) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sb}_{0,13}\text{Sn}_{0,86}\text{O}_2$ e (■) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,27}\text{Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,63}\text{O}_2$.



Observa-se que a curva obtida para o novo material eletródico é mais íngreme que a anterior. Isso implica que o novo material eletródico possui um maior poder catalítico para a descoloração do vermelho de alizarina S que o material eletródico anterior. Observa-se também um comportamento similar ao descrito na seção 3.2.3, ou seja, a constante de velocidade muda após certo tempo de reação passando de k_1 para k_2 . Essa mudança ocorre

após o tempo chamado tempo de mudança (t_m), onde a velocidade de descoloração passa a ser deveras lenta provavelmente devido à interferência de intermediários.

A tabela 14 traz dados de constante de velocidade antes da mudança de comportamento da exponencial (k_1), constante de velocidade depois da mudança de comportamento (k_2) e tempo onde ocorre a mudança de comportamento (t_m).

Tabela 14 - Comparação de eletrólises isocondicionadas em diferentes materiais eletródicos

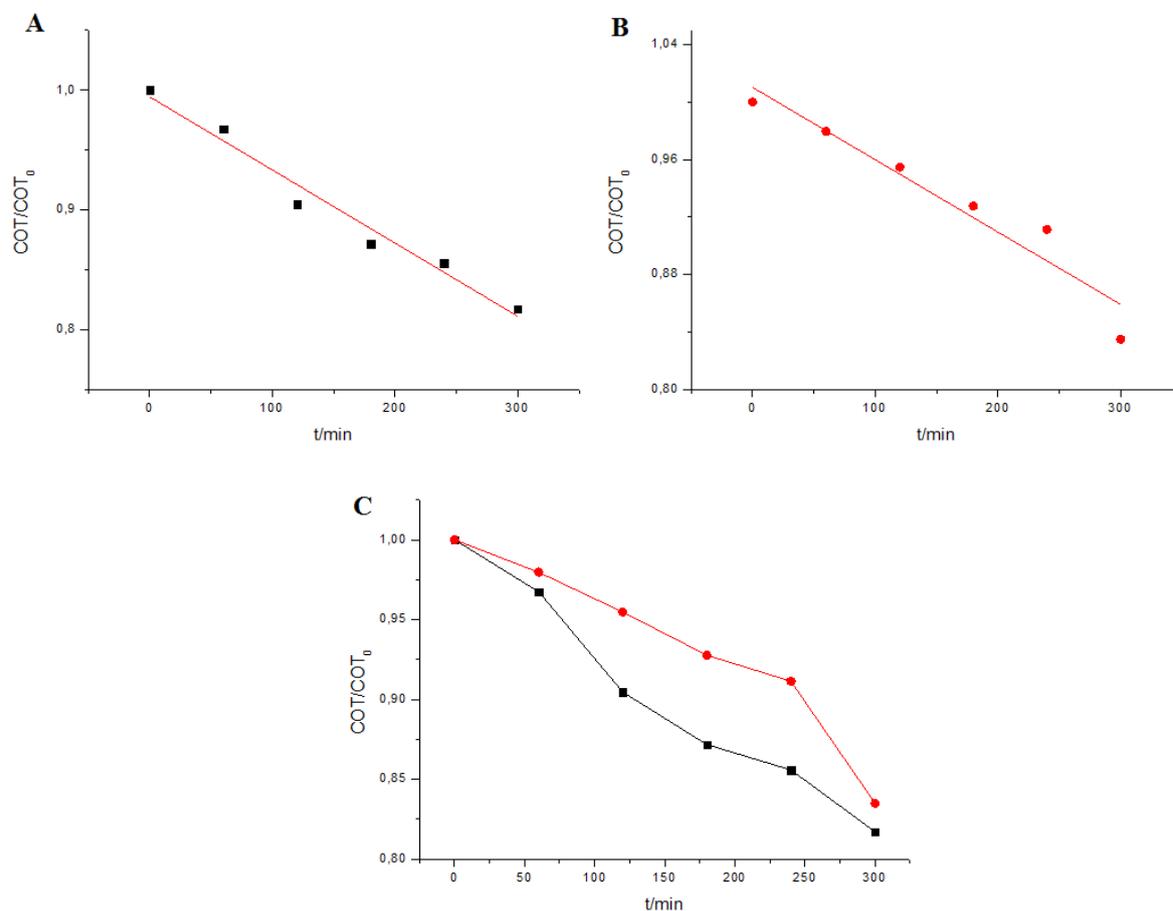
Material eletródico (composição nominal)	$k_1/10^{-2}\text{min}^{-1}$	$k_2/10^{-3}\text{min}^{-1}$	t_m/min
Ti/Ir_{0,01}Sn_{0,13}Sb_{0,86}O₂	2,0	2,0	105
Ti/Ir_{0,27}Sn_{0,10}Sb_{0,63}O₂	3,7	3,0	90

Observa-se quantitativamente pela tabela 14 que os valores de k_1 e k_2 obtidos para o novo material eletródico são superiores aos do eletrodo anterior. Isso mostra de forma precisa que o novo material eletródico é mais eficiente para promover a degradação do vermelho de alizarina S. Além disso, o tempo de mudança observado para o material com maior teor de irídio é menor que o observado para o material com menor teor desse elemento. Isso significa que a faixa viável para se aplicar a descoloração eletroquímica é mais breve para o eletrodo com maior quantidade de irídio nas condições de concentração de cloreto e densidade de corrente estudadas.

Esse fato é surpreendente posto que trabalhos de Cardoso (2010) relatam que o aumento na quantidade de irídio para eletrodos de composição $\text{Ti/Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ diminui a eficiência de geração de cloro. É de se esperar que diminuindo a capacidade de gerar cloro ativo também se diminua a capacidade do eletrodo em degradar o corante. Entretanto, os eletrodos testados por Cardoso (2010) não continham antimônio em sua composição, o que pode ser um fator diferencial.

A figura 32 mostra as remoções de carbono orgânico total com o tempo para os dois materiais eletródicos nas condições $j = 33,33 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 32 - Curvas de remoção de COT por tempo para os dois materiais eletródicos comparados. (■—) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,27}\text{Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,63}\text{O}_2$ (●—) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sb}_{0,13}\text{Sn}_{0,86}\text{O}_2$. **A)** Ajuste linear para a eletrólise conduzida com eletrodo de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,27}\text{Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,63}\text{O}_2$; **B)** Ajuste linear para a eletrólise conduzida com eletrodo de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,01}\text{Sb}_{0,13}\text{Sn}_{0,86}\text{O}_2$; **C)** Curvas não ajustadas para os dois materiais eletródicos.



Observa-se que o material eletródico com maior teor de irídio apresenta uma curva de COT/COT_0 por tempo mais íngreme que o material com menor teor. Isso indica que para o material com maior teor de irídio a mineralização se dá de forma mais rápida e eficiente para as condições de concentração de cloreto e densidade de corrente estudadas.

A tabela 15 traz dados referentes às remoções de COT e DQO, constante de decaimento de COT (k_{COT}) calculada de acordo com a equação 48 (seção 3.2.4), tempo de meia vida para decaimento de COT ($t_{1/2}$), eficiência de corrente em função das remoções de COT e DQO, potencial médio de célula (E_{cel}), consumo energético e geração de AOX para os dois eletrodos em eletrólises isocondicionadas.

Tabela 15 - Parâmetros diversos obtidos para os dois materiais eletródicos.

Parâmetro	Ti/Ir _{0,01} Sb _{0,13} Sb _{0,86} O ₂	Ti/Ir _{0,27} Sb _{0,10} Sb _{0,63} O ₂
Remoção de DQO/%	31,94	34,77
Remoção de COT/%	16,51	18,30
$k_{COT}/\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,14	0,16
$t_{1/2}/\text{min}$	972,25	850,72
EC (DQO)/%	22,00	24,32
EC (COT)/%	12,02	13,67
E_{cel}/V	3,46	3,30
CE/kWh m ⁻³	11,53	11,00
AOX/mgCl L ⁻¹	67,19	60,00

Os dados da tabela 15 mostram que o material eletródico com maior teor de irídio apresentou melhores resultados para degradação. Observa-se que, por exemplo, a quantidade de AOX gerada é menor. Isso pode significar que no eletrodo contendo maior teor de irídio, a oxidação por oxigênio ativo é ligeiramente mais favorecida, haja vista que essa oxidação não leva a formação de compostos organoalogenados.

Conclui-se, pois, que frente aos resultados observados para a condição estudada, o eletrodo com maior concentração de irídio apresenta-se melhor. Dados de Cardoso (2010) apontam que o teor de irídio aumenta a estabilidade do material eletródico. Assim, além da melhor resistência mecânica e eletroquímica, o eletrodo com maior teor de irídio também mostra melhores resultados para degradação do vermelho de alizarina S.

A discrepância entre os dados obtidos nesse trabalho e os dados obtidos por Cardoso (2010) com relação à eficiência do eletrodo frente aos aumentos na concentração de irídio pode estar relacionada com a concentração de antimônio. Cardoso (2010) aponta que incrementos na concentração de irídio em eletrodos SnO₂-IrO₂ diminuem a eficiência eletródica. Entretanto, esse mesmo autor aponta que para eletrodos de dióxido de estanho, os óxidos de antimônio atuam aumentando o sobrepotencial para a RDO, a condutividade e a estabilidade. Dessa maneira, a melhoria do material eletródico pode estar relacionada não com aumentos na concentração de irídio, mas sim com aumentos na concentração de antimônio. Conforme ficará claro na próxima seção, o eletrodo anterior possuía um teor de antimônio de 0,09 ao passo que o novo eletrodo possui um teor desse mesmo elemento de 0,17.

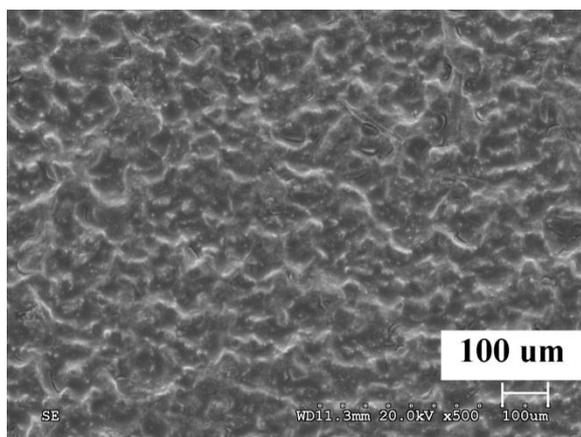
4.2. IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL ELETRÓDICO

Nessa seção são apresentados dados referentes à estudos físico-químicos do material eletródico. Foram feitas análises de MEV, EDX e VC com a finalidade de verificar quais as características do novo material a ser utilizado.

4.2.1. Análises de MEV e EDX

A figura 33 mostra a imagem de MEV obtida para a superfície eletródica em questão.

Figura 33 - Imagem de MEV obtida para o eletrodo de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,27}\text{Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,63}\text{O}_2$ ampliado 500 vezes.



A figura 33 apresenta uma superfície com estrutura de barro rachado (COTEIRO *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2004). De forma análoga ao que foi comentado para o outro material eletródico na seção 3.1.1, é de se esperar que as ranhuras aumentem a superfície de contato de materiais sólidos, favorecendo assim os efeitos catalíticos. Todavia, uma comparação entre as figuras 11 (seção 3.1.1) e 33 mostra que o eletrodo com menor teor de irídio apresentou mais ranhuras que o eletrodo com maior teor. Por outro lado, o eletrodo com maior teor de irídio apresentou uma superfície mais rugosa no que se refere ao relevo. Esse ponto pode ser positivo considerando-se que esse acidentamento pode aumentar de forma similar às ranhuras, o poder catalítico do eletrodo em decorrência de uma maior superfície de contato. A menor presença de ranhuras talvez possa proporcionar ao material eletródico maior resistência mecânica.

A tabela 16 apresenta os resultados de análise de EDX para esse material eletródico.

Tabela 16 - Dados referentes à composição eletródica encontrada por EDX.

Ir/(Ir + Sb + Sn)		Sb/(Ir + Sb + Sn)		Sn/(Ir + Sb + Sn)	
Nominal	EDX	Nominal	EDX	Nominal	EDX
0,27	0,33	0,10	0,17	0,63	0,50

A partir da tabela 16 observa-se que os valores de Sb e Ir encontrados foram significativamente maiores que os esperados pela composição nominal. Talvez tenha ocorrido durante a confecção dos eletrodos um gradiente de concentração em função da profundidade do filme de óxidos. Isso não significa que a composição nominal não tenha sido “respeitada”. Na verdade, só poderia ser afirmado que a composição nominal global do eletrodo não foi respeitada depois de feita uma análise quantitativa de todo o filme, o que não é feito por EDX. Se de fato a composição nominal não corresponder à composição real, podem ter ocorrido eventuais perdas de estanho durante a calcinação do eletrodo conforme observado por Santos, Afonso e Dutra (2009).

