Vanessa Moura Vasconcelos

Degradação eletroquímica/química dos corantes têxteis Reativo Azul 19 e Reativo Preto 5 utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e H_2O_2 eletrogerado em eletrodo de carbono vítreo reticulado

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R.V. Lanza

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2015

*Dedico esta tese aos meus amados pais
Geovânia e Vasconcelos que são capazes de
ficarem mais felizes que eu com minhas conquistas.*

AGRADECIMENTOS

Enfim, chegou a hora dos agradecimentos...

Obrigada, Senhor meu Deus, por sempre me amparar, só nós sabemos as esquinas que passamos...

Um super obrigada aos meus pais, Geovânia e Vasconcelos, bem como ao meu irmão Vinícius, Vocês são a minha fonte de inspiração, meu porto seguro, com vocês descobri o amor incondicional;

Um obrigada com carinho ao meu marido, Carlos Igor, pela compreensão, paciência e principalmente pelo amor dedicado;

Também não posso deixar de agradecer ao Prof. Dr. Marcos Lanza pela confiança, orientação e oportunidades, mesmo eu tendo “caído de paraquedas”;

Agradeço ao INPE, em especial, a Prof. Dr^a Neidenêi G. Ferreira e a Dr^a Fernanda L. Migliorini;

Agradeço ao GPEA pelas discussões construtivas e momentos de descontração imprescindíveis, em especial a Guto, Thais e Pimpão (Ricardo). Gostaria de agradecer também a Francine, Tanare, Renata e Ana Carolina que contribuíram no desenvolvimento do projeto;

Muito obrigada aos Amigos Fernando, Jussara, Alysson, Willyam, Camila, Tati e Fernanda que tornaram a caminhada mais leve; assim como a Cintia e Dilleys que me receberam em São Carlos;

Um obrigada especial a Suellen, mais que uma amiga que ganhei em São Carlos, foi quem me ajudou a solucionar os problemas no desenvolvimento do projeto;

Agradeço ao *Energy Technology Group*, em especial, ao Prof. Dr. Carlos Ponce de León Albarrán pelos valiosos ensinamentos, uma referência profissional;

Outro obrigada especial ao Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva quem não só me apresentou este mundo viciante da ciência, mas também é um grande motivador;

Obrigada também aos amigos que, mesmo distante, estiveram presentes nessa caminhada Dinah, Bela e Cida, bem como aos meus familiares amados...

Enfim, agradeço a todos os professores e funcionários do IQSC que contribuíram para a realização deste estudo;

E a FAPESP pelas bolsas concedidas: no país (2011/15811-9) e no exterior (BEPE 2014/12661-4).

“porque nós estamos nas suas mãos, nós e nossos discursos, toda a nossa inteligência e nossa habilidade; foi Ele quem me deu a verdadeira ciência de todas as coisas, quem me fez conhecer a constituição do mundo e as virtudes dos elementos”

(Sb 7, 16-17)

*“... A vida me ensinou a nunca desistir
Nem ganhar, nem perder, mas procurar evoluir...*

*... História, nossas histórias
Dias de luta, dias de glória...”*

(Dias de Luta, Dias de Glória - Charlie Brown Jr.)

RESUMO

A problemática envolvendo os efluentes têxteis é a coloração intensa que apresentam, pois contêm corantes, que são quimicamente estáveis e podem ser tóxicos e/ou carcinogênicos. Logo, quando são descartados *in natura* no meio ambiente, mesmo em baixa concentração, podem causar problemas ambientais, além de ser nocivo à saúde humana e dos animais. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) e Carbono Vítreo Reticulado (CVR) na degradação eletroquímica de dois corantes têxteis, o Reativo Azul 19 (RA-19) e o Reativo Preto 5 (RP-5), em célula eletroquímica de um compartimento com agitação e em um reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos. Em célula eletroquímica, estudou-se a Oxidação Eletroquímica (OE), avaliando a densidade de corrente ($10\text{-}100\text{ mA cm}^{-2}$) e a dopagem do eletrodo de DDB/Ti (5.000 e 15.000 ppm B/C). No reator filtro-prensa avaliou-se a OE, o processo Eletro-Fenton (EF) e a combinação de processos com H_2O_2 eletrogerado e OE (CP); a variável na OE e na CP foi a densidade de corrente ($4\text{-}41\text{ mA cm}^{-2}$) e no EF a concentração inicial dos íons Fe^{2+} ($0\text{-}0,10\text{ mmol L}^{-1}$). Os resultados mostraram que os corantes RA-19 e RP-5 foram completamente removidos em todos os processos estudados, entretanto o RP-5 foi degradado em menor tempo de eletrólise que o RA-19. Considerando a OE em célula eletroquímica, a degradação foi positivamente influenciada pelo aumento da dopagem do eletrodo e da densidade de corrente. O eletrodo de maior dopagem (15.000 ppm B/C) favoreceu principalmente à cinética da reação de remoção dos corantes, ainda utilizando este eletrodo total mineralização foi alcançada em 8 h de eletrólise para ambos os corantes quando aplicou-se 100 mA cm^{-2} , todavia os corantes RA-19 e RP-5 foram completamente removidos em menor tempo de eletrólise, iguais a 50 e 35 min, respectivamente. Além disso, a OE foi capaz de minimizar a toxicidade do RA-19 contra as bactérias *Vibrio fischeri*. O processo ainda apresentou repetibilidade satisfatória e o percentual de mineralização promovido independeu das moléculas dos corantes segundo o teste *t*. Em relação aos processos realizados no reator filtro-prensa, a remoção de COT foi favorecida quando utilizou-se o reator filtro-prensa ao invés da célula eletroquímica, devido ao transporte de massa mais efetivo. Elevado percentual de mineralização foi alcançado em um curto tempo de eletrólise, como na OE em reator filtro-prensa que promoveu mineralização igual a 84 e 82% em 30 e 90 min com consumo energético de 291 e 414 kWh kg⁻¹ para os corantes RP-5 e RA-19 que foram removidos em 5 e 7,5 min, respectivamente, quando a densidade de 41 mA cm^{-2} foi aplicada ao DDB/Nb. O processo EF foi o que apresentou os menores consumos energéticos, iguais a 204 e 208 kWh kg⁻¹ para mineralizar os corantes RA-19 e RP-5 em 60 e 74%, respectivamente, quando aplicou-se -0,4 V vs. Ag/AgCl ao eletrodo de CVR com o eletrólito contendo $0,10\text{ mmol L}^{-1}$ de íons Fe^{2+} . A CP também promoveu a remoção dos corantes, RA-19 e RP-5, em 30 e 15 min com mineralização de 72 e 82% em 90 min associadas a consumos energéticos de 562 e 745 kWh kg⁻¹, respectivamente, quando 41 mA cm^{-2} foi aplicada ao DDB/Nb. Sendo assim, considerando a relação entre remoção de COT e consumo energético, o processo EF foi o energeticamente mais favorável. Na remoção do RP-5, a OE em reator de fluxo também pode ser uma condição ótima de degradação. Por fim, conclui-se que os processos propostos foram promissores na degradação dos corantes, já que rápida descoloração foi observada, além da parcial mineralização. Logo os processos propostos podem ser aplicados na remoção dos corantes em água.

Palavras-chaves: corante reativo azul 19, corante reativo preto 5, eletrodo de carbono vítreo reticulado, eletrodo de diamante dopado com boro, oxidação eletroquímica, peróxido de hidrogênio eletrogerado, processo eletro-Fenton.

ABSTRACT

The main problem involving the textile wastewater is their high coloration since they present dyes, which are chemically stable and can be toxic and/or carcinogenic. Therefore, when the textile wastewater are discarded *in nature* in the environment, even in low concentrations, they may cause not only environmental problems, but also can be harmful to human and animal health. In this context, the aim of the study was to evaluate the efficiency of Boron Doped Diamond (BDD) and Reticulated Vitreous Carbon (RVC) electrodes in the electrochemical degradation of two textile dyes, Reactive Blue 19 (RB-19) and Reactive Black 5 (RB-5), using an electrochemical cell with one compartment in stirring and a filter-press flow reactor with two compartments. In the electrochemical cell was studied the Electrochemical Oxidation (EO) changing the current density ($10\text{--}100\text{ mA cm}^{-2}$) and doping of the BDD/Ti electrodes (5,000 e 15,000 ppm B/C). In the filter-press flow reactor was evaluated the EO, Electro-Fenton process (EF) and combination of processes with electrogenerated H_2O_2 and EO (CP); for EO and CP the current density ($4\text{--}41\text{ mA cm}^{-2}$) was the variable and for EF was the initial concentration of Fe^{2+} ions ($0\text{--}0.10\text{ mmol L}^{-1}$). The results showed that the dyes, RB-19 and RB-5, were fully removed in all processes studied however, the RB-5 was degraded in lower electrolysis time than RB-19. Regarding the EO in electrochemical cell, the degradation was positively influenced by the increasing in doping of the electrode and in the current density. The more doped electrode (15,000 ppm B/C) favoured primarily the kinetics parameters. The electrode also promoted total mineralization in 8 h of electrolysis for both dyes when 100 mA cm^{-2} was applied; however, the dyes RB-19 and RB-5 were totally removed in a short electrolysis time equal to 50 and 35 min, respectively. In addition, the EO was able to minimize the toxicity of RB-19 against bacteria *Vibrio fischeri*. The process also presented satisfactory repeatability and the percentage of mineralization did not depend on the dyes molecules accord to test *t*. For the processes carried out using the filter-press flow reactor, the TOC removal was enhanced using the filter-press flow reactor instead of the electrochemical cell since the mass transport was more effective. High percentage of mineralization was achieved in a short electrolysis time, for example, the EO in the filter-press flow reactor promoted mineralization of 84 and 82% in 30 and 90 min with energy consumption of 291 and 414 kWh kg^{-1} for RB-19 and RB-5, which were removed in 7.5 and 5 min, respectively, when 41 mA cm^{-2} was applied to the BDD/Nb. The EF process presented the lowest energy consumption equal to 204 and 208 kWh kg^{-1} to mineralize 60 and 74% of RB-19 and RB-5, respectively, when $-0.4\text{ V vs. Ag/AgCl}$ was applied to CVR electrode and the electrolyte contained 0.10 mmol L^{-1} of Fe^{2+} . The CP also promoted the dyes removal, RB-19 and RB-5, in 30 and 15 min with mineralization of 72 and 82% in 90 min associated to energy consumptions of 562 and 745 kWh kg^{-1} respectively, when 41 mA cm^{-2} was applied to BDD/Nb. Taking account the relation between mineralization and energy consumption, the EF process was the most favourable energetically. In addition, EO in the filter-press flow reactor can be also a great condition to degrade RB-5. Therefore, the proposed processes were promising in the degradation of dyes since quickly decolorization and partial mineralization were observed hence the proposed processes could be used to remove the dyes from water.

Keywords: reactive blue 19 dye, reactive black 5 dye, reticulated vitreous carbon electrode, boron doped diamond electrode, anodic oxidation, electrogenerated hydrogen peroxide, electro-Fenton process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação da água de acordo com o Índice de Qualidade das Águas (IQA).....	23
Figura 2: Valor do IQA médio no Brasil e nas áreas urbanas do país.....	23
Figura 3: Ciclo da água no abastecimento público.....	24
Figura 4: Principais métodos empregados na remoção de corantes em efluentes.....	29
Figura 5: Esquema ilustrativo dos processos estudados nos diferentes sistemas eletroquímicos.	51
Figura 6: Esquema ilustrativo da célula eletroquímica	53
Figura 7: Esquema ilustrativo do reator filtro-prensa.....	56
Figura 8: Comportamento eletroquímico do RA-19 em diferentes concentrações (50, 100, 250 e 550 mg L ⁻¹), o eletrólito foi K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ em pH 2,5 e as voltametrias foram realizadas a 10 mV s ⁻¹ , utilizando o eletrodo de carbono vítreo. A seta indica o sentido de varredura do potencial.	61
Figura 9: Comportamento eletroquímico do RP-5 em diferentes concentrações (50, 100, 250 e 550 mg L ⁻¹), o eletrólito foi K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ em pH 2,5 e as voltametrias foram realizadas a 10 mV s ⁻¹ , utilizando o eletrodo de carbono vítreo. A seta indica o sentido de varredura do potencial.	62
Figura 10: Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB ₅ e DDB ₁₅ em contato com o eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ em pH 2,5), as voltametrias foram realizadas a 25 mV s ⁻¹ . A seta indica o sentido de varredura do potencial.	64
Figura 11: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 para soluções contendo 50 mg L ⁻¹ dos corantes em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹).....	66
Figura 12: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando aplicou-se 100 mA cm ⁻² ao eletrodo de DDB ₁₅ . As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.	67
Figura 13: Percentual da remoção de cor dos corantes RA-19 (λ = 593 nm) e RP-5 (λ = 600 nm) após 120 min de degradação em função das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos de DDB ₅ e DDB ₁₅ . As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.	69
Figura 14: Decaimento de concentração normalizado para o corante RA-19 (λ = 593 nm) em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos a) DDB ₅ e b) DDB ₁₅ junto com o logaritmo neperiano do decaimento de concentração normalizada utilizando os eletrodos de c) DDB ₅ e d) DDB ₁₅ . A concentração inicial do corante foi 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.....	70

- Figura 15: Decaimento de concentração normalizado para o corante RP-5 ($\lambda = 600$ nm) em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos a) DDB₅ e b) DDB₁₅ junto com o logaritmo neperiano do decaimento de concentração normalizada utilizando os eletrodos c) DDB₅ e d) DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm..... 72
- Figura 16: Constantes de velocidade aparente para os decaimentos de concentrações normalizados dos corantes RA-19 e RP-5 em função das densidades de correntes aplicadas e da dopagem dos eletrodos de DDB/Ti. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm..... 73
- Figura 17: Cromatograma do corante RA-19 ($\lambda = 254$ nm) em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹). A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹ 74
- Figura 18: Cromatograma do corante RP-5 ($\lambda = 312$ nm) em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹). A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹. As condições cromatográficas foram coluna Synergi 4u Polar – RP 80 A e fase móvel gradiente entre acetonitrila e solução aquosa de H₂SO₄ na concentração de 5×10^{-4} mol L⁻¹ que iniciou na proporção de 10:90 (v/v) chegando a 50:50 (v/v) em 18 min com fluxo de 1,0 mL min⁻¹..... 75
- Figura 19: Cromatogramas obtidos para as amostras coletadas durante degradação do corante RA-19 ($\lambda = 254$ nm), aplicando-se 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm. 76
- Figura 20: Cromatogramas obtidos para as amostras coletadas durante degradação do corante RP-5 ($\lambda = 312$ nm), aplicando-se 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm. 77
- Figura 21: Percentual da remoção de COT após 120 min de eletrólise em função da densidade de corrente nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 utilizando os eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm. 79
- Figura 22: Consumo energético e eficiência da corrente em função das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos de DDB/Ti ao final de 120 min de eletrólise para os corantes a) RA-19 e b) RP-5. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm. 82
- Figura 23: Percentual de inibição das bactérias *Vibrio fischeri* em função do fator de diluição das amostras coletadas antes e após 120 min de eletrólise do eletrólito contendo ou não o RA-19, o eletrólito foi K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹. As eletrólises foram realizadas a 25 °C com agitação a 250 rpm e aplicando 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅..... 87
- Figura 24: Percentual de inibição das bactérias *Vibrio fischeri* em função do fator de diluição das amostras coletadas antes e após 120 min de eletrólise do eletrólito contendo ou não o RP-5, o eletrólito foi K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹. As eletrólises foram realizadas a 25 °C com agitação a 250 rpm e aplicando 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅..... 87

Figura 25: a) Decaimento da concentração e b) da área cromatográfica total normalizados para os corantes RA-19 (quadrado não preenchido) e RP-5 (quadrado preenchido) médio com os desvios padrão (em preto) e os intervalos de confiança para 95% (em vermelho) em função do tempo de eletrólise durante as degradações aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm 92

Figura 26: Imagens obtidas por MEV para os eletrodos de DDB/Ti em diferentes dopagens antes das eletrólises a) 5.000 e b) $15.000 \text{ mg L}^{-1} \text{ B/C}$ e após as eletrólises c) 5.000 e d) $15.000 \text{ mg L}^{-1} \text{ B/C}$. O meio eletrolítico durante as eletrólises foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicou-se densidades na faixa de 10 a 100 mA cm^{-2} ; os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm 97

Figura 27: Atividade eletroquímica do eletrodo de DDB/Nb em contato com o eletrólito (Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a temperatura ambiente (23°C), os fluxos catódico e anódico foram 100 L h^{-1} e a velocidade de varredura foi 25 mV s^{-1} 99

Figura 28: Atividade eletroquímica do eletrodo de CVR em contato com o eletrólito (Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 ou N_2) a temperatura ambiente (23°C) e pH 3, com diferentes fluxos catódicos ($20, 40, 60, 80$ e 100 L h^{-1}), o fluxo anódico foi 100 L h^{-1} . 100

Figura 29: Concentração do H_2O_2 eletrogerado e a eficiência em função do potencial aplicado ao eletrodo de CVR e tempo de eletrólise. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3 , os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} 102

Figura 30: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando aplicou-se 41 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB/Nb durante degradações *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 105

Figura 31: Percentual da remoção de cor após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 106

Figura 32: Decaimento de concentração normalizado para os corantes a) RA-19 ($\lambda=593 \text{ nm}$) e b) RP-5 ($\lambda=600 \text{ nm}$), e o logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizado para os corantes c) RA-19 e d) RP-5 em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb para as degradações *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 107

Figura 33: Constantes de velocidade aparente para o decaimento de concentração normalizado dos corantes RA-19 e RP-5 em função das densidades de correntes aplicadas ao DDB/Nb nas degradações *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 108

Figura 34: Percentual da remoção de COT após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* OE. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 109

Figura 35: Consumo energético e eficiência da corrente em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb ao final de 30 e 90 min de eletrólise para as degradações dos corantes a) RA-19 e b) RP-5, *via* OE. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 111

Figura 36: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando a concentração inicial de íons Fe²⁺ foi 0,01 mmol L⁻¹ durante as degradações *via* EF aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram 20 mg L⁻¹..... 114

Figura 37: Percentual da remoção de cor após 30 e 90 min de eletrólise em função das concentrações iniciais de íons Fe²⁺ nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 115

Figura 38: Decaimento de concentração normalizado para os corantes a) RA-19 (λ=593 nm) e b) RP-5 (λ=600 nm), e o logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizado para os corantes c) RA-19 e d) RP-5 em função do tempo de eletrólise e das concentrações iniciais dos íons Fe²⁺ nas degradações *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 116

Figura 39: Constantes de velocidade aparente para o decaimento de concentração normalizado dos corantes RA-19 e RP-5 em função das concentrações iniciais dos íons Fe²⁺ nas degradações *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 117

Figura 40: Percentual da remoção de COT após 30 e 90 min de eletrólise em função das concentrações iniciais dos íons Fe²⁺ nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 118

Figura 41: Consumo energético e eficiência da corrente em função das concentrações iniciais dos íons Fe²⁺ ao final de 30 e 90 min de eletrólise para as degradações dos corantes a) RA-19 e b) RP-5, *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹..... 119

Figura 42: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando aplicou-se 41 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB/Nb durante as degradações *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram 20 mg L^{-1} 122

Figura 43: Percentual da remoção de cor após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 123

Figura 44: Decaimento de concentração normalizado para os corantes a) RA-19 ($\lambda=593 \text{ nm}$) e b) RP-5 ($\lambda=600 \text{ nm}$), e o logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizado para os corantes c) RA-19 e d) RP-5 em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo DDB/Nb para as degradações *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 124

Figura 45: Constantes de velocidade aparente para o decaimento de concentração normalizado dos corantes RA-19 e RP-5 em função das densidades de correntes aplicadas ao DDB/Nb para as degradações *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 125

Figura 46: Percentual da remoção de COT após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 126

Figura 47: Consumo energético e eficiência da corrente em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb ao final de 30 e 90 min de eletrólise para as degradações dos corantes a) RA-19 e b) RP-5, *via* CP utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} 127

Figura A.1: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} 153

Figura A.2: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo DDB₁₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} 154

Figura A.3: Espectros de absorção do RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB₅. O

eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} 155

Figura A.4: Espectros de absorção do RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB₁₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} 156

Figura A.5: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise durante as degradações exaustivas realizadas aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} 157

Figura A.6: Cromatogramas dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise durante as degradações exaustivas realizadas aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} 158

Figura B.1: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* OE usando reator filtro-prensa em fluxo. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} 159

Figura B.2: Espectros de absorção do corante RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* OE usando reator filtro-prensa em fluxo. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} 160

Figura B.3: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise e concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} a) 0, b) 0,01, c) 0,05 e d) $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ nas degradações *via* processo EF aplicando-se $-0,4 \text{ V}$ ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} 161

Figura B.4: Espectros de absorção do corante RP-5 em função do tempo de eletrólise e concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} a) 0, b) 0,01, c) 0,05 e d) $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ nas degradações *via* processo EF aplicando-se $-0,4 \text{ V}$ ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} 162

Figura B.5: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* CP usando os eletrodos de DDB/Nb e CVR de reator filtro-prensa em fluxo. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} 163

Figura B.6: Espectros de absorção do corante RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas

degradações *via* CP usando os eletrodos de DDB/Nb e CVR em reator filtro-prensa de fluxo. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23 °C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L⁻¹. 164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características do corante Reativo Azul 19 (RA-19)	27
Tabela 2: Características do corante Reativo Preto 5 (RP-5)	27
Tabela 3: Tratamento do corante RA-19 <i>via</i> oxidação eletroquímica com DDB ou <i>via</i> eletro-Fenton com H ₂ O ₂ eletrogerado	43
Tabela 4: Tratamento do RP-5 <i>via</i> oxidação eletroquímica com DDB ou <i>via</i> eletro-Fenton com H ₂ O ₂ eletrogerado.....	47
Tabela 5: Remoção das insaturações em função da densidade de corrente e da dopagem do eletrodo de DDB/Ti ao final de 120 min de degradação dos corantes RA-19 ($\lambda = 254$ nm) e RP-5 ($\lambda = 312$ nm). As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm	78
Tabela 6: Dados de CE, EC, remoção de COT e das insaturações para os corantes RA-19 e RP-5 durante eletrólises exaustivas (8h), aplicando-se 100 mA cm ⁻² ao eletrodo de DDB ₁₅ . As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm	85
Tabela 7: Valores de EC _{5030min} contra as bactérias <i>Vibrio fischeri</i> para o eletrólito contendo ou não 50 mg L ⁻¹ dos corantes RA-19 e RP-5 antes e após 120 min de eletrólises realizadas a 25 °C com agitação a 250 rpm, aplicando-se 100 mA cm ⁻² ao eletrodo de DDB ₁₅ , o eletrólito foi K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹	88
Tabela 8: Valores médios ($\bar{x}$), desvio padrão (s), intervalo de confiança (μ) e desvio padrão relativo (sr) para $n = 4$ referente aos valores de k_{aparente} , remoção de COT e das insaturações, além do CE e da EC para as degradações dos corantes RA-19 e RP-5, aplicando-se 100 mA cm ⁻² ao eletrodo de DDB ₁₅ após 120 min de eletrólise. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm	94
Tabela 9: Dados referentes à análise dos testes F e t para as degradações dos corantes RA-19 e RP-5, aplicando-se 100 mA cm ⁻² ao eletrodo de DDB ₁₅ após 120 min de eletrólise. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ em eletrólito (K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm. O valor de $F_{\text{tabelado}} = 9,28$	95
Tabela 10: Comparação entre os diferentes processos aplicados na degradação dos corantes RA-19 e RP-5 realizados nos sistemas eletroquímicos em batelada e em fluxo. Em batelada: as concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L ⁻¹ e o eletrólito foi K ₂ SO ₄ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C; em fluxo: as concentrações iniciais dos corantes foram 20 mg L ⁻¹ e o eletrólito foi Na ₂ SO ₄ na concentração de 0,5 mol L ⁻¹	129

LISTA DE SIGLAS

ANA: Agência Nacional de Águas

CE: Consumo Energético

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT: Carbono Orgânico Total

CP: combinação do processo eletroquímico de oxidação eletroquímica ao químico com H_2O_2 eletrogerado

CVR: Carbono Vítreo Reticulado

DBO: Demanda Biológica de Oxigênio

DDB: Diamante Dopado com Boro DDB

DQO: Demanda Química de Oxigênio

EC: Eficiência da Corrente

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

EF: Eletro-Fenton

GPEA: Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

HPLC: *High Performance Liquid chromatography*

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IQA: Índice de Qualidade das Águas

IQSC: Instituto de Química de São Carlos

Labemac: Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos

MEV: Microscopia eletrônica de Varredura

OE: Oxidação Eletroquímica

PC: *personal computer*

PCA: Poli Cloreto de Alumínio

POAs: Processos Oxidativos Avançados

RA-19: Corante Reativo Azul 19

RBBR: *Remazol Brilliant Blue R*

RP-5: Corante Reativo Preto 5

USP: Universidade de São Paulo

UV/VIS: ultravioleta e visível

VC: Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

A : área cromatográfica total

Abs : absorbância

C : Concentração

E : potencial de célula médio

F : constante de Faraday

f : fluxo

I : corrente

j : densidade de corrente

$k_{aparente}$: constante de velocidade aparente

λ : comprimento de onda

m : massa de COT removida

μ : intervalo de confiança

n : número de medidas

s : desvio padrão

s_r : desvio padrão relativo

T : temperatura

t : tempo

v : volume

$\bar{x}$: média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Disponibilidade e qualidade da água	22
2.2	Papel da indústria têxtil	25
2.2.1	O corante Reativo Azul 19 (RA-19).....	26
2.2.2	O corante Reativo Preto 5 (RP-5).....	27
2.2.3	Problemática dos efluentes têxteis.....	28
2.3	Tecnologia eletroquímica	30
2.3.1	Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB)	32
2.3.2	Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (CVR)	35
2.4	Tratamentos aplicados aos corantes RA-19 e RP-5	38
2.4.1	Tratamentos eletroquímicos aplicados ao corante RA-19	39
2.4.2	Tratamentos eletroquímicos aplicados ao corante RP-5	45
3	OBJETIVOS	50
4	MATERIAS E MÉTODOS	51
4.1	Ensaio realizado no sistema eletroquímico em batelada	52
4.1.1	Reagentes e soluções	52
4.1.2	Eletrodos e célula eletroquímica.....	52
4.1.3	Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Ti	53
4.1.4	Comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5	54
4.1.5	Degradações dos corantes RA-19 e RP-5 em célula eletroquímica	54
4.2	Ensaio realizado no sistema eletroquímico em fluxo	55
4.2.1	Reagentes e soluções	55
4.2.2	Eletrodos e reator filtro-prensa	55
4.2.3	Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Nb e CVR	57
4.2.4	Estudo da eletrogeração de H ₂ O ₂ em eletrodo de CVR.....	57
4.2.5	Degradações dos corantes RA-19 e RP-5 em reator filtro-prensa.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	Resultados obtidos no sistema eletroquímico em batelada	60
5.1.1	Comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5	60
5.1.2	Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Ti	64
5.1.3	Degradações dos corantes RA-19 e RP-5 em célula eletroquímica	65
5.1.3.1	Oxidação eletroquímica dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Ti	65
5.1.3.2	Eletrólise exaustiva dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Ti	84
5.1.3.3	Efeito da oxidação eletroquímica na ecotoxicidade dos corantes RA-19 e RP-5	86
5.1.3.4	Repetibilidade da oxidação eletroquímica dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Ti	91
5.1.4	Estabilidade dos eletrodos de DDB/Ti	96
5.2	Resultados obtidos no sistema eletroquímico em fluxo	98

5.2.1	Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Nb e CVR	98
5.2.2	Estudo da eletrogeração do H ₂ O ₂ em eletrodo de CVR	101
5.2.3	Degradação dos corantes RA-19 e RP-5 em reator filtro-prensa	104
5.2.3.1	Oxidação eletroquímica dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Nb.....	104
5.2.3.2	Processo Eletro-Fenton aplicado à degradação dos corantes RA-19 e RP-5	113
5.2.3.3	Combinação entre H ₂ O ₂ eletrogerado e oxidação eletroquímica nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5.....	121
5.3	Comparação entre os processos de degradação aplicados nos sistemas em batelada e em fluxo.....	128
CONCLUSÕES.....		131
PERSPECTIVAS FUTURAS.....		133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		134
APÊNDICE		153

1 INTRODUÇÃO

A água é um bem primordial à preservação da vida, contudo devido ao acelerado crescimento populacional que demanda cada vez mais a produção de bens de consumo, a qualidade da água vem sendo ameaçada pela ação antrópica resultando em escassez dos recursos hídricos, bem como na contaminação dos mesmos.¹

Os problemas de escassez da água e da contaminação dos recursos hídricos têm sido notados no Brasil, como mostrado pela Agência Nacional de Águas (ANA) que, apesar das dificuldades encontradas, como, falta de informação e padronização dos parâmetros de avaliação da qualidade da água, relatou que em 44% dos pontos de coleta em áreas urbanas dos país, a água não estava própria para consumo, mesmo após tratamento convencional. Esse resultado foi justificado pelo lançamento de efluentes tratados ou esgotos domésticos *in natura* nos corpos hídricos.^{2,3}

Em relação aos efluentes industriais, o setor têxtil gera grande volume de efluente que é considerado um dos mais poluentes. Diariamente são produzidos por volta de bilhões de metros cúbicos de efluente têxtil contendo corantes orgânicos sintéticos, como os corantes reativos que são encontrados nos efluentes em concentrações de 5 a 1.500 mg L⁻¹; aproximadamente 280.000 toneladas de corantes têxteis são descartadas nos efluentes anualmente.⁴⁻⁷

Os corantes têxteis são compostos produzidos para preservarem a cor, mesmo após a ação de diferentes agentes, como, luz, sabão, tempo, entre outros. Dessa forma, as moléculas que compõem os corantes são fotolítica e quimicamente estáveis, sendo então difíceis de serem degradadas, e, por conseguinte, os corantes são considerados compostos recalcitrantes. Além disso, os corantes ainda podem apresentar toxicidade aguda, ter potencial carcinogênico e/ou mutagênico.⁸⁻¹⁰ Logo, a presença de corantes, mesmo em pequenas concentrações, em corpos hídricos pode causar problemas ambientais e, sobretudo, ser nocivos à saúde humana e dos animais.¹¹⁻¹⁴

Outro agravante, é que os tratamentos convencionais como coagulação/floculação, adsorção e biológico realizados nas estações de tratamento de efluentes não são capazes de degradar esses compostos.^{7,15,16}

A ineficiência dos tratamentos convencionais em degradar os corantes, bem como os problemas ambientais que podem acarretar, associada a obrigação que as indústrias têm de atender à legislação, motivam o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de águas e efluentes que sejam economicamente viáveis e capazes de eliminarem ou imobilizarem efetivamente os compostos orgânicos tóxicos.^{7,17}

No Brasil, a regulamentação a respeito dos padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água é feita pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pela Resolução CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011 que veta o lançamento de compostos orgânicos persistentes nos corpos hídricos, além de estabelecer o limite de outros parâmetros que os efluentes devem apresentar antes do descarte, como, pH entre 5 a 9, temperatura inferior a 40 °C, determina também a concentração máxima permitida para alguns elementos e substâncias orgânicas e diz que é necessário remover no mínimo 60% da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), entre outros critérios.¹⁸

O tratamento adequado dos efluentes têxteis além de evitar problemas ambientais também possibilita o reuso do efluente tratado no próprio processo têxtil, reduzindo assim os custos inerentes ao processo com a utilização de água para resfriamento, por exemplo.¹⁹

Neste âmbito, a remoção dos corantes vem sendo estudada por diversos métodos, como, físico-químicos, biológicos, processos oxidativos avançados e eletroquímicos.^{7,15,20,21} A grande vantagem da tecnologia eletroquímica é que promove rápida descoloração, principal problemática dos efluentes têxteis que ainda apresentam elevada carga de sais, o que torna a degradação eletroquímica viável, pois não é necessário adicionar sal na preparação de eletrólito suporte.²²

Sendo assim, a degradação eletroquímica oferece um meio eficiente para remoção dos corantes por meio de processos diretos, indiretos ou pelo sinergismo dos processos. Na degradação direta, a oxidação ocorre por transferência eletrônica na superfície do eletrodo ou por meio de agentes oxidantes, como radicais hidroxila que estão adsorvidos a superfície do eletrodo, processo denominado Oxidação Eletroquímica (OE).

No processo indireto a oxidação ocorre no seio da solução devido a eletrogeração *in situ* de espécies oxidantes, como, o peróxido de hidrogênio que por meio de clivagem origina radicais hidroxila, que atuam na degradação de compostos orgânicos. Quando a clivagem do peróxido de hidrogênio ocorre na presença de ferro, que age como catalisador, o processo é denominado eletro-Fenton (EF).^{15,23,24}

Tanto no método direto quanto no indireto a eficiência da degradação eletroquímica depende de diversos parâmetros, entretanto o principal é o material eletródico.^{23,25,26} O eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) é considerado um excelente material para OE, porque é um ânodo com elevado sobrepotencial para a reação de oxidação da água, e por conseguinte, produz elevada quantidade de radicais hidroxila.²⁷ Esse eletrodo tem sido amplamente empregado no tratamento de corantes como revisado por Sirés et al.¹⁷, Peralta-Hernández et al.²³ e Martínez-Huitle e Brillas^{7,15}.

O método EF assim como a OE são considerados efetivos na remoção de corantes em efluentes ²⁸ e já foi estudado por diversos pesquisadores, como revisado por Brillas et al. ²², Peralta-Hernández et al. ²⁹ e Oonnittan e Sillanpää ³⁰. Contudo, apesar do eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) ser considerado um excelente material para eletrogerar H_2O_2 e ter removido completamente compostos aromáticos, incluindo o corante Amaranto, poucos trabalhos dedicaram-se a remoção de corantes pelo método EF utilizando o eletrodo de CVR como cátodo. ^{22,31} Figueroa et al. ³², Zidan e colaboradores ³³⁻³⁵ mostraram a remoção eficiente de cinco corantes, Reativo Preto 5, Ácido Verde 25, Ponceau S, Amarelo Crepúsculo, Reativo Levafix Azul e Vermelho CA pelo processo EF utilizando eletrodos de CVR como cátodo.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da degradação dos corantes têxteis Reativo Azul 19 (RA-19) e Reativo Preto 5 (RP-5) via processos eletroquímicos direto e indiretos bem como pelo sinergismo dos processos utilizando eletrodos de DDB e CVR. No processo direto, os corantes foram degradados via OE utilizando eletrodos do tipo DDB. No processo indireto a degradação ocorreu pelo processo EF a partir da eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em um eletrodo do tipo CVR. O sinergismo dos processos diretos e indiretos ocorreu por OE utilizando DDB e H_2O_2 eletrogerado em CVR (CP).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Disponibilidade e qualidade da água

A água é um bem abundante na Terra e indispensável à subsistência da vida e da humanidade. Contudo, apesar do elevado volume de água na Terra da ordem de 1.400 milhões de km³, aproximadamente 97% é água salgada e menos de 1% da água doce apresenta fácil acesso para o consumo humano.²²

A disponibilidade da água no Brasil parece abundante, todavia, a distribuição heterogênea dos recursos hídricos favorece a região Norte (81%), onde somente 5% da população brasileira residem. A maior concentração populacional (46%) vive próxima às bacias junto ao Oceano Atlântico e contam com apenas 2,7% do recurso. Esse fato associado a longos períodos de estiagem têm ocasionado em secas, principalmente na Região do Semiárido no Nordeste do país, onde em 2012 ocorreu a pior seca dos últimos 30 anos, porém esse problema também já acometeu a região Sul (2009 e 2011) e Amazônia (2010).³ Mais recentemente o Sudeste do país também enfrentou problemas com a escassez de água.