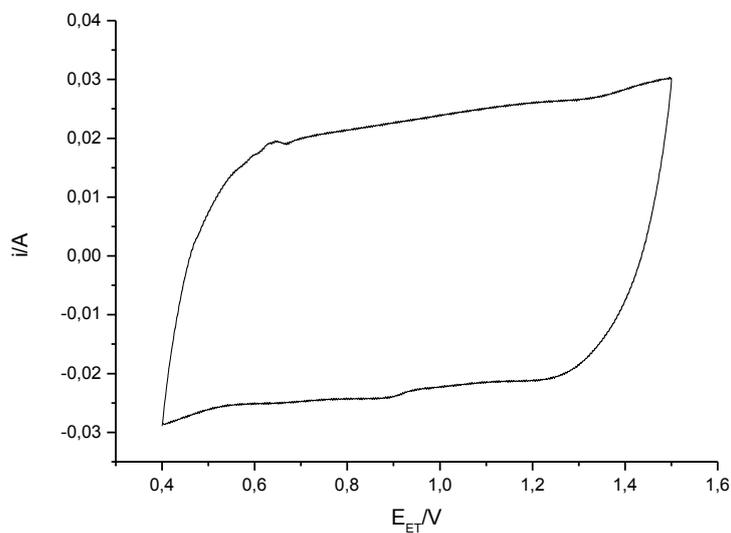
Os elevados teores de irídio e antimônio podem proporcionar maior condutividade do material eletródico e maior estabilidade do mesmo, haja vista que esses óxidos são condutores e mecanicamente resistentes (TRASATTI, 2000; ARDIZZONE; TRASATTI, 1996). Além disso, os aumentos na concentração de antimônio na superfície podem ser a explicação para a menor geração de compostos organoclorados, conforme citado na seção anterior.

Segundo Cardoso (2010), o antimônio é empregado nos filmes de SnO₂ com a finalidade de aumentar os potenciais para reação de desprendimento de oxigênio, o que pode favorecer a reação entre os oxigênios ativos química e fisicamente adsorvidos e o corante, provocando assim os melhores resultados observados para o novo material eletródico.

4.2.2. Análises de Voltametria Cíclica

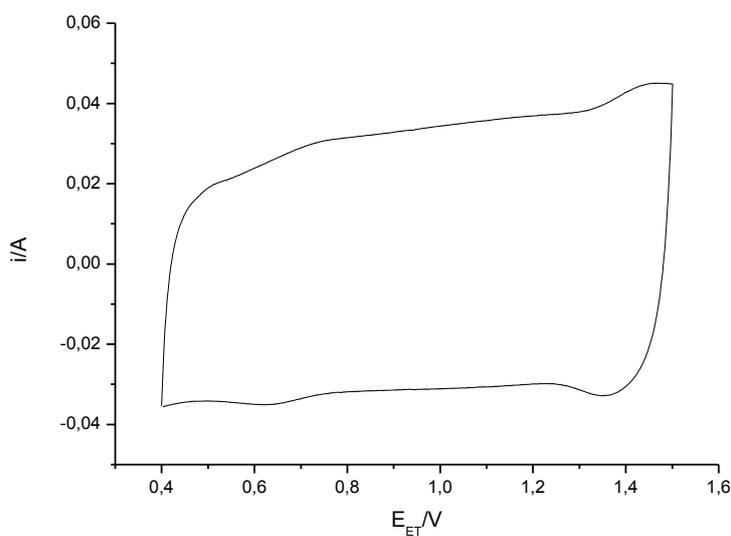
A figura 34 apresenta o voltamograma cíclico obtido em tampão fosfato ácido 0,2 mol L⁻¹ (pH ~ 1,9) para o eletrodo de composição real Ti/Ir_{0,33}Sb_{0,17}Sn_{0,50}O₂ após vinte ciclos de varredura à 100 mV s⁻¹. Todos os voltamogramas foram obtidos considerando-se a área unitária.

Figura 34 - Voltamograma obtido em tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo de composição real $\text{Ti/Ir}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_2$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} (Vs. ERH).



A partir da figura 34 nota-se que não foram observadas as mesmas transições nítidas para o material eletródico com menor teor de irídio cujo voltamograma se encontra na figura 12. Entretanto, o voltamograma obtido nas mesmas condições, mas em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, apresenta um perfil ligeiramente diferente (figura 35).

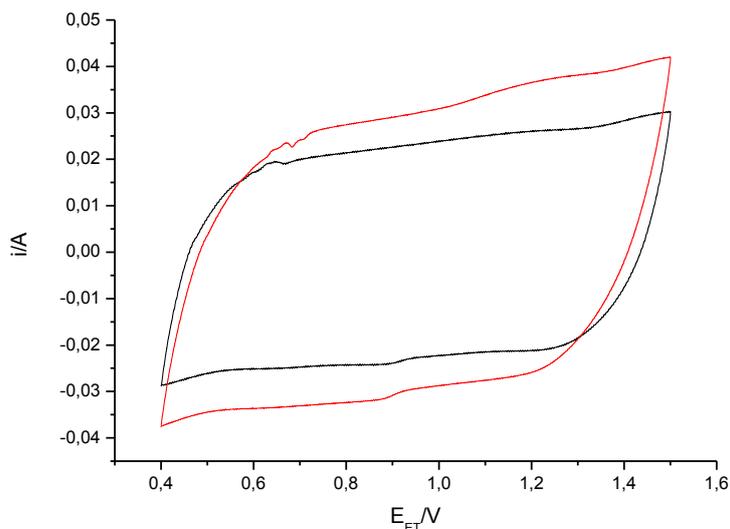
Figura 35 - Voltamograma obtido em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo de composição real $\text{Ti/Ir}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_2$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} (Vs. ERH).



Pela figura 35 observam-se dois picos, sendo um entre 0,6 V e 0,7 V e outro em aproximadamente 1,4 V. Esses picos provavelmente são devido à transição de Ir(III) para Ir(IV) e de Ir(IV) para Ir(VI), respectivamente (PROFETTI, D., 2004). As cargas anódicas calculadas por integração para a voltametria conduzida em tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram $q^+ = 0,022 \text{ C}$ (ou $3,67 \text{ mC cm}^{-2}$) e $q^+ = 0,034$ (ou $5,67 \text{ mC cm}^{-2}$), respectivamente. Essas cargas são maiores que aquelas observadas para o eletrodo de composição real $\text{Ti/Ir}_{0,04}\text{Sb}_{0,09}\text{Sb}_{0,87}\text{O}_2$.

A figura 36 mostra os voltamogramas sobrepostos para o tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ puro e para uma solução de vermelho de alizarina S nesse tampão.

Figura 36 - Voltamogramas sobrepostos obtidos para o eletrodo de composição real $\text{Ti/Ir}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_2$. (—) Em tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) em tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 250 mg L^{-1} do corante. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} (Vs. ERH).

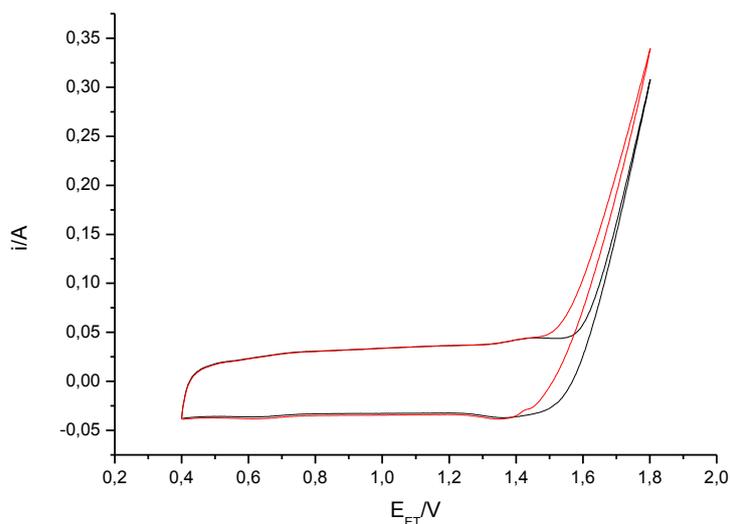


Ao contrário do que foi observado na figura 14 da seção 3.1.2, para esse eletrodo a presença do corante provoca um aumento de carga anódica. Isso significa que nesse eletrodo o corante vermelho de alizarina S se adsorve e sofre oxidação na superfície, o que explica o valor mais baixo de geração de AOX apresentado na seção 4.1. A carga anódica para a voltametria realizada em presença do corante é de $0,028 \text{ C}$ ($4,67 \text{ mC cm}^{-2}$), ou seja, é ligeiramente maior que a carga anódica obtida para a voltametria sem o corante.

A figura 37 mostra voltamogramas cíclicos em tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos em presença e ausência de cloreto de sódio. O cloreto, estava presente em

concentração de 50 mmol L^{-1} com a finalidade de se avaliar a reação de desprendimento de cloro (RDCl).

Figura 37 - Voltamogramas obtidos para o eletrodo de composição real $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_2$ em (—) tampão fosfato ácido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 50 mmol L^{-1} de cloreto de sódio e (—) tampão fosfato ácido puro (Vs. ERH).



Observa-se que para o voltamograma obtido na presença de cloreto de sódio há um aumento súbito de corrente em aproximadamente $1,5 \text{ V}$. Esse aumento certamente corresponde à reação de desprendimento do cloro (SOUZA *et al.*, 2011). Para o voltamograma obtido na ausência de cloreto, observa-se que há também um aumento súbito de corrente, mas em aproximadamente $1,6 \text{ V}$. Esse aumento é com certeza a reação de desprendimento de oxigênio (SOUZA *et al.*, 2011).

A partir dos voltamogramas da figura 37 pode-se afirmar que a reação de desprendimento de cloro ocorre em regiões de potenciais mais baixos que a reação de desprendimento de oxigênio, como é usual para eletrodos do tipo ADE[®] (SOUZA *et al.*, 2011).

4.3. REMOÇÃO DE COR

Conforme já justificado no Capítulo 2 desse trabalho, nessa etapa foram feitas eletrólises de uma hora e em concentração de corante de 250 mg L^{-1} . Foram usadas, conforme já mencionado, duas células, sendo uma eletroquímica e outra fotoquímica. Todavia, as

eletrólises foram conduzidas no escuro, sendo que a presença da célula fotoquímica foi mantida apenas para comparações com a etapa posterior do trabalho descrita no capítulo 5. Em decorrência do emprego das duas células, o volume de solução teve de ser aumentado, sendo que nessa nova etapa as eletrólises foram realizadas com 420 mL de solução do corante. A concentração de cloreto foi mantida constante em 50 mmol L^{-1} assim como a corrente ($33,33 \text{ mA cm}^{-2}$) e o fluxo (290 mL min^{-1}). Foram feitos ensaios em 8 temperaturas diferentes (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$).

A diminuição da concentração do corante provoca o aumento da concentração relativa de cloreto. No capítulo 3 desse trabalho as soluções possuíam 700 mg L^{-1} de corante. Nessa etapa, a concentração do corante foi de 250 mg L^{-1} . Dessa maneira, para uma mesma concentração de cloreto, a quantidade relativa desse ânion é maior para concentrações menores de corante.

As figuras 38 e 39 apresentam curvas de decaimento de absorvância por tempo de todas as eletrólises feitas.

Figura 38 - Decaimento de absorvância do corante em (●—) $15 \text{ }^\circ\text{C}$, (▼—) $10 \text{ }^\circ\text{C}$, (■—) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e (▲—) $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

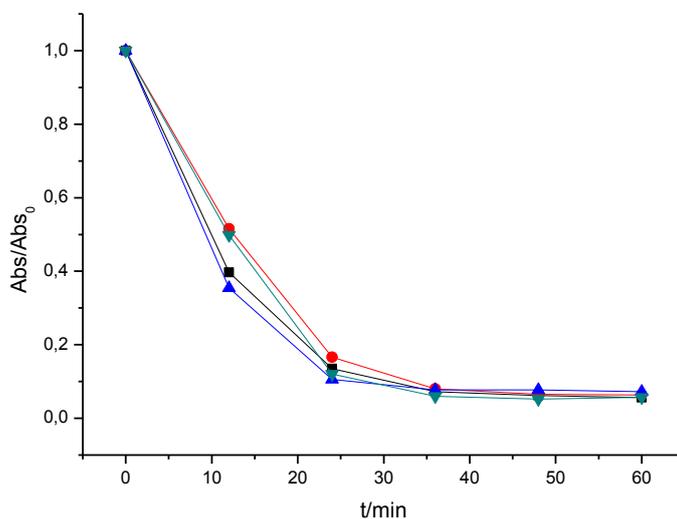
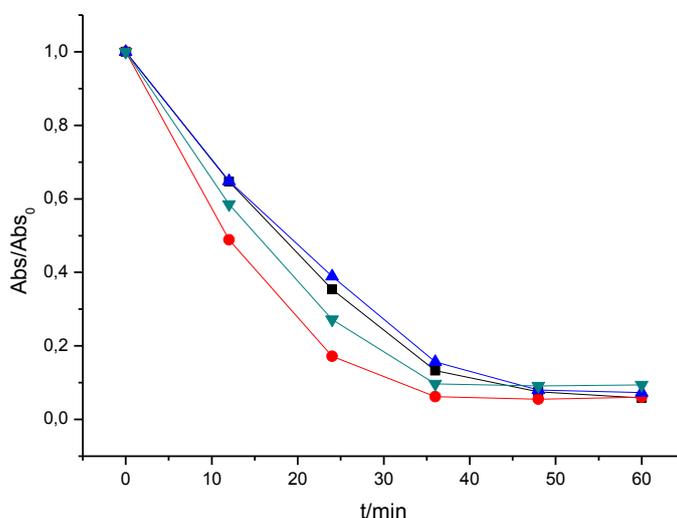


Figura 39 - Decaimento de absorvância do corante em (●—) 35 °C, (▼—) 45 °C, (■—) 30 °C e (▲—) 40 °C.



Partindo-se dessas figuras, nota-se que as diferenças nas inclinações das curvas não são grandemente pronunciadas. Isso é surpreendente, pois é de se esperar uma grande variação de velocidade de reação com a temperatura (RUSSEL, 1994b). Na verdade, segundo a regra de Van't Hoff, como as reações químicas ocorrem com a formação de um complexo ativado (etapa endotérmica), é de se esperar que a formação desse complexo seja mais favorecida em temperaturas maiores (RUSSEL, 1994b). Para cada 10 °C de temperatura há uma tendência da velocidade de uma reação química dobrar (IQ-UFRGS, 2011).

Entretanto, há uma explicação plausível para essa aparente desobediência da regra de Van't Hoff. A reação de oxidação do corante ocorre em parte devido à reação desse composto com o cloro molecular eletroquimicamente gerado. Logo, fica claro que um dos reagentes é um gás dissolvido em água.

Como a velocidade de uma reação química é proporcional à concentração dos reagentes, diminuindo-se a concentração de cloro molecular no meio reacional é de se esperar que a velocidade da reação diminua. Sabendo-se que a solubilidade dos gases é, em geral, inversamente proporcional à temperatura, é previsível que aumentos na temperatura diminuam a concentração de gás cloro no meio reacional (RUSSEL, 1994a).

Deve ocorrer assim um balanço entre a regra de Van't Hoff e a regra de solubilidade dos gases. Portanto, ao mesmo tempo em que ocorre uma aceleração na velocidade por causa do aumento de temperatura, há um decréscimo na velocidade por causa da diminuição na concentração de cloro.

A tabela 17 apresenta dados de constantes de velocidade de descoloração para as eletrólises realizadas em cada condição. Os valores das constantes foram calculados com base nas equações 41 – 46. Para aplicar essas equações, a reação foi considerada de pseudo-primeira ordem.

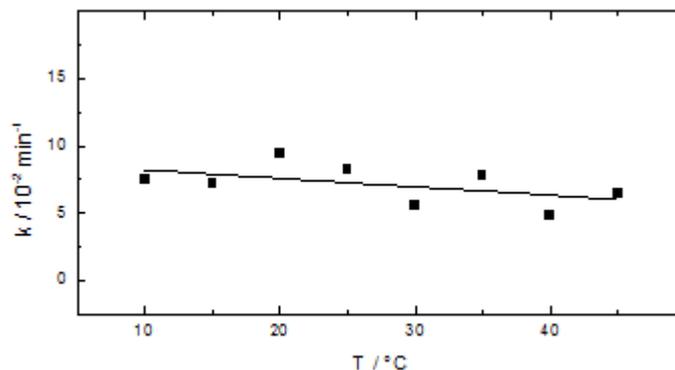
Tabela 17 - Constantes de velocidade (k) em função da temperatura do sistema.

Temperatura/°C	$k/10^{-2} \text{ min}^{-1}$
10	7,5
15	7,2
20	9,4
25	8,2
30	5,6
35	7,8
40	4,8
45	6,5

Pela tabela 17 observa-se que há mudanças nos valores de k com a temperatura, sendo que do maior valor, obtido para 20 °C para o menor, obtido para 40 °C há uma discrepância de quase 50%. Isso significa que a velocidade de reação quase dobrou com a diminuição da temperatura, o que mostra a grande influência da concentração de gás cloro no meio reacional.

A figura 40 mostra o comportamento da constante de velocidade com a temperatura com a finalidade de se observar melhor a concorrência entre a regra de Van't Hoff e a regra de solubilidade dos gases.

Figura 40 - Variação da constante de velocidade (k) com a temperatura (T).



Decréscimo de: -0,0628 °C min⁻¹

Na figura 40 observa-se uma dispersão de pontos através dos quais se ajustou uma reta. Os resultados de constante de velocidade em função da temperatura não foram aqueles previstos pela literatura que dizem que a velocidade de uma reação química aumenta com o fornecimento de energia (RUSSEL, 1994b). Ao contrário, observou-se uma dispersão de pontos através dos quais é possível ajustar uma reta decrescente, o que indica que a velocidade de reação em termos globais não aumenta, mas sim diminui.

Dessa forma o sistema parece estar violando a regra de Van't Hoff. Entretanto essa violação deve estar relacionada com a solubilidade dos gases, que diminui com o aumento da temperatura. Nesse caso parece estar ocorrendo um balanço entre a regra de Van't Hoff e a regra de solubilidade dos gases.

4.4. REMOÇÃO E OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA, EFICIÊNCIA DE CORRENTE E CONSUMO ENERGÉTICO

Foram feitas análises de COT e DQO de amostras iniciais e finais. A DQO média inicial encontrada foi de 252,84 (± 7) mgO₂ L⁻¹. O COT médio inicial encontrado foi de 89,08 (± 2) mgC L⁻¹. A tabela 18 mostra dados de remoção de DQO e COT para as diversas temperaturas em que foram conduzidas as eletrólises.

Tabela 18 - Resultados de remoção de COT e DQO para as eletrólises

Temperatura/°C	Remoção de COT/%	Remoção de DQO/%
10	0,89	14,80
15	3,07	15,80
20	5,69	19,80
25	0,81	24,33
30	2,87	10,02
35	1,19	24,70
40	4,43	8,97
45	5,14	16,80

Observa-se que os valores de remoção de COT foram em geral muito baixos. Os valores de remoção de DQO foram mais elevados, mas em ambos casos não se observou dependência entre a remoção desses parâmetros e a temperatura.

As eletrólises conduzidas em 20, 40 e 45 °C apresentaram valores relativamente altos de remoção de COT. Essa alta remoção pode estar relacionada à volatilização de

intermediários durante a eletrólise para temperaturas mais elevadas ou mesmo porque tenha ocorrido algum favorecimento à reações de mineralização nessas condições.

Como observado no capítulo 3, aqui também pode ser notado que a remoção de DQO não coincide com a remoção de COT. Isso ocorre, conforme já explicado, porque a matéria orgânica pode ser oxidada, reduzindo assim os valores de DQO final, mas pode não ser mineralizada, o que acaba por não mostrar reduções de COT. Além disso, alguns compostos oxidados podem atuar como recalcitrantes, isto é, compostos que impedem a rota de mineralização da matéria orgânica (SOUZA *et al.*, 2011).

Aquino-Neto (2009) apresenta dados relativos ao estado de oxidação de glifosato. Segundo esse autor, para eletrólises realizadas na presença de cloreto, a concentração de AOX atinge um máximo durante a eletrólise e não decai, estabilizando essas espécies no meio reacional. Isso explica elevadas remoções de DQO e baixas remoções de COT, considerando que os compostos organoalogenados são, em suma, mais oxidados.

A tabela 19 apresenta dados referentes à geração de cloro organicamente ligado (AOX).

Tabela 19 - Geração de AOX ao fim da eletrólise em função da temperatura.

Temperatura/°C	AOX/mgCl L⁻¹
10	24,00
15	28,00
20	26,71
25	28,43
30	28,14
35	27,28
40	32,86
45	28,00

Como pode ser observado, a geração de AOX não apresenta grandes variações, sendo que todas as amostras apresentaram concentrações de AOX próximas de 28 mgCl L⁻¹. Isso implica que a geração de compostos organoalogenados não apresenta forte dependência com a temperatura.

Tendo os dados de remoção de COT e DQO é possível calcular os valores de eficiência de corrente para oxidação [EC(DQO)] e para mineralização [EC(COT)], bem como os valores de consumo energético (CE) do processo. Os dados referentes a esses cálculos estão apresentados na tabela 20, assim como estão também os dados referentes aos potenciais

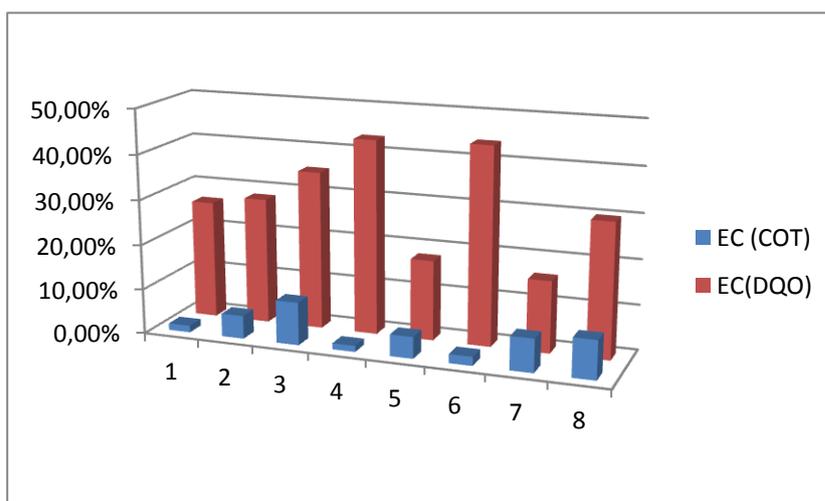
médios de eletrodo e de célula com seus respectivos desvios padrões percentuais médios (SD).

Tabela 20 - Dados de eficiência de corrente, consumo energético, potencial médio de célula, potencial médio de eletrodo e desvios padrões dos potenciais citados.

T/°C	EC(DQO)/%	EC(COT)/%	CE/kWh m ⁻³	E _{Cel} /V	SD/%	E _{ET} /V	SD/%
10	26,33	1,50	1,71	3,60	0,00	3,43	0,50
15	28,11	5,14	1,57	3,30	0,00	3,00	0,13
20	35,22	9,52	1,71	3,60	0,00	2,47	0,45
25	43,28	1,36	1,61	3,38	3,25	2,10	0,72
30	17,82	4,80	1,62	3,40	0,00	2,35	0,30
35	43,94	1,99	1,47	3,08	1,46	1,98	1,11
40	15,96	7,41	1,56	3,28	1,37	2,32	0,18
45	29,88	8,60	1,38	2,90	0,00	1,93	0,27

Pelos dados da tabela 20, nota-se que, assim como no capítulo 3, há valores de eficiência de corrente muito superiores quando esses são calculados com base na remoção de DQO. A figura 41 compara os valores de EC(DQO) e EC(COT), a fim de se fornecer uma melhor visualização dessas discrepâncias.

Figura 41 - Apresentação dos valores de EC(COT) e EC(DQO). 1) 10 °C, 2) 15 °C, 3) 20°C, 4) 25 °C, 5) 30 °C, 6) 35 °C, 7) 40 °C, 8) 45 °C.

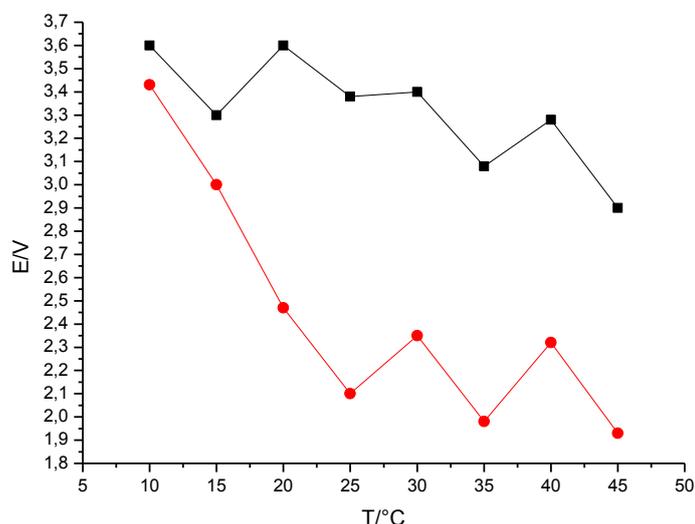


Observa-se que há um aumento regular da EC(DQO) de 10 à 25 °C. O mesmo se observa para a EC(COT), mas nos intervalos de 10 a 20 °C e de 35 a 45 °C. Observa-se que as discrepâncias entre a EC(DQO) e a EC(COT) são grandes. Assim, de acordo com a dedução apresentada na seção 1.5.5, pode-se dizer que, como os valores de remoção de COT e DQO

não coincidem, a eficiência de corrente baseada na remoção de DQO é um parâmetro mais seguro para ser utilizado.

Os valores de consumo energético mostram-se baixos. Isso se deve ao pequeno tempo de eletrólise e aos baixos potenciais de célula. Os potenciais de célula tendem a cair com o aumento de temperatura, assim como os potenciais de eletrodo, embora essa queda não seja regular para cada 5 °C de temperatura. A figura 42 mostra a variação de potencial com a temperatura.

Figura 42 - Variação de potencial com a temperatura. (■—) Potencial de célula (●—) Potencial de eletrodo (Vs. ERH).



Curiosamente, o potencial do eletrodo de trabalho cai mais com a temperatura que o potencial de célula, conforme mostrado na figura 43. Outro fato interessante é que a diferença entre o potencial de eletrodo e o potencial de célula aumenta com o aumento de temperatura. Na verdade, para fins de cálculo de eficiência de corrente, o potencial que realmente interessa é o potencial de célula.