A Política Nacional de Recursos Hídricos reconhece a importância da água e tem como um dos objetivos: “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos” (Art. 2º, Cap. II, Tit. I, Lei nº 9.433). Sendo assim, a Agência Nacional de Águas (ANA) foi criada em 2000 com a missão de “guardar os rios, estimular a pesquisa e a capacitação de recursos humanos para a gestão dos recursos hídricos”.²

A ANA vem elaborando relatórios a respeito dos recursos hídricos brasileiros, entretanto, tem enfrentado dificuldades com a falta de informação a respeito da qualidade da água no país que é insuficiente ou inexistente; apenas em 8 Unidades Federativas o monitoramento da água é classificado como ótimo ou muito bom, em seis é bom ou regular e em treze é fraco ou incipiente.² Além disso, os estados que monitoram a qualidade da água, o fazem sem padronização, o que também representa um desafio. Apesar dos problemas a ANA vem considerando nove parâmetros (temperatura, sólidos totais, pH, turbidez, coliformes termotolerantes, demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, fósforo total e nitrogênio total) para calcular o Índice de Qualidade das Águas (IQA) no abastecimento público após o tratamento convencional.^{2,3} O IQA é classificado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) como ilustrado na Figura 1.³⁶

Figura 1: Classificação da água de acordo com o Índice de Qualidade das Águas (IQA).

FONTE: adaptado de COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), 2008.

Considerando os 2001 pontos de coleta distribuídos no Brasil para avaliação do IQA, a ANA concluiu que em 93% dos pontos, a água pode ser empregada no abastecimento público após tratamento convencional como observado na Figura 2. Porém, avaliando apenas os 148 pontos localizados nas áreas urbanas do país a situação é preocupante, uma vez que, a água em 44% dos pontos de coleta foi classificada como ruim ou péssima, e, por conseguinte, é imprópria para o abastecimento público mesmo após tratamento convencional, logo, ainda demandam tratamento avançado. Essa mudança na qualidade da água, deve-se, principalmente, ao lançamento de efluentes tratados ou esgotos domésticos *in natura* nos corpos hídricos situados nas áreas urbanas.³

Figura 2: Valor do IQA médio no Brasil e nas áreas urbanas do país.³

FONTE: adaptado de AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA), 2013.

Vale ressaltar que o IQA é calculado levando em consideração principalmente a poluição causada por esgoto doméstico, portanto, sua aplicação fica restrita para o abastecimento público, pois não considera a presença de vários contaminantes emergentes, como, pesticida, corantes, fármacos, entre outros.^{2,3}

Os contaminantes emergentes estão presentes nos recursos hídricos devido à ação antrópica, portanto sua quantidade está relacionada à intensidade das atividades humanas exercidas em locais próximos aos pontos de captação da água.³⁷

A água que é captada em um manancial segue para a estação de tratamento e é distribuída para os diversos usos nas atividades humana, majoritariamente, doméstico, industrial e agrícola; parte dessa água é consumida e não retorna ao corpo hídrico, enquanto o restante da água após o uso é direcionado para as estações de tratamento de esgoto ou efluentes e retornam ao recurso hídrico. Contudo, a água que retorna ao corpo hídrico muitas vezes contém contaminantes emergentes que não foram efetivamente eliminados nas estações de tratamento de esgoto ou efluentes e também não são removidos nas estações de tratamento de águas, intensificando cada vez mais a presença desses compostos no meio ambiente.^{3,37} Dessa forma, observa-se um ciclo como esquematizado na Figura 3.

Figura 3: Ciclo da água no abastecimento público.

Portanto, a qualidade da água está intrinsecamente associada à ação antrópica, que faz uso do recurso em diversas atividades, como, geração hidrelétrica, navegação, recreação, pesca, consumo, uso agrícola e industrial.²

Em 2010, a vazão de retirada de água no país foi $2.373 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a de consumo foi $1.161 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, calculada pela subtração da parcela que é devolvida ao ambiente depois do uso; o setor industrial retirou $395 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e consumiu $78 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, representando o terceiro maior uso de água no país e o quarto em consumo.³ Todavia, para algumas bacias como a do Rio Tiête, o abastecimento industrial é o uso majoritário, correspondendo a 45% ($102 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) da vazão de retirada, segundo estimativas da ANA.³⁸

2.2 Papel da indústria têxtil

A indústria têxtil demanda elevada quantidade de água, estima-se que para cada kg de produto acabado são necessários em torno de 200 a 500 L de água, aos quais são adicionados corantes, sais, entre outros aditivos químicos, contudo como o aproveitamento desses insumos no processo de tingimento é baixo, os mesmos são eliminados no efluente; por conseguinte, o setor têxtil tanto consome elevada quantidade de água, quanto gera grande volume de efluente que é considerado um dos mais poluidores entre os efluentes industriais.^{5,6}

A representatividade econômica do setor têxtil no país é bastante significativa, sendo o quinto maior produtor mundial, atrás apenas da China, Índia, Estados Unidos e Paquistão. Sendo assim, esse setor é responsável por 3,5% do PIB total brasileiro, além de agregar anualmente R\$ 114 bilhões em produção e 1,6 milhões de postos de trabalho diretos e indireto, ainda é o segundo maior empregador da indústria de transformação e também o segundo maior gerador do primeiro emprego, produzindo 9,8 bilhões de peças.³⁹⁻⁴¹

Todavia essa produção expressiva, gera grande volume de efluente potencialmente poluente, devido primordialmente à presença de corantes têxteis que são produzidos com a finalidade de preservarem a cor por longo período de tempo, mesmo após exposição à luz, água, sabão, transpiração, entre outros agentes, a fim de atender esses requisitos os corantes são formados por moléculas com elevada estabilidade química e fotolítica.^{8,9}

A cor dos corantes é atribuída à presença do grupo cromóforo em suas moléculas, as quais, também contêm grupo funcional que é responsável por ligar-se às fibras do tecido. Os corantes tanto podem ser classificados de acordo com a estrutura química (antraquinona, azo, etc.) quanto pelo método de fixação à fibra têxtil (reativos, diretos, azóicos, ácidos, dispersos, etc.).⁴²

No caso dos corantes reativos, que foram selecionados como modelos de poluentes neste trabalho, esses são solúveis em água, aniônicos e ligam-se às fibras por meio de ligações covalentes, tornando-se parte da fibra em presença de elevada quantidade de sal; todavia, apresentam baixo nível de fixação as fibras, sendo em boa parte, perdidos no efluente. Estima-se que mais de 80.000 toneladas de corantes reativos são produzidas e consumidas anualmente. Sendo, principalmente, empregadas no tingimento de fibras celulósicas como o algodão, mas também são aplicados no tingimento de seda, lã, nylon e couro.⁴³⁻⁴⁵

2.2.1 O corante Reativo Azul 19 (RA-19)

O corante Reativo Azul 19 (RA-19), também conhecido como *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR), foi um dos corantes selecionados como modelo de poluente neste trabalho por ser amplamente empregado na indústria em concentrações de aproximadamente 50 mg L⁻¹, pois exibe tonalidade azul brilhante com excelente resistência à luz.^{42,46,47}

O RA-19 apresenta como grupo reativo a sulfatoetilsulfonila (linha Remazol) e a antraquinona como grupo cromóforo, por pertencer ao grupo dos corantes reativos fixa-se às fibras do tecido por meio de ligações covalentes, devido à reação de adição nucleofílica do grupo vinilsulfona ao grupo hidroxilo da celulose, o que confere ao tecido alta estabilidade da cor adquirida.^{42,46} Entretanto, apresenta baixa eficiência de fixação (75-80%), por causa da competição entre a reação de fixação da sua forma reativa (Azul-19 Vinilsulfona) às fibras e às reações de hidrólise que formam o 2-hidroxietil sulfona, que não se fixa às fibras, e, consequentemente, é descartado nos efluentes têxteis.⁴⁸

Por essa razão, esse corante representa um problema ambiental, uma vez que, o RA-19 é altamente solúvel em água, é estável quimicamente e apresenta baixa biodegradabilidade, devido a sua estrutura molecular que também confere elevado tempo de meia vida ao corante, em torno de 46 anos em pH 7 e 25 °C.⁴⁹

Além disso, o RA-19 ainda foi classificado como tóxico contra as bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri* com 50% < EC20 < 75%.⁵⁰ EC20 é o percentual da amostra que inibe em 20% a bioluminescência das bactérias. Logo, quando esse corante é descartado sem tratamento adequado no meio ambiente pode causar sérios problemas ambientais.

Devido a essas características, sumarizadas na Tabela 1, o RA-19 tem sido selecionado como modelo de poluente por diversos pesquisadores que buscam alternativas mais eficientes e economicamente viáveis para o tratamento de compostos orgânicos poluentes.

Tabela 1: Características do corante Reativo Azul 19 (RA-19)

Corante Reativo Azul 19 (RA-19)		
Massa molecular	626,5 g mol ⁻¹	Estrutura molecular
Fórmula molecular	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃	
Tempo de meia vida	≈ 46 anos (pH 7 e 25 °C) ⁴⁹	
Toxicidade contra as bactérias <i>Vibrio fischeri</i>	Tóxico (50% < EC20* < 75%) ⁵⁰	

*EC20 = Percentual da amostra necessária para reduzir em 20% a luminescência das bactérias

2.2.2 O corante Reativo Preto 5 (RP-5)

O outro modelo de poluente selecionado neste trabalho foi o corante Reativo Preto 5 (RP-5), também denominado *Remazol Black B*. Esse corante é classificado como azo reativo, uma vez que, apresenta como grupo reativo à sulfatoetilsulfonila e como grupo cromóforo o grupamento azo. ⁵¹ Na Tabela 2 é possível observar a estrutura, a massa e a fórmula molecular do RP-5.

Tabela 2: Características do corante Reativo Preto 5 (RP-5)

Corante Reativo Preto 5 (RP-5)		
Massa molecular	991,8 g mol ⁻¹	Estrutura molecular
Fórmula molecular	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₁₉ S ₆ Na ₄	
Toxicidade contra as bactérias <i>Vibrio fischeri</i>	Moderadamente tóxico (25% < EC20* < 50%) ⁵⁰	

*EC20 = Percentual da amostra necessária para reduzir em 20% a luminescência das bactérias

Os corantes azo são caracterizados por apresentar a ligação R-N=N-R' em que os substituintes aromáticos R e R' estão geralmente ligados a grupos como -OH e -SO₃H. ⁵² Essa classe química de corantes é considerada a mais importante para a indústria de tingimento; por

serem quimicamente estáveis são frequentemente empregados, representando aproximadamente 65% das formulações comerciais.^{53,54}

O RP-5 é um dos corantes mais utilizados no processo de tingimento do algodão, no qual para cada kg de algodão é utilizado em torno de 40 g do corante dissolvidos em 70 a 150 L de água.⁴ Um problema no processo de tingimento é que parte do RP-5 é descartada no efluente, já que o corante não se fixa às fibras completamente, devido à reação de competição entre o grupo reativo vinilsulfona com as fibras e a reação de hidrólise do grupo produzindo o 2-hidroxietilsulfona que não reage com as fibras.⁵⁵

Sendo assim, a forma hidrolisada do RP-5 é a geralmente encontrada nos efluentes, o que é preocupante, tendo em vista que Gottlieb et al.⁵⁶ após determinarem a $EC_{50_{30\text{ min}}}$ para a forma não hidrolisada do RP-5 e a forma hidrolisada contra as bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri*, concluíram que a forma hidrolisada é mais tóxica, com $EC_{50_{30\text{ min}}}$ igual a $11,49 \pm 3,68 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto que a forma não hidrolisada exibiu um valor de $27,59 \pm 4,01 \text{ mg L}^{-1}$; além disso a forma hidrolisada ainda foi considerada como um fraco genotóxico. Ramsay e Nguyen⁵⁰ também avaliaram a toxicidade do corante e o classificaram como moderadamente tóxico com $25\% < EC_{20} < 50\%$. Outro agravante ao descarte incorreto do PR-5 é que o composto é considerado recalcitrante.⁵⁷

Logo, o descarte *in natura* do corante RP-5 pode acarretar em sérios problemas ambientais; assim como o RA-19, o RP-5 necessita de tratamento adequado antes de ser descartado no meio ambiente. Sendo assim, esses corantes foram escolhidos como modelos de poluentes neste trabalho.

2.2.3 Problemática dos efluentes têxteis

A principal problemática envolvendo os efluentes têxteis é a coloração intensa, devido principalmente à presença dos corantes. Esses efluentes ainda apresentam alta carga orgânica e de sais, baixa biodegradabilidade, sólidos suspensos, pH alcalino, coloração variada, além de elevada concentração de organoclorados, sulfitos e metais pesados.^{11,58,59}

Devido a esses fatores, a descarga direta desse efluente em corpos hídricos sem tratamento adequado pode causar diversos problemas, desde alterações estéticas, pois mudam a cor natural do meio, a problemas mais graves como poluição ambiental, uma vez que os corantes interferem nos processos naturais de fotossíntese e transferência de oxigênio, ou ainda podem causar risco à saúde devido ao efeito tóxico que alguns corantes apresentam.¹¹⁻¹⁴

Outro agravante é que os processos convencionais realizados nas estações de tratamento de efluentes não degradam completamente os corantes.^{15,16,60} Por isso, a remoção desses poluentes vem sendo estudada por diversos métodos, sendo que os principais foram esquematizados na Figura 4.^{7,8,15,20-22}

Figura 4: Principais métodos empregados na remoção de corantes em efluentes.

Os processos físico-químicos, tais como, precipitação, adsorção, filtração, troca iônica, coagulação são eficientes na remoção dos corantes em pequena escala, contudo apresentam elevado custo.^{20,21} A adsorção, por exemplo, é bastante usada no tratamento de efluentes têxteis, entretanto, apresenta alto valor agregado e ainda produz resíduo secundário em elevada quantidade.⁶¹

Os métodos químicos de remoção dos corantes via oxidação com ozônio ou íons hipoclorito são eficientes no processo de descoloração, todavia o custo operacional e dos equipamentos são elevados, além de ocorrer a geração de um segundo poluente decorrente do cloro residual.⁶²

Os tratamentos biológicos não são capazes de removerem cor e mineralizar os efluentes têxteis,^{13,20,63} sendo possível alcançar a mineralização parcial de alguns corantes utilizando o tratamento biológico anaeróbio seguido de aeróbio. No entanto, o tratamento anaeróbio requer longo tempo e retenção de lodo, conseqüentemente, são necessários reatores que suportem elevados volumes, os quais demandam grande área física, aumentando assim o custo do processo. O tratamento aeróbio geralmente está associado à baixa remoção de cor.¹³ Outra desvantagem ao processo biológico é que os corantes podem ser tóxicos aos microrganismos

utilizados no tratamento, além disso, a alta carga de sais presente nos efluentes pode interferir negativamente no processo tornando-o inviável.^{11,12,64}

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são caracterizados como uma alternativa rápida e eficiente que envolve a geração *in-situ* de espécies oxidantes como radicais hidroxila que controlam o mecanismo de degradação.^{12,27} Porém, esses processos apresentam elevado custo e problemas operacionais.⁷

Neste contexto, os métodos eletroquímicos surgiram como uma nova tecnologia de tratamento capaz de degradar os compostos orgânicos poluentes, podendo apresentar melhor relação entre custo e benefício, além de requerer menor manutenção que outros processos. Logo é uma alternativa promissora para remover corantes de efluentes sintéticos ou industriais.⁷

2.3 Tecnologia eletroquímica

A tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de corantes em efluentes apresenta diversas vantagens, tais como: promover rápida descoloração, degradar os compostos consumindo pouca quantidade de reagentes químicos, não produz lodo, é versátil, não é seletiva, apresenta alta eficiência energética, é capaz de ser automatizada e, sobretudo, utiliza reagente limpo, os elétrons.²² O processo de tratamento eletroquímico ainda é realizado a temperatura e pressão ambiente.⁶⁵

Os principais métodos eletroquímicos de tratamento são oxidação eletroquímica direta e indireta:^{15,23,24}

- No processo direto: a oxidação eletroquímica pode ocorrer por (i) transferência eletrônica direta com o ânodo, processo pouco eficiente em remover compostos poluentes; (ii) ou por meio de agentes oxidantes gerados na superfície do eletrodo, como, radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que podem estar fisisorvidos ou quimisorvidos no ânodo a depender do material eletródico.

- No processo indireto: os compostos poluentes são primordialmente degradados no seio da solução por espécies geradas *in situ* no eletrodo, como peróxido de oxigênio, Cl_2 , hipoclorito, persulfato e ozônio que são os agentes oxidantes gerados eletroquimicamente mais comuns.

Entretanto, no processo indireto também pode ocorrer a degradação dos compostos por meio da oxidação direta na superfície do eletrodo, ou por espécies adsorvidas ao ânodo, assim como no processo de degradação direto pode ocorrer a degradação dos poluentes por agentes oxidantes eletrogerados *in situ* presentes no seio da solução.¹⁵ Isso depende da configuração do sistema e principalmente do material eletródico utilizado.

O desempenho do tratamento eletroquímico em oxidar os compostos orgânicos depende da complexa interação de diversos parâmetros que podem ser otimizados a fim de tornar o processo mais eficiente e economicamente viável.²⁵ Os principais parâmetros que determinam a eficiência do tratamento de acordo com Pletcher e Walsh²⁶ são:

- i) Potencial do eletrodo e densidade de corrente: determinam quais as reações que podem ocorrer bem como a velocidade das reações e, sobretudo, a eficiência do processo;
- ii) Distribuição da corrente: precisa ser homogênea, pois determina a distribuição espacial do consumo de reagentes;
- iii) Regime do transporte de massa: quanto maior o coeficiente de difusão, maior será a uniformidade de concentração do poluente na camada de difusão, o que normalmente aumenta a eficiência do tratamento;
- iv) Configuração da célula: a eficiência do processo eletroquímico está intrinsecamente ligada à configuração da célula, como, dimensão, a presença ou não de membrana, o formato do eletrodo, entre outros;
- v) Meio da eletrólise: como eletrólito escolhido, concentração, pH, temperatura, entre outros;
- vi) Material eletródico: o material eletródico ideal deve ser estável no meio da eletrólise, de baixo custo, exibir alta atividade para as reações de interesse e baixa atividade para as reações paralelas.

De acordo com Peralta-Hernández et al.²³ entre os parâmetros que influenciam na eficiência do processo eletroquímico, o tipo do material eletródico é o mais relevante, sendo assim a aplicação de vários materiais na oxidação eletroquímica de orgânicos poluentes foi estudada, a fim de investigar a estabilidade, a atividade para reação de oxidação e o custo do eletrodo; materiais tais como grafite, Pt, IrO₂, RuO₂, SnO₂, PbO₂, Pt/Ti, Pt-Ir/Ti, PbO₂/Ti, filmes de diamante dopado com boro, entre outros.

O eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) é considerado um dos melhores materiais para oxidação de poluentes orgânicos via processo direto, pois gera grande quantidade de radicais hidroxila durante a oxidação da água.²⁷ Radicais esses que são capazes de promover total remoção de cor e mineralização de poluentes orgânicos persistentes.¹²

Em relação à degradação eletroquímica de compostos orgânicos poluentes via processo indireto, os eletrodos a base de carbono têm sido amplamente empregados como cátodo, tendo em vista que promovem a geração *in situ* de peróxido de hidrogênio a partir da reação de redução do oxigênio.²⁵ Os materiais a base de carbono são condutivos, estáveis, resistentes

quimicamente e não tóxicos, além disso, exibem boa atividade para a reação de redução do oxigênio.^{22,66}

Diversos materiais carbonáceos têm sido aplicados na eletrogeração de peróxido de hidrogênio, como, grafite, feltro de carbono, fibra de carbono ativada, espoja de carbono, nanotubos de carbono, eletrodo de carbono vítreo e eletrodos de difusão gasosa.²² O eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) é preferível para gerar peróxido de hidrogênio eletroquimicamente *in situ*, porque apresenta grande área superficial altamente porosa que minimiza as limitações de transporte de massa e o baixo rendimento dos processos realizados utilizando eletrodos bidimensionais.^{22,67}

2.3.1 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB)

O eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) apresenta características que motivam a sua aplicação como ânodo no tratamento eletroquímico de compostos orgânicos poluentes. As principais vantagens desses eletrodos são baixa capacitância, estabilidade química e eletroquímica, pequena propensão a sofrer adsorção ou desativação, além de apresentar elevado sobrepotencial para o desprendimento de oxigênio ou hidrogênio, Equações 1 e 2.^{68,69}

Os eletrodos de DDB ainda geram radicais hidroxila quando polarizados com corrente positiva, mediante a oxidação da água nas proximidades da superfície do eletrodo, Equação 3, como proposto por Comninellis et al.⁷⁰.

Os radicais hidroxila são os principais intermediários da reação de desprendimento de oxigênio, sendo está uma reação paralela à reação de mineralização. Logo, esses radicais podem ser inativados formando oxigênio (Equação 4), ou ainda na ausência de compostos orgânicos podem reagir entre si formando peróxido de hidrogênio que é um agente oxidante mais reativo que o oxigênio, Equação 5. Entretanto, na presença de compostos orgânicos, os radicais

hidroxila oxidam a matéria orgânica, formando produtos como água, dióxido de carbono, entre outros; como apresentado na Equação 6: ^{70,71}

Os eletrodos de DDB são ainda classificados como eletrodo não ativos, ou seja, a interação entre o eletrodo e os radicais hidroxila é fraca, o que resulta na menor atividade eletroquímica para o desprendimento de oxigênio e na maior reatividade química para oxidação de compostos orgânicos. Sendo assim, o DDB é considerado um ânodo de alto poder de oxidação. ⁷⁰

Além dos radicais hidroxila e do peróxido de hidrogênio, o eletrodo de DDB também pode gerar ozônio a partir da reação de descarga da água como esquematizado na Equação 7. ⁷¹

Outros eletrodos classificados como ativos apresentam baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio o que é uma desvantagem, pois, os radicais hidroxila são quimissorvidos à superfície do eletrodo devido à forte interação entre eles, e, por conseguinte, ocorre a formação de óxidos superiores que são convertidos em oxigênio, como mostrado nas Equações de 8 a 10. ⁷²

A depender do meio eletrolítico, outros agentes oxidantes podem ser gerados durante a eletrólise utilizando o eletrodo de DDB; por exemplo, na presença de sulfato segundo Davis et al. ⁷³ a oxidação das espécies SO_4^{2-} e HSO_4^- ocorre primeiro que a oxidação da água. O sulfato pode ser oxidado a persulfato via transferência eletrônica direta com o DDB ou devido à interação com os radicais hidroxila eletrogerados na superfície do eletrodo, como mostrado nas Equações de 11 a 17. ⁷⁴⁻⁷⁶ O persulfato também pode atuar na degradação dos compostos

orgânicos, assim como sua geração por intermédio dos radicais hidroxila, desativa os radicais que são os principais agentes oxidantes eletrogerados.

Devido a essas características, os eletrodos de DDB têm sido empregados no tratamento de corantes, a fim de obter a remoção de cor e mineralização pelo método da oxidação eletroquímica; Chen e colaboradores ⁷⁷ foram os pioneiros, em 2003 publicaram o primeiro trabalho utilizando DDB no tratamento de corantes sintéticos. Nos últimos anos, o estudo da técnica tem despertado interesse acadêmico e industrial refletindo na quantidade de artigos publicados como revisado por Sirés et al. ¹⁷, Peralta-Hernández et al. ²³ e Martínez-Huitile e Brillas ^{7,15}.

Os filmes sintéticos são geralmente depositados em Nb, Ti ou Si. Apesar da fragilidade e da baixa condutividade, os eletrodos de DDB suportados em Si têm sido amplamente empregados no tratamento de corantes. Assim como, os eletrodos suportados em Nb, entretanto o alto custo desse material torna a aplicação industrial inviável. A eficiência de eletrodos com menor dimensão suportados em Ti no tratamento de corantes também foi avaliada, entretanto problemas de delaminação e desprendimento dos filmes foram observados após várias horas de eletrólise. ⁷

O nível de dopagem dos filmes de DDB é outro parâmetro importante, pois influencia, não só na qualidade e na aderência dos filmes ao substrato, mas também na eficiência da oxidação eletroquímica, uma vez que a eficiência do processo está relacionada à qualidade dos eletrodos. ⁷⁸ A dopagem dos eletrodos modifica a morfologia, a estabilidade e a resistividade dos filmes. Embora filmes bem facetados sejam obtidos em baixas dopagens, a resistividade dos filmes cai drasticamente em dopagens mais altas; todavia a adesão do filme ao substrato torna-se mais difícil e à presença de impurezas mais propícia. ⁷⁹

Poucos trabalhos avaliaram a influência da dopagem dos filmes de DDB no tratamento de corantes. Migliorini et al. ⁸⁰ aplicaram dois eletrodos de DDB/Ti (área geométrica de 4,15

cm²) com concentrações de boro de 4,0 e 8,0 x 10²¹ átomos cm⁻³ na degradação do corante Reativo Laranja 16 (50 mg L⁻¹) e observaram que a eficiência do tratamento eletroquímico estava diretamente relacionada à morfologia e às propriedades físicas dos eletrodos. O eletrodo com maior nível de dopagem mostrou-se mais eficiente na degradação do corante, promovendo 60% em mineralização enquanto que o outro alcançou 40%.

Resultado similar foi observado por Bogdanowicz et al.⁷⁸ em 2013 após aplicarem eletrodos de DDB/Si (área superficial ativa de 4 cm²) com duas dopagens 2.000 e 10.000 ppm relação B/C na degradação do corante Rubin F-2B (20 mg L⁻¹), concluíram que a dopagem do eletrodo interferiu na eficiência do processo e o eletrodo com maior dopagem foi mais eficiente em remover o corante, principalmente na presença de NaCl. O percentual de mineralização não foi avaliado.

2.3.2 Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (CVR)

O eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) é um material poroso com as seguintes características: estrutura rígida, baixa densidade e expansão térmica, elevada estabilidade química e térmica, alta condutividade térmica e elétrica, grande área superficial com elevada relação entre volume e área por ser um eletrodo tridimensional, ainda é de fácil manuseio e adaptável a reator modular e compacto.⁸¹

Entretanto, o eletrodo de CVR é um material frágil, quebradiço com pouca resistência mecânica que requer estratégias a fim de solucionar o problema referente à conexão elétrica adequada.⁸¹ Além disso, por ser um eletrodo tridimensional, apesar de as reações ocorrerem com elevada taxa de transferência de massa na grande área superficial do eletrodo, a distribuição de potencial ou corrente apresenta problema devido à anisotropia dos eletrodos porosos em relação à condutividade do eletrodo, ao fluxo do eletrólito e da concentração das espécies eletroativas.^{10,82}

A grande área superficial dos eletrodos de CVR e a elevada porosidade motivam a sua aplicação em diferentes processos, como, no estudo de sensores, remoção de íons metálicos, síntese de orgânicos, em baterias e células a combustível, assim como, também na remoção de compostos orgânicos persistentes via processo eletro-Fenton.⁸¹

O processo eletro-Fenton (EF) vem sendo estudado por diversos pesquisadores como meio de promover a degradação de corantes como revisado por Brillas et al.²², Peralta-Hernández et al.²⁹ e Oonnittan e Sillanpää³⁰, por ser uma ferramenta muito eficaz em remover corantes de efluentes.²⁸

Além disso, o processo EF minimiza a limitação do processo Fenton, pois no processo Fenton os reagentes são consumidos durante o tratamento, enquanto que no EF os reagentes podem ser continuamente eletrogerados.²² A reação Fenton é baseada na geração de radicais hidroxila devido a clivagem do H₂O₂ tendo como catalisador íons Fe²⁺ em meio ácido, Equação 18:⁸³

A propagação da reação Fenton ocorre devido à produção de HO₂• (radical hidroperoxila), O₂•⁻ (íon superóxido) e a interação dos radicais hidroxila com os compostos orgânicos saturados (RH) ou aromáticos (ArH) formando compostos desidrogenados ou hidroxilados. Os compostos hidroxilados podem ainda reagir com o oxigênio, essas reações foram apresentadas nas Equações de 19 a 23.⁸⁴⁻⁸⁷

Os produtos das reações de 19 a 21 (HO₂•, R• e/ou O₂•⁻) viabilizam a rápida regeneração dos íons Fe²⁺ e a propagação da reação Fenton, portanto pequena quantidade do catalisador é requerida; o H₂O₂ pode também atuar na regeneração dos íons Fe²⁺, contudo a cinética dessa reação é lenta, Equações de 24 a 27.⁸⁷⁻⁸⁹

A reação 24 e principalmente a 19 consomem o H₂O₂ e por isso são consideradas reações paralelas à reação Fenton. Além disso, a reação 19 mostra um meio da inativação dos radicais hidroxila que também pode ocorrer devido a interação com os íons Fe²⁺ (Equação 28), sendo assim, adicionar elevada quantidade do catalisador não é recomendado, normalmente utiliza-se

menos de 1 mmol L⁻¹ do catalisador.^{22,90} Em meio de sulfato também pode ocorrer o consumo de radicais hidroxila devido às reações apresentadas nas Equações 13, 14 e 16.⁹¹

No processo EF, tanto o Fe²⁺ quanto o H₂O₂ podem ser eletrogerados. O Fe²⁺ pode ser eletrogerado a partir da oxidação de um ânodo de sacrifício;³⁰ uma das grandes vantagens desse processo é que os íons Fe²⁺ são rapidamente regenerados via transferência eletrônica direta na superfície do cátodo, Equações 29 e 30.⁹²

O H₂O₂ também pode ser continuamente eletrogerado durante o processo EF, por meio da reação de redução do oxigênio via 2e⁻ (Equação 31), uma reação paralela a esse processo é a redução do oxigênio formando água via 4e⁻ (Equação 32); o H₂O₂ pode ser ainda convertido em água devido à reação de redução direta no cátodo via 2e⁻ ou decomposto formando oxigênio e água, Equações 33 e 34, respectivamente.^{86,93} Em célula eletroquímica de um compartimento o H₂O₂ pode ainda ser oxidado a O₂ como mostram as Equações 35 e 36.⁹⁴

Logo, a seleção do material eletródico a ser utilizado como catódico é um parâmetro importante na eletrogeração do H₂O₂ ou no processo EF.⁸¹ O eletrodo de CVR é considerado um material promissor a ser empregado como cátodo a fim de eletrogerar H₂O₂,¹⁶ uma vez que é capaz de produzir H₂O₂ *in situ* com eficiência acima de 90% como mostrou Ponce de Leon e Pletcher⁶⁶ quando aplicaram -0,6 V vs. ECS ao eletrodo de CVR.

Apesar da eficiência do eletrodo de CVR em eletrogerar H₂O₂ e remover completamente compostos aromáticos, incluindo o corante Amaranto, ter sido reportada por Pletcher e Alvarez-

Gallegos ³¹ em 1999, poucos pesquisadores continuaram estudando a utilização do CVR como cátodo no processo EF aplicado à remoção de corantes.

Em 2009 Figueroa et al. ³² verificaram que o eletrodo de CVR (60 ppi com 5 x 5 x 1 cm) gera H₂O₂ eletroquimicamente com alta eficiência (70%) em célula eletroquímica fotovoltaica com dois compartimentos. Os autores também avaliaram a degradação de dois corantes, Reativo Preto 5 (RP-5) e Ácido Verde 25, além de um efluente têxtil real contendo o RP-5. Aplicando potencial de célula entre 2 e 2,5 V na presença de 1,0 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺ observaram total descoloração e percentuais de mineralização > 80% para os corantes, para o efluente notaram remoção de cor parcial e ≈ 50% em mineralização.

Zidan e colaboradores ³³⁻³⁵ mostraram a remoção eficiente de quatro corantes, o Ponceau S, Amarelo Crepúsculo, Reativo Levafix Azul e Vermelho CA pelo processo EF utilizando eletrodos de CVR (60 ppi com 5 x 7 x 0,9 cm) em uma célula eletroquímica de vidro com um compartimento. Os corantes foram removidos de soluções aquosas com elevados percentuais de mineralização ≥ 90%. Os corantes, Reativo Levafix Azul e Vermelho CA, foram ainda removidos de um efluente real atingindo em torno de 85% em mineralização.

2.4 Tratamentos aplicados aos corantes RA-19 e RP-5

Os corantes Reativos Azul 19 (RA-19) e Preto 5 (RP-5) têm despertado o interesse de diversos pesquisadores a fim de degradá-los por métodos de tratamentos variados, pois, como visto nos itens 2.2.1 e 2.2.2, os corantes apresentam características preocupantes no concernente as questões ambientais.

A degradação do corante RA-19 já foi investigada por diversos processos, tais como: sonólise, ozonização, fotocátalise, eletrólise ou fotoeletrolise, adsorção e tratamento biológico como descrito na revisão realizada por Siddique et al. ⁴⁸ em 2011. Nos últimos anos, o RA-19 continuou sendo selecionado como modelo de poluente para diversos processos, como, os que empregaram nanopartículas, ⁹⁵⁻⁹⁸ biossorbentes, ⁹⁹⁻¹⁰¹ surfactante, ¹⁰² ultrassom, ¹⁰³ ultrafiltração, ¹⁰⁴ ultrassom e ultrafiltração, ¹⁰⁵ além de processos, como, adsorção, ¹⁰⁶⁻¹²⁰ sorção, ^{121,122} coagulação, ¹²³ floculação, ¹²⁴ coagulação combinado com floculação, ¹²⁵ biológicos, ¹²⁶⁻¹³⁵ fotocatalíticos ^{136,137} e processos oxidativos avançados. ¹³⁸⁻¹⁴³ Alguns processos eletroquímicos também já foram avaliados e serão descritos no item 2.4.1.

O RP-5 também já foi selecionado como modelo de poluente em vários processos de tratamento, tais como: ultrafiltração, ¹⁴⁴ oxidação via úmida, ¹⁴⁵ processos biológicos, ^{135,146-158} fotocatalítico, ¹⁵⁹⁻¹⁶⁵ processo biológico combinado com fotocatalítico ¹⁶⁶, processos oxidativos

avançados, ^{138,167-171} processo Fenton conjugado com ultrassom, ¹⁷² processo Fenton acoplado com processo biológico, ¹⁷³ além dos processos eletroquímicos que até na remediação de solos contaminado com o RP-5 já foram investigados. ^{174,175}. Os processos eletroquímicos diretos e indiretos aplicados a remoção do RP-5 nos últimos 5 anos serão descritos no item 2.4.2.