O potencial de eletrodo é uma medida termodinâmica. Através dele é possível ter uma noção se há ou não energia suficiente para que ocorra um dado processo posto que cada processo espontâneo requer uma energia mínima liberada para ocorrer (LEWIS; RANDALL, 1961). Essa energia mínima liberada é a Energia Livre de Gibbs (G) e se expressa como capacidade do sistema efetuar trabalho.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é relacionada com o potencial de eletrodo através da equação 26, reescrita abaixo:

$$\Delta G = nFE_{ET} \quad (26)$$

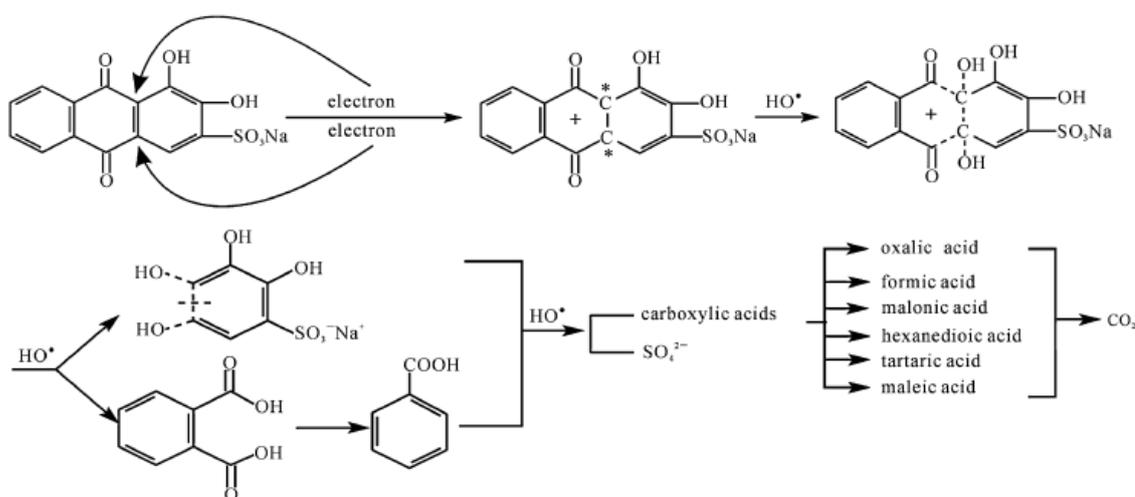
Assim sendo, o potencial do eletrodo de trabalho é a grandeza capaz de “manipular” o valor da energia livre de Gibbs. Portanto, o potencial do eletrodo de trabalho de certa forma mede a espontaneidade e controla as reações de um sistema.

O processo de interesse são as reações de desprendimento de cloro e de desprendimento de oxigênio. Os potenciais de eletrodo estão acima dos potenciais de interesse, mostrando que os processos relativos a esses potenciais estão ocorrendo.

4.5. DADOS DE CLAE-MS

Com a finalidade de se encontrar o mecanismo de degradação do vermelho de alizarina S foram feitas análises em cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (ionização por *electrospray*). Gao *et al.* (2006) mostraram um mecanismo de degradação para o vermelho de alizarina S baseado em CG-MS (figura 43).

Figura 43 - Representação esquemática do mecanismo de degradação do Vermelho de alizarina S. Fonte: GAO *et al.* (2006, p. 51).

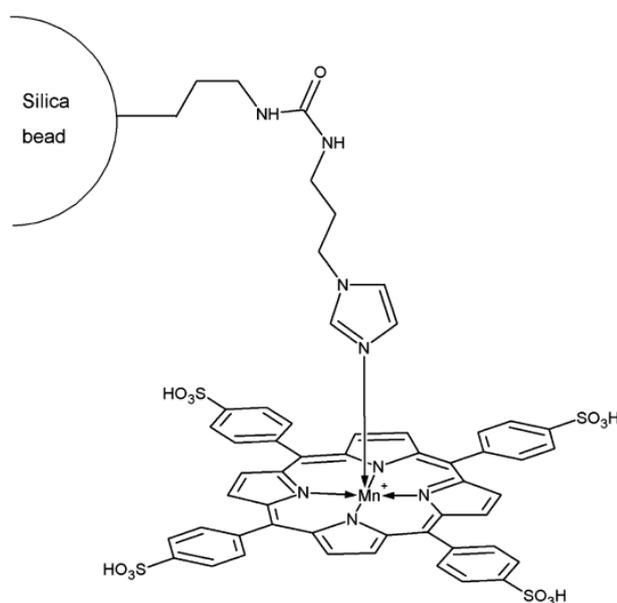


Observa-se que segundo Gao *et al.* (2006), o vermelho de alizarina S, quando degradado por descarga luminescente, gera produtos cada vez menores, iniciando pelo ácido

ftálico e pelo 2,3,4,5-tetraidroxibenzenosulfonato de sódio. Partindo desses dois compostos, os referidos autores observaram a geração de ácido benzóico e de ácidos carboxílicos alifáticos como ácidos fórmico, oxálico, malônico, hexanodióico, tartárico e maléico.

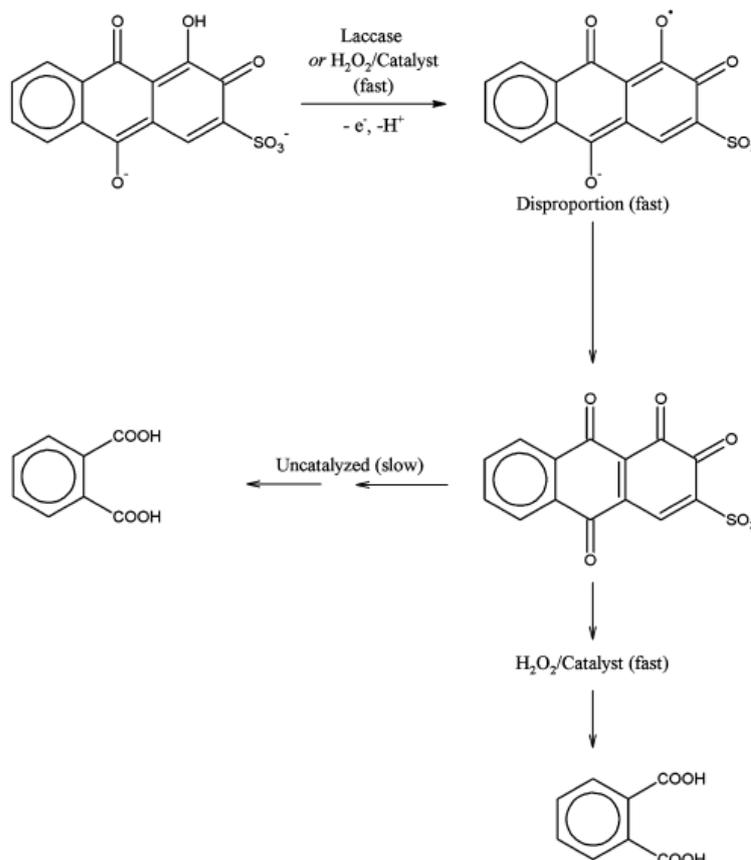
Zucca *et al.* (2008) observaram outro mecanismo de degradação para o vermelho de alizarina S, não muito diferente do proposto por Gao *et al.* (2006). Entretanto, ao passo que a degradação proposta por Gao *et al.* (2006) é uma degradação eletroquímica, a degradação proposta por Zucca *et al.* (2008) é uma degradação química realizada por peróxido de hidrogênio e catalisada por um complexo porfirínico suportado em sílica (figura 44).

Figura 44 - Estrutura do catalisador MnTSP/IPS utilizado por Zucca *et al.* (2008). Fonte: Zucca *et al.* (2008, p. 98).



O mecanismo proposto por Zucca *et al.* (2008) é similar ao encontrado por Gao *et al.* (2006). Entretanto, Zucca *et al.* (2008) não citam ter encontrado ácidos carboxílicos alifáticos. Além disso, Zucca *et al.* (2008) propõem uma etapa oriunda de reações de desproporção (equilíbrios ceto-enólicos) que parece ser importante para a geração de uma espécie dicetonada mononuclear e provavelmente descolorida. O mecanismo proposto por Zucca *et al.* (2008) é mostrado na figura 45.

Figura 45 - Mecanismo de degradação do vermelho de alizarina S proposto por ZUCCA *et al.* (2008). Fonte: Zucca *et al.* (2008, p. 100).

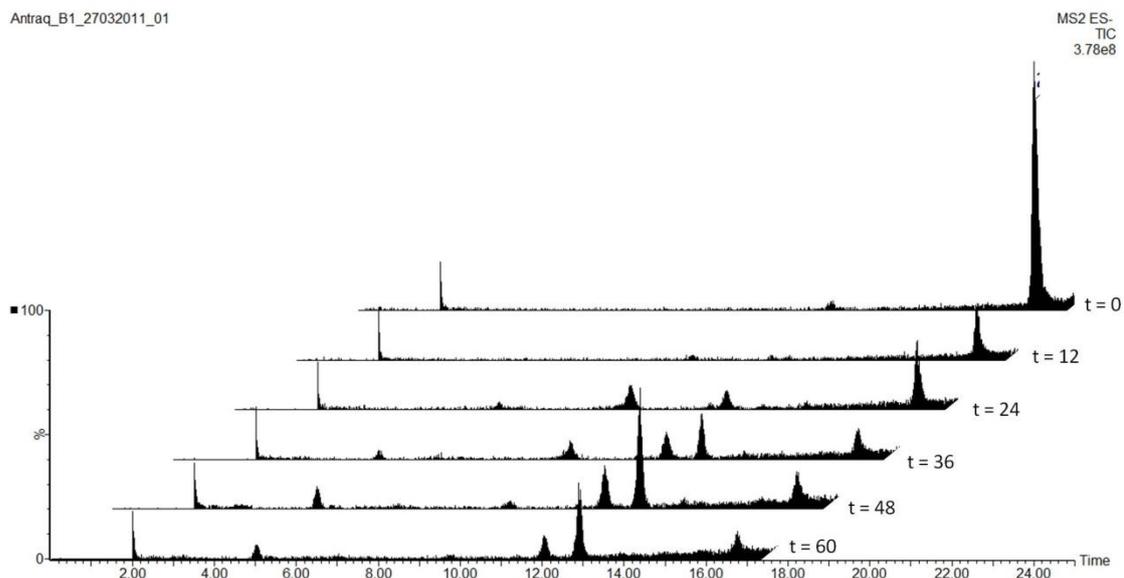


Zucca *et al.*, (2008) afirmaram que o tratamento utilizado por eles pode conduzir a mineralização completa do corante. Isso deixa supor que ácidos carboxílicos alifáticos, similares ou iguais aos detectados por Gao *et al.* (2006), sejam gerados no meio, haja vista ser pouquíssimo provável que o ácido ftálico sofra mineralização direta, sem passar por intermediários menores.

A degradação estudada para o vermelho de alizarina S em presença de cloreto nesse trabalho não mostrou qualquer indício de geração de ácidos carboxílicos como ácido ftálico e benzóico. Pelo contrário, os dados de CLAE-MS apontaram para o surgimento de compostos sem dúvida mais oxidados que o corante, mas também mais massivos que esse. Isso supõe incrementos na massa molecular do corante ao longo da eletrólise, incrementos esses que estão ocorrendo por reações de oxigenação e cloração do vermelho de alizarina S.

A figura 46 mostra os perfis cromatográficos encontrados para a eletrólise realizada a 35 °C de temperatura. Na verdade, todas as eletrólises apresentaram esse mesmo perfil, diferindo apenas na intensidade de cada pico.

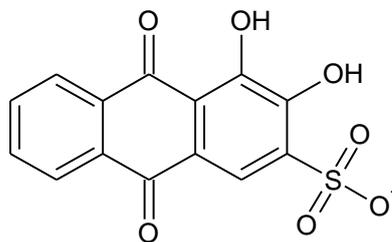
Figura 46 - Perfis cromatográficos obtidos para a eletrólise realizada em 35 °C. Cada perfil retrata um tempo de eletrólise diferente a cada 12 minutos.



A partir da figura 46 observa-se um pico entre 17 e 18 minutos de grande intensidade no tempo de eletrólise (t_{el}) inicial. Esse pico é com certeza o pico do vermelho de alizarina S. Como era de se esperar, esse pico corresponde na verdade ao íon alizarinossulfonato, detectado pelo espectrômetro em modo negativo.

Por análises de massa das espécies, observam-se 5 picos de maior relevância, sendo quatro deles mais massivos que o íon alizarinossulfonato (figura 47).

Figura 47 - Estrutura molecular do íon alizarinossulfonato



O íon alizarinossulfonato possui uma massa molecular de 319 Da. A tabela 20 mostra os dados de massa encontrados para o vermelho de alizarina S e as massas dos intermediários e fragmentações encontradas.

Tabela 21 - Dados de massa para os intermediários encontrados em $t_{el} = 36$ min.

t_r /min	Íon Molecular/Da	Fragmento 1/Da	Fragmento 2/Da
17,0	319	320	318
13,0	405	403	--
12,0	351	--	--
9,7	351	227	--
5,0	405	403	385

Observando os dados da tabela 21, nota-se que todos intermediários encontrados são mais massivos que o íon alizarinossulfonato (MM = 319 Da). Observa-se ainda que existem intermediários com mesma massa molecular. Provavelmente esses intermediários são isômeros constitucionais, ou seja, possuem mesma massa, mesma composição, mas diferente disposição dos átomos no espaço.

Algumas fragmentações mostradas na tabela 21 apresentam familiaridade com fragmentações descritas na literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A fragmentação observada no tempo de retenção de 5 minutos, por exemplo, tratando-se da diferença 403 – 385, possui massa 18, ou seja, pode corresponder ao fragmento de água. Fragmentações com massa +1, e -1 são observadas para reações de protonação e desprotonação. Fragmentações com massa +2 podem ser relativas a espécies cloradas, sabendo que o cloro apresenta certa abundância do isótopo com número de massa +2 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Nesse trabalho, entretanto, devido à complexidade dos intermediários, não foi possível identificar sua estrutura. Muitos intermediários de pequena massa molecular podem não terem sido detectados. Esses intermediários podem ser ácidos carboxílicos como ácido fórmico, oxálico, etc. Certamente ocorre a geração desses intermediários antes de ocorrer a mineralização, conforme apontado por Gao *et al.* (2006). Entretanto, compostos como esses são de difícil detecção. Com intermediários mais complexos que o próprio corante, é difícil fazer estimativas de estrutura apenas pelos dados de massa. Entretanto, descobriu-se que a rota de degradação do vermelho de alizarina S observada nesse trabalho não coincide nem com os dados apresentados por Zucca *et al.* (2008) e nem com os resultados observados por Gao *et al.* (2006).

4.6. CONCLUSÕES PARCIAIS

Pelos resultados observados nessa etapa do trabalho nota-se que provavelmente há um balanço entre a Regra de Van't Hoff e a Regra de Solubilidade dos Gases, ou seja, esses dois efeitos competem entre si no meio reacional impedindo aumentos nos valores de constante de velocidade de descoloração em função da temperatura.

Para a oxidação e remoção de carga orgânica, observa-se que não há um comportamento regular com a temperatura. O potencial eletródico mostrou-se, embora não a rigor, dependente da temperatura de maneira inversamente proporcional.

Comparando os intermediários detectados por CLAE-MS com resultados descritos na literatura, observa-se que na presença de cloreto o processo eletroquímico segue uma via de degradação diferente e não conhecida. Estudos posteriores devem ser feitos com outras técnicas de detecção para se elucidar a estrutura dos intermediários gerados.

Comparando o material eletródico utilizado nessa etapa com o utilizado na etapa anterior, nota-se por análises de AOX e VC que provavelmente o corante participa mais da oxidação na superfície eletródica quando os teores de irídio e antimônio aumentam, resultando em menor concentração de organoclorados gerados.

5. A natureza dos processos eletroquímicos irradiados

Nessa etapa do trabalho foi investigada a natureza dos processos eletroquímicos irradiados. Utilizando duas células acopladas (foto-eletroquímica e fotoquímica) foi possível irradiar uma célula em cada experimento de degradação, ficando a outra no escuro. Dessa forma puderam-se comparar os resultados obtidos para irradiação em cada uma das células.

5.1. REMOÇÃO DE COR

Os processos eletroquímicos irradiados podem ocorrer por duas vias ou por uma soma delas. Na primeira via (eletroquímica foto-assistida), um eletrodo fotoativo absorve radiação e isso faz com que haja um incremento em sua carga anódica superficial quando comparada com o processo eletroquímico puro. Nesse caso ocorre o que Catanho (2005) chama de sinergismo, isso é, a degradação dos compostos presentes é maior do que a soma das degradações dos processos fotocatalítico e eletroquímico. Ocorre a geração da chamada fotocorrente nesse tipo de processo.

Na segunda via (fotoquímica eletro-assistida) ocorre a foto-clivagem ou foto-ativação de espécies presentes no seio da solução e essas espécies promovem a degradação dos compostos orgânicos. Atkins (1999) explica que a radiação pode de certa forma ativar moléculas orgânicas, tornando-as mais reativas através da excitação foto-induzida. Essa indução depende do comprimento de onda onde a molécula apresenta absorvância. Assim sendo, mesmo a radiação ultravioleta pode ativar moléculas, tendo em vista que tanto a radiação UV como a radiação visível podem ser absorvidas levando as substâncias a estados mais energéticos.

A radiação UV tanto pode clivar espécies de cloro ativo quanto clivar espécies organocloradas diminuindo a concentração dessas no seio da solução e promovendo a geração de radicais cloros altamente reativos e excelentes mineralizantes (AQUINO-NETO, 2009). Enquanto as espécies de cloro ativo são seletivas, os radicais cloros não o são. Isso implica que os radicais cloros são certamente mais eficientes para a remoção da matéria orgânica que os cloros ativos.

Nessa etapa do trabalho foram utilizadas duas células acopladas de forma idêntica à apresentada no capítulo anterior. Uma das células é uma célula eletroquímica convencional contendo cátodo de aço inoxidável, ânodo de ADE[®] em forma de malha de composição

Ti/Ir_{0,33}Sb_{0,17}Sn_{0,50}O₂ e membrana de Nafion promovendo o contato elétrico entre a célula e o eletrodo de referência, conforme já exemplificado na figura 8 (seção 2.6). Essa célula é do tipo filtro-prensa e possui uma janela de quartzo posicionada antes da malha estendida de ADE[®] para permitir a permeação da radiação UV. A segunda célula é uma célula fotoquímica pura consistindo apenas numa célula do tipo filtro-prensa provida de janela de quartzo, não contendo qualquer material eletródico.

Para investigar a natureza do processo foto-assistido foram feitas eletrólises irradiadas com a lâmpada posicionada em frente à célula fotoeletroquímica em um caso e em frente à célula fotoquímica noutro. No primeiro ensaio, a radiação incidia na superfície eletródica imersa na solução de corante e por isso poderia ocorrer tanto o processo eletroquímico foto-assistido quanto o processo fotoquímico eletro-assistido. Se o processo eletroquímico foto-assistido não ocorre então o processo de degradação é o processo fotoquímico eletro-assistido puro.

No segundo ensaio a radiação incide somente sob a solução contendo as espécies capazes de serem foto-ativadas. Nesse ensaio deve ocorrer necessariamente o processo fotoquímico eletro-assistido sem qualquer possibilidade de ocorrer o processo eletroquímico foto-assistido. Se os dados coletados forem semelhantes, então isso indica que o processo de degradação é fotoquímico eletro-assistido.

Além das eletrólises irradiadas, foram feitas fotocátalises heterogêneas utilizando a malha de ADE[®] como catalisador para a degradação do corante. As fotocátalises heterogêneas duraram uma hora em temperaturas de 35, 40 e 50 °C. Entretanto, não foi observada qualquer remoção de COT, DQO ou cor aplicando-se essa técnica.

O processo fotocatalítico foi realizado para avaliar se ocorreria o sinergismo no processo eletroquímico foto-assistido. Todavia, não faz nenhum sentido falar em sinergismo, pois o processo fotocatalítico não ocorreu em proporções apreciáveis. Os resultados desse processo serão melhores discutidos mais adiante.

As eletrólises em presença de luz foram feitas nas temperaturas de 35, 40 e 45 °C com força iônica inicial de 1,637 mol L⁻¹. A figura 48 mostra resultados de decaimento de cor para eletrólises conduzidas com irradiação na célula foto-eletroquímica durante uma hora de aplicação processo. A figura 49, por sua vez, apresenta resultados de remoção de cor para as eletrólises realizadas com irradiação sob a célula fotoquímica.

Figura 48 - Curvas de decaimento para o processo irradiado na célula eletroquímica. (■—) T = 35 °C, (●—) T = 40 °C e (▲—) T = 45 °C.

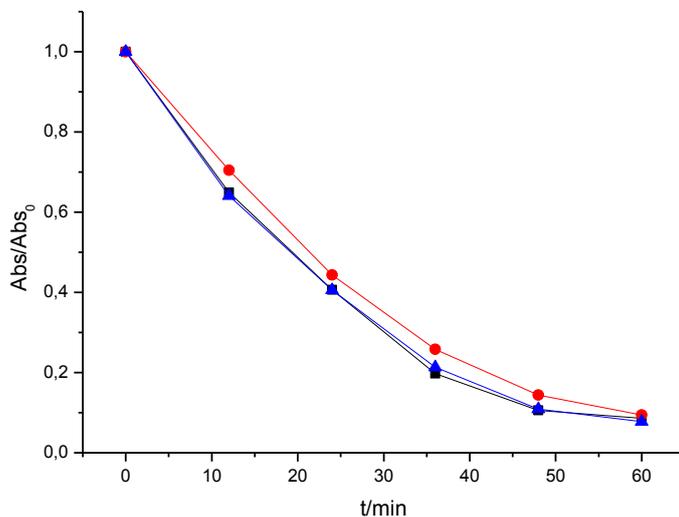
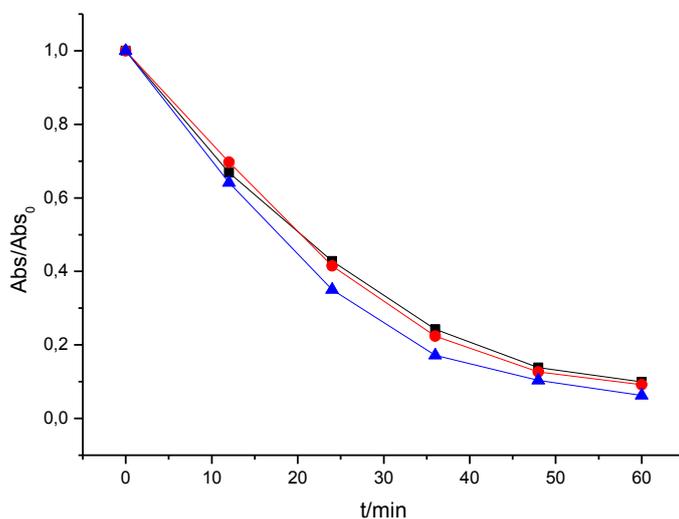


Figura 49 - Curvas de decaimento para o processo irradiado na célula fotoquímica. (■—) T = 35 °C, (●—) T = 40 °C e (▲—) T = 45 °C.



Comparando as duas curvas, observa-se que no processo onde ocorre irradiação na célula foto-eletroquímica, há uma quase igualdade entre as curvas de decaimento em 35 e 45 °C. No processo onde há irradiação na célula fotoquímica, a mesma situação ocorre para as curvas obtidas em temperaturas de 35 e 40 °C.

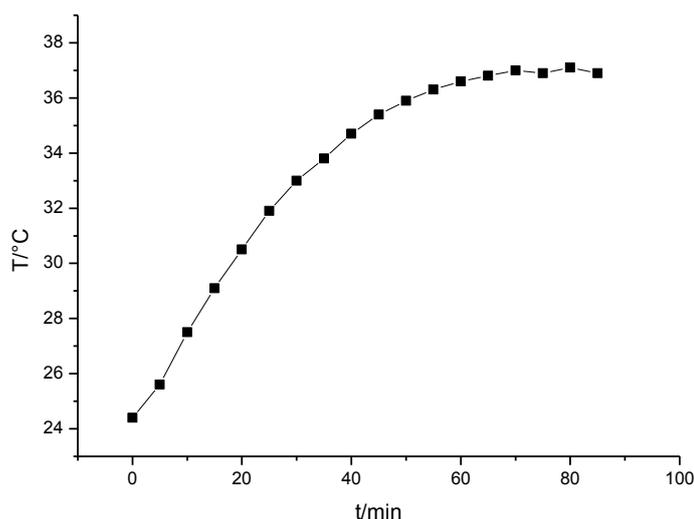
A tabela 22 apresenta as constantes de velocidade de descoloração para os dois processos em todas as temperaturas.

Tabela 22 - Constantes de velocidade calculadas para as degradações eletroquímicas irradiadas. **IE** – Irradiação no eletrodo. **IS** – Irradiação na solução contida na célula fotoquímica.

T/°C	Irradiação	k/10 ⁻² min ⁻¹
35	IE	4,4
40	IE	4,1
45	IE	4,5
35	IS	4,0
40	IS	4,2
45	IS	4,8

A proximidade dos valores de constantes de velocidade mostra que nas condições testadas a temperatura não foi um fator determinante na descoloração. Pode ter ocorrido algum aquecimento pontual na célula que recebeu a irradiação posto que a lâmpada utilizada irradia a uma potência de 250 W. A figura 50 mostra uma curva de aumento de temperatura por tempo de irradiação para um volume de 420 mL.

Figura 50 - Curva de aumento de temperatura por tempo de irradiação.

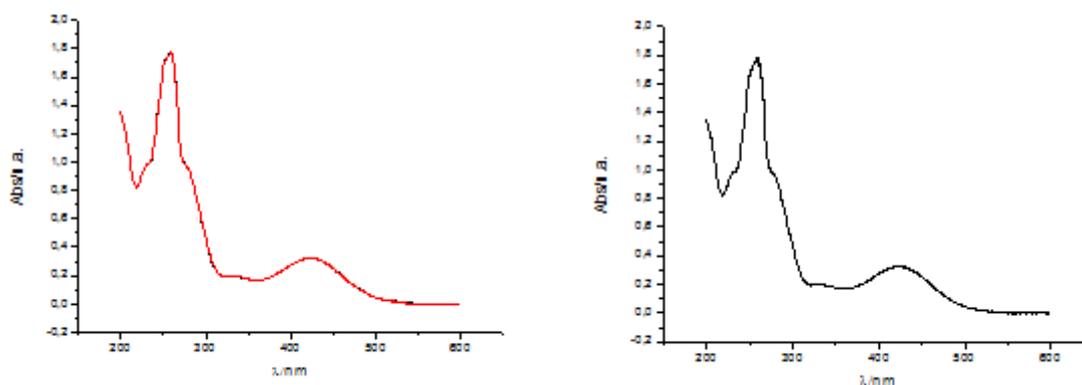


A proximidade dos valores de constante também leva a crer que o processo ocorre pela via fotoquímica eletro-assistida, isto é, a via que ocorre quando espécies geradas

eletroquimicamente são clivadas gerando radicais altamente reativos. Se o processo eletroquímico foto-assistido ocorreu, sua contribuição foi certamente pequena.