2.4.1 Tratamentos eletroquímicos aplicados ao corante RA-19

A degradação do corante RA-19 via processo fotoeletroquímico foi investigada por Peralta-Zamora e colaboradores ^{176,177} usando lâmpada de vapor de mercúrio com 125 W. Em 2010, Peralta-Zamora ¹⁷⁶ utilizando $\text{Ru}_{30}\text{Ti}_{70}\text{O}_2/\text{Ti}$ como ânodo, verificou que o RA-19 foi degradado principalmente pela fotólise simples ao invés da fotólise heterogênea; além disso, concluiu que no processo fotoeletroquímico a degradação foi majoritariamente regida por mecanismo eletroquímico assistido por reações fotoquímicas, sendo assim, sugeriu a mudança da denominação do processo fotoeletroquímico para eletrofotóquímico.

Mais tarde, em 2012 Jacobs e Peralta-Zamora ¹⁷⁷ usando $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ (área de 138 cm^2) como eletrodo de trabalho mostraram que a degradação do RA-19 (50 mg L^{-1}) via processo fotoeletroquímico ocorreu em menor tempo de eletrólise em meio de NaCl ao invés de Na_2SO_4 . A remoção de COT não foi avaliada nesses trabalhos.

O processo de eletrocoagulação também já foi aplicado na remoção do RA-19 por Taheri et al. ¹⁷⁸ e Pirkarami et al. ¹⁷⁹ em 2013. Taheri et al. ¹⁷⁸ associaram a eletrocoagulação à coagulação utilizando quatro placas de alumínio (área efetiva total de 240 cm^2) e Poli(Cloreto de Alumínio-PCA), na condição otimizada (C_0 (RA-19) = 162,15 mg L^{-1} , $j = 215 \text{ A m}^{-2}$, pH 3,82 e dosagem de PCA = 11,99 mL) obtiveram 100% em remoção do RA-19 após 12,65 min de eletrólise. Pirkarami et al. ¹⁷⁹ usando a eletrocoagulação mostraram a remoção do RA-19 em 15 min de eletrólise com 93% de mineralização, também em condição otimizada ($j = 45 \text{ A m}^{-2}$, ânodo = ferro (30 x 180 x 2 mm), C_0 (NaCl) = 15 mg L^{-1} , pH 7 e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$); ainda sobre essa condição, descoloração > 93% foi observada para amostras reais contendo o RA-19.

A degradação do RA-19 via oxidação eletroquímica já foi investigada utilizando diferentes materiais eletródicos. Em 2011 Siddique *et al.* ¹⁸⁰ estudaram a remoção do RA-19 (50 mg L^{-1}) na forma hidrolisada e não hidrolisada utilizando como eletrodo de trabalho óxido de chumbo (14 x 15 cm). Para a forma não hidrolisada do RA-19 observaram parcial remoção de cor (90%) e mineralização (56%); considerando a forma hidrolisada, 81% em mineralização foi calculada utilizando o método de ultrassom assistido eletroquimicamente. A frequência utilizada foi 80 kHz e aplicaram potencial de célula igual a 10 V.

Também utilizando PbO_2/Ti (área ativa de 2 cm^2) como eletrodo de trabalho, Mukimin et al.¹⁸¹ em 2012 verificaram que a degradação do RA-19 foi efetiva em pH de 5 a 10 e utilizando NaCl, 70% em mineralização foi observada quando aplicaram 5 V em meio de NaCl (4 g L^{-1}) a pH 8.

Elevado percentual em mineralização (>99%) em 10 min de eletrólise e descoloração instantânea foram observados por Ho et al.⁴⁶ em 2011 utilizando RuO_2/Ti (área ativa de 100 cm^2) na degradação eletroquímica/química do RA-19 (150 mg L^{-1}) em presença de NaCl (2 g L^{-1}) e aplicando o potencial de célula igual a 20 V.

Filmes de Bi_2O_3 depositados em placas de aço inoxidável ($10 \times 25 \text{ mm}$) também já foram empregados na degradação do RA-19 em 2014 por Bojić e colaboradores^{182,183} que avaliaram a influência de filmes calcinados ou não em sistemas com dois e três eletrodos na presença ou ausência de H_2O_2 . O filme não calcinado mostrou-se instável e removeu o RA-19 em 130 min de eletrólise, porém, segundo os autores pelo processo de eletrocoagulação ao invés da oxidação eletroquímica; o filme calcinado promoveu descoloração em menos de 40 min na presença de H_2O_2 . Na célula com três compartimentos a degradação também foi favorecida na presença de H_2O_2 e o RA-19 foi totalmente removido em 65 min. O corante mostrou-se estável tanto ao H_2O_2 na ausência do tratamento eletroquímico; como também ao tratamento eletroquímico sem adição do H_2O_2 . Dados de mineralização não foram mencionados.

A degradação indireta do RA-19 (50 mg L^{-1}) via ozônio eletrogerado *in situ* foi investigada por Parsa e Abbasi¹⁸⁴ em 2012 utilizando eletrodo de $\text{Ni-Sb-SnO}_2/\text{Ti}$ ($1 \times 1 \text{ cm}$) como ânodo e $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{Ti}$ ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}$) como cátodo; os autores notaram total descoloração em 3 min e 48% em mineralização após 15 min de eletrólise quando aplicaram o potencial de 2,4 V vs. Ag/AgCl em presença de HClO_4 (1 mol L^{-1}). Alguns compostos intermediários de degradação foram identificados, tais como, anidrido acético, decano, ácido oxálico, entre outros.

O processo eletro-Fenton foi aplicado na degradação do RA-19 por Shwe et al.¹⁸⁵ em 2014, contudo os reagentes Fenton não foram eletrogerados e sim adicionados em uma célula eletroquímica (300 mL) de vidro junto ao RA-19 (300 mg L^{-1}). Os eletrodos foram os óxidos metálicos RuO_2 e IrO_2 (com área de $18,19 \text{ cm}^2$). Na condição otimizada (pH 2, $i = 1,86 \text{ A}$, $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 0,71$ e $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$) o RA-19 foi removido em 20 min.

A degradação eletroquímica do corante RA-19 utilizando o eletrodo de DDB já foi publicada em 4 artigos desde 2007,¹⁸⁶⁻¹⁸⁹ bem como a oxidação indireta do corante via EF com H_2O_2 eletrogerado.^{190,191} Contudo no processo eletro-Fenton, os cátodos utilizados foram os

eletrodos de difusão gasosa ou fibra de carbono ativada, o eletrodo de CVR ainda não foi aplicado como cátodo na degradação desse corante via EF.

Além disso, na oxidação do corante RA-19 com filmes de DDB, os eletrodos empregados foram comerciais e somente em um artigo o nível de dopagem é citado como sendo entre 2.000 e 4.500 ppm relação B/C, ¹⁸⁹ logo a influência da dopagem ainda não foi estudada. A dopagem do eletrodo de DDB é um parâmetro importante, pois está diretamente relacionada à qualidade dos filmes, uma vez que, influencia na estabilidade, resistividade, morfologia e impurezas presentes nos eletrodos, e, por conseguinte a eficácia da oxidação eletroquímica utilizando DDB também está associada ao nível de dopagem do eletrodo. ^{78-80,192}

Outra questão é que os efeitos individuais da oxidação do RA-19 com DDB ou via processo EF ainda não foram avaliados, tendo em vista que os sistemas eletroquímicos utilizados apresentavam um compartimento. A combinação dos processos de oxidação eletroquímica com H₂O₂ eletrogerado também não foi investigada.

Considerando os processos eletroquímicos de degradação que já foram aplicados no tratamento do corante RA-19 utilizando os eletrodos de DDB, as variáveis analisadas foram densidade de corrente, pH, temperatura, concentração inicial do corante e diferentes meios eletrólitos. ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

No geral, as densidades de correntes mais elevadas favoreceram a degradação do corante, tendo em vista que mais espécies oxidantes foram eletrogeradas; assim como soluções iniciais mais concentradas do corante requereram maior tempo de eletrólise para atingir a completa remoção do composto. ^{187,188} Além disso, em concentrações mais elevadas de NaCl a remoção do RA-19 foi mais eficiente, devido ao sinergismo dos processos de degradação via radicais hidroxila e espécies oxidantes eletrogeradas a partir dos íons cloreto. ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

Diminuir o pH do meio também favoreceu a degradação do corante, possivelmente, porque o grupo amino presente na molécula do corante, em meio ácido, torna-se mais propenso a ser protonado, originando a forma catiônica que provavelmente é menos estável, o que facilitou o processo de oxidação. ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ Outra questão é que: na presença de NaCl, as espécies oxidantes eletrogeradas são influenciadas pelo pH do meio, por exemplo, a 25 °C e pH < 3 a espécie cloro (Cl₂) é predominante, enquanto que em pH de 3 a 7,5 é o ácido hipocloroso (HClO) e para pH > 7,5 são os íons hipoclorito (ClO⁻). ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

Em relação ao parâmetro temperatura, resultados divergentes foram reportados. Montanaro e Petrucci ¹⁸⁷ concluíram que a temperatura pouco influenciou no processo de degradação do corante, sendo observado apenas que a velocidade da reação de descoloração foi minimamente reduzida, enquanto que a remoção de matéria orgânica foi ligeiramente

favorecida com o aumento da temperatura. Entretanto Petrucci e Montanaro ¹⁸⁸ assim como Degaki et al. ¹⁸⁹ observaram que o aumento da temperatura influenciou positivamente a remoção do corante.

Considerando a degradação do RA-19 via processo eletro-Fenton, as variáveis analisadas foram potencial ou densidade de corrente, fonte e concentração de ferro, assim como pH, temperatura e concentração inicial do corante. A fonte de ferro bem como a concentração da mesma mostraram-se determinantes na eficiência do tratamento, sendo que as soluções mais concentradas em ferro, no geral, exibiram os melhores resultados para o processo de degradação. ^{190,191}

Segundo He et al. ¹⁹¹ outro parâmetro importante é o pH, posto que influencia na dissolução do ferro, bem como na eletrogeração do H_2O_2 , no geral, pH mais ácido favoreceu a remoção do corante, assim como elevada densidade de corrente, pois a produção de H_2O_2 foi intensificada, entretanto excesso de H_2O_2 eletrogerado pode inativar os radicais hidroxila. Além disso, a velocidade da degradação do corante diminuiu com o aumento da temperatura e concentração inicial do composto.

Tendo em vista que os trabalhos que estudaram a remoção do RA-19 via oxidação eletroquímica, utilizando filme de DDB como ânodo e via EF com H_2O_2 eletrogerado foram usados a fim de comparar a eficiência dos processos de degradação propostos neste estudo, as condições experimentais e as principais conclusões dos mesmos foram sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Tratamento do corante RA-19 *via* oxidação eletroquímica com DDB ou *via* eletro-Fenton com H₂O₂ eletrogerado

Método	Condição eletroquímica	Variáveis	Eficiência	Ref.
Oxidação direta	<ul style="list-style-type: none"> - Reator filtro-prensa de um compartimento com $f = 2,4 \text{ L h}^{-1}$ - Cátodo: folha de Ni (2,5 cm x 2 cm) - C₀ (RA-19): 25 mg L^{-1} - Eletrólito: Na₂SO₄ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), - T: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - j: 50 mA cm^{-2} 	<ul style="list-style-type: none"> - Ânodos: DDB/Nb ou $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti-Pt}$ dopados com Fe e/ou F 	<ul style="list-style-type: none"> - $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti-Pt}$ dopado com Fe e F promoveu a maior mineralização (95%) em 2 h enquanto o óxido puro ($\beta\text{-PbO}_2$) removeu 84% do COT - Total descoloração foi alcançada em 10 min com o DDB/Nb e 82% em mineralização após 2h aplicando carga de 8 A h L^{-1} 	¹⁸⁶
Oxidação direta e indireta	<ul style="list-style-type: none"> - Célula eletroquímica de um compartimento com volume de 100 mL - Ânodo: DDB (área geométrica de 5 cm^2) - Cátodo: fio de Pt - Eletrólito: Na₂SO₄ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) 	<ul style="list-style-type: none"> - C₀ (NaCl): $0\text{-}0,5 \text{ mol L}^{-1}$ - pH: 3-8 - j: $200\text{-}400 \text{ A m}^{-2}$ - T: $24\text{-}50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - C₀ (RA-19): $50\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - A remoção de cor mostrou-se mais dependente da C₀ dos íons cloreto - Cinética da reação de pseudo ordem zero para C₀ (RA-19) $\leq 150 \text{ mg L}^{-1}$ - A eficiência da degradação mostrou-se dependente da C₀ do RA-19 - A C₀ ótima dos íons cloreto foi $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nessa C₀ com $j = 300 \text{ A m}^{-2}$ e $T=24 \text{ }^{\circ}\text{C}$, total descoloração ocorreu em 7 min e mineralização em 210 min para a C₀ (RA-19) = 50 mg L^{-1} 	¹⁸⁷
Oxidação direta e indireta	<ul style="list-style-type: none"> - Célula eletroquímica de vidro de um compartimento com volume de 100 mL - Eletrólito: efluente sintético Na₂CO₃ + Na₂SO₄ + NaCl + NaOH ($0,01 + 0,023 + 0,05 + 0,0125 \text{ mg L}^{-1}$) - Ânodo: DDB (área geométrica de 5 cm^2) - Cátodo: fio de Pt - C₀ (RA-19): 125 mg L^{-1} 	<ul style="list-style-type: none"> - C₀ (Na₂CO₃): $0\text{-}0,062 \text{ mol L}^{-1}$ - pH: 5-11,5 - T: $20\text{-}60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - j: $200\text{-}600 \text{ A m}^{-2}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - A remoção de cor foi afetada negativamente pelo carbonato - A remoção de cor foi favorecida em pH menores, a mineralização não sofreu influência do pH - Temperaturas elevadas melhoraram o percentual de mineralização - Total descoloração e mineralização do efluente sintético foram alcançadas em 25 e 120 min, respectivamente, com $j = 600 \text{ A m}^{-2}$, a EC foi em torno de 15% 	¹⁸⁸

Continuação da Tabela 3

Método	Condição eletroquímica	Variáveis	Eficiência	Ref.
Oxidação direta e indireta	<ul style="list-style-type: none"> - Reator filtro-prensa de um compartimento - Cátodo: folhas de aço inoxidável - j: 50 mA cm⁻² - Volume: 400 mL - Eletrólito: Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) - C₀ (RA-19): 500 mg L⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> - Ânodos: TiO₂-RuO₂/Ti (área geométrica de 11,0 cm²) e DDB/Nb (área geométrica de 11,3 cm²) dopado com 2.000 a 4.500 ppm - C₀ (NaCl): 0 ou 34 mmol L⁻¹ - T: 10-40 °C - pH: 1-10 	<ul style="list-style-type: none"> - TiO₂-RuO₂/Ti superou o DDB/Nb na remoção de cor que foi mais efetiva em temperaturas (10 °C) e pH mais baixos - Na mineralização DDB/Nb (65%) atingiu mais que o dobro alcançado pelo TiO₂-RuO₂/Ti (30%) após ser aplicada carga de ≈ 8 Ah L⁻¹ 	¹⁸⁹
Eletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Célula eletroquímica de um compartimento com três eletrodos - Cátodo: eletrodo de difusão gasoso - Ânodo: tela de Pt - Eletrodo de referência: Ag/AgCl - Eletrólito: K₂SO₄ + H₂SO₄ (0,1 + 0,1 mol L⁻¹) - C₀ (RA-19): 50 mg L⁻¹ - T: 20 °C - t: 120 min - O₂ foi borbulhado 	<ul style="list-style-type: none"> - Potencial: -0,7 a - 0,9 vs. Ag/AgCl - C₀ (FeSO₄): 0 ou 5 mmol L⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> - Pequena descoloração (32%) e mineralização (8%) foram alcançadas na ausência de íons Fe²⁺ e no potencial de - 0,8 V vs. Ag/AgCl - Na presença de íons Fe²⁺, 39% em mineralização e 95% em descoloração foram alcançados no potencial de -0,8 V vs. Ag/AgCl - Cinética de pseudo primeira ordem 	¹⁹⁰
Eletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Reator eletroquímico de vidro com um compartimento - Cátodo: fibra de carbono ativada (5 x 8 cm) - Ânodo: Pt (2 x 2,5 cm) - Eletrólito: Na₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) - Volume: 200 mL 	<ul style="list-style-type: none"> - C₀ (RA-19): 100-300 mg L⁻¹ - Catalisador: FeSO₄ ou Fe₃O₄ (nanopartículas magnéticas ou comercial) - C₀ (Fe₃O₄): 0,5-1,5 g L⁻¹ - j: 1-6 mA cm⁻² - T: 15-45 °C - pH: 2-7 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência na remoção de COT → nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ > Fe₃O₄ comercial > FeSO₄ - Condição ótima: pH 3, j = 3 mA cm⁻², C₀ (nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄) = 1,0 g L⁻¹, C₀ (RA-19) = 100 mg L⁻¹, T = 35 °C → remoção de COT > 90% após 180 min 	¹⁹¹

2.4.2 Tratamentos eletroquímicos aplicados ao corante RP-5

O corante RP-5 já foi degradado via processo eletroquímico seguido por aplicação de radiação UV por Riera-Torres e Gutiérrez ¹⁹³ em 2010, e por Riera-Torres e Gutiérrez-Bouzán ¹⁹⁴ em 2012 utilizando como anodo PtO_2/Ti . Os autores concluíram que a fonte de radiação favoreceu a remoção do corante, chegando a 37% em remoção máxima de COT no primeiro trabalho quando aplicaram 6 mA cm^{-2} seguido por exposição a UV durante 240 min. No segundo trabalho, mineralização superior (61%) foi observada, entretanto aplicaram também uma densidade de corrente (40 mA cm^{-2}) mais elevada.

A eletrocoagulação também já foi investigada na remoção do RP-5 (25 mg L^{-1}) por Patel et al. ¹⁹⁵ em 2011 usando chapa de ferro (área geométrica de 44 cm^2) como ânodo, em presença de NaCl atingiram 90% em remoção do RP-5 aplicando baixa densidade de corrente ($6 - 7,5 \text{ mA cm}^{-2}$), sendo assim, os autores concluíram que a eletrocoagulação pode ser utilizada como pré-tratamento.

Ainda em 2011, um método não convencional, a eletrólise de descarga luminescente, foi avaliado na degradação do RP-5 ($49,59 \text{ mg L}^{-1}$) por Ramjaun et al. ¹⁹⁶. Processo, no qual o plasma gasoso é mantido em torno do eletrodo em contato com o eletrólito quando a tensão aplicada é suficientemente alta. Fios de Pt (diâmetro de 0,5 mm) envoltos por tubo de vidro foram utilizados como eletrodos em presença de Na_2SO_4 ou NaCl. Entretanto baixo percentual de mineralização foi observado, chegando a um máximo em remoção de COT igual a 30%, outro agravante foi a detecção de compostos clorados ao final da degradação.

Em 2012 Méndez-Martínez et al. ⁴ avaliaram a redução eletroquímica do RP-5 (70 mg L^{-1}) utilizando como cátodo Ni-PVC (área geométrica de $1,14 \text{ cm}^2$), o eletrodo de Ni-PVC foi produzido a partir da dispersão de pó de níquel em excesso, em uma solução de policloreto de vinila na presença da quantidade mínima de tetrahidrofurano necessária para obter uma pasta. Total remoção de cor foi observada após 120 min quando aplicaram -3V vs. ECS, todavia a mineralização (8%) foi baixíssima em 60 min. Além disso, os autores mostraram que o processo de oxidação mostrou-se mais eficiente na remoção do RP-5, gerando compostos fenólicos como subprodutos ao invés de amins aromáticas como no processo catódico.

A oxidação do RP-5 já foi avaliada utilizando diferentes ânodos e configurações de células. Em 2011 Rivera et al. ¹⁹⁷ após estudaram dois tipos de célula: uma cúbica (400 mL) com dois eletrodos de grafite ($6,5 \times 8,5 \text{ cm}$) distanciados em 8 cm; e outra cilíndrica (400 mL) com dois eletrodos cilíndricos coaxiais, o cátodo foi uma barra de grafite (diâmetro de 6,5 mm) situada no centro da célula, o ânodo foi uma placa de grafite (6,5 de altura e 8,5 cm de diâmetro)

encaixada em volta da parede da célula; concluíram que a célula cilíndrica apresentou melhores resultados chegando à completa remoção de cor com mineralização em torno de 93% na presença de NaCl, o potencial de célula aplicado foi 5 V.

Em 2012, Río et al.⁵⁵ avaliaram a eficiência do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt/Ti}$ (área de 48 cm^2) na oxidação eletroquímica do RP-5, em 2013 Jović et al.¹⁹⁸ estudaram eletrodos de Pt (área ativa de 25 cm^2) como cátodo e ânodo, e em 2014 Rodríguez et al.¹⁹⁹ aplicaram os eletrodos (área geométrica de $1,0 \text{ cm}^2$) de RuO_2/Ti e $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ dopados com Sb_2O_5 . O processo com o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt/Ti}$ removeu 98% em cor e 69% do COT na condição de operação ótima (reator com dois compartimentos em meio de cloreto e aplicando 125 mA cm^{-2}). O sistema eletroquímico mostrou-se mais eficiente na remoção do RP-5 com dois compartimentos também utilizando os eletrodos de Pt, chegando a 58% em remoção de DQO quando utilizaram a membrana Flemion 0820. A degradação com os eletrodos de RuO_2/Ti e $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ dopados com Sb_2O_5 promoveu remoção de cor apenas na presença de íons cloreto, sendo que o RuO_2/Ti foi mais eficiente que o $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$.

O tratamento eletroquímico do RP-5 também já foi investigado utilizando eletrodos de diamante dopados ou não com boro. Em 2004 Ceron-Rivera et al.²⁰⁰ estudaram a redução eletroquímica do corante em eletrodo de diamante não dopado com boro (área geométrica de 3 cm^2) e eletrodos metálicos (área geométrica de 18 cm^2), tais como, alumínio, cobre e ferro-zinco. Após aplicarem potenciais na faixa de $-1,0$ a $-2,5 \text{ V vs. ECS}$, concluíram que o eletrodo de diamante removeu o RP-5 em menor tempo de eletrólise, chegando a elevados percentuais de descoloração em 10 min, entretanto dados de mineralização não foram reportados.

A oxidação do RP-5 em filme de DDB/Nb já foi avaliada por Yavuz e Shahbazi²⁰¹, os quais, após utilizarem eletrodo comercial sem mencionar o nível de dopagem do filme, concluíram que o processo apresentou uma eficiência limitada na remoção de COT e toxicidade. Outra questão é que a delaminação do eletrodo foi reportada após as eletrólises. Esses fatos motivam o estudo da degradação do corante utilizando outros filmes de DDB.

A degradação do RP-5 via eletro-Fenton com H_2O_2 eletrogerado também já foi avaliada utilizando diferentes materiais como cátodo, entre eles, eletrodo de CVR,³² carbono vítreo²⁰² e grafite^{57,203,204}. Entretanto, a combinação entre os eletrodos de CVR e DDB ainda não foi investigada na oxidação do RP-5.

Na Tabela 4, observar-se a descrição sucinta dos processos de degradação do RP-5 via oxidação eletroquímica utilizando filme de DDB e via EF com H_2O_2 eletrogerado que já foram empregados na remoção do corante. Esses trabalhos foram utilizados como referência a fim de comparar a eficiência dos processos propostos nesse estudo para a remoção do RP-5.

Tabela 4: Tratamento do RP-5 *via* oxidação eletroquímica com DDB ou *via* eletro-Fenton com H₂O₂ eletrogerado

Método	Condição eletroquímica	Variáveis	Eficiência	Ref.
Oxidação direta	<ul style="list-style-type: none"> - Reator bipolar com volume de 125 mL - Cátodo e ânodo: DDB/Nb na forma de anéis de Raschig (área superficial total de 352 cm²) - Volume: 500 mL 	<ul style="list-style-type: none"> - f: 25-200 mL min⁻¹ - C₀(Na₂SO₄): 0,02-0,05 mol L⁻¹ - C₀(RP-5): 20-100 mg L⁻¹ - pH: 3,52–10,17 e natural - j: 0,5-1,25 mA cm⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - O tratamento exibiu uma eficiência limitada na remoção de TOC, intensidade da absorbância na região UV do espectro e toxicidade - Melhor condição: C₀(RP-5) = 100 mg L⁻¹, j = 1 mA cm⁻², pH natural, f = 100 mL min⁻¹ e C₀(Na₂SO₄) = 0,02 mol L⁻¹ → 29% em mineralização, 97% em descoloração e diminuição da ecotoxicidade em 25 min de eletrólise 	²⁰¹
Eletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Célula eletroquímica fotovoltaica com dois compartimentos (membrana de Nafion® 117) com volume de 1,5 L - Cátodo: CVR (60 ppi e dimensão de 5 x 5 x 1 cm) - Ânodo: aço inoxidável (5 x 5 cm) - Potencial de célula entre 2 e 2,5 V - Eletrólito: Na₂SO₄ + íons Fe²⁺ (0,05 mol L⁻¹ + 1 mmol L⁻¹) em f = 8,1 L min⁻¹ - O₂ foi borbulhado 	<ul style="list-style-type: none"> - Efluente sintético (C₀ do RP-5 = 0,061 mmol L⁻¹) - Efluente real de uma indústria Mexicana (H₂O da torneira + RP-5 e outras substâncias não identificadas) 	<ul style="list-style-type: none"> - Efluente sintético: Total descoloração e mineralização > 90% em 140 min de eletrólise com CE de 717 kW h L⁻¹ - Efluente real contendo RP-5: Parcial descoloração e mineralização ≈ 50% em 450 min de eletrólise com CE 2.650 kWh L⁻¹ 	³²
Eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Célula eletroquímica de um compartimento com volume de 100 mL - Cátodo: eletrodo de carbono vítreo - Ânodo: malha de aço concêntrica externa - Temperatura: 35 °C - Eletrólito: Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) - C₀(PR-5): 250 mg L⁻¹ - O₂ foi borbulhado 	<ul style="list-style-type: none"> - j: 50-350 mA - pH: 2-7 - C₀ (íons Fe²⁺): 0-5 mmol L⁻¹ 	<p>Condição otimizada: C₀ (íons Fe²⁺) = 0,01 mmol L⁻¹, j = 250 mA e pH 3.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Processo eletro-Fenton: 82% em descoloração em 30 min, 68% em mineralização com EC de 74% em 70 min - Processo fotoeletro-Fenton: 96% em descoloração em 30 min, 92% em mineralização com EC de 95% em 70 min 	²⁰²

Continuação da Tabela 4

Método	Condição eletroquímica	Variáveis	Eficiência	Ref.
Eletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Reator de coluna de bolhas com volume de 1,5 L - Cátodo e ânodo: grafite (área de 84,16 cm²) - Fonte de íons Fe²⁺: 115 g de esferas com concentração de ferro igual a 2,68 mmol L⁻¹ -f: 1,5 L min⁻¹ - C₀ (RP-5): 100 mg L⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> - Voltagem: 1-8 V - pH: 2-7 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência da degradação e o CE aumentaram com aumento da voltagem, o melhor potencial foi 3V → 52% em descoloração com EC = 103,84 kWh kg⁻¹ em pH 5 - Em pH 2 e 3V → 60% em descoloração - Pequena adsorção (10%) foi notada após 2 h de exposição do PR-5 as esferas - Dados de mineralização não foram mensurados 	²⁰³
Eletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Reator de vidro com volume de 150 mL - Cátodo e ânodo: grafite (área geométrica de 15 cm²) - Fonte de íons Fe²⁺: esferas de Fe alginato em gel - C₀ (RP-5): 0,1 g L⁻¹ - Ar atmosférico foi borbulhado 	<ul style="list-style-type: none"> - pH: 2-8 - Voltagem: 3-8,09 V - C₀ (íons Fe²⁺): 0,4-2,68 mmol L⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior remoção de COT ocorreu em potencias maiores e menores pHs - Condição otimização: C₀ (RP-5) = 0,1 g L⁻¹, voltagem = 5,69 V, pH 2,24 e C₀ (íons Fe²⁺) = 2,68 mmol L⁻¹ → ≈ 90% em descoloração com CE de 24 kWh kg⁻¹ e 65% em remoção de DQO com CE de 36 kWh kg⁻¹ 	⁵⁷
Eletro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Reator de vidro cilíndrico com um compartimento e volume de 150 mL -Ânodo: DDB (área geométrica de 15 cm²) Cátodo: grafite (área geométrica de 15 cm²) - C₀ (RP-5): 100 mg L⁻¹ - C₀(Na₂SO₄): 0,01 mol L⁻¹ - Fonte de íons Fe²⁺: 3g de sepiolita de ferro (obtidas por adsorção do tratamento de água contaminada com ferro) - Ar atmosférico foi borbulhado 	<ul style="list-style-type: none"> - pH: 2-8 - Configuração do sistema: batelada e semi-batelada 	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de cor é favorecida em pH menores - Adsorção do RP-5 em torno de 32 e 86% em 2 e 24 h na sepiolita, respectivamente - Mecanismo de remoção do corante foi adsorção seguido por rápida degradação via EF - Em batelada → 97% em descoloração após 90 min em pH 2 - Em semi-batelada → total descoloração e remoção de 87% em QDO com CE de 13 kWh kg⁻¹ 	²⁰⁴

Como visto na Tabela 4, os parâmetros avaliados no processo eletro-Fenton foram: o meio eletrolítico, pH, densidade de corrente ou voltagem, configuração do sistema eletroquímico, bem como a fonte e as concentrações de ferro.^{32,57,202-204} No geral, a remoção do corante foi favorecida em efluente sintético ao invés de real, devido à complexidade de uma amostra real.³²

Além disso, eletrólises em meio ácido favoreceram a remoção do RP-5 via processo eletro-Fenton.^{57,202-204} Assim como, aplicar potenciais mais elevados também influenciou positivamente a degradação do corante, contudo também resultou em maior consumo energético, sendo assim os autores concluíram que é necessário avaliar o custo benefício.^{57,203}

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos processos eletroquímicos direto e indireto, bem como, o sinergismo dos processos utilizando eletrodos de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) e Diamante Dopado com Boro (DDB) suportado em nióbio ou em titânio na degradação dos corantes têxteis Reativo Azul 19 (RA-19) e Reativo Preto 5 (RP-5). Além disso, foram estabelecidas as seguintes metas:

- Analisar o comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5;
- Avaliar a atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB e CVR para as reações de oxidação da água e redução do oxigênio, respectivamente;
- Estudar a influência das dopagens 5.000 e 15.000 ppm relação B/C dos eletrodos de DDB/Ti na degradação dos corantes reativos RA-19 e RP-5;
- Investigar o efeito dos parâmetros: densidade de corrente, concentração inicial de íons Fe^{2+} na eficiência dos processos de degradação diretos e/ou indiretos dos corantes;
- Comparar as eficiências das degradações dos corantes via Oxidação Eletroquímica (OE) utilizando o eletrodo de DDB/Nb, com o processo Eletro-Fenton (EF) usando o eletrodo de CVR e também pela combinação de processos, como, OE com H_2O_2 eletrogerado em CVR (CP);
- Estudar a degradação eletroquímica dos corantes em diferentes configurações do sistema, em uma célula eletroquímica de um compartimento com agitação e em um reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos;
- Avaliar a toxicidade dos corantes antes e após as degradações eletroquímicas contra bactérias marinhas bioluminescentes *Vibrio fischeri*;

4 MATERIAS E MÉTODOS

Os ensaios de degradação dos corantes RA-19 e RP-5 foram realizados no Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA) e no *Energy Technology Group*. O GPEA está localizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), na Universidade de São Paulo (USP) e o *Energy Technology Group* na *Faculty of Engineering and the Environment*, na *University of Southampton* na Inglaterra.

No GPEA, as degradações foram realizadas via oxidação eletroquímica em batelada utilizando célula eletroquímica de um compartimento com os eletrodos de DDB/Ti com duas dopagens. A eficiência do processo foi avaliada em função da dopagem do eletrodo e da densidade de corrente.

Os experimentos realizados no *Energy Technology Group* foram supervisionados pelo Prof. Dr. Carlos Ponce de León Albarrán e estudou-se a degradação dos corantes em reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos utilizando os eletrodos de CVR e DDB/Nb, separados por uma membrana de Nafion® 115. Os seguintes processos foram avaliados: Oxidação Eletroquímica (OE), eletro-Fenton (EF) e a combinação de H₂O₂ eletrogerado com oxidação eletroquímica (CP). A Figura 5 ilustra os processos estudados nos diferentes sistemas eletroquímicos.

Figura 5: Esquema ilustrativo dos processos estudados nos diferentes sistemas eletroquímicos.

4.1 Ensaios realizados no sistema eletroquímico em batelada

4.1.1 Reagentes e soluções

Os corantes reativos RA-19 e RP-5 foram adquiridos da Sigma-Aldrich Brasil com 50 e 55% de pureza, respectivamente. O H_2SO_4 (J.T. Baker), o K_2SO_4 e o acetato de amônio (Labsynth), o metanol grau HPLC (Mallinckrodt) e a acetonitrila grau HPLC (Panreac) foram utilizados sem purificação prévia. As soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Mega Purity).

4.1.2 Eletrodos e célula eletroquímica

As degradações realizadas no GPEA foram desenvolvidas em sistema eletroquímico em batelada utilizando célula eletroquímica de um compartimento contendo três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram os eletrodos de DDB/Ti, o contra eletrodo foi uma rede platina e o eletrodo de referência foi Ag/AgCl em solução de KCl na concentração de 3 mol L^{-1} que foi adquirido da Analyser.

Os eletrodos de DDB/Ti foram produzidos e caracterizados pela Dra. Fernanda L. Migliorini no Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (Labemac) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O Labemac/INPE é coordenado pela Dra. Neidenêi G. Ferreira, que forneceu duas peças dos eletrodos de DDB/Ti, uma dopada com 5.000 ppm relação B/C que continha 10^{19} átomos de B cm^{-3} e foi denominada DDB₅, a outra nomeada DDB₁₅ foi dopada com 15.000 ppm relação B/C e apresentava 10^{20} átomos de B cm^{-3} .²⁰⁵ Os eletrodos de DDB/Ti tinham área geométrica de $4,15 \text{ cm}^2$.

O método empregado na produção dos eletrodos de DDB/Ti foi a deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente.^{192,206-208} As condições utilizadas na produção dos eletrodos, bem como a caracterização dos mesmos já foram amplamente discutidas por Ferreira e colaboradores^{80,205,209} que, comumente utilizam as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X a fim de analisar a qualidade, morfologia e estrutura dos filmes. No geral, o grupo produz filmes de DDB suportados em titânio completamente fechados e homogêneos, sem a presença de delaminações ou rachaduras, nem exposição do titânio.

Na Figura 6 é possível observar a representação esquemática da célula eletroquímica de um compartimento, constituída de polipropileno em formato cilíndrico com diâmetro interno

de 10 cm e altura interna de 7 cm. A célula apresentava capacidade volumétrica de 450 mL e continha um agitador da Fisatom, modelo 710, além de uma serpentina que estava conectada a um banho ultratermostato da Nova Ética, modelo 521-3, tornando viável o controle da temperatura do sistema. A serpentina era constituída por inox revestido com teflon. Os eletrodos presentes na célula estavam conectados a um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT-302 que por sua vez estava interfaceado a um microcomputador PC.

Figura 6: Esquema ilustrativo da célula eletroquímica.

Fonte: Alves, S. A., et al., 2012.

4.1.3 Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Ti

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi usada a fim de avaliar a atividade eletroquímica de ambos os eletrodos de DDB/Ti, em relação às reações de oxidação e redução da água. A faixa de potencial aplicado foi de -1,1 a 2,0 V vs. Ag/AgCl. O contra-eletrodo foi a rede de platina e o eletrodo de referência foi Ag/AgCl em solução de KCl na concentração de 3 mol L⁻¹. O eletrólito utilizado foi 250 mL de solução contendo K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH 2,5 e 25 °C. A velocidade de varredura foi de 25 mV s⁻¹.

4.1.4 Comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5

No intuito de verificar o comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5, ou seja, a presença de picos redox, foi aplicada a técnica de VC na faixa de potencial de -0,8 a 1,2 V vs. Ag/AgCl. O eletrodo de trabalho foi o eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 3 mm adquirido da Metrohm-Pensalab, o contra eletrodo foi uma placa de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl na concentração de 3 mol L⁻¹. O eletrólito utilizado foi 50 mL de solução contendo K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH 2,5 saturado com N₂ e contendo diferentes concentrações dos corantes (50, 100, 250, 500 mg L⁻¹) em temperatura ambiente. A velocidade de varredura foi 10 mV s⁻¹.

4.1.5 Degradações dos corantes RA-19 e RP-5 em célula eletroquímica

A cronopotenciometria foi a técnica eletroquímica empregada nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 via OE no sistema em batelada utilizando como eletrodo de trabalho, DDB₅ e DDB₁₅. Vale ressaltar que somente uma peça de cada eletrodo de DDB/Ti foi utilizada nas degradações, sendo realizada apenas a limpeza dos eletrodos com álcool isopropílico e ultrassom entre os experimentos.

A influência dos parâmetros: dopagem do eletrodo de DDB/Ti (5.000 e 15.000 mg L⁻¹ relação B/C) e densidade de corrente (10, 25, 50, 75 e 100 mA cm⁻²) foi avaliada na OE dos corantes. A solução a ser eletrolisada continha K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH 2,5, além de 50 mg L⁻¹ dos corantes que foram degradados separadamente; os valores iniciais de COT dos corantes estavam compreendidos na faixa de 15 a 20 mg L⁻¹ para o RP-5 e de 90 a 160 mg L⁻¹ para o RA-19, essa variação pode ser explicada pela utilização de compostos não puros além de não ser usada solução estoque dos corantes. O volume inicial utilizado foi 430 mL da solução e os ensaios foram realizados com agitação a 25 °C. A repetibilidade da degradação proposta, bem como a análise dos testes F e t foram investigadas com 95% de confiança como reportado por Sookg et al.²¹⁰ e Harris²¹¹.

As degradações foram monitoradas pelas técnicas de espectrometria UV-Visível, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e análise do Carbono Orgânico Total (COT). A remoção de cor dos corantes RA-19 ($\lambda = 593$ nm) e RP-5 ($\lambda = 600$ nm) foi monitorada por meio dos espectros de absorção obtidos utilizando espectrofotômetro UV-VIS da Varian, modelo Cary – 50 e uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Além de acompanhar

a descoloração, a remoção de COT também foi quantificada usando um analisador de COT da Shimadzu, modelo TOC-VCPN.

Um cromatógrafo líquido de alta eficiência da Shimadzu modelo 20A com detector UV-Visível também foi usado para monitorar as degradações. Os métodos cromatográficos foram desenvolvidos tanto para o RA-19 quanto para o RP-5. Em relação ao RP-5, a fase estacionária foi uma coluna Synergi 4u Polar – RP 80 A da Phenomenex a 25 °C. O método foi desenvolvido em modo gradiente e como fase móvel foram utilizados acetonitrila e solução aquosa de H₂SO₄ na concentração de 5×10^{-4} mol L⁻¹ que iniciou na proporção de 10:90 (v/v) chegando a 50:50 (v/v) em 18 min com fluxo de 1,0 mL min⁻¹, monitorando $\lambda = 312$ nm. Considerando o RA-19, a fase estacionária foi uma coluna Luna 5 μ m C18(2) 100A da Phenomenex mantida a 40 °C e como fase móvel tinha-se metanol e acetato de amônio na concentração de 0,02 mol L⁻¹ na proporção 50:50 (v/v) durante 30 min com fluxo igual a 0,8 mL min⁻¹, monitorando $\lambda = 254$ nm.

A fim de avaliar o efeito tóxico dos corantes RA-19 e RP-5 antes e após as degradações, realizou-se análise de ecotoxicidade utilizando kits Biolum para determinar a bioluminescência em 490 nm das bactérias marinhas luminescentes *Vibrio fischeri* que foram expostas durante 30 min a diferentes concentrações dos corantes antes e após 2 h de degradação. O efeito tóxico do eletrólito suporte (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH 2,5) também foi avaliado antes e após 2 h de eletrólise. A condutividade e o pH das amostras foram ajustados para 50 mS cm⁻¹ e 7, respectivamente, antes de realizar os ensaios de ecotoxicidade. A solução controle foi NaCl com 2% (m/v).

4.2 Ensaios realizados no sistema eletroquímico em fluxo

4.2.1 Reagentes e soluções

O Na₂SO₄ anidro e o H₂SO₄ (Fisher), o FeSO₄ e o metavanadato de amônia (Analar) foram utilizados sem purificação prévia. As soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura com resistividade de 18,2 M Ω cm⁻¹.

4.2.2 Eletrodos e reator filtro-prensa

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em reator de fluxo do tipo filtro-prensa²¹² composto por cinco placas de acrílico (15,0 x 9,0 x 0,66 cm) e borracha de silicone entre as

placas, todas as peças foram unidas usando parafusos; sendo a dimensão total do reator igual a 15 x 9,0 x 2,6 cm. O reator apresentava dois compartimentos, devido à presença de uma membrana de Nafion[®] 115 que foi previamente tratada com água fervente durante 30 min e mantida por 24 h em solução aquosa de H₂SO₄ na concentração de 1 mol L⁻¹. A Figura 7 mostra um esquema ilustrativo do reator e do posicionamento dos eletrodos de DDB/Nb e CVR.

Figura 7: Esquema ilustrativo do reator filtro-prensa.

FONTE: Adaptado de PONCE DE LEON, C.; PLETCHER, D., 1995.

O eletrodo de CVR encaixado na parte catódica do reator foi obtido da ERG aerospace e apresentava 60 ppi com área e volume geométricos de 35,6 cm² e 85,4 cm³ respectivamente; considerando a porosidade, a área superficial do CVR era de aproximadamente 1.540 cm².⁸¹ O eletrodo de DDB/Nb na parte anódica do reator apresentava área geométrica de 27 cm² e dopagem de 5.000 ppm relação B/C. O eletrodo comercial de Ag/AgCl em solução saturada de KCl foi utilizado como eletrodo de referência por meio de um capilar de Luggin composto por um tubo plástico com 3 mm de diâmetro introduzido em umas das saídas do reator. Os eletrodos dispostos no reator filtro-prensa estavam conectados a um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT-302N que por sua vez estava interfaceado a um microcomputador PC sendo possível usar o software GPES.

A parte catódica do reator apresentava uma espessura superior que a anódica, pois o eletrodo de CVR por ser tridimensional ocupava uma área maior que o eletrodo de DDB/Nb que era bidimensional. Além disso, as partes anódicas e catódicas possuíam sistemas de circulação do eletrólito independentes, já que apresentavam cada uma suas respectivas entradas e saídas conectadas a duas bombas centrifugas magnéticas da March May, modelo TE-3K-MD. O sistema também contava com dois medidores de vazão, o que viabilizou o controle do fluxo entre 20 a 100 L h⁻¹. A configuração perpendicular entre os fluxos de eletrólito e corrente elétrica foi selecionada por oferecer maior tempo de residência, maior taxa de reação por passo do eletrólito e possuir um perfil de potencial mais uniforme.¹⁰

4.2.3 Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Nb e CVR

A atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Nb e CVR foi avaliada utilizando as técnicas de voltametria cíclica e linear, respectivamente. Considerando o DDB/Nb a voltametria cíclica foi realizada a fim de avaliar a atividade catalítica do eletrodo para as reações de oxidação e redução da água. A faixa de potencial aplicado foi de -0,6 a 1,6 V vs. Ag/AgCl. O eletrólito utilizado tanto na parte catódica quanto anódica foi 500 mL de solução contendo Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ em temperatura ambiente (23 °C), os fluxos catódico e anódico foram 100 L h⁻¹. A velocidade de varredura foi de 25 mV s⁻¹.

Em relação ao eletrodo de CVR, a voltametria de varredura linear foi empregada a fim de avaliar a atividade catalítica do eletrodo para a reação de redução do oxigênio com formação de H₂O₂ ou H₂O. Para tal aplicou-se potenciais na faixa de -0,1 a -1,3 V vs. Ag/AgCl em diferentes fluxos catódicos (20, 40, 60, 80 e 100 L h⁻¹) quando o eletrólito estava saturado com O₂. O eletrólito utilizado tanto na parte catódica quanto anódica foi 500 mL de solução contendo Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ em pH 3 e temperatura ambiente (23 °C), saturado com O₂ ou N₂. O fluxo anódico foi mantido a 100 L h⁻¹.

4.2.4 Estudo da eletrogeração de H₂O₂ em eletrodo de CVR

O estudo da eletrogeração do H₂O₂ em eletrodo de CVR foi realizado utilizando a técnica eletroquímica denominada cronoamperometria em reator do tipo filtro-prensa com dois compartimentos a fim de evitar a reação de oxidação do H₂O₂.²² Sendo assim, eletrólises a potenciais constantes (-0,2, -0,4, -0,6 e -0,8 V vs. Ag/AgCl) foram realizadas durante 60 min, no intuito de quantificar a produção de H₂O₂ eletrogerado.

A concentração do H_2O_2 eletrogerado foi monitorada pela técnica de espectrofotometria UV-VIS, como proposto por Nogueira et al.²¹³; utilizando solução de metavanadato de amônio na concentração de $8,3 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio ácido, que na presença de H_2O_2 forma o cátion peroxovanádio com máxima absorbância em 450 nm.

O eletrólito utilizado tanto na parte catódica quanto anódica do reator foi 500 mL de solução contendo Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e temperatura ambiente (23°C), contudo o eletrólito da parte catódica estava saturado com O_2 . Os fluxos catódico e anódico foram mantidos a 100 L h^{-1} .

4.2.5 Degradações dos corantes RA-19 e RP-5 em reator filtro-prensa

As degradações dos corantes RA-19 e RP-5 realizadas na *University of Southampton* foram desenvolvidas em reator com dois compartimentos contendo os eletrodos de CVR e DDB/Nb via Oxidação Eletroquímica (OE), eletro-Fenton (EF) e pela combinação de H_2O_2 eletrogerado com OE (CP).

Considerando o estudo da influência da OE ou do EF aplicados separadamente nas degradações dos corantes, as eletrólises foram realizadas utilizando dois reservatórios cada uma contendo seu eletrólito correspondente, os quais foram circulados independentemente no reator; sendo que o corante estava presente apenas em um dos reservatórios. Porém, quando avaliou-se o efeito da CP na degradação dos corantes utilizou-se somente um reservatório que continha a solução eletrolisada, a qual, primeiro passou pela parte catódica do reator filtro-prensa e seguiu para a anódica. O eletrólito suporte utilizado foi 500 mL de solução aquosa contendo Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), e os fluxos foram mantidos constantes nas partes anódica e catódica do reator iguais a 100 L h^{-1} .

As soluções iniciais dos corantes que continham o RA-19 ou o RP-5 na concentração de 20 mg L^{-1} , uma vez que estudou-se a degradação dos compostos em separado, foram preparadas a partir de soluções estoques contendo os corantes nas concentrações de 10 g L^{-1} . Os valores de COT iniciais foram de aproximadamente 7 e 13 mg L^{-1} para as soluções contendo o RA-19 e o RP-5, respectivamente. No processo EF e na CP, o pH do eletrólito foi ajustado com adição de H_2SO_4 concentrado até aproximadamente 3, além disso, a solução ainda foi saturada com O_2 , por meio do borbulhamento do gás que foi mantido durante as eletrólises. O pH foi medido utilizando pHmetro da Hanna instruments, modelo HI 98129.

A técnica eletroquímica empregada na degradação via OE e CP foi a cronopotenciometria, sendo que, avaliou-se a influência da densidade corrente (4, 8, 21 e 41

mA cm⁻²) na eficiência dos processos. No processo indireto, EF, usou-se a cronoamperometria e a variável estudada foi a concentração inicial dos íons Fe²⁺ (0, 0,01, 0,05 e 0,10 mmol L⁻¹), sendo que a fonte de íons Fe²⁺ foi FeSO₄. O potencial aplicado ao eletrodo de CVR foi -0,4V vs. Ag/AgCl.

A eficiência dos processos de degradação aplicados na remoção dos corantes RA-19 e RP-5 foi monitorada utilizando um espectrofotômetro UV-VIS da Scinco, modelo EOSYS-2000, e analisador de COT da Analytik Jena, modelo 3100. Sendo possível quantificar tanto a descoloração dos corantes RA-19 ($\lambda = 593$ nm) e RP-5 ($\lambda = 600$ nm), bem como a remoção de COT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista os diferentes sistemas eletroquímicos estudados, sendo um em batelada com célula eletroquímica em agitação e o outro utilizando reator de fluxo do tipo filtro-prensa. Inicialmente serão apresentados os resultados do sistema em batelada e, em seguida, os do sistema em fluxo.

5.1 Resultados obtidos no sistema eletroquímico em batelada

No sistema eletroquímico em batelada utilizando célula eletroquímica de um compartimento em agitação, discutiu-se a atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Ti frente à reação de redução e oxidação da água, bem como o comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5, ou seja, a presença de picos redox. Também, abordou-se a influência da dopagem do eletrodo de DDB/Ti e da densidade de corrente na degradação dos corantes via oxidação eletroquímica. Além disso, o efeito tóxico dos corantes antes e após as degradações foi avaliado, assim como, a repetibilidade do processo proposto.

5.1.1 Comportamento eletroquímico dos corantes RA-19 e RP-5

O comportamento eletroquímico dos corantes foi investigado pelo uso da técnica de voltametria cíclica (VC) a fim de observar a presença de picos redox, o que viabiliza o tratamento eletroquímico dos mesmos. A VC foi realizada no intervalo de potencial entre -0,8 e 1,2 V vs. Ag/AgCl, quando o eletrodo de carbono vítreo estava em contato com o eletrólito suporte (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5) contendo ou não os corantes RA-19 e RP-5 que foram avaliados separadamente.

O eletrólito suporte na ausência dos corantes não apresentou picos redox; entretanto, quando os corantes foram adicionados, a presença de picos redox foi observada, sendo que, a intensidade dos picos aumentou com o aumento da concentração dos corantes.

A molécula do corante RA-19 foi inicialmente reduzida já que a VC foi iniciada aplicando-se -0,8 V vs. Ag/AgCl, em seguida ocorreu o processo de oxidação, considerando as soluções mais concentradas ($\geq 250 \text{ mg L}^{-1}$) do corante, observa-se três picos de oxidação, nos seguintes potenciais 0,5, 0,8 e 1,1 V vs. Ag/AgCl indicados por (I), (II) e (III) respectivamente. Na varredura reversa, notou-se um pico de redução em -0,4 V vs. Ag/AgCl indicado por (IV). O pico de oxidação (I) em 0,5 V vs. Ag/AgCl apresentou menor intensidade quando comparado

As voltametrias do RA-19 foram realizadas em pH ácido, o que favoreceu a protonação da molécula, devido a abundância de íons H^+ no meio e, sobretudo, por ser aniônico, o RA-19 fica negativamente carregado ao perder os íons de sódio pelo processo de solvatação, aumentando ainda mais a interação eletrostática com os íons H^+ . Esse comportamento pode justificar o processo de oxidação observado em duas etapas.

O pico de oxidação de menor intensidade (I) pode estar associado ao processo de oxidação das aminas, os grupamentos $-NH$ e NH_2 . Como a molécula do corante foi inicialmente reduzida, propõe-se que o grupamento NH_2 foi oxidado a NO_2 (Equação 38), ²¹⁸ todavia apenas uma única etapa foi observada. Logo os compostos intermediários dessa oxidação, tais como, hidroxilamina ou nitroso não foram detectados. Valarmathi et al. ²¹⁷ verificaram a irreversibilidade para o processo de oxidação da amina secundária ligada a antraquinona na molécula do corante Reativo Azul 4.

Em relação ao corante RP-5, os voltamogramas são apresentados na Figura 9, na qual, percebe-se que a VC foi iniciada aplicando-se potencial negativo (-0,8 V vs. Ag/AgCl), logo a molécula do corante foi reduzida inicialmente e no decorrer da análise observou-se o processo de oxidação com um pico em 1,1 V vs. Ag/AgCl indicado por (I), seguido pelo de redução com um pico em -0,6 V vs. Ag/AgCl, denominado (II).

Figura 9: Comportamento eletroquímico do RP-5 em diferentes concentrações (50, 100, 250 e 550 $mg\ L^{-1}$), o eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de 0,1 $mol\ L^{-1}$ em pH 2,5 e as voltametrias foram realizadas a 10 $mV\ s^{-1}$, utilizando o eletrodo de carbono vítreo. A seta indica o sentido de varredura do potencial.

O pico (I) de oxidação mostrou-se pouco definido quando comparado aos picos de oxidação exibido pela molécula do RA-19. Isto pode ser explicado pelo fato dos grupamentos oxidáveis presentes na molécula do RP-5, -OH, NH₂ e R-N=N-R₁, estarem localizados em potenciais muito próximos entre si e também próximos ao potencial de descarga do eletrólito, dificultando assim a distinção entre os picos.

Dessa forma, sendo a principal característica deste corante a presença de dois grupamentos do tipo azo (R-N=N-R₁) em sua estrutura, pode-se associar os picos redox (I) e (II) às formas oxidadas e reduzidas desses grupamentos como representado na Equação 39.²¹⁹

Apenas um pico de oxidação (0,560 V vs. Ag/AgCl) para o RP-5 foi observado por Radi et al.²²⁰ utilizando eletrodo de carbono vítreo e a técnica de voltametria de pulso diferencial, entretanto os autores concluíram que o processo de oxidação mostrou-se irreversível na faixa de potencial (0,3-1,0 V vs. Ag/AgCl) estudada.

Bechtold et al.²¹⁹ propuseram o mecanismo de redução do RP-5 por meio de titulação utilizando como agente redutor complexo de Fe²⁺, a redução do corante mostrou-se fortemente depende da temperatura do sistema. Em temperatura ambiente, o processo ocorreu via 4e⁻ com formação de composto intermediário; entretanto para temperaturas mais elevadas (60-75 °C) total clivagem dos grupamentos azo formando as aminas correspondentes foi observada, esse processo envolveu a transferência de 8e⁻. Os autores ainda estudaram o comportamento eletroquímico do RP-5 em eletrodo de gota de mercúrio (área da gota igual a 9,6 x 10⁻³ cm²) por VC, dois picos de redução foram verificados.

A VC é uma técnica muito útil na detecção de picos redox, com o uso da técnica foi possível observar a presença de picos redox para ambos os corantes, RA-19 e RP-5. Contudo, para um estudo mais preciso, incluindo a identificação dos picos redox, verificando a reversibilidade do processo, bem como a influência do pH, entre outros parâmetros, seria necessária uma investigação mais aprofundada, devido à complexidade das moléculas, o que foge do escopo deste trabalho, no qual o principal objetivo foi avaliar a eficiência da degradação eletroquímica dos corantes.

5.1.2 Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Ti

A atividade catalítica dos eletrodos de DDB/Ti foi avaliada frente as reações de oxidação e redução da água (Equações 1 e 2), tendo em vista que a reação de desprendimento de O_2 é uma reação paralela à de oxidação dos compostos orgânicos via radicais hidroxila eletrogerados na superfície dos filmes de DDB pela oxidação da água (Equações 3, 4 e 6). Sendo assim, ensaios de VC foram realizados para ambos os eletrodos de DDB/Ti e os voltamogramas estão apresentados na Figura 10.

Figura 10: Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅ em contato com o eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5), as voltametrias foram realizadas a 25 mV s^{-1} . A seta indica o sentido de varredura do potencial.

Os perfis voltamétricos dos eletrodos de DDB/Ti obtidos em meio ácido entre os potenciais de -1,1 a 2,0 V vs. Ag/AgCl mostram que os eletrodos apresentavam baixa corrente capacitiva e ampla faixa de potencial de trabalho para ambas as dopagens.

Além disso, o efeito da dopagem na faixa de potencial foi observado. O eletrodo com maior dopagem (DDB₁₅) apresentou uma faixa mais ampla com intervalo de potencial de 2,4 V, enquanto que, para o eletrodo de DDB₅ foi de 2,1 V. Mais especificamente, a faixa de potencial de trabalho do DDB₅ está compreendida no intervalo de -0,3 a 1,6 V vs. Ag/AgCl, e para o eletrodo DDB₁₅ o intervalo é um pouco mais amplo sendo de -0,6 a 1,6 vs. Ag/AgCl.

A influência da dopagem na atividade eletroquímica do eletrodo de DDB já foi avaliada por meio de VC, sendo que resultados distintos foram observados devido aos diferentes sistemas eletroquímicos utilizados e os diversos níveis de dopagens dos eletrodos com boro.

Migliorini ²⁰⁵ não observou uma relação conclusiva entre a faixa de potencial e a dopagem dos filmes, a qual variou de $3,4 \times 10^{20}$ a $1,1 \times 10^{21}$ átomos de B cm^{-3} . Entretanto, comportamento distinto foi notado por Watanabe et al. ²²¹ e Alves et al. ²⁰⁶ que verificaram um estreitamento na faixa de potencial com aumento do nível de dopagem do eletrodo; Watanabe et al. ²²¹ estudaram filmes com concentração de boro variando de 2×10^{21} a $5,5 \times 10^{21}$ átomos de B cm^{-3} e Alves et al. ²⁰⁶ investigaram dois filmes com $7,09 \times 10^{20}$ e $1,10 \times 10^{21}$ átomos de B cm^{-3} .

Ainda na Figura 10, quando utilizou-se o DDB₅ como eletrodo de trabalho nota-se a presença de um pico de redução em -0,7 V vs. Ag/AgCl que pode estar associado a redução da água ou do sulfato, mas vale ressaltar que a reação de desprendimento de oxigênio ocorreu a partir de 1,6 V vs. Ag/AgCl para os eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅. O comportamento observado para esses elevados potenciais anódicos no desprendimento de oxigênio é o que torna os eletrodos de DDB/Ti promissores na eletroxidação de compostos orgânicos, uma vez que essa reação é competitiva ao processo de oxidação eletroquímica via radicais hidroxila. ²²²

5.1.3 Degradações dos corantes RA-19 e RP-5 em célula eletroquímica

A seguir são apresentados os resultados das degradações dos corantes RA-19 e RP-5, sendo que, avaliou-se a influência da densidade de corrente e da dopagem dos eletrodos de DDB/Ti na eficiência do processo. O efeito da oxidação eletroquímica na toxicidade dos corantes também foi analisado, bem como, a repetibilidade do processo proposto e a estabilidade dos eletrodos de DDB/Ti.

5.1.3.1 Oxidação eletroquímica dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Ti

A eficiência da Oxidação Eletroquímica (OE) nas degradações dos corantes foi avaliada por meio de análises como UV-VIS, CLAE e COT, discutindo a remoção de cor, insaturações e matéria orgânica, além de considerar os dados de consumo energético e eficiência da corrente.

i) Análises UV-VIS

Um parâmetro fundamental para avaliar a eficiência da degradação de corantes é a habilidade que o processo tem em promover descoloração. Nesse sentido, a aplicação do tratamento eletroquímico na degradação de corantes é promissora, uma vez que, a tecnologia eletroquímica é amplamente conhecida pela sua habilidade em remover cor. ^{7,15,21} Outra

vantagem da aplicação dessa tecnologia no tratamento de efluentes têxteis é que esses apresentam alta carga de sais e, conseqüentemente, elevada condutividade, não sendo necessária a adição de compostos como eletrólito suporte.

O processo de descoloração de soluções contendo corantes está associado a reações que ocorrem em seus grupos cromóforos, que podem ser monitoradas a partir da variação da intensidade das bandas nos espectros de absorção na região do visível.

Sendo assim, a técnica espectrofotométrica UV-VIS é bastante útil no monitoramento do processo de degradação dos corantes, pois fornece informações a respeito dos espectros de absorção tanto na região visível quanto ultravioleta.

A Figura 11a mostra que o RA-19 apresentou quatro bandas mais intensas de absorção: uma na região do visível em ~ 600 nm e as outras três na região do UV em ~ 227 , 254 e 285 nm, sendo que na região do UV a banda de maior intensidade ocorreu em ~ 227 nm.

Figura 11: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 para soluções contendo 50 mg L^{-1} dos corantes em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

O corante RP-5, Figura 11b, exibiu cinco bandas de absorção mais intensas: uma na região do visível em ~ 600 nm com um ombro em ~ 480 nm e quatro na região do UV em ~ 228 , 254, 312 e 390 nm, considerando a região do UV, a banda de maior intensidade ocorreu em ~ 312 nm.

Logo, as bandas de absorção com maior intensidade para ambos os corantes estão em ~ 227 , 312 e 600 nm, sendo possivelmente associadas à presença de anéis benzeno, naftaleno e dos grupos cromóforos dos corantes, respectivamente. Além disso, essas bandas são atribuídas as transições $\pi-\pi^*$ que ocorrem em compostos que apresentam insaturações.^{61,223-226}

Os espectros de absorção no UV-VIS para os corantes RA-19 e RP-5 em função do tempo de eletrólise nas OE utilizando os eletrodos de DDB/Ti são mostrados no Apêndice nas Figuras de A.1 a A.5; nas quais, nota-se que os espectros de absorção das amostras coletadas durante as degradações apresentaram perfis semelhantes para cada corante, sendo assim, uma condição de degradação foi selecionada, a fim de discutir o efeito da OE nos espectros de absorção.

Na Figura 12, nota-se que a intensidade da absorbância para os corantes RA-19 e RP-5 diminuiu com o aumento do tempo de eletrólise, sendo que densidades de correntes mais elevadas promoveram maiores remoções. Esse comportamento foi observado para ambas as dopagens dos eletrodos de DDB/Ti (Figuras de A.1 a A.5 do Apêndice).

Figura 12: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando aplicou-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm .

Analisando a região de absorção no ultravioleta dos espectros, Figura 12, nota-se que os corantes apresentaram comportamentos distintos. A intensidade das bandas de absorção no ultravioleta para o RA-19 diminuiu com aumento do tempo de eletrólise, contudo nessa condição a banda no ultravioleta não foi completamente removida como a banda na região do visível (Figura 12a).

Em relação ao corante RP-5, no decorrer das eletrólises observou-se a formação de uma banda bem definida em 238 nm como mostrado na Figura 12b. A solução inicial contendo o RP-5 (Figura 11b) não apresentava essa banda de absorção, logo, pode-se atribuir essa banda, em 238 nm, a geração de compostos intermediários de degradação que apresentavam transições $\pi-\pi^*$; contudo a intensidade da banda diminuiu ao longo da eletrólise, indicando que os compostos intermediários gerados também foram degradados durante a OE.

A formação da banda de absorção em 238 nm durante as degradações do corante RP-5 foi observada quando densidades $\geq 50 \text{ mA cm}^{-2}$ foram aplicadas ao eletrodo de DDB₅; considerando o DDB₁₅ esse comportamento foi notado a partir da densidade de 25 mA cm^{-2} , como ilustrado no Apêndice pelas Figuras A.3 e A.4.

A banda na região do visível foi completamente removida a depender da densidade de corrente aplicada e dopagem do eletrodo; considerando o DDB₅, total remoção da banda ocorreu a partir de 75 e 50 mA cm^{-2} para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente. Enquanto que para o DDB₁₅ ocorreu a partir de 50 mA cm^{-2} para o RA-19 e a partir de 25 mA cm^{-2} para o RP-5 (Figuras de A.1 a A.4 do Apêndice).

A Figura 12 mostra que a banda na região do visível foi completamente removida nessa condição de degradação (100 mA cm^{-2} aplicada ao DDB₁₅) para ambos os corantes, enquanto que remoção parcial ocorreu para as bandas na região do ultravioleta, isso indica que é mais fácil ocorrer descoloração da solução eletrolisada, que a completa remoção dos compostos que possuem insaturações.¹⁷⁷

Durante as degradações dos corantes utilizando os eletrodos de DDB/Ti via OE, a remoção de cor foi observada visualmente a depender da densidade de corrente aplicada e da dopagem do eletrodo como mostrado nas Figuras de A.1 a A.4 do Apêndice.

A técnica espectrofotométrica UV-VIS além de permitir o monitoramento dos espectros de absorção durante a degradação, também tornou possível quantificar o percentual de descoloração. Percentuais esses, que foram calculados utilizando os valores de absorção máximos dos corantes na região do visível como apresentado na Equação 40.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = [(Abs_0 - Abs_t) / Abs_0] \times 100 \quad (40)$$

Tal que, Abs_0 e Abs_t são as absorvâncias iniciais e após um tempo t de eletrólise para os corantes RA-19 e RP-5 nos comprimentos de onda de 593 e 600 nm, respectivamente.

Após 120 min de eletrólise tanto o eletrodo de dopagem menor (DDB₅), quanto o de dopagem mais alta (DDB₁₅) foram capazes de promover total remoção de cor dependendo da densidade de corrente aplicada. A descoloração foi favorecida aplicando densidades de corrente mais elevadas ao eletrodo de maior dopagem. Contudo, elevados percentuais de descoloração foram observados para o DDB₁₅ em densidades de corrente mais baixas.

Considerando o RP-5, foi calculada uma remoção de cor $> 90\%$ quando aplicou-se 25 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅, enquanto que utilizando o DDB₅ um percentual abaixo de 70% foi observado. Ainda aplicando-se 25 mA cm^{-2} , observa-se uma descoloração em torno de 37% para o RA-19 quando utilizou-se como ânodo o DDB₅, porém quando o DDB₁₅ foi usado remoção em torno de 50% foi observada como mostra a Figura 13.

Figura 13: Percentual da remoção de cor dos corantes RA-19 ($\lambda = 593 \text{ nm}$) e RP-5 ($\lambda = 600 \text{ nm}$) após 120 min de degradação em função das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm .

A OE do RA-19 utilizando o eletrodo de DDB₁₅ promoveu remoção de cor $> 98\%$ a partir da densidade de corrente igual a 50 mA cm^{-2} , enquanto que usando o eletrodo de DDB₅ igual resultado só foi observado a partir de 100 mA cm^{-2} . Na degradação do RP-5 com o eletrodo de menor dopagem, 100% em descoloração foi atingida a partir da densidade de corrente igual a 75 mA cm^{-2} , porém com o eletrodo de dopagem mais alta esse resultado foi notado a partir de 50 mA cm^{-2} .

Comparando os percentuais em descoloração para os corantes RP-5 e RA-19 em igual condição eletroquímica, os valores em remoção de cor são maiores para o RP-5 que para o RA-19. Esse comportamento pode ser explicado, pelos diferentes grupos cromóforos dos corantes. O RP-5 apresenta como grupo cromóforo o grupo azo, enquanto que para o RA-19 é a antraquinona. A antraquinona contém grupos aromáticos e, consequentemente, é altamente estabilizada por ressonância; o que a torna mais estável que o grupo azo e também mais resistente à oxidação.²²⁷

Logo, a remoção de cor tanto dependeu da densidade de corrente aplicada quanto da dopagem do eletrodo de DDB/Ti e da estrutura molecular do corante, sendo que o eletrodo de DDB₁₅ foi mais eficiente em promover descoloração que o DDB₅.

Ainda utilizando a técnica espectrofotométrica foi possível monitorar o decaimento na concentração dos corantes no decorrer das eletrólises, por meio de curva de calibração nos valores máximos de absorção dos corantes RA-19 (593 nm) e RP-5 (600 nm). A Figura 14, ilustra o decaimento de concentração para o RA-19.

Figura 14: Decaimento de concentração normalizado para o corante RA-19 ($\lambda = 593$ nm) em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos a) DDB₅ e b) DDB₁₅ junto com o logaritmo neperiano do decaimento de concentração normalizada utilizando os eletrodos de c) DDB₅ e d) DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

O RA-19 foi removido em menor tempo de eletrólise, quando aplicou-se densidades de corrente mais elevadas ao eletrodo de maior dopagem (Figuras 14a e 14b). Ao final de 120 min de eletrólise, o RA-19 foi totalmente removido a partir da densidade de corrente igual a 75 mA cm⁻² quando utilizou-se o DDB₅, enquanto que com o DDB₁₅ igual resultado foi observado a partir de 50 mA cm⁻². Considerando a densidade de corrente igual a 100 mA cm⁻², o corante foi removido em 60 e 40 min de eletrólise quando usou-se os eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅, respectivamente. Logo a OE com o eletrodo de DDB₁₅ como ânodo foi mais eficiente em remover o RA-19 que o DDB₅.

A efeito de comparação aproximada entre as velocidades das reações de remoção do corante em função das densidades de corrente e dopagem do eletrodo, avaliou-se a qual modelo cinético o perfil de decaimento de concentração normalizado do corante melhor ajustava-se. Como visto na Figura 14c e 14d, o logarítmico neperiano do decaimento de concentração normalizada mostrou uma relação linear com o tempo de eletrólise. Logo, a remoção do corante seguiu o modelo de pseudo primeira ordem, consequentemente o regime foi regido por transporte de massa e a velocidade da reação depende da concentração inicial do corante. Esse modelo é representado pela Equação 41.

$$\ln C = -k_{aparente} t \quad (41)$$

Na qual, C é a concentração do corante, $k_{aparente}$ (min⁻¹) é a constante de velocidade aparente e t (min) é o tempo de eletrólise

O perfil de decaimento de concentração normalizada para o corante RP-5 apresentou comportamento similar ao do RA-19, logo, a remoção do RP-5 também foi favorecida, aplicando-se densidades de corrente mais elevadas ao eletrodo de maior dopagem. Sendo que, o RP-5 foi totalmente removido a partir da densidade de corrente igual a 50 mA cm⁻² usando o DDB₅; quando mudou-se o ânodo para o DDB₁₅, a completa remoção do corante ocorreu a partir de 25 mA cm⁻². Aplicando-se 75 mA cm⁻² aos eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅ o RP-5 foi completamente removido em 75 e 40 min de eletrólise, respectivamente. Entretanto, quando aplicou-se a densidade de corrente mais elevada (100 mA cm⁻²) aos eletrodos, a diferença no tempo de remoção do RP-5 reduziu bruscamente, chegando a uma diferença de apenas 5 min.