Os ensaios em fotocatalise heterogênea corroboram para solidificar a hipótese fotoquímica eletro-assistida. Não foi observada qualquer modificação na absorbância do vermelho de alizarina S quando as soluções desse corante foram expostas à irradiação na célula foto-eletroquímica sem aplicação de corrente elétrica. A figura 51 mostra curvas de absorbância por comprimento de onda para o corante antes e depois de realizado o processo fotocatalítico.

Figura 51 - Comparação entre os tempos 0 e 60 min para fotocatalise heterogênea do vermelho de alizarina S à 35 °C. (—) t = 0,0 min e (—) t = 60,0 min.



A figura 51 apresenta duas curvas de absorbância completamente indistinguíveis. Nessas curvas está o começo da resposta para a conclusão de que o processo é predominantemente fotoquímico eletro-assistido para as condições estudadas. Observa-se pela similaridade das curvas que não houve qualquer remoção de cor no processo fotocatalítico. Situações idênticas se deram nas fotocatalises realizadas a 40 e 45 °C. Também não foi observada geração de AOX, remoção de DQO e COT.

Essa permanência da cor mostra que o eletrodo não é fotoativo nos comprimentos de onda onde se deu a irradiação. Resultados observados por Cardoso, Longo e De Paoli (2005), mostram que o dióxido de estanho puro, semiconductor fotoativo do eletrodo utilizado nesse capítulo, apresenta uma energia de gap de 3,4 eV. Isso equivale a dizer que o comprimento de onda de transição do dióxido de estanho é de aproximadamente 365 nm, conforme calculado pela equação 28 (seção 2.7.1). Ao que parece, a presença do dopante (Sb_2O_5) deixa o material eletródico inativo, posto que essa região de 365 nm é irradiada pela lâmpada.

Os processos irradiados foram conduzidos em temperaturas mais elevadas para avaliar o quanto podem ser maximizados os efeitos da radiação no processo comparando-o com as degradações eletroquímicas puras. Outro motivo que levou a realização dos processos em temperaturas mais elevadas foi a dificuldade de se controlar a temperatura em valores baixos com a lâmpada. Nota-se pela figura 51 que a temperatura se eleva para 37 °C ao fim de aproximadamente 60 minutos de irradiação. Com essa potência, é difícil manter a temperatura do sistema em valores mais baixos.

A tabela 23 mostra a comparação entre as constantes de velocidade dos processos eletroquímico puro (EP), eletroquímico com irradiação na célula foto-eletroquímica (IE) e eletroquímico com irradiação na solução contida na célula fotoquímica (IS) para as temperaturas estudadas (35, 40 e 45 °C).

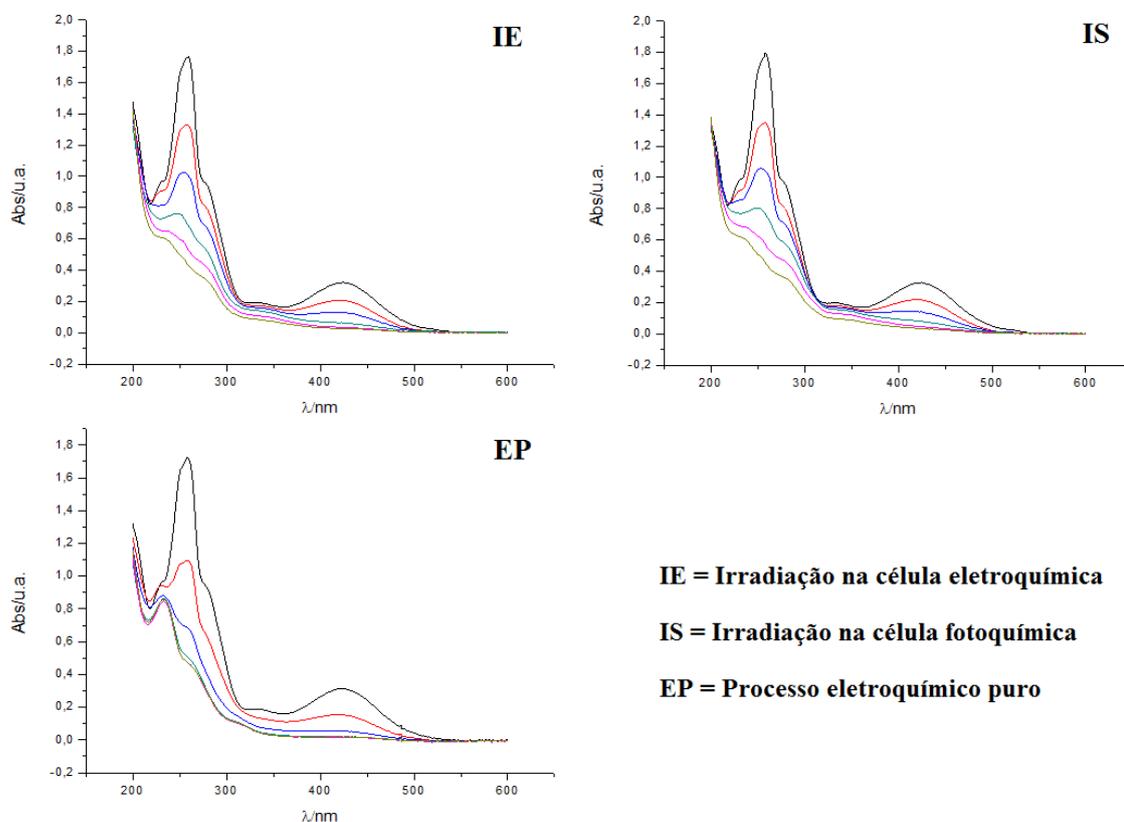
Tabela 23 - Constantes de velocidade comparadas.

T/°C	k(EP)/10⁻² min⁻¹	k(IE)/10⁻² min⁻¹	k(IS)/10⁻² min⁻¹
35	7,8	4,4	4,0
40	4,8	4,1	4,2
45	6,5	4,5	4,8

Observa-se pela tabela 23 que as constantes de velocidade de descoloração obtidas para o processo eletroquímico puro tiveram maior módulo que aquelas obtidas para os processos irradiados.

Comparando os espectros obtidos para os três casos nota-se que há diferenças que merecem atenção. A figura 52 mostra os espectros obtidos para diferentes tempos de eletrólise em 35 °C de temperatura para os três processos (EP, IE e IS).

Figura 52 - Comparação das remoções de cor nos processos de degradação eletroquímica, eletroquímica irradiada na célula foto-eletroquímica e eletroquímica irradiada na célula fotoquímica. Cada linha do espectro diz respeito a um tempo de eletrólise em intervalos de 12 min.



Observa-se que no processo eletroquímico puro ocorre um deslocamento da banda de absorção localizada entre 300 e 200 nm nos tempos de 48 e 60 min, o que não ocorre nos processos irradiados com tanta nitidez. Esse deslocamento para a região de menores comprimentos de onda supõe a adição de grupos eletrorretiradores nos anéis aromáticos do corante, mas não a clivagem desses grupos. Isso significa que há mudança dos intermediários entre um e outro processo. Os processos irradiados apresentam perfil espectroscópico diferente do observado para o processo eletroquímico puro. Entretanto, os processos irradiados apresentam perfis similares entre si. Além disso, o processo eletroquímico puro apresenta o surgimento de bandas entre 200 e 250 nm com intensidade relativamente alta.

Nos processos irradiados, devido à oxidação provocada por radicais altamente energéticos, ocorre a oxidação não seletiva dos compostos orgânicos. Isso significa que quando o vermelho de alizarina S é clivado em outros compostos, esses outros compostos possuem a mesma reatividade frente aos radicais livres, que não “escolhem” espécies para reagirem.

O processo eletroquímico puro apresenta-se como sendo mais rápido para a descoloração porque nesse processo quase todo o corante certamente reage gerando intermediários. Só após boa parte do corante reagir esses intermediários passam a competir com ele pelas espécies oxidantes, que no caso são majoritariamente as espécies de cloro ativo.

Pelos perfis de UV-Vis apresentados na figura 52, nota-se que há uma banda muito intensa em comprimentos de onda menores que 200 nm. Essa banda não sofre diminuição em nenhum dos casos e pode corresponder à absorção de compostos carbonílicos como o ácido oxálico (NAPPI *et al.*, 2006).

Com os espectros UV-Vis é possível imaginar que ocorreu mudança no mecanismo de reação. Enquanto os processos eletroquímicos geram intermediários de maior massa molecular, a ausência de bandas na região de absorção dos anéis aromáticos fora das bandas comuns do corante leva a crer que os processos irradiados caminham para a alifatização do corante. Isso ocorre porque os intermediários aromáticos gerados nos processos irradiados são certamente conduzidos à geração de espécies alifáticas, prosseguindo para a mineralização. Essa rota de alifatização pode ser explicada pela ativação do anel com a radiação UV e pela reação dessas espécies ativadas com os radicais livres. Esses resultados são sustentados pelos dados de remoção de COT e DQO, apresentados na próxima seção.

5.2. OXIDAÇÃO E REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, EFICIÊNCIA DE CORRENTE E CONSUMO ENERGÉTICO

Conforme citado na seção anterior, as eletrólises efetuadas em presença de luz apresentaram menores constantes de velocidade de descoloração. Ao mesmo tempo, entretanto, os processos irradiados apresentaram maiores remoções de matéria orgânica. As análises de CLAE-MS explicam em parte esse comportamento e serão mostradas na próxima seção. As análises de UV-Vis, COT, DQO e AOX apontam que as eletrólises irradiadas têm mecanismos de reação diferentes dos processos eletroquímicos puros. Conforme já citado, ao que parece as eletrólises irradiadas caminham ao longo do processo para abertura e oxidação/mineralização dos anéis do corante enquanto que as eletrólises puras não mostram esse comportamento. As fotocatalises heterogêneas não apresentaram nenhum indício de oxidação e remoção de matéria orgânica e por isso os dados obtidos para esses processos foram suprimidos.

A tabela 24 apresenta dados de remoção de COT (R_{COT}) e remoção de DQO (R_{DQO}) para as eletrólises irradiadas.

Tabela 24 - Dados de remoção de COT e DQO para os processos irradiados. IS – Irradiação na célula fotoquímica. IE – Irradiação na célula foto-eletrólise.

T/°C	Processo	$R_{COT}/\%$	$R_{DQO}/\%$
35	IE	19,44	23,34
40	IE	16,62	28,31
45	IE	17,72	25,43
35	IS	15,00	23,97
40	IS	18,57	25,86
45	IS	17,98	28,94

A DQO inicial média encontrada foi de 254,88 (± 5) $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$. O COT inicial médio encontrado foi de 87,4 (± 3) mgC L^{-1} . Observa-se pelos dados que as remoções de COT ficaram entre 15 e 20% ao passo que as remoções de DQO ficaram entre 23 e 29%. Os resultados mostram que as remoções de matéria orgânica foram muito maiores nos processos irradiados que nos processos eletroquímicos puros, o que sustenta a hipótese de que há de fato mudança no mecanismo de reação.

Conforme já explicado na seção anterior, as espécies radicalares geradas no sistema não discriminam as moléculas do corante e as moléculas dos intermediários gerados. O perfil espectroscópico de UV-Vis leva a pensar que de fato os intermediários aromáticos gerados são consumidos rapidamente.

A tabela 25 apresenta os valores de consumo energético, eficiência de corrente em função da remoção de DQO [EC(DQO)] e eficiência de corrente em função da remoção COT [EC(COT)]. O cálculo para consumo energético foi feito pela equação 24, apresentada na seção 1.5.6 acrescida de um termo correspondente ao consumo da lâmpada (CARDOSO, 2010) (eq. 58).

$$CE = \frac{Pt}{1000V} \quad (58)$$

Onde P é a potência da lâmpada (W), t é o tempo (h), 1000 é uma constante de proporcionalidade e V é o volume (m^3).

A equação 58 somada à equação 24 e rearranjada se torna a equação 59:

$$CE = \frac{(P+IU)t}{1000V} \quad (59)$$

Partindo-se da equação 59 foram feitos os cálculos de consumo energético. Os cálculos de eficiência de corrente foram feitos partindo-se das equações 22 e 23.

Tabela 25 - Dados de consumo energético, EC(COT) e EC(DQO).

T/°C	Processo	EC(COT)%	EC(DQO)%	CE/kWh m⁻³
35	IE	31,92	41,85	596,65
40	IE	27,29	50,77	596,64
45	IE	29,09	45,39	596,62
35	IS	24,63	42,98	596,73
40	IS	30,49	46,37	596,66
45	IS	29,52	51,90	596,67

Observa-se pela tabela 25 que ocorrem grandes aumentos de eficiência de corrente tanto para remoção de DQO quanto para remoção de COT quando há irradiação. São também observados grandes aumentos no consumo energético. Mesmo com esses aumentos no consumo energético, ainda é mais conveniente utilizar os processos irradiados, haja vista que esses não só apresentam maiores valores de remoção de DQO e COT, como também podem ser eficientes para a mineralização e baixa geração de compostos organoalogenados. A tabela 26 mostra dados de potencial de célula e potencial do eletrodo de trabalho com os respectivos desvios padrões percentuais médios para as eletrólises irradiadas.