Sendo assim, o eletrodo de DDB₁₅ removeu o RP-5 em menor tempo de eletrólise que o DDB₅ para densidades de corrente ≤ 75 mA cm⁻², acima desse valor, ponderando 100 mA cm⁻²

os eletrodos de DDB/Ti apresentaram eficiências semelhantes na remoção do RP-5, como apresentado nas Figuras 15a e 15b.

Figura 15: Decaimento de concentração normalizado para o corante RP-5 ($\lambda = 600$ nm) em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos a) DDB₅ e b) DDB₁₅ junto com o logaritmo neperiano do decaimento de concentração normalizada utilizando os eletrodos c) DDB₅ e d) DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

O decaimento de concentração normalizada para o RP-5 assim como para o RA-19 também melhor ajustou-se ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, já que, uma relação linear entre o logaritmo neperiano da concentração normalizada e o tempo de eletrólise foi observada (Figura 15c e 15d), a Equação 41 também representa a reação de remoção do RP-5.

As constantes de velocidade aparente calculadas em função das densidades de corrente e dopagens dos eletrodos para cada corante são apresentadas na Figura 16, na qual, verifica-se que a velocidade da reação de OE dos corantes tanto dependeu da densidade de corrente e da dopagem dos eletrodos de DDB/Ti quanto da estrutura molecular do corante. Além disso, o corante RP-5 foi removido em menor tempo que o RA-19 e o eletrodo de DDB₁₅ foi mais eficiente em remover os corantes que o DDB₅.

Figura 16: Constantes de velocidade aparente para os decaimentos de concentrações normalizadas dos corantes RA-19 e RP-5 em função das densidades de correntes aplicadas e da dopagem dos eletrodos de DDB/Ti. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

Portanto, no geral, a remoção dos corantes foi favorecida quando aplicou-se densidades de corrente mais elevadas ao eletrodo de maior dopagem. A densidade de corrente aplicada determina as reações que podem ocorrer, enquanto que a dopagem do eletrodo influencia na resistividade e na qualidade dos filmes.^{26,68,78}

O eletrodo de DDB₅ apresenta baixa dopagem em relação ao DDB₁₅, contudo ambos são condutores de corrente, podendo o DDB₅ ter exibido comportamento de semicondutor, enquanto que, o comportamento do DDB₁₅ pode ter sido similar ao de compostos metálicos.⁶⁸ Sendo assim, possivelmente, o DDB₁₅ por ser melhor condutor de corrente que o DDB₅, favoreceu as transferências eletrônicas que ocorreram na interface entre eletrodo e solução, havendo assim, maior geração dos agentes oxidantes ($\cdot\text{OH}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), resultando na remoção dos corantes em menor tempo de eletrólise.

A dopagem dos filmes de DDB além de influenciar na resistividade dos filmes também interfere na relação entre carbono sp² e sp³. Alves et al.¹⁹² após estudar a OE de um herbicida utilizando dois filmes de DDB/Ti com dopagens de 5.000 e 30.000 ppm relação B/C, concluíram que o processo com o eletrodo de menor dopagem foi mais eficiente na remoção do composto, pois o eletrodo de maior dopagem apresentava maior quantidade de impurezas o que desfavoreceu seu desempenho.

Sendo assim, comparando as dopagens usadas na degradação dos corantes RA-19 e RP-5, o DDB₅ e DDB₁₅, inferiu-se que o efeito positivo causado pelo aumento da dopagem à

resistividade dos filmes foi superior a influência que a dopagem exerce na relação entre carbono sp^3 e sp^2 , uma vez que, o processo de degradação com o eletrodo de maior dopagem foi mais eficiente na remoção dos corantes, mesmo o DDB₁₅ estando mais propício a conter impurezas. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Migliorini et al.⁸⁰ e Bogdanowicz et al.⁷⁸ que também observaram aumento na eficiência da degradação de corantes utilizando eletrodos de DDB com maior dopagem.

ii) Análises cromatográficas

No estudo da OE de corantes é imprescindível avaliar a eficiência em descoloração, contudo, as moléculas dos corantes além de serem complexas apresentam anéis aromáticos. Logo, uma técnica útil para monitorar a remoção de insaturações presentes em sistemas conjugados, como, os anéis aromáticos é a CLAE. A Figura 17 mostra o cromatograma do RA-19 em eletrólito na concentração de 50 mg L^{-1} antes de ser degradado, o comprimento de onda monitorando foi 254 nm.

Figura 17: Cromatograma do corante RA-19 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} . As condições cromatográficas foram coluna: Luna $5\mu\text{m}$ C18(2) 100A e fase móvel: isocrática com proporção 50:50 (v/v) entre metanol e acetato de amônio na concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com fluxo igual a $0,8 \text{ mL min}^{-1}$.

Na Figura 17, observa-se a presença de vários picos cromatográficos, pois o corante RA-19 não era puro. Ao total seis picos cromatográficos foram notados, sendo um pico bem definido com tempo de retenção em 10,8 min com um ombro em 11,4 min, outro pico com maior tempo de retenção igual a 19,8 min, e os outros três com tempos de retenção menores iguais a 3,1, 3,5

e 5,5 min. Não foi possível relacionar os picos cromatográficos aos compostos correspondentes, pois, um corante não puro foi utilizado.

O RP-5 assim como o RA-19 também apresentou vários picos cromatográficos para a solução contendo 50 mg L^{-1} do corante em eletrólito antes ser eletrolisado, uma vez que, também não foi usado um composto puro (Figura 18). Seis picos cromatográficos foram observados, sendo o mais intenso com tempo de retenção em 8,5 min, o segundo pico de maior intensidade apresentou tempo de retenção em 11,6 min, os outros 4 picos de intensidade menores apresentaram tempos de retenção iguais a 2,6, 6,7, 7,4 e 10 min. O comprimento de onda monitorado foi 312 nm. Também não foi possível identificar os compostos referentes aos picos cromatográficos, pois, o RP-5 não era puro.

Figura 18: Cromatograma do corante RP-5 ($\lambda = 312 \text{ nm}$) em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} . As condições cromatográficas foram coluna Synergi 4u Polar – RP 80 A e fase móvel gradiente entre acetonitrila e solução aquosa de H_2SO_4 na concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ que iniciou na proporção de 10:90 (v/v) chegando a 50:50 (v/v) em 18 min com fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Os perfis cromatográficos dos corantes RA-19 e RP-5 no decorrer da OE em função do tempo de eletrólise, densidade de corrente e dopagem do eletrodo estudados foram avaliados, sendo que, a condição de degradação, na qual, aplicou-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB_{15} foi escolhida para apresentar o perfil cromatográfico em função do tempo de eletrólise para cada corante, pois, essa condição apresentou elevada cinética para a reação de remoção dos corantes.

Considerando o RA-19, Figura 19, observa-se que o sinal cromatográfico do pico mais intenso (tempo de retenção = 10,8 min) diminuiu chegando a desaparecer a partir de 90 min de eletrólise.

Figura 19: Cromatogramas obtidos para as amostras coletadas durante degradação do corante RA-19 ($\lambda = 254$ nm), aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

Além disso, a presença de outros picos cromatográficos com tempo de retenção diferentes dos apresentados inicialmente pelo RA-19 foram detectados. Isso evidencia a formação de compostos intermediários que foram eluídos antes de 7,2 min. Logo, esses compostos apresentavam cadeias menores que a molécula inicial do corante e, sobretudo, ao final de 120 min de eletrólise, a maioria desses compostos também foram degradados, restando apenas subprodutos de degradação com tempo de retenção menores que 4,5 min. Portanto, possivelmente são compostos mais polares, já que ficaram retidos por menor tempo na fase estacionária, podendo ser compostos alifáticos que apresentam menor toxicidade e maior degradabilidade quando comparado a molécula original do corante.

Comportamento semelhante foi observado para o corante RP-5 em função do tempo de eletrólise como observado na Figura 20. Durante a OE do RP-5, o pico de maior intensidade (tempo de retenção = 8,5 min) apresentou menor sinal cromatográfico, que foi significativamente reduzido após 25 min de eletrólise. A formação de compostos intermediários também foi detectada para o RP-5, contudo os mesmos foram degradados no decorrer da oxidação e ao final da eletrólise a intensidade do sinal cromatográfico reduziu consideravelmente quando comparada a solução não eletrolisada do RP-5. Isso possivelmente

está associado a formação de compostos que contêm menor número de insaturações, podendo também apresentar menor quantidade de anéis aromáticos.

Figura 20: Cromatogramas obtidos para as amostras coletadas durante degradação do corante RP-5 ($\lambda = 312$ nm), aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

Como os corantes utilizados não foram compostos puros e os cromatogramas iniciais dos compostos apresentavam diversos picos, não foi possível detectar os picos cromatográficos correspondente a cada corante e monitorá-los, sendo assim, optou-se por acompanhar a remoção da área cromatográfica total que equivale a remoção de insaturações presentes nos compostos intermediários e subprodutos de degradação.

A área cromatográfica total foi obtida a partir da integração dos cromatogramas e os percentuais de remoção de insaturações foram calculados como apresentado na Equação 42.

$$\text{Remoção de insaturações (\%)} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 \quad (42)$$

Tal que, A_0 e A_t são as áreas cromatográficas totais iniciais e após um tempo t de eletrólise para a análise de CLAE dos corantes RA-19 e RP-5 nos comprimentos de onda de 254 e 311 nm, respectivamente.

Os percentuais de remoção das insaturações ao final de 120 min das eletrólises para ambos os corantes estão esquematizados na Tabela 5, na qual, nota-se que as densidades de

corrente mais elevadas favoreceram a remoção das insaturações para ambos os corantes e eletrodos; isso indica que a intensidade dos picos cromatográficos foi reduzida ao longo das degradações, logo, compostos que apresentavam menor quantidade de insaturações foram formados no decorrer das eletrólises, e, possivelmente eram produtos menos tóxicos e recalcitrantes.

Tabela 5: Remoção das insaturações em função da densidade de corrente e da dopagem do eletrodo de DDB/Ti ao final de 120 min de degradação dos corantes RA-19 ($\lambda = 254$ nm) e RP-5 ($\lambda = 312$ nm). As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm

Densidade de corrente / mA cm^{-2}	Remoção das insaturações / %			
	RA-19		RP-5	
	DDB ₅	DDB ₁₅	DDB ₅	DDB ₁₅
10	11	ND*	20	29
25	25	20	43	50
50	35	40	52	53
75	45	54	61	61
100	55	55	66	69

*ND - Não detectado

Ainda na Tabela 5, percebe-se que a remoção das insaturações não foi fortemente influenciada pela dopagem do eletrodo, especialmente em densidades mais elevadas. A maior variação calculada para a remoção de insaturações a depender da dopagem do eletrodo foi igual a 11% quando a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} foi aplicada a fim de remover o RA-19. O percentual em remoção das insaturações máximo calculado para o RA-19 foi 55% independente da dopagem do eletrodo e para o RP-5 foi 69% para o eletrodo de DDB₁₅, ao final de 120 min de eletrólise quando aplicou-se 100 mA cm^{-2} .

Portanto, a OE dos corantes RA-19 e RP-5 utilizando os eletrodos de DDB/Ti tanto promoveu a quebra das ligações dos grupos cromóforos, ocasionando descoloração das soluções que continham os corantes, como também diminuiu a estabilidade das moléculas dos corantes, já que houve remoção das insaturações, indicando a formação de subprodutos com cadeias menores que podem ser menos tóxicos e recalcitrantes.

iii) Remoção de COT

Um parâmetro fundamental para determinar a eficiência das degradações de compostos orgânicos é o percentual de mineralização, ou remoção de COT, visto que a quantidade de matéria orgânica descartada no meio ambiente, devido ao despejo de efluentes com elevada carga orgânica influencia na quantidade de oxigênio dissolvido dos corpos hídricos, podendo causar alterações a biota aquática. O percentual em remoção de COT foi calculado utilizando a Equação 43.

$$\text{Remoção de COT (\%)} = [(COT_0 - COT_t)/COT_0] \times 100 \quad (43)$$

Na qual, COT_0 e COT_t (g L^{-1} de C) são os teores de Carbono Orgânico Total iniciais e após o tempo t de eletrólise, respectivamente. Os percentuais de mineralização foram determinados para os corantes RA-19 e RP-5 após 120 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas e das dopagens dos eletrodos de DDB/Ti como ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Percentual da remoção de COT após 120 min de eletrólise em função da densidade de corrente nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 utilizando os eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

Considerando o corante RA-19, a remoção de COT foi favorecida quando aplicou-se densidades de corrente mais elevadas em ambos os eletrodos de DDB/Ti, exceto para as

densidades de 10 e 25 mA cm⁻² que promoveram percentuais de mineralizações semelhantes quando foram aplicadas ao eletrodo de DDB₁₅.

Além disso, a remoção de COT do RA-19 sofreu pouca influência da dopagem do eletrodo, chegando a uma diferença máxima em remoção de 5% quando a densidade de corrente de 25 mA cm⁻² foi aplicada. O percentual máximo de mineralização (37%) foi atingido aplicando-se 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅, após 120 min de eletrólise.

Ainda na Figura 21, nota-se que utilizando o eletrodo de DDB₅, no geral a remoção de COT para o RP-5 foi favorecida quando aplicou-se densidades de corrente mais elevadas; entretanto a mineralização promovida por 25 mA cm⁻² foi menor que a observada aplicando-se 10 mA cm⁻², e a remoção de COT para as densidades de 50 e 75 mA cm⁻² foram similares.

Em relação ao eletrodo de DDB₁₅ como ânodo na OE do RP-5, nota-se uma pequena variação no percentual de mineralização para as densidades entre 25 e 75 mA cm⁻². Todavia, a densidade de corrente mais elevada (100 mA cm⁻²) promoveu o maior percentual de mineralização (39%) para o corante independente da dopagem dos eletrodos de DDB/Ti. Logo, esse parâmetro foi pouco influenciado pelo nível de dopagem do eletrodo, especialmente em densidades ≥ 50 mAcm⁻².

Comparando os percentuais em descoloração com os de mineralização, inferiu-se que a OE em batelada utilizando célula eletroquímica e eletrodos de DDB/Ti foi mais eficiente em promover remoção de cor dos corantes do que mineralização, uma vez que, a completa descoloração foi alcançada para ambos os corantes e dopagens dos eletrodos, contudo, os percentuais máximos em remoção de COT foram 37 e 39% para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente.

Os baixos percentuais de mineralização calculados comprovam a estabilidade das moléculas dos corantes. Sendo que a OE foi efetiva na ruptura dos grupos cromóforos resultando em total descoloração; porém, provavelmente compostos intermediários, resistentes a oxidação, foram formados. Logo, não foi observada total mineralização. Na literatura já foi abordado que a descoloração de soluções contendo corantes ocorre em menor tempo que o processo de mineralização.^{228,229}

Os resultados em remoção de COT podem ser decorrentes do alto grau de complexidade das moléculas dos corantes e da relação entre a área do eletrodo (4,15 cm²) e o volume da solução eletrolisada (430 mL), V/A de ~104 cm, sendo que quanto menor esse valor maior tende a ser a eficiência do processo. A configuração da célula eletroquímica também pode ter influenciado expressivamente esse resultado, já que o eletrodo de trabalho podia ser bloqueado pelos gases desprendidos em sua superfície durante a eletrólise.

iv) Consumo energético e eficiência da corrente

Promover remoção de cor e mineralização de compostos orgânicos após um tratamento eletroquímico é desejável, no entanto o Consumo Energético (CE), bem como, a Eficiência da Corrente (EC) também devem ser levados em consideração devido ao impacto destas variáveis na viabilidade econômica dos processos de tratamento.

O CE está relacionado a energia consumida ou requerida para promover a oxidação dos compostos e foi calculado a partir da Equação 44. A EC representa a parte da corrente aplicada que efetivamente oxidou os compostos orgânicos e foi calculada utilizando a Equação 45 proposta por Comninellis e Pulgarin ²³⁰ e adaptada, convertendo DQO em COT como sugerido por Gray e Becker ²³¹:

$$CE = E I \Delta t / 1000 m \quad (44)$$

$$EC = [2,67 (COT_t - COT_{t-\Delta t}) / 8 I \Delta t] F v \times 100 \quad (45)$$

Sendo, CE (kWh kg⁻¹) o Consumo Energético, EC (%) a Eficiência da Corrente, E (V) o potencial de célula médio, I (A) a corrente aplicada, m (kg) a massa de COT removida, F a constante de Faraday, v (L) o volume do eletrólito e Δt a duração da eletrólise em hora para o CE e em segundo para a EC .

Os dados de CE dependeram essencialmente da remoção de COT, corrente aplicada e do potencial de célula médio, tendo em vista que os tempos de eletrólise foram iguais. O potencial de célula médio não só sofreu influência da densidade de corrente aplicada, como também da queda ôhmica, devido ao posicionamento dos eletrodos e resistividade do eletrólito; todavia os efeitos referentes a queda ôhmica foram minimizados. Em relação a EC, esse parâmetro depende primordialmente da remoção de COT e da corrente aplicada.

Os valores de CE e EC para o processo de OE dos corantes RA-19 e RP-5 foram calculados em função da dopagem dos eletrodos de DDB/Ti e da densidade de corrente após 120 min de eletrólise.

O CE no processo de OE do RA-19, Figura 22a, aumentou com o aumento da densidade de corrente aplicada, exceto quando compara-se as densidades de 25 e 50 mA cm⁻² quando aplicadas ao DDB₁₅. Isso decorre do baixo percentual de mineralização promovido por 25 mA cm⁻² que foi semelhante ao atingido em 10 mA cm⁻²; contudo, a corrente aplicada foi 2,5 vezes maior, o que ocasionou aumento do potencial de célula médio na ordem de 1,4 V. Em 25 mA

cm^{-2} apesar da energia investida ser maior a corrente aplicada foi direcionada a reações paralelas a de oxidação, elevando assim o CE calculado para essa densidade.

Figura 22: Consumo energético e eficiência da corrente em função das densidades de corrente aplicadas aos eletrodos de DDB/Ti ao final de 120 min de eletrólise para os corantes a) RA-19 e b) RP-5. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

Além disso, a OE do RA-19 utilizando o eletrodo de DDB₅ consumiu menor energia que o DDB₁₅. Apesar do eletrodo de DDB₁₅ ser menos resistivo que o DDB₅ como visto nos voltamogramas da Figura 10, porém, provavelmente utilizando o DDB₁₅, as reações paralelas à oxidação foram favorecidas.

O CE calculado para o processo de remoção do corante RP-5, Figura 22b, também elevou-se com o aumento da densidade de corrente, exceto quando a densidade mais elevada (100 mA cm^{-2}) foi aplicada. Esse comportamento ocorreu, pois, a mineralização do corante foi superior quando aplicou-se 100 mA cm^{-2} ao invés de 75 mA cm^{-2} para ambos os eletrodos de

DDB/Ti. Consequentemente, o CE foi menor para 100 mA cm^{-2} apesar da energia investida ser maior.

Ao contrário do resultado observado na remoção do RA-19, para o RP-5 o processo utilizando o eletrodo de DDB₁₅ requereu menor energia que o DDB₅, especialmente, para densidades de corrente $\leq 25 \text{ mA cm}^{-2}$, para densidades maiores a diferença foi pouco acentuada, posto que a remoção de COT foi independente da dopagem.

Ainda na Figura 22, nota-se que a energia requerida na degradação do corante RP-5 foi em torno de uma ordem de grandeza maior que para o RA-19, sendo os valores máximos calculados iguais a 585 e $5.833 \text{ kWh kg}^{-1}$ para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente. Essa diferença significativa pode estar associada aos níveis desiguais de complexidade das moléculas dos corantes, bem como dos compostos intermediários de degradação formados.

Outro fator que pode ter influenciado esse CE distinto na OE dos corantes foi a disparidade nos valores de COT iniciais, para o RP-5 na faixa de 15 a 20 mg L^{-1} e para o RA-19 de 90 a 160 mg L^{-1} . Como a remoção de COT ocorre via radicais hidroxila, processo que é afetado por transporte de massa e pelas reações paralelas que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo e a solução.¹⁸⁸ Um baixo valor inicial de COT limita o transporte de massa do seio da solução até a superfície do ânodo, ocasionando em maior custo energético.

Em relação a EC, para o processo de degradação do RA-19 observa-se na Figura 22a que utilizando o eletrodo de DDB₁₅ a EC não apresentou ampla variação em função da densidade de corrente aplicada, resultado similar foi notado para o DDB₅ nas densidades $\geq 25 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo que o valor máximo de eficiência (73%) foi calculado para 10 mA cm^{-2} quando aplicada ao DDB₅.

A EC calculada na remoção do RP-5 foi menor que a do RA-19, sendo que a maior EC (22%) na OE do RP-5 foi determinada quando aplicou-se 10 mA cm^{-2} ao DDB₁₅. Além disso, usando o DDB₅ os valores da EC sofreram pouca influência da densidade de corrente e para o DDB₁₅ comportamento semelhantes foi observado a partir de 50 mA cm^{-2} , entretanto em densidades menores a EC aumentou em densidades $< 50 \text{ mA cm}^{-2}$ quando aplicadas ao DDB₁₅.

A maior EC e o menor CE para o processo de degradação dos corantes RA-19 e RP-5 foram calculados quando aplicou-se a menor densidade de corrente (10 mA cm^{-2}) aos eletrodos de DDB₅ e DDB₁₅, respectivamente, com os seguintes valores de EC e CE: 73% e 74 kWh kg^{-1} para o RA-19, e 22% e 189 kWh kg^{-1} para o RP-5. Entretanto, essa condição não promoveu total descoloração dos corantes nem tão pouco total mineralização, chegando a apenas 12 e 46% em descoloração, e 10 e 23% em mineralização, para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente.

O melhor percentual em remoção de COT para o corante RA-19 foi 37% determinado, quando, aplicou-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅ com CE de 585 kWh kg^{-1} ; para o corante RP-5, os eletrodos DDB₅ e DDB₁₅ apresentaram percentuais máximos em mineralização semelhantes, sendo 39 e 38%, respectivamente, contudo o CE para o DDB₁₅ foi um pouco menor, reduzindo o consumo em 105 kWh kg^{-1} . Nessa condição total descoloração foi atingida e os corantes RA-19 e RP-5 foram removidos em 35 e 50 min de eletrólise, respectivamente.

Baixo percentual em mineralização (65%) também foi reportado por Degaki et al.¹⁸⁹ para o RA-19 mesmo após degradação eletroquímica/química utilizando eletrodo de DDB/Nb e solução de NaCl (34 mmol L^{-1}). Todavia, Andrade et al.¹⁸⁶ observaram total descoloração do RA-19 em 10 min e elevada remoção em COT (82%) após OE com o eletrodo de DDB/Nb. Montanaro e Petrucci¹⁸⁸¹⁹⁰ também já relataram 100% em descoloração e mineralização do RA-19 tanto em solução aquosa quanto em efluente sintético utilizando a degradação eletroquímica/química em DDB na presença de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Na literatura, baixo percentual de mineralização para o RP-5 também foi determinado por Yavuz e Shahbazi²⁰¹ que verificaram remoção de COT de 29% mesmo em condição otimizada utilizando eletrodos de DDB com elevada área superficial (176 cm^2) na forma de anéis de Raschig que funcionaram como cátodo e ânodo, quando aplicaram $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, 97% em descoloração foi observado após 25 min de eletrólise.

No geral, o eletrodo de DDB₁₅ apresentou os melhores resultados para a OE dos corantes, favorecendo principalmente a cinética da reação de degradação. Além disso, a densidade de corrente mais elevada (100 mA cm^{-2}) influenciou positivamente a remoção de cor e mineralização. Entretanto, como total remoção de cor foi observada nesta condição e ocorreu somente mineralização parcial dos corantes em torno de 37%, optou-se por realizar eletrólises exaustivas nessa condição a fim de identificar o tempo de eletrólise necessário para atingir a completa remoção de COT. Essa condição foi ainda selecionada para avaliar a repetibilidade da degradação proposta bem como o efeito da OE na toxicidade dos corantes.

5.1.3.2 Eletrólise exaustiva dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Ti

A total remoção de COT foi atingida para o RP-5 após 8 h de eletrólise, enquanto que uma remoção $> 98\%$ foi obtida para o RA-19 em igual condição experimental, na degradação dos corantes via OE aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅.

Apesar da remoção de COT ser favorecida com aumento do tempo de eletrólise, observou-se também aumento na energia requerida, chegando a ser 1,3 vezes superior que o CE

calculado em 2 h de eletrólise; além disso, a parte da corrente aplicada que foi efetiva na remoção de COT diminuiu em igual proporção (1,3 vezes) para ambos os corantes.

Com exceção do CE e EC, os demais parâmetros foram positivamente influenciados pelo aumento do tempo de eletrólise. Total remoção das bandas de absorção tanto na região do visível quanto do UV foi observada após 4 e 3 h de eletrólise para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente. Além da remoção das bandas de absorção na região do UV-VIS, ocorreu também diminuição da intensidade do sinal cromatográfico com aumento do tempo de eletrólise, atingindo percentuais > 90% para a remoção de insaturações presentes nas soluções que continham os corantes. Os resultados das eletrólises exaustivas foram apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados de CE, EC, remoção de COT e das insaturações para os corantes RA-19 e RP-5 durante eletrólises exaustivas (8h), aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm

Parâmetros	Tempo / h	Remoção das insaturações / %	Remoção de COT / %	CE / kWh kg^{-1}	EC / %
Corante RA-19	2	51	33	2033	4,4
	4	79	63	2121	4,2
	6	93	91	2224	4,0
	8	91	99	2727	3,3
Corante RP-5	2	67	33	3527	2,7
	4	90	73	3204	3,0
	6	91	94	3740	2,6
	8	91	100	4689	2,1

Portanto, tanto ocorreu quebra das ligações químicas dos grupos cromóforos, promovendo total remoção de cor, verificada pela ausência de absorbância na região do visível dos espectros de absorção, assim como, ocorreu remoção dos compostos que apresentavam insaturações, já que não foi observada absorção na região UV do espectro, bem como a intensidade do sinal cromatográfico reduziu. Por fim, os produtos finais da degradação foram CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos, tendo em vista que percentuais de mineralização > 98% foram calculados para ambos os corantes. Os espectros de absorção assim como os cromatogramas

dos corantes em função do tempo de eletrólise podem ser visualizados no Apêndice nas Figuras A.5 e A.6, respectivamente.

Os respectivos corantes RA-19 e RP-5 (50 mg L^{-1}) foram removidos em 35 e 50 min de eletrólise durante a OE, porém a completa mineralização dos compostos só ocorreu após 8 h, quando aplicou-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. Esse resultado, mostra que promover total mineralização requer maior tempo de eletrólise devido à complexidade do processo quando comparado a remoção de cor.

5.1.3.3 Efeito da oxidação eletroquímica na ecotoxicidade dos corantes RA-19 e RP-5

A fim de garantir o descarte seguro dos efluentes após o tratamento é importante avaliar a toxicidade do efluente tratado, tendo em vista que produtos ainda mais tóxicos podem ser gerados, mesmo quando o tratamento aplicado promove a remoção do poluente.

Nesse sentido, o efeito da OE na ecotoxicidade dos corantes foi avaliado considerando os percentuais de inibição da bactéria *Vibrio fischeri* em função do fator de diluição das amostras com tempo de incubação igual a 30 min, ou seja, a luminescência das bactérias foi mensurada inicialmente na ausência das amostras, depois, adicionou-se as amostras e após 30 min de exposição das bactérias as amostras, a luminescência das bactérias foi avaliada novamente, sendo então, calculado o percentual de inibição a partir da diferença entre as luminescências.

A Figura 23 mostra o efeito da OE a toxicidade do corante RA-19, analisando os percentuais de inibição da bactéria em função das diluições das amostras do eletrólito contendo ou não o corante RA-19 antes e após as eletrólises, percebe-se que o eletrólito suporte não eletrolisado não apresentou efeito tóxico as bactérias, uma vez que, não ocorreu inibição. Porém, quando o eletrólito continha o RA-19 antes da eletrólise notou-se inibição das bactérias que atingiu um máximo de 99%, sendo assim o corante apresentou efeito tóxico as bactérias. Pode-se dizer que essa inibição está associada somente ao corante, uma vez que o eletrólito não ocasionou inibição das bactérias.

Figura 23: Percentual de inibição das bactérias *Vibrio fischeri* em função do fator de diluição das amostras coletadas antes e após 120 min de eletrólise do eletrólito contendo ou não o RA-19, o eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As eletrólises foram realizadas a 25°C com agitação a 250 rpm e aplicando 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅.

Um comportamento semelhante foi observado para o corante RP-5, Figura 24, já que o eletrólito contendo o RP-5 antes da eletrólise apresentou efeito tóxico, tendo ocorrido inibição das bactérias em um máximo de 76%. Logo, infere-se que os corantes RA-19 e RP-5 apresentaram efeito tóxico, visto que inibiram as bactérias enquanto que o eletrólito antes das eletrólises não foi tóxico as bactérias.

Figura 24: Percentual de inibição das bactérias *Vibrio fischeri* em função do fator de diluição das amostras coletadas antes e após 120 min de eletrólise do eletrólito contendo ou não o RP-5, o eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As eletrólises foram realizadas a 25°C com agitação a 250 rpm e aplicando 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅.

É possível estabelecer relações entre o percentual de bactéria inibida com a concentração da amostra, relações essas que podem ser denominadas EC20 ou EC50, entre outras. A EC50 é a mais usada e é definida como a quantidade de amostra necessária para diminuir a bioluminescência das bactérias em 50%. Coleman e Qureshi ²³² propuseram a seguinte classificação de toxicidade para as amostras de acordo com os valores de EC50:

- $EC50 \leq 25\% \Rightarrow$ altamente tóxico;
- $25 < EC50 < 50\% \Rightarrow$ moderadamente tóxico;
- $51 < EC50 < 75\% \Rightarrow$ tóxico;
- $EC50 > 75\% \Rightarrow$ levemente tóxico;
- $EC50 > 100\% \Rightarrow$ não tóxico.

Na Tabela 7 estão esquematizados os valores de $EC50_{30 \text{ min}}$ calculados para o eletrólito contendo ou não os corantes antes e após as eletrólises. As eletrólises foram realizadas aplicando 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅ durante 120 min. Percebe-se que o RA-19 em eletrólito é um pouco mais tóxico que o RP-5, apresentando uma $EC50_{30 \text{ min}}$ de $6,8 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que para o RP-5 foi $10,2 \text{ mg L}^{-1}$, sendo ambos classificados como compostos altamente tóxicos.

Tabela 7: Valores de $EC50_{30 \text{ min}}$ contra as bactérias *Vibrio fischeri* para o eletrólito contendo ou não 50 mg L^{-1} dos corantes RA-19 e RP-5 antes e após 120 min de eletrólises realizadas a 25°C com agitação a 250 rpm, aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅, o eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Amostras		$EC50_{30 \text{ min}}$
Antes da eletrólise	Eletrólito	Não ocorreu inibição
	Eletrólito + RA-19	$13,7 \pm 3,2\%$ ou $6,8 \text{ mg L}^{-1}$
	Eletrólito + RP-5	$20,4 \pm 0,1\%$ ou $10,2 \text{ mg L}^{-1}$
Após a eletrólise	Eletrólito	$1,7 \pm 0,2\%$
	Eletrólito + RA-19	$7,3 \pm 0,1\%$
	Eletrólito + RP-5	$0,50 \pm 0,3\%$

O RA-19 foi classificado como tóxico por Ramsay e Nguyen ⁵⁰ que calcularam uma $50\% < EC_{20} < 75\%$. A toxicidade do RP-5 também já foi avaliada por Gottlieb et al. ⁵⁶ que encontraram uma $EC_{50_{5min}}$ de $27,5 \pm 4,01 \text{ mg L}^{-1}$, valor semelhante ($27,8 \text{ mg L}^{-1}$) foi calculado para a $EC_{50_{30min}}$ do RP-5 na solução controle (NaCl 2% m/v). Não foi possível calcular o valor de $EC_{50_{30min}}$ para o eletrólito antes da eletrólise, já que o mesmo não inibiu as bactérias, podendo ser classificado como não tóxico.

Após as eletrólises nas Figuras 23 ou 24, observa-se que o eletrólito inibiu as bactérias, chegando a 93% em inibição para a amostra mais concentrada, exibindo um valor de $EC_{50_{30min}}$ igual a $1,7 \pm 0,2\%$ que é considerado como altamente tóxico. Então, o eletrólito que era uma solução não tóxica às bactérias antes da eletrólise, passou a ser altamente tóxico após a eletrólise, provavelmente, devido a geração de espécies fortemente oxidantes como $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 e O_3 que inibiram as bactérias.

A Figura 23 mostra que o perfil de inibição das bactérias do produto da OE do corante RA-19 é semelhante ao perfil exibido pelo eletrólito após a eletrólise; logo, pode-se atribuir essa inibição observada para o produto da OE do RA-19 aos produtos da eletrólise do eletrólito. A $EC_{50_{30min}}$ calculada para o produto da degradação do corante ($7,3 \pm 0,1\%$) mostrou-se menos tóxica que para o eletrólito eletrolisado ($1,7 \pm 0,2\%$), no entanto ambos são classificados como altamente tóxicos.

Dessa forma, a inibição observada das bactérias pelo produto de degradação da OE do RA-19 está mais associada ao efeito do eletrólito eletrolisado que aos produtos da degradação do corante. Sendo possível dizer que ocorreu diminuição do efeito tóxico do corante RA-19, após a OE proposta utilizando DDB₁₅, entretanto, o efeito do eletrólito suporte interferiu nessa análise.

O efeito tóxico de um tratamento eletroquímico aplicado na degradação do RA-19 foi avaliado pela primeira vez, entretanto, a toxicidade após outros processos de remoção foram considerados na literatura.

Ramsay e Nguyen ⁵⁰ reportaram em 2002 que o corante RA-19 passou de tóxico para não tóxico com $EC_{20} > 100\%$ depois do processo de descoloração biológico utilizando *Trametes versicolor*, a ecotoxicidade foi avaliada contra bactérias *Vibrio fischeri*.

Um efeito similar foi notado por Ashrafi et al. ¹³⁵ no processo de descoloração enzimática com laccase de *Paraconiothyrium variabile* que resultou na diminuição da toxicidade do RA-19 contra as bactérias gram-negativas *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella typhi*, e contras as bactérias gram-positivas *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*.

Todavia, em um trabalho de 2014, Champagne e Ramsay ¹⁵⁶ observaram um aumento na toxicidade do corante após tratá-lo com enzima laccase *Trametes versicolor*, livre ou imobilizada em esfera de vidro poroso, sendo a ecotoxicidade avaliada contra bactérias *Vibrio fischeri*.