Tabela 26 - Dados de potencial do eletrodo de trabalho (E_{ET}), potencial de célula (E_{Cel}) e desvio padrão percentual médio desses potenciais (SD) para os processos IE e IS.

Processo	Ecel/V	SD/%	Eet/V	SD/%
IE-35 °C	2,96	1,86	1,93	0,75
IE-40 °C	2,94	3,30	1,92	0,57
IE-45 °C	2,90	0,00	1,90	0,68
IS-35 °C	3,12	1,41	2,05	0,1
IS-40 °C	2,98	1,51	1,96	0,27
IS-45 °C	3,00	0,00	2,00	0,35

Observa-se pela tabela 26 que não há grandes oscilações no potencial de célula e nem no potencial do eletrodo de trabalho.

Outro fato interessante de ser notado é que para os processos irradiados a discrepância entre os valores de remoção de DQO e COT não é tão elevada quanto nos processos

eletroquímicos puros. Em parte isso pode ser explicado pela baixa geração de AOX. A tabela 27 apresenta dados de geração de AOX para os processos irradiados comparando-os com os processos não irradiados.

Tabela 27 - Dados comparados de geração de AOX. **IE** – Processo irradiado na célula eletroquímica, **IS** – Processo irradiado na célula fotoquímica e **EP** - Processo eletroquímico puro.

Processo	AOX/mgCl L⁻¹	Processo	AOX/mgCl L⁻¹	Processo	AOX/mgCl L⁻¹
IE-35 °C	16,29	IS-35 °C	15,86	EP-35 °C	27,28
IE-40 °C	16,14	IS-40 °C	13,29	EP-40 °C	32,86
IE-45 °C	15,71	IS-45 °C	14,43	EP-45 °C	28,00

Pela tabela 27 nota-se que a quantidade de AOX gerada nos processos irradiados é pouco mais que a metade gerada nos processos não irradiados. Isso explica em parte a pequena discrepância entre os valores de remoção de COT e remoção de DQO para os processos em presença de luz. A maior ausência de compostos organoclorados altamente oxidados presentes na solução faz com que os valores de remoção de DQO e COT não se distanciem tanto.

A baixa geração de AOX também indica que as espécies organocloradas geradas são clivadas em radicais orgânicos e radicais cloros. Assim, a geração de espécies radicalares oxidantes provém tanto da clivagem de compostos organoclorados gerados no meio quanto da clivagem de espécies de cloro ativo. Feng, Smith e Bolton (2007) utilizaram em seus trabalhos radiação UV (254 nm) para geração de radicais livres a partir de espécies de cloro ativo. Os dados desses autores mostram alta eficiência de geração de radicais por essa via.

Análises de mecanismo de reação por CLAE-MS mostram também diferenças entre os processos eletroquímicos puros e os processos eletroquímicos irradiados. Esses dados serão apresentados na próxima seção.

5.3. DADOS DE CLAE-MS

Os cromatogramas obtidos por CLAE-MS não esclarecem o mecanismo de reação, mas indicam que os processos irradiados não ocorrem pela mesma via que os processos eletroquímicos puros. Abaixo é mostrado novamente o cromatograma exibido na figura 46 (seção 4.5) comparando-o com os cromatogramas para os processos eletroquímicos irradiados na célula eletroquímica (IE) e na célula fotoquímica (IS) à 35 °C (figuras 53 e 54, respectivamente).

Figura 46 (seção 4.5) reproduzida.

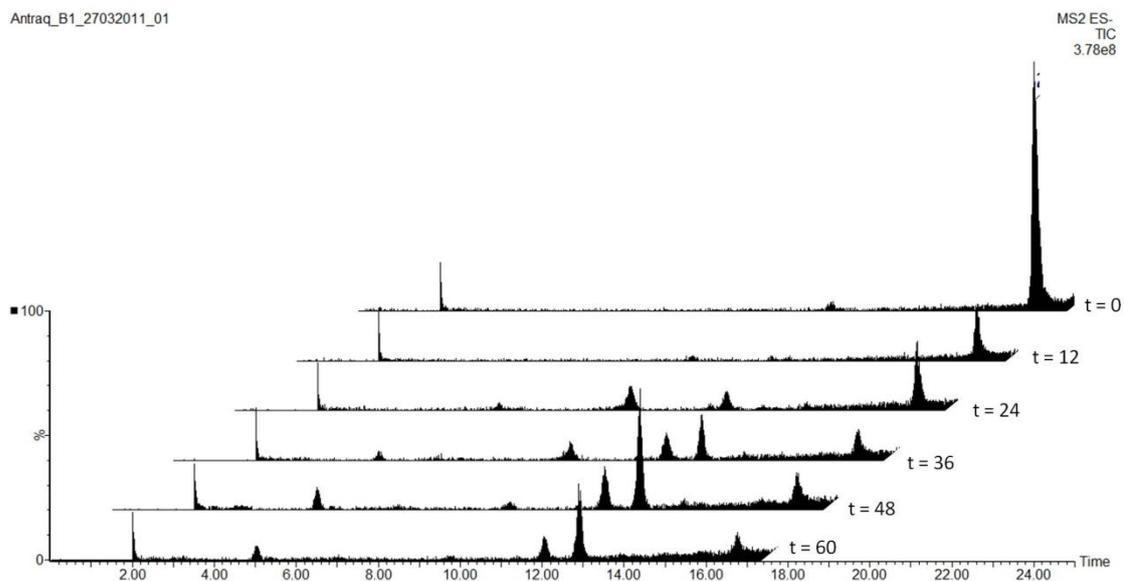


Figura 53 - Cromatograma obtido para o processo irradiado na célula eletroquímica a 35 °C. Cada perfil corresponde a um tempo diferente a cada 12 minutos.

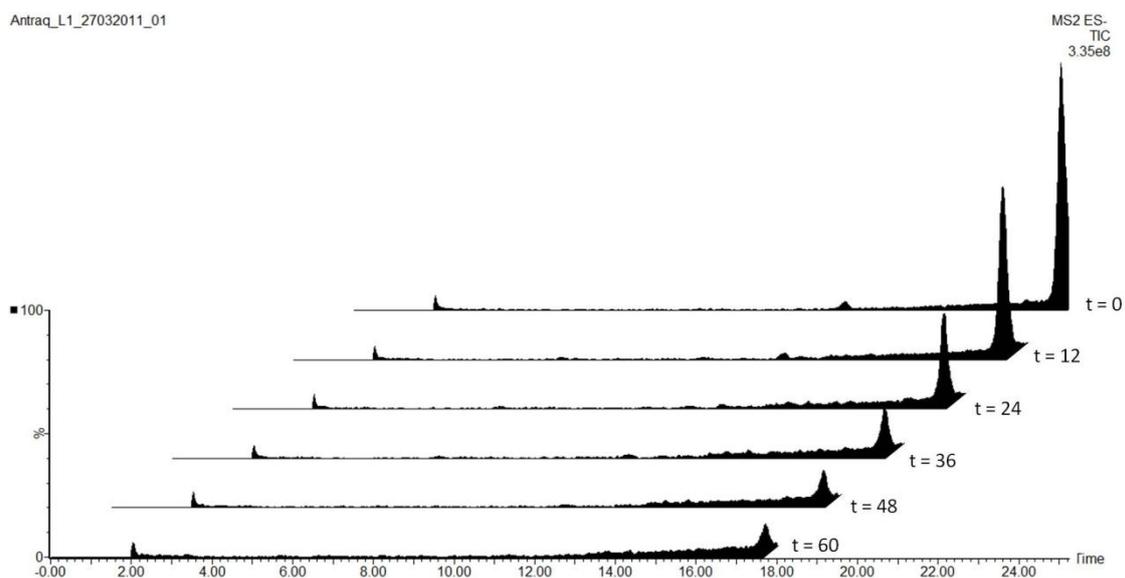
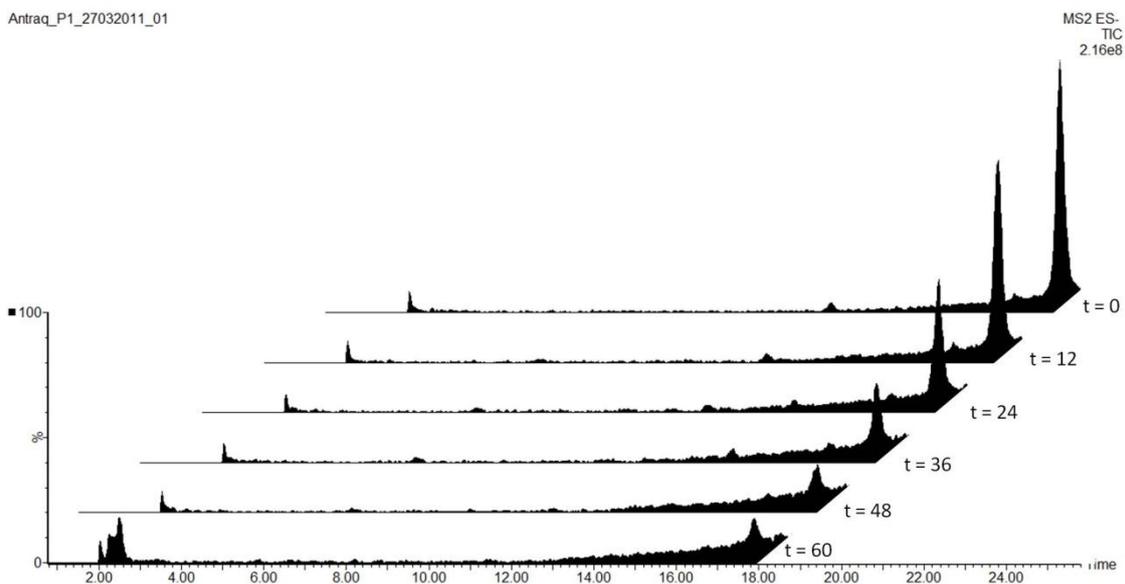


Figura 54 - Cromatograma obtido para o processo irradiado na célula fotoquímica a 35 °C. Cada perfil corresponde a um tempo diferente a cada 12 minutos.



Nota-se que não ocorrem picos tão pronunciados quanto os que ocorrem no processo eletroquímico puro. O único pico mais pronunciado que pode ser observado é o pico do corante entre 16 e 18 minutos. Os processos irradiados não geraram intermediários detectáveis pelo método de CLAE-MS empregado. Esses intermediários podem corresponder a ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, pequenos compostos organoclorados e outros compostos.

Não é possível prever um mecanismo de reação a partir dos dados coletados, mas é possível notar que, como indicam os dados de UV-Vis, pela via irradiada ocorre a alifatização dos anéis do corante, o que explica o não aparecimento de bandas na região dos anéis aromáticos e certamente essa alifatização promove a geração de compostos menos massivos e de difícil detecção.

Esses dados mostram que mediante o uso de eletrodos ADE[®] constituídos de óxidos de irídio, antimônio e estanho pode ser possível mineralizar o corante estudado com baixa geração de AOX ao fim do processo.

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Pelos dados observados nessa seção, nota-se que a irradiação dos sistemas eletroquímicos, provocando ou não fotocorrente, aumenta muito a eficiência da técnica. Os valores relativamente elevados de remoção de COT e DQO levam a crer na possibilidade de

mineralização total do corante vermelho de alizarina S em longo tempo, mesmo utilizando eletrodos do tipo ADE®.

Observou-se que os processos irradiados consomem mais energia, mas apresentam maiores eficiências de corrente e menor geração de AOX, o que mostra que os processos eletroquímicos irradiados são promissores para o tratamento do vermelho de alizarina S.

Outro fator interessante é que nos processos irradiados, embora a descoloração ocorra aparentemente de forma mais lenta, há a vantagem da mineralização e da decomposição relativamente uniforme do corante, o que não é observado no processo eletroquímico puro que chega a mudar o valor da constante de velocidade de decaimento após certo tempo, conforme mostrado no capítulo 3.

A possível geração de compostos de baixa massa molecular aponta também que biodegradabilidade do meio reacional pode estar aumentando, haja vista que vários compostos orgânicos de baixo peso molecular, em especial ácidos carboxílicos, são metabolizáveis por bactérias (VAZ *et al.*, 2011). A diminuição da geração de AOX indica que a toxicidade do meio pode estar diminuindo.

Para todos os efeitos, os processos irradiados com radiação UV foram tomados como melhores nesse trabalho, porque muito embora tenham apresentado menores constantes de velocidade de descoloração e maiores consumos energéticos, as elevadas taxas de mineralização e as baixas taxas de geração de AOX induzem a pensar que esses processos podem conduzir o corante à mineralização completa.

Conclui-se por fim que nos casos específicos estudados, o processo irradiado ocorre primordialmente pela via fotoquímica eletro-assistida, não ficando descartada a possibilidade de contribuição da via eletroquímica foto-assistida. Entretanto, a via eletroquímica foto-assistida se ocorre não oferece grandes incrementos no rendimento do processo.

6. Conclusões

Pelos dados coletados, observa-se que o material eletródico não é eletroquímica e mecanicamente resistente com baixos teores de irídio. Aumentos na concentração de irídio e antimônio aumentam a estabilidade e a eficiência do ânodo. Ambos eletrodos apresentaram estruturas de barro rachado, o que pode ter contribuído para o efeito catalítico observado pelo aumento na superfície de contato em catálise heterogênea.