A toxicidade do RA-19 após processos de ozonização e fotocatalítico também já foi investigada. Lizama et al. ²³³ observaram que a solução contendo o corante RA-19 antes do tratamento fotocatalítico com TiO₂ ou ZnO não apresentava efeito tóxico contra bactérias *Vibrio fischeri*, contudo depois da degradação a toxicidade aumentou, atingindo o ápice em 10 min de tratamento, em seguida, a toxicidade diminuiu e chegou a não tóxica em 50 min.

Um comportamento similar foi observado por Fanchiang e Tseng ²³⁴ durante a degradação do corante via ozonização, tendo a toxicidade aumentado após 3 min de experimento, mas no decorrer da degradação a remoção de COT aumentou e a toxicidade diminuiu.

Voltando a Figura 24, observa-se que o corante RP-5 não apresentou comportamento semelhante ao RA-19 após a degradação, sendo que o produto da degradação do RP-5 inibiu ainda mais as bactérias que o eletrólito eletrolisado; 80% em inibição foi observado para a 4ª amostra mais diluída contendo os produtos da OE do RP-5. Além disso, o menor valor de EC50_{30min} ($0,50 \pm 0,3\%$) foi calculado para essa amostra, sendo portanto, a amostra mais tóxica analisada. Essa toxicidade refere-se tanto ao eletrólito eletrolisado quanto aos produtos de degradação do RP-5.

Entretanto, Yavuz e Shahbazi ²⁰¹ reportaram um rápido decaimento na toxicidade do corante RP-5 por meio de oxidação eletroquímica utilizando eletrodo de DDB/Nb (176 cm²) na forma de anéis de Raschig que funcionaram como cátodo e ânodo, a toxicidade passou de alta para moderada com o tratamento, chegando uma EC50 de 30%. Além disso, os autores ainda concluíram que o tratamento eletroquímico apresentou um desempenho limitado na remoção de toxicidade.

O efeito tóxico de alguns tratamentos biológicos ao corante RP-5 também já foram avaliados, por exemplo, Ramsay e Nguyen ⁵⁰ verificaram que a toxicidade do corante RP-5 contra bactérias *Vibrio fischeri* ficou inalterada, após o tratamento biológico com *Trametes versicolor*, permanecendo moderadamente tóxica com $25\% < EC20 < 50\%$.

Todavia, Gottlieb et al. ⁵⁶ observaram aumento na toxicidade do corante RP-5 (EC50_{5min} = $27,5 \pm 4,01 \text{ mg L}^{-1}$) contra bactérias *Vibrio fischeri*, após descoloração por meio de processos biológicos tanto com as bactérias *E. faecalis* (EC50_{5min} = $0,7 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$) e *C. butyricum* ($2,2 \pm 0,71 \text{ mg L}^{-1}$) em condição anaeróbica ou utilizando biorreator (EC50_{5min} = $0,5 \pm 0,17 \text{ mg L}^{-1}$

) em condição aeróbia e anaeróbia por 205 dias, ou mesmo por descoloração química utilizando ditionito de sódio ($EC_{50_{min}} = 4,9 \pm 1,45 \text{ mg L}^{-1}$), a forma hidrolisada do corante ficou ainda mais tóxica ($EC_{50_{min}} = 0,69 \pm 0,26 \text{ mg L}^{-1}$) depois do tratamento e também foi considerada como fraco genotóxico.

Segundo, Ashrafi et al.¹³⁵ a toxicidade do corante RP-5 diminuiu após tratamento enzimático utilizando laccase de *Paraconiothyrium variable* contra seis bactérias, sendo, três gram-negativas *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella typhi*, e três gram-positivas *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*.

Champagne e Ramsay¹⁵⁶ notaram resultado semelhante, após tratar o corante utilizando laccase *Trametes versicolor* livres ou imobilizadas em esfera de vidro porosa, contudo o corante inativou o microrganismo e o percentual de descoloração foi $< 19\%$, a ecotoxicidade foi avaliada contra bactérias *Vibrio fischeri*.

Enayatizamir et al.¹⁵⁷ também mostraram que a toxicidade do RP-5 diminuiu após tratamento biológico com o microrganismo *Phanerochaete chrysosporium* que transformou o corante RP-5 de tóxico com $EC_{50} = 164 \text{ mg L}^{-1}$ para não tóxico, contudo 90% em descoloração foi observado após 72 h; os ensaios de toxicidade foram realizados contra *Sinorhizobium meliloti*.

Por fim, os produtos da degradação biológica do corante RP-5 usando *Morganella* sp. HK-1 foram considerados menos fitotóxico, genotóxico e tóxico que a molécula original do RP-5 contra *Vigna radiata* e *Vigna aconitifolia*, *Allium cepa* e *Melodogyne incognita*.¹⁵⁸

5.1.3.4 Repetibilidade da oxidação eletroquímica dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Ti

Após avaliar a eficiência da OE na degradação dos corantes segundo a descoloração, a mineralização, os dados energéticos e a toxicidade, considerou-se importante analisar também a repetibilidade do processo proposto, sendo assim, eletrólises foram realizadas em quadruplicata.

A média ($\bar{x}$), desvio padrão (s) e intervalo de confiança (μ) foram calculados utilizando as seguintes equações:²¹⁰

$$\text{Média } (\bar{x}) = \sum_i x_i / n \quad (46)$$

$$\text{Desvio padrão } (s) = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / n - 1} \quad (47)$$

$$\text{Intervalo de confiança } (\mu) = \pm ts / \sqrt{n} \quad (48)$$

Tal que, $\bar{x}$ é a média, x_i é o valor referente a um ensaio, n é o número de medidas, s é o desvio padrão, μ é o intervalo de confiança, t é o valor do t de Student, que para $n = 4$ com 95% de confiança é 3,182.

Na Figura 25a e 25b estão ilustrados os decaimentos de concentrações médios normalizados e os perfis de remoção da área cromatográfica total normalizada juntamente com os desvios padrão e intervalos de confiança para 95% de ambos os corantes.

Figura 25: a) Decaimento da concentração e b) da área cromatográfica total normalizados para os corantes RA-19 (quadrado não preenchido) e RP-5 (quadrado preenchido) médio com os desvios padrão (em preto) e os intervalos de confiança para 95% (em vermelho) em função do tempo de eletrólise durante as degradações aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} em eletrólito (K_2SO_4 na concentração de 0,1 mol L^{-1} a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

A variação no perfil do decaimento de concentração dos corantes, Figura 25a, foi pequena, o intervalo de confiança para os corantes RA-19 e RP-5 chegou a um máximo de 3,0 nos tempos de eletrólise iguais a 0 e 15 min, respectivamente. O desvio padrão apresentou comportamento semelhante ao intervalo de confiança com variação entre $5,0 \times 10^{-2}$ e 1,9 para o RA-19 e entre $6,3 \times 10^{-2}$ e 1,9 para o RP-5.

Nos primeiros 40 min de eletrólise para o corante RA-19 o intervalo de confiança variou entre 1,1 e 2,1, chegando a 0,5 depois de 50 min de degradação e a menor variação (0,1) foi calculada para 90 min. Considerando o corante RP-5, a variação também foi maior no início do experimento, variando de 1,4 a 3,0 nos primeiros 20 min de degradação, chegando a 0,7 em 25 min de eletrólise e continuou diminuindo até atingir 0,1 em 90 min.

Portanto, os corantes apresentaram variações máxima (3,0) e mínima (0,1) iguais para o decaimento de concentração, considerando o intervalo de confiança; além disso, os perfis de variação foram semelhantes para ambos os corantes, sendo maior no início da degradação e com aumento do tempo de eletrólise foi ficando cada vez menor. Como a concentração dos corantes foi determinada pela técnica espectrofotométrica, esse comportamento pode ser explicado pelo desvio da lei de Lambert-Beer que acomete soluções mais concentradas, as quais estão mais próximas do limite de linearidade.

Em relação a variação na remoção da área cromatográfica total em função do tempo de eletrólise, Figura 25b, para o corante RA-19 o desvio padrão e o intervalo de confiança variaram de $1,3 \times 10^{-2}$ a $3,9 \times 10^{-2}$ e de $2,1 \times 10^{-2}$ a $6,2 \times 10^{-2}$, respectivamente.

O corante RP-5 apresentou menor precisão para esse parâmetro, atingindo uma variação máxima ao final da eletrólise (120 min) de $\pm 9,3 \times 10^{-2}$ em relação ao desvio padrão e $\pm 1,5 \times 10^{-1}$ considerando o intervalo de confiança. Isso, sugere que o RP-5 interagiu com as espécies oxidantes e com a superfície dos eletrodos de DDB₁₅ e Pt de diferentes formas, gerando diversos subprodutos contendo ou não insaturações; enquanto que o RA-19 provavelmente sofreu interações semelhantes no decorrer das degradações.

O desvio padrão relativo (s_r) também foi calculado de acordo com a Equação 49, a fim de obter uma imagem mais clara da qualidade dos dados.²¹⁰

$$\text{Desvio padrão relativo } (s_r) = (s/\bar{x}) \times 100 \quad (49)$$

Os valores para o desvio padrão relativo mostram que os parâmetros, remoção de insaturações e CE foram os que apresentaram a menor e a maior precisão, respectivamente, para o corante RA-19; em relação ao corante RP-5, o percentual em remoção das insaturações foi o parâmetro que sofreu maior variação e o menor foi a remoção de COT. Somente a remoção de COT apresentou variação semelhante para ambos os corantes.

As reações de degradação dos corantes utilizando os eletrodos de DDB/Ti apresentaram melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, sendo que para o RA-19 o valor médio da k_{aparente} foi $4,1 \times 10^{-2} \pm 3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e o valor médio para o RP-5 foi 2,7 vezes superior sendo que a variação em relação ao desvio padrão relativo foi aproximadamente o dobro, numericamente tem-se $1,1 \times 10^{-1} \pm 1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com confiança de 95%. Logo, a remoção do RP-5 foi mais rápida, porém com menor precisão, quando comparado ao RA-19. Como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Valores médios ($\bar{x}$), desvio padrão (s), intervalo de confiança (μ) e desvio padrão relativo (s_r) para $n = 4$ referente aos valores de k_{aparente} , remoção de COT e das insaturações, além do CE e da EC para as degradações dos corantes RA-19 e RP-5, aplicando-se 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅ após 120 min de eletrólise. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm

Parâmetros		$\bar{x}$	s	μ	s_r
Corante RA-19	$k_{\text{aparente}} / \text{min}^{-1}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	5,4
	Remoção das insaturações / %	55,2	2,7	4,2	4,9
	Remoção de COT / %	36,6	2,3	3,7	6,3
	CE / kWh kg⁻¹	375,8	104,4	166,1	27,8
	EC / %	25,9	5,7	8,8	22,0
Corante RP-5	$k_{\text{aparente}} / \text{min}^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	9,9
	Remoção das insaturações / %	71,6	9,3	14,9	13,1
	Remoção de COT / %	37,8	2,4	3,9	6,5
	CE / kWh kg⁻¹	3515,8	240,7	382,7	6,8
	EC / %	2,7	$3,0 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$	11,1

Considerando a remoção de insaturações, o corante RP-5 apresentou uma ampla faixa de variação, podendo o valor médio está contido no intervalo de 56,7 a 86,5%; enquanto que, o corante RA-19 exibiu uma pequena variação deste parâmetro ao final da eletrólise com valor médio de $55,2 \pm 4,2\%$.

O CE e a EC apresentaram precisão distintas em função dos corantes RA-19 e RP-5, sendo que, para o RP-5 a precisão do CE foi menor que a determinada para a EC, isso possivelmente ocorreu devido à queda ôhmica ocasionada pelo posicionamento dos eletrodos, o que interferiu no potencial de célula médio; uma vez que, o percentual de mineralização apresentou pouca variação com desvios padrão relativo para ambos os corantes próximos e menores que 7,0%.

A diferença entre os valores médios dos parâmetros também foi analisada para os corantes RA-19 e RP-5, bem como, a diferença para os respectivos desvios padrão, utilizando os testes t e F , respectivamente. O teste F foi realizado utilizando a Equação 50.²¹¹

$$F_{\text{calculado}} = s_1^2 / s_2^2 \quad (50)$$

O teste t foi calculado em função do resultado do teste F , assim como o grau de liberdade, sendo: ²¹¹

- Para $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$

$$t_{\text{calculado}} = \left\{ |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| / \sqrt{[s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)] / n_1 + n_2 - 2} \right\} \sqrt{n_1 n_2 / n_1 + n_2} \quad (51)$$

$$\text{Graus de liberdade} = n_1 + n_2 - 2 \quad (52)$$

- Para $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$

$$t_{\text{calculado}} = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| / \sqrt{(s_1^2/n_1) + (s_2^2/n_2)} \quad (53)$$

Graus de liberdade

$$= 2 - \{[(s_1^2/n_1) + (s_2^2/n_2)]^2 / \{[(s_1^2/n_1)/n_1 + 1] + [(s_2^2/n_2)/n_2 + 1]\}\} \quad (54)$$

Os dados obtidos com os testes t e F estão esquematizados na Tabela 9, na qual, nota-se que com 95% de confiança, $F_{\text{tabelado}} = 9,28$, não há diferença significativa entre os desvios padrão calculados para k_{aparente} , remoção de COT e CE, portanto, os desvios associados a esses parâmetros são semelhantes para ambos os corantes; mas, em relação a remoção das insaturações e os valores de EC, observou-se que os desvios são significativamente diferentes para os corantes.

Tabela 9: Dados referentes à análise dos testes F e t para as degradações dos corantes RA-19 e RP-5, aplicando-se 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅ após 120 min de eletrólise. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ em eletrólito (K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C). Os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm. O valor de $F_{\text{tabelado}} = 9,28$

Parâmetros	Teste F		Teste t			
	$F_{\text{calculado}}$	Diferença significativa	$t_{\text{calculado}}$	Graus de liberdade	t_{tabelado}	Diferença significativa
$k_{\text{aparente}} / \text{min}^{-1}$	$2,4 \times 10^{-2}$	Não	12,5	6	2,447	Sim
Remoção das insaturações / %	12,0	Sim	3,4	4	2,776	Sim
Remoção de COT / %	1,1	Não	$7,1 \times 10^{-1}$	6	2,447	Não
CE / kWh kg ⁻¹	5,3	Não	23,9	6	2,447	Sim
EC / %	370,9	Sim	8,1	3	3,182	Sim

Além disso, o percentual em remoção de COT foi o único parâmetro que não apresentou diferença significativa para o teste *t*, consequentemente, os valores médios em mineralização para os corantes foram iguais, bem como os desvios padrão, tendo em vista que o teste *F* também não apresentou diferença significativa. Os demais parâmetros calculados apresentaram diferença significativa entre os valores médios; sendo assim, baseado no teste *t*, inferiu-se que o percentual de mineralização da degradação proposta, quando aplicou-se 100 mA cm⁻² ao eletrodo de DDB₁₅ e em célula eletroquímica de um compartimento, independeu das moléculas dos corantes estudadas.

Os resultados do teste *t* ainda mostram o quão é importante estudar a degradação eletroquímica de diversos compostos, pois, a eficiência do processo está relacionada a vários parâmetros como mostrado neste estudo, incluindo as diferenças entre as moléculas dos corantes.

Embora para o teste *t* somente um parâmetro não apresentou diferença significativa entre os valores médios, no teste *F* 60% dos desvios calculados foram iguais. Assim, pode-se dizer que os valores médios dependem mais da molécula do poluente que os desvios, ou seja, a precisão associada ao processo. Logo, provavelmente a repetibilidade está mais relacionada à configuração do sistema bem como a qualidade do material eletródico que também influencia na estabilidade do eletrodo.

5.1.4 Estabilidade dos eletrodos de DDB/Ti

A aplicação de materiais eletródicos no tratamento eletroquímico industrial depende tanto da atividade eletroquímica dos eletrodos, quanto da estabilidade química, bem como, da resistência mecânica e da propensão a desativação ou adsorção.²³⁵

Poucos trabalhos estudaram a OE dos corantes RA-19 e RP-5 utilizando filmes de DDB,^{187-189,200,201} além disso, todos os eletrodos utilizados foram obtidos comercialmente e apenas em um dos trabalhos os autores citaram a relação B/C, como sendo entre 2,000 e 4,500 ppm¹⁸⁹ e, sobretudo, a decomposição dos eletrodos de DDB/Nb durante o tratamento foi observada por Yavuz e Shahbazi²⁰¹ ao aplicar densidades de corrente na faixa de 0,5 a 1,125 mA cm⁻² a fim de oxidar o RP-5. Além do mais, problemas de delaminação e desprendimento dos filmes de DDB/Ti foram revisados por Brillas et al.⁷ após aplicação dos eletrodos no tratamento de corantes.

A Figura 26 mostra as imagens de MEV dos filmes de DDB/Ti utilizados na degradação dos corantes RA-19 e RP-5 via OE com boa cristalinidade que permaneceram homogêneos,

sem a presença de rachaduras, delaminações ou exposição do substrato, mesmo após várias horas de eletrólises, nas quais, aplicou-se densidades de correntes entre 10 e 100 mA cm⁻². Alves ²³⁵ também observou comportamento semelhante após a degradação de inseticidas utilizando filmes de DDB/Ti. Os eletrodos de DDB/Ti foram produzidos e caracterizados no Labemac/INPE.

Figura 26: Imagens obtidas por MEV para os eletrodos de DDB/Ti em diferentes dopagens antes das eletrólises a) 5.000 e b) 15.000 mg L⁻¹ B/C e após as eletrólises c) 5.000 e d) 15.000 mg L⁻¹ B/C. O meio eletrolítico durante as eletrólises foi K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ e aplicou-se densidades na faixa de 10 a 100 mA cm⁻²; os ensaios foram realizados com agitação a 250 rpm.

Vale ressaltar que o estudo da OE dos corantes em batelada utilizando célula eletroquímica de um compartimento foi realizado usando apenas uma peça de cada eletrodo de DDB/Ti, ou seja, cada peça foi submetida a várias horas de eletrólise, principalmente o eletrodo de DDB₁₅ que foi empregado em experimentos adicionais, como, as eletrólises exaustivas de 8 h para cada corante. Entre os ensaios apenas um processo rápido de limpeza utilizando álcool isopropílico e ultrassom foi realizado.

Pela primeira vez, o efeito da dopagem do eletrodo na degradação dos corantes RA-19 e RP-5 foi avaliado utilizando eletrodos de DDB não comerciais com alta dopagem de boro suportado em titânio. Os eletrodos de DDB/Ti além de promoverem remoção de cor e COT para as soluções contendo os corantes durante a OE, também apresentaram alta estabilidade química, resistência mecânica e ainda não sofreram desativação, adsorção, ou processo de delaminação. Esses resultados são promissores levando em consideração os desafios inerentes a produção desses filmes.²⁰⁵

5.2 Resultados obtidos no sistema eletroquímico em fluxo

Após avaliar a eficiência da remoção dos corantes em batelada utilizando célula eletroquímica com agitação e eletrodos de DDB/Ti, estudou-se as degradações direta e indireta dos compostos em reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos contendo DDB/Nb (5.000 ppm relação B/C) e CVR (60 ppi); esses ensaios foram realizados na *University of Southampton*. Inicialmente, os resultados para a atividade eletroquímica dos eletrodos foram abordados, seguido pelo estudo da eletrogeração de H₂O₂ em CVR. Posteriormente, a eficiência não só do processo de Oxidação Eletroquímica (OE) dos corantes foi discutida, mas também a do processo Eletro-Fenton (EF) e, por fim, a combinação de processos com H₂O₂ eletrogerado e OE (CP) foi avaliada na degradação dos corantes.

5.2.1 Atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB/Nb e CVR

Os perfis voltamétricos dos eletrodos de DDB/Nb e CVR foram avaliados a fim de investigar a atividade catalítica do eletrodo de CVR para a reação de redução do oxigênio com formação de H₂O₂ ou H₂O (Equações 31 e 32), e do eletrodo de DDB/Nb para as reações de oxidação e redução da água (Equações 1 e 2). A Figura 27 ilustra o perfil voltamétrico do eletrodo de DDB/Nb.

Figura 27: Atividade eletroquímica do eletrodo de DDB/Nb em contato com o eletrólito (Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a temperatura ambiente (23°C), os fluxos catódico e anódico foram 100 L h^{-1} e a velocidade de varredura foi 25 mV s^{-1} .

Considerando a faixa de potencial estudada ($-0,6$ e $1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) durante a voltametria cíclica do eletrodo de DDB/Nb em contato com 500 mL de solução contendo Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura ambiente (23°C), observa-se que o eletrodo assim como os filmes de DDB/Ti apresentou baixa corrente capacitiva e ampla faixa de potencial, na qual não ocorreu o desprendimento de O_2 ou H_2 .

A faixa de potencial de trabalho do DDB/Nb foi bastante similar à do DDB₅, sendo de $-0,3$ a $1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para o DDB/Nb e de $-0,3$ a $1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para o DDB₅, então dos três eletrodos de DDB utilizados neste trabalho o eletrodo de DDB₁₅ foi o que exibiu a faixa de potencial de trabalho mais ampla ($-0,6$ a $1,6 \text{ vs. Ag/AgCl}$).

Os eletrodos DDB/Nb e DDB₅ apresentavam dopagens iguais a 5.000 ppm relação B/C, isso pode explicar a similaridade na faixa de potencial de trabalho. Além disso, mais uma vez o filme de DDB mostrou um elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de O_2 , que é uma reação paralela à de mineralização dos compostos orgânicos via radicais hidroxila eletrogerados na superfície do eletrodo. Sendo portanto, um ânodo promissor para o tratamento eletroquímico de compostos orgânicos poluentes.²²²

Ainda na Figura 27, nota-se um pico de oxidação em $0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ com pequena intensidade, a ocorrência desse pico (I) indica a presença de impureza no meio eletrolítico, ou no sistema eletroquímico, ou mesmo no filme de DDB proveniente do processo de síntese do eletrodo; contudo o resultado permitiu a análise da atividade eletroquímica do DDB/Nb.

Em relação ao eletrodo de CVR, a voltametria de varredura linear na faixa de $-0,1$ a $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ foi empregada a fim de avaliar a atividade catalítica do eletrodo para a reação

de redução do oxigênio quando o eletrodo estava em contato com o eletrólito saturado com N_2 ou O_2 .

Os voltamogramas da Figura 28 mostram que o patamar da reação de redução do O_2 , característico de um sistema controlado por transporte de massa quando o O_2 está dissolvido na solução, não foi observado quando o eletrólito estava saturado com N_2 ; ocorrendo somente desprendimento de H_2 , como esperado. Entretanto, quando o eletrólito estava saturado com O_2 foi possível observar um patamar pouco definido entre os potenciais de -0,4 a -0,8 V vs. AgCl resultante da reação de redução do O_2 tanto via $2e^-$ quanto $4e^-$ antes da reação de redução da água com desprendimento de hidrogênio, isso indica que a corrente limite foi afetada pela região de controle misto.²³⁶

Figura 28: Atividade eletroquímica do eletrodo de CVR em contato com o eletrólito (Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 ou N_2) a temperatura ambiente (23°C) e pH 3, com diferentes fluxos catódicos (20, 40, 60, 80 e 100 L h^{-1}), o fluxo anódico foi 100 L h^{-1} .

A corrente limite das reações eletródicas pode ser afetada por diversos fatores: entre eles a composição do eletrólito, a área do eletrodo, a mudança da concentração das espécies eletroativas, bem como, a distribuição da corrente e do potencial.²³⁶

Um patamar bem definido com corrente limite próximo a -0,7 V vs. Ag/AgCl foi observado por Awad et al.²³⁷ para a reação de redução do oxigênio em voltametria hidrodinâmica utilizando o eletrodo de CVR (60 ppi) fixado em um eletrodo de disco de ouro em meio de solução de H_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ saturada com oxigênio. Esse comportamento foi observado quando o eletrodo de CVR foi previamente oxidado anodicamente.

Ponce de Leon e Pletcher ⁶⁶ em um sistema similar ao descrito nesse estudo com CVR (60 ppi), no entanto o eletrólito utilizado foi solução de NaOH na concentração de 1 mol L⁻¹, observaram que a reação de redução do oxigênio ocorreu em duas etapas nos potenciais de -0,46 e -0,97 V vs. ECS. Além disso, variando a vazão (0,016-0,17 m s⁻¹) verificaram que a corrente limite para o primeiro patamar foi pouco influenciada pela vazão, sendo assim concluíram que a reação no eletrodo foi regida por controle cinético. Porém, a corrente no segundo patamar foi fortemente influenciada pela vazão e as reações no eletrodo provavelmente foram controladas por transporte de massa.

Lee et al. ²³⁸ também observaram a presença de dois patamares para a reação de redução do oxigênio em CVR (60 ppi) em meio de solução tampão com fosfato na concentração de 0,2 mol L⁻¹ e pH 5,5. A corrente catódica aumentou gradualmente com aumento do fluxo de 0,25 para 1 mL min⁻¹, entretanto para fluxos > 1 mL min⁻¹ a corrente diminui, possivelmente devido à insuficiência de oxigênio dissolvido no meio. Considerando 1 mL min⁻¹, os patamares para a reação de redução do oxigênio foram observados em -0,35 V e -0,7 V vs Ag/AgCl que corresponderam as reações de redução do O₂ e H₂O₂, respectivamente.

Saleh et al. ²³⁹ notaram um comportamento distinto, pois, os patamares da reação de redução do oxigênio não foram observados na voltametria de varredura linear (0 a -1,0 V vs Ag/AgCl) do eletrodo de CVR (60 ppi) em contato com solução de H₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Contudo, a geração de peróxido de hidrogênio foi verificada utilizando eletrodo de disco anel rotatório, bem como, durante eletrólises realizadas a potenciais constantes. Vale mencionar que o eletrodo foi previamente oxidado anodicamente.

Voltando a Figura 28, observa-se que o fluxo na parte catódica do reator pouco influenciou a reação de redução do O₂ nas vazões estudadas, principalmente, em potenciais menos negativos, logo provavelmente as reações no eletrodo foram regidas por controle cinético ao invés de transporte de massa. ⁶⁶

Por fim, inferiu-se da Figura 28 que o patamar referente a redução do O₂ estava compreendido no intervalo de -0,4 a -0,8 V vs. Ag/AgCl. Sendo assim, eletrólises foram realizadas a potenciais constantes nessa faixa a fim de quantificar o H₂O₂ eletrogerado.

5.2.2 Estudo da eletrogeração do H₂O₂ em eletrodo de CVR

O estudo da eletrogeração do H₂O₂ em CVR foi realizado a potenciais constantes (-0,2, -0,4, -0,6 e -0,8 V vs. Ag/AgCl) durante 45 min de eletrólise, sendo possível tanto quantificar a produção eletroquímica do H₂O₂ quanto calcular a eficiência do eletrodo de CVR em

eletrogerar o H_2O_2 . A eficiência foi calculada baseada na relação entre as cargas (Q) teórica e experimental necessárias para produzir o H_2O_2 , como elucidado na Equação 55.

$$\text{Eficiência (\%)} = (Q_{\text{experimental}}/Q_{\text{teórica}}) \times 100 \quad (55)$$

As concentrações de H_2O_2 eletrogerado juntamente com a eficiência da eletrogeração em função do tempo de eletrólise foram apresentadas na Figura 29, na qual, observa-se que a geração do H_2O_2 mostrou-se crescente em função do tempo de eletrólise quando o potencial de -0,2 V vs. Ag/AgCl foi aplicado ao CVR, no entanto a concentração máxima ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) alcançada após 45 min de eletrólise foi baixa.

Figura 29: Concentração do H_2O_2 eletrogerado e a eficiência em função do potencial aplicado ao eletrodo de CVR e tempo de eletrólise. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com O_2 a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} .

A concentração mais elevada de H_2O_2 eletrogerado em torno de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ foi determinada quando aplicou-se -0,4 V vs. Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. Em potenciais mais negativos (-0,6 e -0,8 V vs. Ag/AgCl) notou-se um aumento na produção de H_2O_2 no início da eletrólise, contudo o H_2O_2 em solução foi decomposto em H_2O devido reação de redução no cátodo, como observado na Figura 29a.

A maior eficiência (27%) foi determinada para o potencial de -0,6 V vs. Ag/AgCl em 5 min de eletrólise, todavia, a eficiência decresceu drasticamente no decorrer da eletrólise,

atingindo os menores valores em eficiência para eletrogeração do H_2O_2 a partir de 15 min de eletrólise, quando valores semelhantes em eficiência foram calculados para -0,6 e -0,8 V vs. Ag/AgCl, como observado na Figura 29b. Essa baixa eficiência indica que o oxigênio foi um limitante a reação de eletrogeração do H_2O_2 .

A melhor eficiência para a eletrogeração considerando o tempo total de eletrólise foi determinada para -0,2 V vs. Ag/AgCl, chegando a ser ao menos 2,6 vezes mais elevada que a segunda melhor eficiência calculada, quando aplicou-se -0,4 V vs. Ag/AgCl ao eletrodo de CVR; contudo a quantidade de H_2O_2 produzido em -0,4 V vs. Ag/AgCl foi em média 6,0 vezes superior, chegando a ser 12,5 vezes mais elevada em 5 min de eletrólise. Portanto, o potencial selecionado para realizar o estudo da degradação indireta dos corantes RA-19 e RP-5 via EF utilizando CVR foi -0,4 V vs. Ag/AgCl.

Saleh et al.²³⁹ após realizarem eletrólises a potenciais constantes (de -0,3 a -0,7 V vs Ag/AgCl) utilizando como cátodo eletrodo de CVR (60 ppi) em contato com solução de H_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; concluíram que em potenciais mais negativos a produção de H_2O_2 eletrogerado foi favorecida, entretanto a eficiência da corrente diminuiu; 100% em eficiência foi calculada em -0,2 V vs. Ag/AgCl. Em potenciais mais negativos a reação de desprendimento de hidrogênio tornou-se mais competitiva a reação de redução do oxigênio.

Resultado similar foi verificado por Ponce de Leon e Pletcher⁶⁶ para as eletrólises realizadas aplicando-se potenciais de -0,6 a -1,7 V vs. ECS em um sistema similar ao descrito nesse estudo com CVR (60 ppi) e em meio de solução de NaOH na concentração de 1 mol L^{-1} , a eficiência da corrente variou de 94 a 2% em função do potencial aplicado e a concentração máxima de H_2O_2 eletrogerado foi 10 mmol L^{-1} quando aplicaram -1,4 V vs. ECS.

Lee et al.²³⁸ mostraram que a produção de H_2O_2 em CVR (60 ppi) em meio de solução tampão com fosfato na concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,5 dependeu tanto do fluxo ($0,25$ a 3 mL min^{-1}) quanto do potencial aplicado (-0,4 a -0,8 V vs Ag/AgCl). Sendo que, em potenciais mais negativos maiores concentrações do H_2O_2 foram detectadas até o potencial de -0,6 V vs Ag/AgCl; a eficiência da corrente mudou de 42 para 66% alterando o potencial de -0,4 a -0,6 V vs Ag/AgCl). Em relação ao fluxo, a formação de H_2O_2 aumentou com aumento do fluxo até 1 mL min^{-1} para fluxos maiores a produção de H_2O_2 diminuiu possivelmente devido a limitação da quantidade de oxigênio dissolvido. Além disso, concluíram que o H_2O_2 pode ser eletrogerado e reduzido em iguais taxas de reações, resultando numa concentração constante de H_2O_2 no meio.

5.2.3 Degradação dos corantes RA-19 e RP-5 em reator filtro-prensa

A eficiência das degradações dos corantes, RA-19 e RP-5, em reator de fluxo do tipo filtro-prensa foi avaliada considerando três processos. Primeiro, investigou-se o efeito puramente da Oxidação eletroquímica (OE), em seguida o efeito somente do processo Eletro-Fenton (EF) e por fim, estudou-se a influência da combinação de processos com H_2O_2 eletrogerado e OE (CP) nas degradações dos corantes.

5.2.3.1 Oxidação eletroquímica dos corantes RA-19 e RP-5 em DDB/Nb

Na OE dos corantes RA-19 e RP-5 utilizando o eletrodo de DDB/Nb em reator filtro-prensa avaliou-se a influência da densidade de corrente (4, 8, 21 e 41 $mA\ cm^{-2}$) na eficiência desse processo. Além disso, foi possível observar o efeito somente da oxidação na degradação dos corantes, tendo em vista que foi utilizado um reator com dois compartimentos e dois reservatórios independentes, ao qual o corante foi adicionado somente em um.

A eficiência da OE foi inicialmente discutida considerando a análise UV-VIS, avaliando o processo de descoloração e remoção dos corantes. Em seguida, a remoção de COT foi abordada e, por fim, os dados de consumo energético e eficiência da corrente foram considerados.

i) Análise UV-VIS

Os dados da análise UV-VIS forneceram informações a respeito da concentração dos corantes, percentuais de descoloração e análise das bandas de absorção dos espectros em função da densidade de corrente aplicada e do tempo de eletrólise. Os espectros em função do tempo de eletrólise para todas as densidades de correntes investigadas foram apresentados nas Figuras B.1 e B.2 do Apêndice. Somente uma condição de degradação foi selecionada a fim de avaliar os perfis de absorção na região do UV-VIS, tendo em vista que um comportamento semelhante foi observado para as demais densidades estudadas.

A intensidade das bandas de absorção para ambos os corantes diminuiu tanto na região do ultravioleta quanto na região do visível em função do tempo de eletrólise, chegando a completa remoção das bandas. Isso demonstra que a OE foi capaz de degradar os corantes, além de promover total remoção de cor.

Considerando a região do ultravioleta, antes de ocorrer a completa remoção das bandas de absorção, notou-se um comportamento distinto para os corantes, sendo que a intensidade das

bandas na região do ultravioleta durante a OE do RA-19 diminuiu com aumento do tempo de eletrólise, enquanto que para o RP-5 observou-se a formação de uma banda em 238 nm, assim como na OE do corante utilizando os eletrodos de DDB/Ti em célula eletroquímica.

Sendo assim, provavelmente compostos intermediários de degradação semelhantes que apresentavam as transições $\pi\text{-}\pi^*$ foram formados durante as OE do RP-5 tanto em DDB/Ti quanto em DDB/Nb. Além disso, esses compostos também foram degradados no decorrer da OE, uma vez que a banda formada durante as eletrólises também foi removida. Essa banda, em 238 nm, foi observada a partir da densidade de 8 mA cm^{-2} nas OE do RP-5 em DDB/Nb, como apresentado na Figura B.2 do Apêndice. Os espectros de absorção em função do tempo de eletrólise durante as degradações dos corantes em DDB/Nb para a densidade de 41 mA cm^{-2} estão ilustrados na Figura 30.

Figura 30: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando aplicou-se 41 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB/Nb durante degradações *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

Na Figura 30, observa-se que ocorreu a completa remoção da banda na região do visível, isso denota total descoloração das soluções eletrolisadas. Durante as degradações dos corantes *via* OE o processo de descoloração foi notado visualmente a depender da densidade de corrente aplicada, como pode ser visto na Figura 30 ou nas Figuras B.1 e B.2 do Apêndice.

Ainda utilizando os valores de absorvância e a Equação 40 foi possível calcular os percentuais de remoção de cor em 30 e 90 min de eletrólise, que foram apresentados na Figura 31 para os dois corantes, na qual nota-se uma elevada remoção de cor ($> 90\%$) já nos primeiros 30 min de eletrólise para ambos os corantes, quando densidades de corrente $\geq 21 \text{ mA cm}^{-2}$ foram aplicadas.

Figura 31: Percentual da remoção de cor após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

Considerando o corante RA-19, 100% em remoção de cor foi calculada após 90 min de eletrólise a partir da densidade de 21 mA cm^{-2} . Enquanto que para o RP-5, 100% em descoloração foi observado após 30 min de eletrólise também para densidades $\geq 21 \text{ mA cm}^{-2}$.

No geral, o processo de descoloração foi positivamente influenciado quando aplicou-se densidades de corrente mais elevadas por um período tempo de eletrólise maior, comportamento semelhante foi descrito para as degradações dos corantes *via* OE utilizando os eletrodos de DDB/Ti em célula eletroquímica de um compartimento.

Apesar da OE dos corantes RA-19 e RP-5 já ter sido investigada utilizando filmes de DDB, todos os estudos foram realizados em célula ou reator eletroquímico de um comportamento, portanto, o efeito exclusivo da OE na degradação dos corantes foi avaliado pela primeira vez.

Andrade et al.¹⁸⁶ após degradação eletroquímica do RA-19 utilizando DDB/Nb alcançaram 90% em descoloração após 10 min de eletrólise quando a densidade de corrente

igual a 50 mA cm^{-2} foi aplicada. Degaki et al.¹⁸⁹ observaram 98% em descoloração para uma solução contendo o corante RA-19 após tratamento eletroquímico/químico utilizando DDB/Nb e NaCl aplicando carga de $0,32 \text{ A h L}^{-1}$.

Também utilizando tratamento eletroquímico/químico com DDB e NaCl, Montanaro e Petrucci¹⁸⁷ observaram 100% em remoção de cor para uma solução contendo o RA-19. No mesmo sistema eletroquímico Petrucci e Montanaro¹⁸⁸ ainda concluíram que foram necessários $\sim 25 \text{ min}$ para alcançar total descoloração de um efluente sintético ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaOH}$ nas concentrações de 0,01, 0,023, 0,05 e $0,0125 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) que apresentava o RA-19.

A degradação do RP-5 também já foi investigada via OE por Yavuz e Shahbazi²⁰¹ que mostraram 97% em remoção de cor para solução contendo o RP-5 utilizando eletrodos de DDB/Nb na forma de anéis de Raschig (176 cm^2) que funcionaram como cátodo e ânodo.

O decaimento de concentração dos corantes durante as degradações via OE com DDB/Nb foi calculado utilizando os dados dos espectros de absorção dos corantes e da curva de calibração. Os perfis da remoção dos corantes foram apresentados na Figura 32.

Figura 32: Decaimento de concentração normalizado para os corantes a) RA-19 ($\lambda=593 \text{ nm}$) e b) RP-5 ($\lambda=600 \text{ nm}$), e o logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizado para os corantes c) RA-19 e d) RP-5 em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb para as degradações *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

O decaimento de concentração para ambos os corantes exibiu comportamento semelhante, Figura 32a e 32b. Contudo o corante RP-5 foi completamente removido a partir de densidades de corrente menores. Sendo que o corante RA-19 foi totalmente removido a partir da densidade de corrente igual a 21 mA cm^{-2} , enquanto que densidades $\geq 8 \text{ mA cm}^{-2}$ foram capazes de promover a completa remoção do RP-5.

Além disso, na Figura 32c e 32d, percebe-se uma relação linear entre o logaritmo neperiano da concentração normalizada dos corantes e o tempo de eletrólise, indicando que a remoção dos corantes seguiu o modelo cinético de pseudo primeira ordem. Portanto, a velocidade da reação dependeu da concentração inicial do corante e foi regida por transporte de massa. A Equação 41 descreveu esse modelo cinético.

A partir dos coeficientes angulares dos gráficos da Figura 32c e 32d foi possível obter os valores das constantes de velocidade aparente para a reação de remoção dos corantes em função das densidades de corrente investigadas, Figura 33, na qual observa-se que a velocidade da reação de degradação dos corantes dependeu da densidade de corrente aplicada e foi favorecida em densidades mais elevadas. Além disso, as constantes apresentaram valores próximos para os corantes em densidades $\leq 8 \text{ mA cm}^{-2}$, para as densidades $\geq 21 \text{ mA cm}^{-2}$ o RP-5 foi removido em menor tempo de eletrólise.

Figura 33: Constantes de velocidade aparente para o decaimento de concentração normalizado dos corantes RA-19 e RP-5 em função das densidades de correntes aplicadas ao DDB/Nb nas degradações *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

ii) Remoção de COT

A remoção de COT é outro parâmetro fundamental para avaliar a eficiência da degradação de compostos orgânicos, logo também foi calculada para 30 e 90 min de eletrólise por meio da Equação 43.

Elevados percentuais de mineralização foram quantificados para ambos os corantes, sendo que, esse parâmetro assim como a remoção de cor foi positivamente influenciado pelo aumento do tempo de eletrólise e da densidade de corrente, exceto para as densidades de 8 e 21 mA cm^{-2} , que promoveram percentuais de mineralização semelhantes quando aplicadas a fim de remover o RA-19.

Considerando o corante RP-5, 82% em COT foi removido já nos primeiros 30 min de eletrólise quando a densidade de corrente de 41 mA cm^{-2} foi aplicada; em 90 min o percentual em remoção de COT foi de 90%. Em relação ao corante RA-19, 84% foi o percentual máximo de mineralização calculado após 90 min de degradação aplicando igual densidade de corrente (41 mA cm^{-2}). Um elevado percentual em mineralização (87%) também foi alcançado para o corante RP-5 em menor densidade de corrente (21 mA cm^{-2}) ao final de 90 min de eletrólise. Os percentuais em remoção de COT para ambos os corantes foram apresentados na Figura 34.

Figura 34: Percentual da remoção de COT após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de 0,5 mol L^{-1} a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

Os valores em mineralização calculados para os corantes na OE usando o DDB/Nb em reator filtro-prensa foram superiores aos obtidos na OE em célula eletroquímica em agitação

com os eletrodos de DDB/Ti, na qual foram calculados percentuais de mineralização iguais a 38 e 44% ao final de 120 min de eletrólise para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente, quando a concentração inicial dos corantes foi 25 mg L^{-1} e a densidade de 100 mA cm^{-2} foi aplicada ao eletrodo de DDB₁₅ em célula eletroquímica.

A diferença nesses resultados ocorreu, principalmente, devido ao transporte de massa mais efetivo no sistema eletroquímico em fluxo que no sistema em agitação mecânica. Logo, no reator de fluxo, a geração de radicais hidroxila que é regida por transporte de massa foi favorecida resultando em uma maior remoção de COT.¹⁸⁸ Além disso, a relação entre volume eletrolisado e área do eletrodo também foi menor no reator de fluxo igual $\approx 18 \text{ cm}$ ($500 \text{ mL}/27 \text{ cm}^2$), enquanto que, na célula eletroquímica foi $\approx 104 \text{ cm}$ ($430 \text{ mL}/4,15 \text{ cm}^2$).

Os percentuais de mineralização dos corantes via OE utilizando o DDB/Nb em reator filtro-prensa, ainda superam alguns descritos na literatura como o reportado por Yavuz e Shahbazi²⁰¹ utilizando eletrodo de BDD na forma de anéis de Raschig (176 cm^2), que na condição otimizada observaram 29% em remoção de COT para uma solução contendo o corante RP-5, ou Degaki et al.¹⁸⁹ que relataram 65% em mineralização para o corante RA-19 usando eletrodo de DDB/Nb mesmo na presença de íons cloretos.

iii) Consumo energético e eficiência da corrente

O Consumo Energético (CE) e a Eficiência da Corrente (EC) também foram calculados para 30 e 90 min de eletrólise, pois, o COT foi monitorado nesses tempos, o que possibilitou acompanhar o CE e a EC durante as degradações. As equações utilizadas no cálculo do CE e EC foram as 44 e 45.

Os valores de CE e EC calculados em função da densidade de corrente e do tempo de eletrólise para os corantes RA-19 e RP-5 indicaram que, no geral, o aumento na densidade de corrente e no tempo de eletrólise foi energeticamente desfavorável, sendo que esse comportamento mostrou-se melhor definido para o corante RP-5.

Na Figura 35a, observa-se pouca variação no CE quando aplicou-se densidades de corrente menores (4 e 8 mA cm^{-2}) na OE do corante RA-19, principalmente em 90 min de eletrólise; entretanto, para densidades mais elevadas a energia requerida para mineralizar o composto aumentou. Considerando a EC, o oposto foi observado; logo em densidades mais elevadas (21 e 41 mA cm^{-2}) a EC sofreu pouca variação e em densidades menores a EC apresentou os melhores valores. A maior eficiência (17%) foi calculada quando 8 mA cm^{-2} foi aplicada ao eletrodo de DDB/Nb por 30 min; também nessa condição calculou-se o menor CE (68 kWh kg^{-1}). Apesar dos dados energéticos serem favorecidos, aplicando-se a densidade de 8

mA cm^{-2} , nessa condição somente 23% do composto foi convertido em CO_2 e o percentual em descoloração foi 40%. Portanto, o custo benefício precisa ser avaliado.

Figura 35: Consumo energético e eficiência da corrente em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb ao final de 30 e 90 min de eletrólise para as degradações dos corantes a) RA-19 e b) RP-5, *via* OE. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C), os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

No processo de degradação do RP-5, o menor CE (47 kWh kg^{-1}) e a maior EC (22%) também foram determinados aplicando-se uma densidade de corrente baixa (4 mA cm^{-2}) ao eletrodo de DDB/Nb por 30 min de eletrólise, todavia o percentual de mineralização nessa condição foi 7,7% e somente 18% da cor foi removida.

A OE em reator filtro-prensa com dois compartimentos foi eficiente em remover os corantes RA-19 e RP-5 provendo total descoloração e parcial mineralização. Considerando a corrente mais elevada (41 mA cm^{-2}) quando aplicada ao eletrodo de DDB/Nb, os corantes RA-

19 e RP-5 foram removidos em 7,5 e 5 min de eletrólise, atingindo percentuais em mineralização de 84% em 90 min com CE de 414 kWh kg⁻¹ e de 82% em 30 min com CE de 291 kWh kg⁻¹, respectivamente. Logo, para promover semelhantes percentuais de mineralização aos corantes, o RA-19 demandou maior tempo de eletrólise e apresentou maior CE que o RP-5, comprovando mais uma vez a maior estabilidade da molécula, bem como dos subprodutos de degradação.

Por fim, a remoção dos corantes foi mais eficiente via OE no sistema eletroquímico em fluxo com dois compartimentos ao invés do sistema utilizando célula eletroquímica de um compartimento em agitação, pois, comparando as degradações das soluções que continha os corantes nas concentrações iniciais mais próximas 20 e 25 mg L⁻¹ para o sistema em fluxo com DDB/Nb e para o sistema em agitação com o eletrodo de DDB₁₅, aplicando as seguintes densidades de corrente 41 e 100 mA cm⁻², respectivamente. A remoção dos corantes ocorreu em menor tempo de eletrólise no sistema em fluxo, sendo que o RA-19 e RP-5 foram removidos em 7,5 e 5 min, respectivamente; enquanto que, no sistema em batelada os corantes foram removidos em 15 min.

Além disso, maiores percentuais de mineralização dos corantes associados a menores consumos energéticos foram promovidos no sistema em fluxo. Nesse sistema, os seguintes valores de mineralização: 84% em 90 min com CE de 414 kWh kg⁻¹ e 82% em 30 min com CE de 291 kWh kg⁻¹ foram calculados para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente. Enquanto que no sistema em batelada com agitação, percentuais de mineralização de 38 e 44% ao final de 120 min de eletrólise foram calculados para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente, com consumos energéticos de 838 e 5.686 kWh kg⁻¹.

A diferença na eficiência da degradação dos corantes via OE está centrada na configuração distinta dos sistemas eletroquímicos, sendo que o reator de fluxo do tipo filtro-prensa favoreceu o transporte de massa, assim como a liberação dos gases desprendidos devido ao posicionamento dos eletrodos evitando o bloqueio da superfície.

Além disso, a OE em célula eletroquímica por ser de um compartimento possibilitava a recombinação dos subprodutos de degradação dos corantes que tanto podiam sofrer oxidação quanto redução, enquanto que na OE realizada em reator de fluxo somente o processo de oxidação foi possível já que o reator continha dois compartimentos.

5.2.3.2 Processo Eletro-Fenton aplicado à degradação dos corantes RA-19 e RP-5

O efeito somente do processo eletro-Fenton (EF) nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 também foi avaliado utilizando o reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos, sendo que a eficiência do processo foi investigada em função das concentrações iniciais de íons Fe^{2+} (0, 0,01, 0,05 e 0,10 mmol L⁻¹). O cátodo utilizado foi eletrodo de CVR e o potencial aplicado foi -0,4 V vs. Ag/AgCl. Assim como na OE dos corantes, primeiro os dados da análise UV-VIS foram abordados e em seguida os dados referentes a remoção de COT foram considerados.

i) Análise UV-VIS

Analizando a região do ultravioleta dos espectros de absorção em função do tempo de eletrólise e das concentrações iniciais de íons Fe^{2+} para a degradação do RA-19 pelo processo EF, observou-se um comportamento distinto do apresentado no decorrer da OE nos dois sistemas eletroquímicos estudados.

As bandas de absorção em 254 e 285 nm foram intensificadas no início das degradações do RA-19. Todavia, no decorrer das eletrólises a intensidade da banda na região do ultravioleta diminuiu. Esse comportamento foi observado nos espectros quando as concentrações iniciais de íons $\text{Fe}^{2+} \geq 0,01$ mmol L⁻¹ foram utilizadas, como mostrado na Figura B.3 do Apêndice.

Em relação ao corante RP-5, assim como na OE do corante, observou-se a formação de uma banda bem definida na região do ultravioleta durante a eletrólise, porém na degradação via EF a banda ocorreu em 258 nm ao invés de 238 nm como na OE. Apesar da presença dessa banda também indicar a formação de compostos intermediários de degradação que apresentavam as transições $\pi-\pi^*$, isso sugere que o corante foi degradado por um mecanismo diferente que na OE.

Além disso, a intensidade da banda formada diminuiu no decorrer da eletrólise provavelmente devido à oxidação desses compostos intermediários de degradação. A formação da banda de absorção definida em 258 nm, que desapareceu no decorrer das eletrólises, foi observada para as concentrações iniciais de íons $\text{Fe}^{2+} \leq 0,01$ mmol L⁻¹, como apresentado na Figura B.4 do Apêndice.

Nas demais concentrações investigadas, principalmente, para a concentração inicial de íons Fe^{2+} igual a 0,05 mmol L⁻¹ ocorreu apenas um aumento na intensidade da absorbância nos comprimentos de onda compreendidos entre 225 e 275 no início da eletrólise, mas a presença

de uma banda definida não foi notada, possivelmente porque a cinética da degradação do corante foi mais rápida, não permitindo a detecção desses compostos intermediários de degradação.

Os espectros de absorção em função do tempo de eletrólise quando a concentração inicial de íons Fe^{2+} foi $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ foi apresentado na Figura 36, na qual, pode-se observar os comportamentos descritos.

Figura 36: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando a concentração inicial de íons Fe^{2+} foi $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ durante as degradações *via* EF aplicando-se $-0,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram 20 mg L^{-1} .

Considerando a região do visível nos espectros de absorção (Figuras B.3 e B.4 do Apêndice), percebe-se que a intensidade da absorbância diminuiu em função do tempo de eletrólise. Sendo que, total remoção dessa banda foi observada para o corante RA-19 a partir da concentração de íons Fe^{2+} igual a $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, entretanto, mesmo na ausência de íons Fe^{2+} a banda de absorção na região do visível foi totalmente removida para o RP-5, mostrando que a degradação *via* H_2O_2 eletrogerado também foi efetiva em promover descoloração das soluções contendo o corante RP-5.

A remoção de cor das soluções contendo os corantes pelo processo EF foi quantificada em função das concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} para 30 e 90 min de eletrólise, como observado na Figura 37, na qual, nota-se que o processo EF foi capaz de promover elevada

descoloração dos corantes; além disso, esse parâmetro foi favorecido pelo aumento da concentração de íons Fe^{2+} .

Figura 37: Percentual da remoção de cor após 30 e 90 min de eletrólise em função das concentrações iniciais de íons Fe^{2+} nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

Na remoção do RP-5, um elevado percentual de descoloração (91%) foi calculado mesmo na ausência de íons Fe^{2+} ao final de 90 min de eletrólise, nessa condição 38% de cor da solução contendo o corante RA-19 foi removida. Total remoção de cor dos corantes foi atingida em 30 min quando as concentrações iniciais de íons Fe^{2+} foram $0,05$ ou $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ para os corantes RP-5 e RA-19, respectivamente. Sendo assim, infere-se que a molécula do corante RA-19 mostrou-se mais estável que a do RP-5, tanto para a degradação via OE quanto via EF.

O corante RP-5 também foi removido em menor tempo de eletrólise que o RA-19 como mostra os perfis de decaimento de concentração normalizada dos corantes em função do tempo de eletrólise e das concentrações iniciais de íons Fe^{2+} (Figura 38a e 38b). Ao final de 90 min de eletrólise, comparando as soluções mais concentrada em íons Fe^{2+} ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) o RP-5 foi totalmente removido em 7,5 min, enquanto que, o RA-19 foi removido em 15 min de eletrólise. Além disso, total remoção do RA-19 foi alcançada a partir da concentração inicial de íons Fe^{2+} igual a $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, todavia para o RP-5 o mesmo comportamento ocorreu a partir de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 38: Decaimento de concentração normalizado para os corantes a) RA-19 ($\lambda=593$ nm) e b) RP-5 ($\lambda=600$ nm), e o logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizado para os corantes c) RA-19 e d) RP-5 em função do tempo de eletrólise e das concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} nas degradações *via* processo EF, aplicando-se $-0,4$ V *vs* Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5$ mol L⁻¹ a temperatura ambiente ($23^\circ C$) e $pH \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹.

O logaritmo neperiano da concentração normalizada dos corantes relacionou-se linearmente com o tempo de eletrólise (Figura 38c e 38d), indicando que a remoção dos corantes seguiu o modelo cinético de pseudo primeira ordem que foi descrito pela Equação 41.

As constantes de velocidade aparente calculadas para o processo de degradação dos corantes *via* EF mostram que a velocidade da reação foi favorecida com o aumento da concentração inicial de íons Fe^{2+} e o RA-19 foi significativamente removido em menor velocidade que o RP-5, Figura 39. Esse comportamento ressalta mais uma vez que a molécula do corante RA-19 é mais estável que a do RP-5. Além disso, a velocidade da reação foi favorecida em soluções mais concentradas de íons Fe^{2+} já que ocorreu maior geração de radicais hidroxila tendo em vista que o ferro é um catalisador para a reação de clivagem do H_2O_2 , Equação 18.

Figura 39: Constantes de velocidade aparente para o decaimento de concentração normalizado dos corantes RA-19 e RP-5 em função das concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} nas degradações *via* processo EF, aplicando-se -0,4 V vs Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

ii) Remoção de COT

O percentual de mineralização foi avaliado durante a degradação dos corantes pelo processo EF em 30 e 90 min em função da concentração inicial de íons Fe^{2+} e mostrou que a remoção de COT dos corantes, assim como o percentual de descoloração, foi favorecida com o aumento da concentração inicial de íons Fe^{2+} . Porém, na ausência de íons Fe^{2+} a remoção de COT foi desprezível, menor que o limite de detecção do equipamento, apesar da elevada remoção de cor observada nessa condição.

Vale ressaltar que os grupos cromóforos dos corantes podem sofrer redução, como apresentado nas Figuras 8 e 9. A antraquinona, grupo cromóforo do RA-19, pode ser reduzido formando a antrahidroquinona, um composto incolor que ainda contém anéis aromáticos e elevada massa molecular.²¹⁴ O grupo cromóforo do corante RP-5 (R-N=N-R_1) é suscetível a redução via $4e^-$ gerando NH_2 , todavia não ocorre remoção de matéria orgânica, havendo somente o processo de descoloração.^{214,219}

Os percentuais baixos de mineralização na ausência de íons Fe^{2+} indicam que a remoção de cor foi causada por processos de redução dos grupos cromóforos ao invés de oxidação por meio dos radicais hidroxila, provenientes da clivagem do H_2O_2 .

Os maiores percentuais em remoção de COT pelo processo EF foram iguais a 60 e 74% para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente. Esses percentuais foram calculados para a

solução inicial mais concentrada em íons Fe^{2+} ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) ao final de 90 min de eletrólise, como observado na Figura 40.

Figura 40: Percentual da remoção de COT após 30 e 90 min de eletrólise em função das concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* processo EF, aplicando-se $-0,4 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

Comparando os percentuais de descoloração e mineralização dos corantes alcançados nas degradações *via* EF, percebe-se que os percentuais em descoloração foram superiores aos de mineralização. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a mineralização ser decorrente apenas do processo de oxidação, porém, a descoloração também pode ser ocasionada pela redução dos corantes.

Além disso, pode ter ocorrido a formação de intermediários de degradação mais resistentes que demandaram maior tempo de eletrólise para chegar a completa mineralização e, sobretudo, para ocorrer descoloração basta haver quebra ou redução do grupo cromóforo. Enquanto que, no processo de mineralização a matéria orgânica é convertida em CO_2 , já sendo reportado na literatura que o processo de descoloração dos corantes ocorre mais facilmente que o processo de mineralização.^{228,229}

iii) Consumo energético e eficiência da corrente

O CE e a EC também foram calculados para a degradação dos corantes *via* EF em 30 e 90 min de eletrólise, assim como, a remoção de COT e cor. Contudo não foi possível calcular

os valores de CE e EC em função das soluções iniciais que não continham íons Fe^{2+} , tendo em vista que a remoção de COT não foi observada, como ilustra a Figura 41.

Figura 41: Consumo energético e eficiência da corrente em função das concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} ao final de 30 e 90 min de eletrólise para as degradações dos corantes a) RA-19 e b) RP-5, *via* processo EF, aplicando-se - 0,4 V *vs* Ag/AgCl ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de 0,5 mol L^{-1} a temperatura ambiente (23°C) e pH $\approx$ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

A energia requerida para mineralizar o corante RA-19 *via* processo EF foi expressivamente menor que no processo de OE utilizando DDB/Nb. O valor máximo alcançado em CE para o processo EF foi de 230 kWh kg^{-1} , após 90 min de eletrólise quando a concentração inicial de íons Fe^{2+} foi 0,01 mmol L^{-1} ; esse valor é 1,8 vezes menor que o valor de CE máximo (414 kWh kg^{-1}) calculado para a OE.

Além disso, os dados energéticos foram desfavorecidos com aumento do tempo de eletrólise e apresentaram pouca variação em função da concentração inicial de íons Fe^{2+} , principalmente em 30 min de eletrólise, as variações máximas do CE e da EC nesse tempo de

eletrólise foram de 24 kWh kg⁻¹ e 1,9%, respectivamente, porém considerando 90 min de eletrólise a variação foi um pouco mais acentuada, como observado na Figura 41a.

Comportamento distinto foi notado na degradação do corante RP-5, Figura 41b, que apresentou um elevado CE e uma baixa EC quando a solução inicial continha apenas 0,01 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺, esse resultado ocorreu devido à baixa capacidade em remover COT dessa condição.

Em soluções mais concentradas em íons Fe²⁺ (0,05 e 0,10 mmol L⁻¹), o CE para o processo de degradação do RP-5 diminuiu drasticamente, atingindo o menor CE (46 kWh kg⁻¹) em 30 min de eletrólise quando a concentração inicial de íons Fe²⁺ foi 0,10 mmol L⁻¹, nessa condição, a maior EC (6,2%) também foi calculada associada a mineralização de 42% do corante.

Além disso, o CE apresentou pouca variação em função do tempo de eletrólise e da concentração inicial de íons Fe²⁺ para valores $\geq 0,05$ mmol L⁻¹, contudo a EC foi desfavorecida com aumento do tempo de eletrólise, Figura 41b.

O melhor percentual em remoção de COT (74%) via EF para o RP-5 foi calculado após 90 min de eletrólise, quando a concentração inicial de íons Fe²⁺ foi 0,10 mmol L⁻¹, para promover essa mineralização a energia requerida foi 208 kWh kg⁻¹. Enquanto que, para o RA-19, o maior percentual de mineralização foi 60% com CE de 204 kWh kg⁻¹, calculados para a concentração de íons Fe²⁺ igual a 0,10 mmol L⁻¹. Apesar dos valores de CE serem próximos para ambos os corantes, o percentual de mineralização foi superior para o RP-5, em torno de 20%. Ainda nessa condição os corantes RA-19 e RP-5 foram completamente removidos em 15 e 7,5 min, respectivamente.

Vale mencionar que as concentrações iniciais de íons Fe²⁺ estudadas estavam abaixo do limite (15 mg L⁻¹) determinado para descarte dos efluentes em corpos hídricos, segundo o padrão de lançamento de efluente para a concentração de ferro dissolvido regulamentado pela Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011.¹⁸

A degradação do corante RA-19 via EF já foi mencionada na literatura, utilizando eletrodo de difusão gasosa, entretanto baixo percentual de mineralização (39%) foi alcançado, além de 95% em descoloração.¹⁹⁰ Total descoloração e remoção de COT > 90% para o RA-19 foi observado por He et al.¹⁹¹ após tratamento via EF utilizando fibra de carbono ativada e nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ como catalisador.

Um elevado percentual em mineralização > 90% e 100% em descoloração com CE de 717 kW h L⁻¹ para o RP-5 já foi alcançado utilizando o eletrodo de CVR.³² Enquanto que,

parcial remoção de cor (82%) com mineralização de 68% e EC de 74% foram determinados no processo EF utilizando o eletrodo de carbono vítreo.²⁰²

Eletrodos de grafite também já foram empregados como cátodo no processo EF a fim de degradar o RP-5.^{57,203,204} Em presença de Fe alginato em gel ($2,68 \text{ mmol L}^{-1}$), o melhor resultado de degradação foi 90% em descoloração com CE de 24 kWh kg^{-1} e 65% em remoção de DQO com CE de 36 kWh kg^{-1} .^{57,203} Quando utilizaram o eletrodo de grafite como cátodo e como ânodo DDB, notaram total descoloração e remoção de 87% em DQO com CE de 13 kWh kg^{-1} .²⁰⁴

5.2.3.3 Combinação entre H_2O_2 eletrogerado e oxidação eletroquímica nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5

A combinação de processos de degradação com H_2O_2 eletrogerado e OE (CP) foi avaliada na remoção dos corantes RA-19 e RP-5 em função da densidade de corrente aplicada (4, 8, 21 e 41 mA cm^{-2}), tendo como eletrodo de trabalho o DDB/Nb e como contra-eletrodo o CVR. A eficiência do processo também foi investigada considerando as análises de UV-VIS e COT.

i) Análise UV-VIS

Os espectros de absorção em função da densidade de corrente para a CP foram apresentados nas Figuras B.5 e B.6 do Apêndice, somente uma condição foi escolhida para discutir os resultados, tendo em vista que um comportamento semelhante foi observado para as outras condições experimentais.

Considerando o RA-19, observou-se que total remoção da banda na região do visível, bem como, parcial remoção das bandas no ultravioleta foram alcançadas a depender da densidade de corrente aplicada, Figura B.5 do Apêndice. Além disso, a intensidade das bandas de absorção foram reduzindo gradativamente em função do tempo de eletrólise, sendo que em densidades de corrente mais elevadas ocorreu uma maior remoção das bandas.

A degradação do RP-5 via CP também promoveu a diminuição gradativa da intensidade das bandas de absorção tanto do visível quanto do ultravioleta. Apenas na densidade mais elevada (41 mA cm^{-2}) foi detectado um aumento sutil da intensidade da absorbância entre os comprimentos de onda 225 e 275 nm, contudo não houve a formação de uma banda de absorção definida como observado nos demais processos de degradação do corante RP-5 avaliados nesse estudo. Na Figura 42 é possível observar os comportamentos descritos para os espectros de

absorção em função do tempo de eletrólise para ambos os corantes quando a densidade de 41 mA cm^{-2} foi aplicada ao DDB/Nb.

Figura 42: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise quando aplicou-se 41 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB/Nb durante as degradações *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram 20 mg L^{-1} .

Ainda utilizando a técnica de espectrofotometria foi possível monitorar a remoção de cor das soluções contendo os corantes durante as degradações *via* CP em 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas.

O processo de descoloração foi favorecido com o aumento da densidade de corrente aplicada; exceto para as densidades de 4 e 8 mA cm^{-2} que apresentaram similares percentuais em descoloração tanto em 30 min quanto em 90 min de eletrólise para ambos os corantes.

Além disso, percentuais de descoloração $> 99\%$ foram atingidos já nos primeiros 30 min de eletrólise para os dois corantes quando aplicou-se 41 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB/Nb. Um elevado percentual em remoção de cor (94%) para o corante RA-19 também foi calculado em 30 min aplicando uma densidade de corrente menor (21 mA cm^{-2}). Esses resultados indicam a eficiência da CP em promover a descoloração das soluções contendo os corantes.

A Figura 43 mostra que os percentuais de descoloração promovidos pela CP foram próximos para ambos os corantes, diferente de como ocorreu nos demais processos avaliados nesse estudo. Comparando-se iguais densidades de corrente e tempo de eletrólise, apenas a

densidade de 21 mA cm^{-2} em 30 min de eletrólise apresentou um comportamento distinto, já que, o percentual de descoloração para o corante RA-19 foi superior ao do RP-5.

Figura 43: Percentual da remoção de cor após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

A semelhança nos percentuais de descoloração para os corantes pode ser justificada pelo fato de que na CP as moléculas dos corantes tanto podiam sofrer redução quanto oxidação na superfície dos eletrodos, bem como, pela interação com os diversos agentes oxidantes eletrogerados, tais como, $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Sendo assim, a descoloração dos corantes ocorreu via vários processos resultando na similaridade entre os percentuais de descoloração para as soluções contendo os diferentes corantes.

Os dados obtidos dos espectros de absorção e da curva de calibração também permitiram calcular a concentração dos corantes em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente investigadas. Os perfis do decaimento de concentração normalizada dos corantes RA-19 e RP-5 mostram que a remoção dos compostos foi favorecida com aumento da densidade de corrente aplicada, contudo as menores densidades (4 e 8 mA cm^{-2}) apresentaram um comportamento muito semelhante.

Além disso, ambos os corantes foram completamente removidos a partir da densidade de 21 mA cm^{-2} ao final de 90 min de eletrólise, no entanto, o RA-19 foi removido em 30 min e o RP-5 em 60 min nessa densidade de corrente. Considerando o RA-19, observou-se que as densidades de 41 e 21 mA cm^{-2} removeram o corante em igual tempo de eletrólise (30 min).

Contudo para o RP-5, o aumento na densidade de corrente de 21 para 41 mA cm^{-2} diminui o tempo requerido para promover a completa remoção do corante, que passou de 60 para 10 min de eletrólise, respectivamente. Esse comportamento pode ser observado na Figura 44a e 44b.

Figura 44: Decaimento de concentração normalizado para os corantes a) RA-19 ($\lambda=593$ nm) e b) RP-5 ($\lambda=600$ nm), e o logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizado para os corantes c) RA-19 e d) RP-5 em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo DDB/Nb para as degradações *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

O logaritmo neperiano da concentração normalizada dos corantes em função do tempo de eletrólise apresentou uma relação linear, logo, o modelo cinético para a remoção dos corantes de forma aproximada foi de pseudo primeira ordem, Figura 44c e 44d.

Os valores das constantes de velocidade aparente calculados em função das densidades de corrente aplicadas ao DDB/Nb na degradação dos corantes RA-19 e RP-5 *via* CP mostram o efeito positivo provocado pelo aumento da densidade de corrente na velocidade da reação de remoção dos corantes, principalmente para valores $\geq 8 \text{ mA cm}^{-2}$. Considerando as densidades de 4 e 8 mA cm^{-2} valores semelhantes de constantes foram calculados para ambos os corantes.

Diferente dos demais processos aplicados a degradação dos corantes nesse estudo, valores próximos de constantes de velocidade aparente foram calculados para os corantes na degradação *via* CP, considerando as densidades $\leq 21 \text{ mA cm}^{-2}$. Na densidade mais elevada (41

mA cm^{-2}) esse comportamento não foi observado e o RP-5 foi removido em menor tempo de que o RA-19. Na Figura 45 é possível observar as constantes de velocidade aparente calculadas em função das densidades de corrente para cada corante na degradação via CP.

Figura 45: Constantes de velocidade aparente para o decaimento de concentração normalizado dos corantes RA-19 e RP-5 em função das densidades de correntes aplicadas ao DDB/Nb para as degradações *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

ii) Remoção de COT

Os percentuais em remoção de COT promovidos pela CP em função das densidades de correntes aplicadas ao DDB/Nb foram calculados em 30 e 90 min de eletrólise. A mineralização determinada para o corante RA-19 *via* CP em 30 min de eletrólise variou pouco em função da densidade de corrente aplicada, excetuando a densidade de 8 mA cm^{-2} que promoveu 40% em remoção de COT, as demais densidades atingiram mineralização em torno de 19%.

Ainda considerando os valores de mineralização em 30 min de eletrólise, porém referente a degradação do RP-5, observou-se que os valores de remoção de COT foram semelhantes quando aplicou-se 4 ou 8 mA cm^{-2} , variando em menos de 1%. Entretanto, para as densidades $\geq 8 \text{ mA cm}^{-2}$ notou-se que a mineralização foi favorecida com o aumento da densidade de corrente aplicada. Esse comportamento também ocorreu em 90 min de eletrólise para ambos os corantes, como ilustra a Figura 46.

Figura 46: Percentual da remoção de COT após 30 e 90 min de eletrólise em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações dos corantes RA-19 e RP-5 *via* CP, utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23°C) e pH ≈ 3, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L⁻¹.

Os percentuais máximos em remoção de COT na CP foram alcançados em 90 min de eletrólise aplicando-se 41 mA cm⁻² ao DDB/Nb, sendo iguais a 72 e 82% para os corantes RA-19 e RP-5, respectivamente. Em igual densidade de corrente, a OE também promoveu a máxima mineralização, igual a 84% para o RA-19 e 90% para o RP-5. No processo EF, a máxima remoção em COT foi de 60 e 74% para os respectivos corantes RA-9 e RP-5, quando a concentração de íons Fe²⁺ foi de 0,10 mmol L⁻¹ ao final de 90 min de eletrólise.