A constante de velocidade de descoloração aumenta com o aumento da corrente e com o aumento da concentração de cloreto. Essa constante de velocidade muda de valor com o tempo para as eletrólises feitas em presença de cloreto de sódio. Após a mudança da constante de velocidade não são observadas grandes remoções de cor no sistema, o que limita a aplicação do processo eletroquímico puro. Mesmo após cinco horas de tratamento para soluções contendo 700 mg L^{-1} de corante não foram observadas grandes remoções de COT e DQO.

A temperatura aparentemente provoca um efeito interessante de competição entre a regra de Van't Hoff e a regra de solubilidade dos gases, causando oscilações nos valores das constantes de velocidade de descoloração. De forma geral, tanto o potencial eletródico quanto o potencial de célula tendem a decrescer com o aumento de temperatura. Aumentos de temperatura não favorecem eficientemente as remoções de DQO e COT.

A irradiação no sistema eletroquímico parece provocar mudança no mecanismo de reação e também causa remoções de COT e DQO muito maiores que as observadas para os processos no escuro. A geração de AOX também foi menor em presença de radiação.

Há indícios de que o processo irradiado atua primordialmente pela via fotoquímica eletro-assistida e não pela via eletroquímica foto-assistida. Isso não significa que a via eletroquímica foto-assistida não esteja contribuindo, mas sim que sua contribuição é pequena. O material eletródico não mostrou foto-atividade nos comprimentos de onda empregados, o que impossibilitou a degradação do vermelho de alizarina S pelo processo fotocatalítico.

Mesmo com aumentos de consumo energético para os processos irradiados, devido às limitações do processo eletroquímico é mais conveniente utilizar radiação UV assistindo as eletrólises. Os processos em presença de luz mostraram-se promissores para a mineralização do vermelho de alizarina S sem que ocorram grandes gerações de AOX.

Como trabalhos futuros, poderão ser feitas análises de CLAE-MS, CG-MS e outras para a identificação dos intermediários gerados pelas degradações eletroquímicas e

eletroquímicas irradiadas do corante. Poderão também ser feitos estudos de degradação em outros materiais eletródicos como diamante dopado com boro, β -PbO₂/F, eletrodo de difusão gasosa e outros ADE[®]s para comparações de eficiência.

Poderão ser testados ainda outros eletrólitos suporte nos novos materiais eletródicos e também poderão ser testadas variações de fluxo para verificar se ocorrem mudanças cinéticas na degradação do corante vermelho de alizarina S.

Bibliografia

ALVES, P. A. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 1998. 1193 p.

ANALYTIK JENA. **IDC Analytical System multi X 2000**: operating instructions. Berlin: Analytik Jena, 1997. 197 p.

ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Estudo do efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, v. 27, p. 866-872, 2004.

APAYDIN, Ö.; KURT, U.; GÖNÜLLÜ, M. T. An investigation on the treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. **Global NEST Journal**, v. 11, n. 4, p. 546-555, 2009.

AQUINO-NETO, S. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: Uma comparação entre processos eletroquímicos**. 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 173-251, 1996.

ABIQUIM. **Corantes e pigmentos**. Disponível em:
<http://www.abquim.org.br/corantes/cor_historia.asp>. Acesso em: 25 ago. 2010.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3, p. 32-50.

ATKINS, P. W.; De PAULA, J. **Físico-química**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. v.1, p. 266-287.

BARCELOS, T. S. **Eletro-oxidação do ácido maleico, utilizando diferentes composições de ânodos dimensionalmente estáveis**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado em ciências - Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

BARROS, M. J.; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 736-740, 2002.

BELTRÁN, D. J.; DE LORA, F.; RAMALHO, R. S. **Tratamiento de aguas residuales**. Barcelona: Editorial Reverté, 1996. 716 p.

BERTAZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, p. 477-482, 2002.

BERTULANI, C. **Luz e cor**. Disponível em:
<<http://www.if.ufrj.br/teaching/luz/cor.html>>. Acesso em: 25 ago. 2010.

CARDOSO, F. P. **Estudo da degradação do ácido tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos**. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M.-A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, p. 345-349, 2005.

CATANHO, M. **Degradação fotoeletroquímica de corantes reativos característicos de efluentes industriais têxteis**. 2005. 148 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

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

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATTISTI, A. Service lifes of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 970-974, 1997.

CORRÊA, A. G.; ZUÍN, V. G. **Química verde: fundamentos e aplicações**. São Carlos: EdUFSCar, 2009. p. 160-165.

COSTA, C. R. **Tratamento de efluentes provenientes de curtumes utilizando os processos eletroquímico e fotoeletroquímico**. 2009. 270 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH and chloride ions. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 7048-7055, 2009.

COTEIRO, R. D.; TERUEL, F. S.; RIBEIRO, J.; ANDRADE, A. R. Effect of solvent on the preparation and characterization of DSA[®]-Type anodes containing RuO₂-TiO₂-SnO₂. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 771-779, 2006.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia, um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, v. 7, p. 21-25, 1998.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, G. Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 314, p. 88-94, 2009.

DUARTE, C. L. **Aplicação do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais**. 1999. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear: Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

EMMANUEL, E.; KECK, G.; BLANCHARD, J.-M.; VERMANDE, P.; PERRODIN, Y. Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater. **Environment International**, v. 30, p. 891-900, 2004.

FAOUZI, A. M.; NASR, B.; ABDELLATIF, G. Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 86-89, 2007.

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

FIDELIS, C. H. V.; DONATE, P. M.; ANDRADE, A. R. Eletroxidação de etanol em eletrodos de Ti/IrO₂. **Química Nova**, v. 24, p. 43-46, 2001.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T., DURÁN, N.; PERLTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FRIEDEMANN, G. R. **Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GAO, J.; YU, J.; LU, Q.; HE, X.; YANG, W.; LI, Y.; PU, L.; YANG, Z. Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 47-52, 2006.

GEORGIU, D.; METALLINO, C.; AIVASIDIS, A.; VOUDRIAS, E.; GIMOUHOPOULOS, K. Decoloration of azo-reactive dyes and cotton-textile wastewater using anaerobic digestion and acetate-consuming bacteria. **Biochemical Engineering Journal**, v. 19, p. 75-79, 2004.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante Alaranjado de Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HARVEY, D. **Modern analytical chemistry**. New York: Mc Graw Hill, 2000. 798 p.

HERNLEM, B. J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell. **Water Research**, v. 39, p. 2245-2252, 2005.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 660 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Water quality: determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)**. 3rd ed. Geneva: ISO, 2004. ISO 9562.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Instituto de Química. **Efeito da temperatura sobre a velocidade das reações químicas**. Disponível em: <<http://www.iq.ufrgs.br/ead/fisicoquimica/cineticaquimica/mecanismos.html>>. Acesso em: 06 jul. 2011.

KALPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 7-16, 2008.

KOPARAL, A. S.; YAVUZ, Y.; GÜREL, C.; ÖĞÜTVEREN, Ü. B. Electrochemical degradation and toxicity reduction of C. I. basic red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 100-108, 2007.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. **Chemistry and chemical reactivity**. 7th ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2008. v. 1, p. 261-262.

KÖTZ, R.; STUCKI, B.; CARCER, B. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I: physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

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

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Corcein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 75-90, 2002.

LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics**. New York: McGraw Hill, 1961. p. 353-354.

MAGRI, T. C. **Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto**. 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergente para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALPASS, G. R. P. **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. 2004. 151 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M.; PEDRO, R. J. Solução tampão: Uma proposta experimental usando materiais de baixo custo. **Química Nova na Escola**, v. 20, p. 59-62, 2004.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect process. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1324-1340, 2006.

MELO, J. S.; MELO, M. J.; CLARO, A. As moléculas da cor na arte e na natureza. **Química**, v. 101, p. 44-55, 2006.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; FURIGO, A. J. Aplicação de lípases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, p. 296-305, 2005.

MINGSHU, L.; KAI, Y.; QIANG, H.; DONGYING, J. Biodegradation of gallotannins and ellagitannins. **Journal of Basic Microbiology**, v. 46, p. 68-84, 2006.

MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; DE BATTISTI, A.; BARISON, S.; DOLIO, S.; VÁZQUEZ, J. L.¹ Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. 3. XPS and SIMS characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 15986-15981, 2004a.

MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; DE BATTISTI, A.; BENEDETTI, A.; YAMASHITA, H.; VÁZQUEZ, J. L.² Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p. 5044-5050, 2004b.

MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; DE BATTISTI, A.; VÁZQUEZ, J. L.³ Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 1. Electrochemical characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p. 5036-5043, 2004c.

MORAES, M. C. B.; LAGO, C. L. Espectrometria de massas com ionização por “electrospray” aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicos. **Química Nova**, v. 26, p. 556-563, 2003.

MOREIRA, E. M.; COSTA, C. R.; MOTHEO, A. J. Influência da concentração de cloreto na degradação eletroquímica do corante Vermelho de Alizarina S (VAS). In: FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 6., 2010, Tupã. **Livro de resumos...** Tupã: Amigos da Natureza da Alta Paulista, 2010. ref. ants-r-3.

NAPPI, G.U.; RIBEIRO-CUNHA, M. R.; COELHO, J. V.; JOKL, L. Validação de métodos para determinação dos ácidos fítico e oxálico em multimistura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 811-820, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 5470-5475, 2004.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**: a guide for students of organic chemistry. 2nd ed. Orlando: Saunders College, 1996. 416 p.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 335-341, 2003.

PROFETI, D. **Filmes de óxidos mistos de estanho e irídio**: caracterização e estudo da atividade para eletrooxidação de etanol. 2004. 130 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

PROFETI, L. P. R. **Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina, rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação pequenas moléculas orgânicas**. 2004. 175 p. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry**: fundamentals and application in pollution abatement. San Diego: Academic Press, 1997. 772 p.

REYNOL, F. **Contaminantes emergentes na água**. Disponível em: <<http://www.agencia.fapesp.br/materia/12846/especiais/contaminantes-emergentes-na-agua.htm>>. Acesso em: 15 nov. 2010.

ROJAS, J. W. J.; CONSOLI, N. C.; HEINECK, K. S. Análises do comportamento físico de um solo contaminado por borra oleosa ácida e encapsulado com cimento Portland. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 217-225, 2008.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1994a. v. 1, p. 522.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1994b. v. 2, p. 657-662.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, p. 1015-1027, 2009.

SHIMADZU. **TOC-V_{CPH/CPN} total organic carbon analyzer: user's manual**. Kyoto: Simadzu, 2001. 384 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley. 2005. p. 1-71.

SOARES, B. M. C.; SARON, E. S.: **Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX**. Disponível em: <http://www.cetea.ital.org.br/cetea/informativo/v22n1/v22n1_artigo2.pdf>. Acesso em: 30 maio 2011.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.

SOUZA, F. L.; MIWA, D. W.; MOREIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. **Estudo da eletrooxidação anódica do dimetil ftalato utilizando ADE**. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sexoes/5B/3/Souza_FL%20-%20Paper%20-%205B3.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2011.

STEIDLE-NETO, A. J.; ZOLNIER, S.; MAROUELLI, W. A.; CARRIJO, O. A.; MARTINEZ, H. E. P. Avaliação de um circuito eletrônico para medição de condutividade elétrica de soluções nutritivas. **Engenharia Agrícola**, v. 25, p. 427-435, 2005.

SZPYRKOWICZ, L.; KAUL, S. N.; NETI, R. N.; SATYANARAYAN, S. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. **Water Research**, v. 39, p. 517-524, 2005.

TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 197-201, 2004.

TAVARES, P. **Voltametria cíclica**. Disponível em: <<http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/miai/download/Introducao-MIA2004.pdf>> Acesso em: 27 maio 2011.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Edusp, 2005. p. 120-126.

TONINI, G. A.; RUTOLO, R. A. M. **Remoção de cobre de soluções aquosas por eletrodeposição em eletrodo de leito fluidizado**. Disponível em: <http://www.cict.ufscar.br/especific_files/papers/C10509.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2011.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377-2385, 2000.

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química quântica: fundamentos e aplicações**. Barueri: Manole, 2009. p. 25.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO. **Microscópio eletrônico de varredura**. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 30 maio 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA. **Cinética química: equação de Arrhenius**. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/monitoria/Disciplinas/Cinetica_quimica/material/Cinetica_Quimica_Aula_4.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. **Solubilidade dos precipitados**. Disponível em: <<http://www.ufpa.br/quimicanalitica/itensolubilidade.htm>>. Acesso em: 01 jun 2011.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Lei de Beer**. Disponível em:
<<http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>>. Acesso em: 01 jun 2011.

YI, F.; CHEN, S. Electrochemical treatment of alizarin red S dye wastewater using an activated carbon fiber as anode material. **Journal of Porous Materials**, v. 15, p. 565-569, 2008.

YI, F.; CHEN, S.; YUAN, C. Effect of active carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 79-87, 2008.

VAZ, D. A.; FURIGO-JÚNIOR, A.; SOUZA, S. M. A. U.; SOARES, H. M. **Cinética de degradação anaeróbia de ácidos voláteis de cadeia curta na presença do pentaclorofenol**. Disponível em:
<www.enq.ufsc.br/eventos/sinaferm/trabalhos_completos/t306.doc>. Acesso em: 13 jul. 2011.

VOGEL, F.; HARF, J.; ROHR, P. R. V.; The mean oxidation number of carbon (MOC) – A useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

ZUCCA, P.; VINCI, C.; SOLLAI, F.; RESCIGNO, A.; SANJUST, E. Degradation of alizarin red S under mild experimental conditions by immobilized 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) as a biomimetic peroxidase-like catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 288, p. 97-102, 2008.