Inferese-se que o processo de degradação dos corantes *via* EF foi o menos eficiente na remoção de COT, esse resultado pode ser justificado pelo fato de que a mineralização ocorre essencialmente devido à oxidação dos compostos. No caso do processo EF, os compostos são oxidados somente por meio dos radicais hidroxila gerados a partir da clivagem do H₂O₂. Nos demais processos, os corantes podiam ser oxidados na superfície do eletrodo, bem como, pelos radicais hidroxila e por outros agentes oxidantes eletrogerados na superfície do eletrodo de DDB/Nb, como S₂O₈⁻².

Além disso, a OE foi um pouco mais efetiva na remoção de COT quando comparada a CP, isso possivelmente ocorreu porque na CP os compostos também estavam suscetíveis a redução. Resultado similar foi encontrado por Jović et al.¹⁹⁸ que reportaram uma melhora no percentual de mineralização do RP-5 em 22%, após adicionar a membrana Flemion 0820 entre os eletrodos de Pt (área ativa de 25 cm²).

iii) Consumo energético e eficiência da corrente

Promover elevada remoção em COT é desejável, contudo o CE e a EC também devem ser levados em consideração na avaliação da eficiência de processos eletroquímicos de degradação. O CE e a EC para a CP em função da densidade de corrente, assim como nos demais processos realizados em reator filtro-prensa foram calculados em 30 e 90 min de eletrólise, como mostrado na Figura 47.

Figura 47: Consumo energético e eficiência da corrente em função das densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb ao final de 30 e 90 min de eletrólise para as degradações dos corantes a) RA-19 e b) RP-5, via CP utilizando os eletrodos de CVR+DDB/Nb. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais dos corantes foram de 20 mg L^{-1} .

Considerando os dois corantes, percebe-se que o CE aumentou quando densidades de corrente mais elevadas foram aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb, exceto na degradação do RA-19 quando aplicou-se as duas menores densidades (4 e 8 mA cm^{-2}) em 30 min de eletrólise que

apresentaram valores semelhantes. Entretanto a EC apresentou comportamento diferente para cada corante.

A EC para o processo de degradação do corante RA-19, no geral, diminuiu com aumento da densidade corrente aplicada, excetuando para as duas menores densidades (4 e 8 mA cm⁻²) em 30 min de eletrólise, que assim como o CE também apresentaram valores próximos. O tempo de eletrólise apresentou pouca influência na EC para densidades ≥ 21 mA cm⁻², contudo para densidades menores a eficiência foi maior em 30 min, o valor máximo em eficiência (24%) foi calculado em 30 min de eletrólise para 4 ou 8 mA cm⁻².

Em relação a EC calculada para o processo de degradação do RP-5, observou-se uma pequena variação em função do tempo de eletrólise e das densidades de corrente aplicadas, sendo que a EC (6,3%) foi um pouco melhor quando aplicou-se a menor densidade de corrente (4 mA cm⁻²).

A CP aplicada a degradação dos corantes em reator de fluxo com dois compartimentos foi eficiente em promover mineralização e descoloração, uma vez que os corantes RA-19 e RP-5 foram totalmente removidos nos respectivos tempos de eletrólise 30 e 15 min quando a densidade de 41 mA cm⁻² foi aplicada ao eletrodo de DDB/Nb, ainda nessa condição os maiores percentuais em remoção de COT foram calculados, sendo iguais a 72 e 82% associados a consumos energéticos de 562 e 745 kWh kg⁻¹, respectivamente, em 90 min de eletrólise.

5.3 Comparação entre os processos de degradação aplicados nos sistemas em batelada e em fluxo

Todos os processos aplicados a degradação dos corantes RA-19 e RP-5 nesse estudo foram capazes de remover cor e COT das soluções contendo os corantes, tanto em batelada utilizando célula eletroquímica com um compartimento em agitação, quanto em reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos.

A melhor condição de degradação dos corantes em célula eletroquímica com os eletrodos de DDB/Ti foi determinada quando aplicou-se 100 mA cm⁻² ao DDB₁₅, nessa condição o processo de OE removeu os corantes RP-5 e RA-19 em 35 e 50 min de eletrólise, respectivamente, promovendo 37% em mineralização com EC de 376 e 3.516 kWh kg⁻¹, total mineralização só foi observada após 8 h de eletrólise, nessa condição.

Avaliando os processos de degradação dos corantes realizados em reator do tipo filtro-prensa, a OE foi eficiente em degradar os corantes RA-19 e RP-5, que foram removidos em 7,5 e 5 min de eletrólise, respectivamente, quando aplicou-se 41 mA cm⁻² em relação ao eletrodo

de DDB/Nb, atingindo percentuais em mineralização de 84% em 90 min com consumo energético de 414 kWh kg⁻¹ para o RA-19 e de 82% em 30 min com consumo energético de 291 kWh kg⁻¹ para o RP-5.

No processo EF em presença de 0,10 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺ os menores consumos energéticos foram calculados e os respectivos corantes RA-19 e RP-5 foram removidos em 15 e 7,5 min de eletrólise com remoção de COT de 60 e 74% ao final de 90 min de eletrólise associado a consumos energéticos iguais a 208 e 204 kWh kg⁻¹.

Contudo, na CP quando a densidade de corrente igual a 41 mA cm⁻² foi aplicada em relação ao eletrodo de DDB/Nb, os corantes RA-19 e RP-5 foram removidos em 30 e 15 min de eletrólise e os maiores consumos energéticos foram calculados em reator, iguais a 562 e 745 kWh kg⁻¹ para promover mineralização de 72 e 82% aos corantes RA-19 e RP-5, respectivamente, ao final de 90 min de eletrólise. A Tabela 10 resume os melhores resultados de degradação alcançados.

Tabela 10: Comparação entre os diferentes processos aplicados na degradação dos corantes RA-19 e RP-5 realizados nos sistemas eletroquímicos em batelada e em fluxo. Em batelada: as concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L⁻¹ e o eletrólito foi K₂SO₄ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C; em fluxo: as concentrações iniciais dos corantes foram 20 mg L⁻¹ e o eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹

PROCESSOS ELETROQUÍMICOS		Descoloração total / min		Remoção de COT / %		CE / kWh kg ⁻¹	
		RA-19	RP-5	RA-19	RP-5	RA-19	RP-5
BATELADA	OE - DDB ₁₅ (j = 100 mA cm ⁻²)	50	35	37 em 2 h		376	3516
				100 em 8 h		em 2 h	
	OE - DDB/Nb (j = 41 mA cm ⁻²)	7,5	5	84 em 90 min	82 em 30 min	414 em 90 min	291 em 30 min
FLUXO	EF - CVR (C ₀ (Fe ²⁺) = 0,10 mmol L ⁻¹)	15	7,5	60 em 90 min	74 em 90 min	208 em 90 min	204 em 90 min
	CP - CVR + DDB/Nb (j = 41 mA cm ⁻²)	30	15	72 em 90 min	82 em 90 min	562 em 90 min	745 em 90 min

Os menores consumos energéticos associados ao processo EF pode ser justificado pelo uso da técnica de cronoamperometria enquanto que nos demais utilizou-se a cronopotenciometria. A cronopotenciometria promove maiores taxas de reações, entretanto a concentração do analito vai diminuindo no decorrer da análise e, por conseguinte, a EC diminui e o CE aumenta por causa da interferência de reações paralelas na mineralização dos compostos.

Já na cronoamperometria os valores de EC são maiores, pois, aplica-se potencial constante, o que faz reduzir o CE.¹⁰

Portanto, o processo energeticamente mais favorável aplicado a degradação dos corantes foi o EF, considerando o custo benefício em relação a mineralização e CE. Outra condição ótima de degradação do corante RP-5 pode ser também o processo de OE em reator filtro-prensa que promoveu 82% em remoção de COT após 30 min com CE de 291 kWh kg⁻¹.

CONCLUSÕES

As degradações eletroquímicas dos corantes RA-19 e RP-5, tanto em célula eletroquímica de um compartimento com agitação e os eletrodos de DDB/Ti (5.000 e 15.000 ppm relação B/C), quanto em reator de fluxo do tipo filtro-prensa com dois compartimentos contendo os eletrodos de DDB/Nb (5.000 ppm relação B/C) e CVR (60 ppi) mostraram-se promissoras, pois, promoveram completa descoloração e parcial mineralização.

As variáveis estudadas, tais como, configuração do sistema eletroquímico, densidade de corrente, dopagem dos eletrodos de DDB/Ti e a concentração inicial de íons Fe^{2+} influenciaram na eficiência dos processos propostos, que foram em célula eletroquímica a Oxidação eletroquímica, e em reator do tipo filtro-prensa a Oxidação Eletroquímica (OE), o processo Eletro-Fenton (EF) e a cominação de processos de degradação com H_2O_2 eletrogerado e OE (CP).

No geral, a descoloração ocorreu em menor tempo de eletrólise para o corante RP-5 que para o RA-19, além disso, a habilidade em promover mineralização foi maior para os processos realizados no reator de fluxo ao invés da célula eletroquímica em agitação. Ao mesmo tempo que, a energia requerida para promover a degradação, não só dependeu da estrutura molecular dos corantes, como também da configuração dos sistemas e dos processos aplicados; o que mostra a importância de estudar a degradação eletroquímica de vários compostos, a fim de expandir o conhecimento, almejando uma futura aplicação industrial da técnica.

Em relação à OE dos corantes em célula eletroquímica utilizando os eletrodos de DDB/Ti, que apresentaram alta estabilidade mesmo após várias horas de eletrólise; concluiu-se que, o processo apresentou repetibilidade satisfatória, foi capaz de remover completamente os corantes, resultando na total descoloração em ambas as dopagens de boro estudadas. Porém, o eletrodo de maior dopagem (DDB₁₅) favoreceu principalmente a cinética da reação de remoção dos corantes.

Além disso, total mineralização foi observada com o DDB₁₅, todavia, demandou um tempo de eletrólise demasiado (8 h) e segundo o teste *t* o percentual de mineralização independeu das moléculas dos compostos. O processo proposto ainda minimizou a toxicidade do corante RA-19 contra as bactérias *Vibrio fischeri*, entretanto, a toxidade do RP-5 não diminuiu após o processo de degradação.

Os processos realizados no sistema em fluxo com o reator do tipo filtro-prensa promoveram elevados percentuais em descoloração e mineralização em um curto tempo de eletrólise. O processo EF foi energeticamente mais favorável na remoção dos corantes

considerando a relação entre mineralização promovida e energia requerida. No entanto, a CP ocasionou no aumento da energia requerida para mineralizar os corantes. Logo, os processos de OE e EF aplicados separadamente foram mais eficientes na remoção dos corantes que a CP.

Considerando todos os processos estudados nos dois sistemas eletroquímicos a fim de degradar os corantes, o processo mais eficiente foi o EF. Por outro lado, a OE em célula eletroquímica apresentou o pior desempenho. A degradação do RP-5 via OE em reator de fluxo também apresentou elevada eficiência.

Vale ressaltar que, os processos propostos promoveram rápida descoloração das soluções que continham os corantes, o que motiva o estudo do “scale-up” dos processos utilizando amostras reais; tendo em vista que o principal desafio no tratamento de efluentes têxteis é remover a coloração. Contudo, mais estudos precisam ser realizados levando-se em conta principalmente os materiais eletródicos e a configuração dos sistemas eletroquímicos.

Além disso, foram utilizados eletrodos de DDB/Ti altamente dopados, que apesar das dificuldades inerentes à produção, apresentaram elevada estabilidade química e mecânica, além de não sofrer adsorção ou desativação, características desejáveis a um material eletródico que possivelmente pode ser aplicado industrialmente.

Por fim, concluiu-se que os processos eletroquímicos propostos podem ser uma alternativa aos processos físicos químicos aplicados atualmente no tratamento dos efluentes têxteis, processos esses, que apenas transferem o poluente de fase, enquanto que a degradação eletroquímica oxida a molécula do poluente, podendo chegar à completa mineralização.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Na continuidade deste estudo é proposto avaliar o efeito tóxico de outros meios eletrólitos, pois, o sulfato de potássio foi um interferente a essa análise. Além de investigar a degradação de outros corantes e compostos orgânicos em efluentes reais a fim de alcançar o scale-up do processo. Assim como, estudar a combinação de outros processos no tratamento de compostos poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SANTOS, J. O.; SANTOS, R. M. S.; GOMES, M. A.; MIRANDA, R. C.; NÓBREGA, I. G. M. A qualidade da água para o consumo humano: uma discussão necessária. **Rev. Bras. Gest. Ambient.**, v. 7, n. 2, p. 19-26, 2013.
- 2 AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil**. Brasília: Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, 2005. 175 p.
- 3 AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2013**. Brasília: Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, 2013. v. 2, 432 p.
- 4 MÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ORNELAS-DÁVILA, O.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; ARROYO-ABAD, U.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells. **Electrochim. Acta**, v. 59, p. 140-149, 2012.
- 5 RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. **Dyes Pigment.**, v. 72, n. 1, p. 1-7, 2007.
- 6 MARCUCCI, M.; CIARDELLI, G.; MATTEUCCI, A.; RANIERI, L.; RUSSO, M. Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. **Desalination**, v. 149, n. 1-3, p. 137-143, 2002.
- 7 BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.
- 8 O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 74, p. 1009-1018, 1999.
- 9 GUIMARAES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAUJO, R. N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **J. Environ. Manag.**, v. 110, p. 33-39, 2012.
- 10 COSTA, P. H. B. **Transferência de massa em reator eletroquímico de carbono vítreo reticulado**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 11 ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 312-317, 2011.
- 12 ROSALES, E.; PAZOS, M.; LONGO, M. A.; SANROMÁN, M. A. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment. **Chem. Eng. J.**, v. 155, n. 1-2, p. 62-67, 2009.

- 13 LODHA, B.; CHAUDHARI, S. Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. **J. Hazard. Mater.**, v. 148, n. 1-2, p. 459-466, 2007.
- 14 LI, Z.; ZHANG, X.; LIN, J.; HAN, S.; LEI, L. Azo dye treatment with simultaneous electricity production in an anaerobic-aerobic sequential reactor and microbial fuel cell coupled system. **Bioresour. Technol.**, v. 101, n. 12, p. 4440-4445, 2010.
- 15 MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009.
- 16 SCIALDONE, O.; GALIA, A.; SABATINO, S. Abatement of Acid Orange 7 in macro and micro reactors. Effect of the electrocatalytic route. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 148-149, p. 473-483, 2014.
- 17 SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, p. 8336-8367, 2014.
- 18 BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº. 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de maio de 2011. nº 92, p. 89.
- 19 AVLONITIS, S. A.; POULIOS, I.; SOTIRIOU, D.; PAPPAS, M.; MOUTESIDIS, K. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. **Desalination**, v. 221, n. 1-3, p. 259-267, 2008.
- 20 ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour. Technol.**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- 21 FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environ. Int.**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.
- 22 BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chem. Rev.**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.
- 23 PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ-TOVAR, M.; GUERRA-SÁNCHEZ, R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; NAVA, J. L. A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes. **Int. J. Electrochem.**, v. 2012, p. 1-18, 2012.
- 24 MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.
- 25 PANIZZA, M. Importance of electrode material in the electrochemical. In: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. (Ed.). **Electrochemistry for the environment**. London: Springer, 2010. cap. 2, p. 25-54.

- 26 PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. London: Chapman and Hall, 1982. 653 p.
- 27 SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Appl. Catal., B: Environ.**, v. 115-116, p. 107-116, 2012.
- 28 NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012.
- 29 PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; GUZMÁN-MAR, J. L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton process for removal of sythetic dyes in wastewater treatment. **J. Environ. Eng. Manag.**, v. 19, n. 5, p. 257-265, 2009.
- 30 OONNITTAN, A.; SILLANPÄÄ, M. E. T. Water treatment by electro-Fenton process. **Curr. Org. Chem.**, v. 16, p. 2060-2072, 2012.
- 31 ALVEREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 2483-2492, 1999.
- 32 FIGUEROA, S.; VAZQUEZ, L.; ALVAREZ-GALLEGOS, A. Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell. **Water Res.**, v. 43, n. 2, p. 283-294, 2009.
- 33 EL-DESOKY, H. S.; GHONEIM, M. M.; EL-SHEIKH, R.; ZIDAN, N. M. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. **J. Hazard. Mater.**, v. 175, n. 1-3, p. 858-865, 2010.
- 34 EL-DESOKY, H. S.; GHONEIM, M. M.; ZIDAN, N. M. Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. **Desalination**, v. 264, n. 1-2, p. 143-150, 2010.
- 35 GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; ZIDAN, N. M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 22-30, 2011.
- 36 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: Séries de relatórios, 2008. 536 p.
- 37 INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA ANALÍTICAS AVANÇADAS (INCTAA). **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Editora Cubo, 2014. 96 p.
- 38 AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos do Brasil: Informe 2012**. Ed. Especial. Brasília: Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, 2012. 215 p.

- 39 ROSA, F. L.; COSTA, G. D.; PFITSCHER, E. D.; LUNKES, R. J. Termômetro ambiental: um estudo sobre níveis de comprometimento e desempenho da gestão ambiental de uma empresa do setor têxtil do estado de Santa Catarina. **Res. Ambient. Contáb.**, v. 4, n. 2, p. 18 – 39, 2012.
- 40 BRADESCO. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos (DEPEC). **Têxtil e confecções**. 2015. Disponível em: <http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_textil_e_confeccoes.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2015.
- 41 INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAIS (IMEI). **Press release**: IMEI lança relatório setorial da indústria têxtil brasileira. 20 de agosto de 2013. Disponível em: <<http://www.iemi.com.br/2013/08/20/press-release-iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira>>. Acesso em: 01 out. 2013.
- 42 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 43 CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393–399, 2002.
- 44 YANG, C. L.; MCGARRAHAN, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. **J. Hazard. Mater.**, v. 127, n. 1-3, p. 40-47, 2005.
- 45 COLINDRES, P.; YEE-MADEIRA, H.; REGUERA, E. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 154-158, 2010.
- 46 HO, C.-H.; CHEN, L.; YANG, C.-L. Electrochemical decomposition of Reactive Blue 19. **Environ. Eng. Sci.**, v. 28, n. 1, p. 53-61, 2011.
- 47 MCCALLUM, J. E. B.; MADISON, S. A.; ALKAN, S.; DEPINTO, R. L.; WAHL, R. U. R. Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye uniblue A. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 2, p. 434-434, 2001.
- 48 SIDDIQUE, M.; FAROOQ, R.; SHAHEEN, A. Removal of Reactive Blue 19 from wastewaters by physicochemical and biological processes - a review. **J. Chem. Soc. Pak.**, v. 33, n. 2, p. 284-293, 2011.
- 49 WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19 - vinyl sulfone. **Water Res.**, v. 27, n. 1, p. 63-67, 1993.
- 50 RAMSAY, J. A.; NGUYEN, T. Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. **Biotechnol. Lett.**, v. 24, n. 21, p. 1756-1760, 2002.
- 51 CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Quim. Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

- 52 CRUZ-GONZÁLEZ, K.; TORRES-LOPEZ, O.; GARCÍA-LEÓN, A. M.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. **Desalination**, v. 286, p. 63-68, 2012.
- 53 SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/ peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.
- 54 LUCAS, M.; PERES, J. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes Pigment.**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.
- 55 RÍO, A. I.; BENIMELI, M. J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Electrochemical treatment of C.I. Reactive Black 5 solutions on stabilized doped Ti/SnO₂ electrodes. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 13074 - 13092, 2012.
- 56 GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **J. Biotechnol.**, v. 101, p. 49-56, 2003.
- 57 IGLESIAS, O.; FERNANDEZ DE DIOS, M. A.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Optimisation of decolourisation and degradation of Reactive Black 5 dye under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.**, v. 20, n. 4, p. 2172-2183, 2013.
- 58 ALVES, P. A. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 59 KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. **J. Hazard. Mater.**, v. 136, n. 1, p. 95-102, 2006.
- 60 INDERMUHLE, C.; MARTIN DE VIDALES, M. J.; SAEZ, C.; ROBLES, J.; CANIZARES, P.; GARCIA-REYES, J. F.; MOLINA-DIAZ, A.; COMNINELLIS, C.; RODRIGO, M. A. Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1720-1725, 2013.
- 61 RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. **Catal. Today**, v. 107-108, p. 68-76, 2005.
- 62 MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Sep. Purif. Technol.**, v. 31, p. 241-250, 2003.
- 63 LIU, C.; HSIEH, Y.; LAI, P.; LI, C.; KAO, C. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO process. **Dyes Pigment.**, v. 68, n. 2-3, p. 191-195, 2006.
- 64 WEI, Y.-P.; WEI, D.-Q.; GAO, H.-W. Treatment of dye wastewater by in situ hybridization with Mg–Al layered double hydroxides and reuse of dye sludge. **Chem. Eng. J.**, v. 172, n. 2-3, p. 872-878, 2011.

- 65 ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; DA SILVA, D. L.; ROCHA, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochim. Acta**, v. 54, n. 7, p. 2024-2030, 2009.
- 66 PONCE DE LEON, C.; PLETCHER, D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. **J. Appl. Electrochem.**, v. 25, p. 307-314 1995.
- 67 TENTORINO, A.; CASOLO-GINELLI, U. Characterization of reticulate, 3-dimensional electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 8, p. 195-205, 1978.
- 68 KRAFT, A. Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 2, p. 355-385, 2007.
- 69 PLESKOV, Y. Electrochemistry of diamond: a review. **Russian J. Electrochem.**, v. 38, p. 1272-1291, 2002.
- 70 MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.
- 71 MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; OUATTARA, L.; DIACO, T.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 33, p. 151-154, 2003.
- 72 COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochim. Acta**, v. 39, n. 11/12, p. 1857-1862, 1994.
- 73 DAVIS, J.; BAYGENTS, J. C.; FARRELL, J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. **Electrochim. Acta**, v. 150, p. 68-74, 2014.
- 74 SERRANO, K.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C.; SAVALL, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 431-436, 2002.
- 75 PANIZZA, M.; MICHAUD, P. A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-boped diamond electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 507, p. 206-214, 2001.
- 76 WEISS, E.; GROENEN-SERRANO, K.; SAVALL, A. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 38, n. 3, p. 329-337, 2007.
- 77 CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes. **Chem. Eng. Sci.**, v. 58, n. 3-6, p. 995-1001, 2003.

78 BOGDANOWICZ, R.; FABIAŃSKA, A.; GOLUNSKI, L.; SOBASZEK, M.; GNYBA, M.; RYL, J.; DAROWICKI, K.; OSSOWSKI, T.; JANSSENS, S. D.; HAENEN, K.; SIEDLECKA, E. M. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes. **Diam. Relat. Mater.**, v. 39, p. 82-88, 2013.

79 WEI, J. J.; LI, C. M.; GAO, X. H.; HEI, L. F.; LVUN, F. X. The influence of boron doping level on quality and stability of diamond film on Ti substrate. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, n. 18, p. 6909-6913, 2012.

80 MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N. A.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **J. Hazard. Mater.**, v. 192, n. 3, p. 1683-1689, 2011.

81 FRIEDRICH, J. M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G. W.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. **J. Electroanal. Chem.**, v. 561, p. 203-217, 2004.

82 RUOTOLO, L. A. M. **Estudo cinético e hidrodinâmico da eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo**. 1998. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química, São Carlos, 1998.

83 FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc.**, v. 65, p. 899-910, 1894.

84 CHRISTENSEN, H.; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. **J. Phys. Chem.**, v. 86, p. 1588-1590, 1982.

85 BIELSKI, B. H. J. C., P. C. . Kinetic study by pulse radiolysis of the lactate dehydrogenase-catalyzed chain oxidation of nicotinamide adenine dinucleotide by HO₂ and O₂⁻ radicals. **J. Biol. Chem.**, v. 250, p. 318-321, 1974.

86 BUXTON, G. U.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O-) in aqueous solution. **Phys. Chem. Ref. Data**, v. 17, p. 513-524, 1988.

87 PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

88 HABER, F. W. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **J. Proc. R. Soc. London A**, v. 147, p. 332-351, 1934.

89 ROTHSCCHILD, W. G.; ALLEN, A. O. Studies in the radiolysis of ferrous sulfate solutions: III. Air-Free solutions at higher pH. **Radiat. Res.**, v. 8, n. 2, p. 101-110, 1958.

90 STUGLIK, Z.; ZAGORSKI, Z. P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous ions by OH radicals. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 17, p. 229-233, 1981.

- 91 ZHOU, M.; YU, Q.; LEI, L.; BARTON, G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. **Sep. Purif. Technol.**, v. 57, n. 2, p. 380-387, 2007.
- 92 AARON, J. J.; OTURAN, M. A. New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications. **Turk J. Chem.**, v. 25, p. 509-520, 2001.
- 93 GALLEGOS, A. A.; GARCÍA, Y. V.; ZAMUDIO, A. Solar hydrogen peroxide. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 88, n. 2, p. 157-167, 2005.
- 94 BRILLAS, E.; BASTIDA, R. M.; LLOSA, E.; CASADO, J. Electrochemical destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-Fed Cathode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 6, p. 1733-1741, 1995.
- 95 CHENG, Y.; LU, M.; JIAO, C.; LIU, H. J. Preparation of stabilized nano zero-valent iron particles via a rheological phase reaction method and their use in dye decolourization. **Environ. Technol.**, v. 34, n. 1-4, p. 445-451, 2013.
- 96 NGA, N. K.; HONG, P. T.; LAM, T. D.; HUY, T. Q. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 398, p. 210-216, 2013.
- 97 XU, H.; ZHANG, Y.; JIANG, Q.; REDDY, N.; YANG, Y. Biodegradable hollow zein nanoparticles for removal of reactive dyes from wastewater. **J. Environ. Manag.**, v. 125, p. 33-40, 2013.
- 98 NGUYEN, V. C.; PHO, Q. H. Preparation of chitosan coated magnetic hydroxyapatite nanoparticles and application for adsorption of reactive blue 19 and Ni²⁺ ions. **Sci. World J.**, v. 2014, p. 1-9, 2014.
- 99 ASGHER, M.; BHATTI, H. N. Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: Equilibrium and kinetic study. **The Can. J. Chem. Eng.**, v. 90, n. 2, p. 412-419, 2012.
- 100 MIRMOHSENI, A.; SEYED DORRAJI, M. S.; FIGOLI, A.; TASSELLI, F. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: preparation and modeling. **Bioresour. Technol.**, v. 121, p. 212-220, 2012.
- 101 WANGPRADIT, R.; CHITPRASERT, P. Chitosan-coated *Lentinus polychrous* Lévy.: Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes. **Int. Biodeterior. Biodegrad.**, v. 93, p. 168-176, 2014.
- 102 MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; OLIVEIRA, H. N. M. Removal of Reactive Blue 19 using nonionic surfactant in cloud point extraction. **Sep. Purif. Technol.**, v. 138, p. 71-76, 2014.
- 103 CĂILEAN, D.; TEODOSIU, C.; UNGUREANU, F. Engineering challenges in advanced wastewater treatment. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 12, n. 8, p. 1451-1551, 2013.

104 HUSSAIN, K. I.; USMAN, M.; SIDDIQ, M.; RASOOL, N.; BOKHARI, T. H.; IBRAHIM, M.; RANA, U. A.; KHAN, S. U.-D. Application of micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of Reactive Blue 19 from aqueous media. **J. Dispers. Sci. Technol.**, v. 36, n. 9, p. 1208-1215, 2014.

105 CĂILEAN, D.; TEODOSIU, C. Integrated ultrasonication-ultrafiltration process for the treatment of textile effluents: assessment of operational parameters. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 11, n. 2, p. 259-170, 2012.

106 SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 36, n. 5, p. 656-656, 2013.

107 SAYAN, E.; ATA, O. N.; EDECAN, M. E. Investigation of adsorption thermodynamics on removal of Reactive Blue 19 onto activated carbon under ultrasonic irradiation. **J. Chem. Soc. Pak.**, v. 36, n. 2, p. 232-238, 2014.

108 AZIZI, A.; AVALI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Removal of a reactive dye using ash of pulp and paper sludge. **J. Residual Sci. Technol.**, v. 9, n. 159-168, 2012.

109 AZIZI, A.; MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M. Application of wood waste for removal of Reactive Blue 19 from aqueous solutions: optimization through response surface methodology. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 11, n. 4, p. 795-804, 2012.

110 ALEXANDRICA, M. C.; SILION, M.; HRITCU, D.; POPA, M. I. Layered double hydroxides as adsorbents for anionic dye removal from aqueous solutions. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 14, n. 2, p. 381-388, 2015.

111 RADA EI, E.; MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M. Removal of Reactive Blue 19 from aqueous solution by pomegranate residual-based activated carbon: optimization by response surface methodology. **J. Environ. Health Sci. Eng.**, v. 12, p. 1-8, 2014.

112 BHATTI, A. A.; KAMBOH, M. A.; SOLANGI, I. B.; MEMON, S. Synthesis of Calix[6]arene based XAD-4 material for the removal of Reactive Blue 19 from aqueous environments. **J. Appl. Polym. Sci.**, p. 776-785, 2013.

113 IKHTIYAROVA, G. A.; ÖZCAN, A. S.; GÖK, Ö.; ÖZCAN, A. Characterization of natural- and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. **Clay Miner.**, v. 47, n. 1, p. 31-44, 2012.

114 MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; AHMADI, M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. **Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.**, v. 99, p. 102-109, 2012.

115 MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; MAHMOOD-KASHANI, H.; AHMADI, M. Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study. **J. Iranian Chem. Soc.**, v. 10, n. 3, p. 481-489, 2012.

- 116 DE SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L.; COUPERTHWAIT, S. J.; DA CONCEICAO, F. T.; DE BARROS, T. R.; FROST, R. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 396, p. 210-214, 2013.
- 117 MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; AHMADI, M. Simple in situ functionalizing magnetite nanoparticles by reactive blue-19 and their application to the effective removal of Pb²⁺ ions from water samples. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 542-547, 2013.
- 118 JIANG, X.; SUN, Y.; LIU, L.; WANG, S.; TIAN, X. Adsorption of C.I. Reactive Blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan. **Chem. Eng. J.**, v. 235, p. 151-157, 2014.
- 119 SHIRZAD-SIBONI, M.; KHATAEE, A.; VAFAEI, F.; JOO, S. W. Comparative removal of two textile dyes from aqueous solution by adsorption onto marine-source waste shell: Kinetic and isotherm studies. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 31, n. 8, p. 1451-1459, 2014.
- 120 SANTOS, D. C. D.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; PEREIRA, S. F. P.; CATALUÑA, R.; SAUCIER, C.; THUE, P. S.; MACHADO, F. M. Application of carbon composite adsorbents prepared from coffee waste and clay for the removal of reactive dyes from aqueous solutions. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 5, p. 924-938, 2015.
- 121 ASGHER, M.; BHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecol. Eng.**, v. 38, n. 1, p. 79-85, 2012.
- 122 DEVI, S.; MURUGAPPAN, A.; RAJESH KANNAN, R. Sorption of Reactive blue 19 onto freshwater algae and seaweed. **Desalin. Water Treat.**, v. 54, n. 9, p. 2611-2624, 2014.
- 123 PERNG, Y.; BUI, M. The feasibility of Cassia fistula gum with polyaluminium chloride for the decolorization of reactive dyeing wastewater. **J. Serbian Chem. Soc.**, v. 80, n. 1, p. 115-125, 2015.
- 124 TIAN, X.; REN, E.; WANG, J.; ZOU, J.; TAO, Y.; WANG, S.; JIANG, X. Synthesis and flocculation property in dye solutions of β -cyclodextrin-acrylic acid-[2-Acryloyloxy]ethyl trimethyl ammonium chloride copolymer. **Carbohydr. Polym.**, v. 87, n. 3, p. 1956-1962, 2012.
- 125 AL-ANI, Y.; LI, Y. Degradation of C.I. Reactive Blue 19 using combined iron scrap process and coagulation/flocculation by a novel Al(OH)₃-polyacrylamide hybrid polymer. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 43, n. 6, p. 942-947, 2012.
- 126 MEHRALI, S.; MOGHADDAM, M. R. A.; HASHEMI, A. H. Feasibility study of several cyclic anaerobic/aerobic conditions in sbr system for treatment of simulated dye (Reactive Blue 19) wastewater. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 11, n. 3, p. 617-621, 2012.
- 127 SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 889-894, 2012.

- 128 HEMMAT, F.; MAZAHERASSADI, M. Optimization of Reactive Blue 19 biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium*. **Int. J. Environ. Res.**, v. 7, n. 4, p. 957-962, 2013.
- 129 LU, L.; ZHAO, M.; WANG, T. N.; ZHAO, L. Y.; DU, M. H.; LI, T. L.; LI, D. B. Characterization and dye decolorization ability of an alkaline resistant and organic solvents tolerant laccase from *Bacillus licheniformis* LS04. **Bioresour. Technol.**, v. 115, p. 35-40, 2012.
- 130 SARI, A. A.; TACHIBANA, S.; MURYANTO. Correlation of Ligninolytic enzymes from the newly-found species *Trametes versicolor* U97 with RBBR decolorization and DDT degradation. **Water Air Soil Pollut.**, v. 223, n. 9, p. 5781-5792, 2012.
- 131 CELEBI, M.; ALTIKATOGLU, M.; MUSTAFAEVA AKDESTE, Z.; YILDIRIM, H. Determination of decolorization properties of Reactive Blue 19 dye using Horseradish Peroxidase enzyme. **Turk. J. Biochem.**, v. 38, n. 2, p. 200-206, 2013.
- 132 CELEBI, M.; KAYA, M. A.; ALTIKATOGLU, M.; YILDIRIM, H. Enzymatic decolorization of anthraquinone and diazo dyes using horseradish peroxidase enzyme immobilized onto various polysulfone supports. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, v. 171, n. 3, p. 716-730, 2013.
- 133 GÜL, Ü. D.; DÖNMEZ, G. Application of mixed fungal biomass for effective reactive dye removal from textile effluents. **Desalin. Water Treat.**, v. 51, n. 16-18, p. 3597-3603, 2013.
- 134 HOLKAR, C. R.; PANDIT, A. B.; PINJARI, D. V. Kinetics of biological decolorisation of anthraquinone based Reactive Blue 19 using an isolated strain of *Enterobacter* sp.F NCIM 5545. **Bioresour. Technol.**, v. 173, p. 342-351, 2014.
- 135 ASHRAFI, S. D.; REZAEI, S.; FOROOTANFAR, H.; MAHVI, A. H.; FARAMARZI, M. A. The enzymatic decolorization and detoxification of synthetic dyes by the laccase from a soil-isolated ascomycete, *Paraconiothyrium variabile*. **Int. Biodeteriorat. Biodegrad.**, v. 85, p. 173-181, 2013.
- 136 WANG, Z.; XUAN, J.; LIU, B.; HE, J. Photocatalytic degradation of C.I. reactive blue 19 by using novel nano BiVO₄-coated cotton fabric. **J. Ind. Text.**, v. 44, n. 6, p. 868-883, 2013.
- 137 KHAN, M. A.; SIDDIQUE, M.; WAHID, F.; KHAN, R. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. **Ultrason. Sonochem.**, v. 26, p. 370-377, 2015.
- 138 CHUI, C.-H.; MAN, K.-W.; TSANG, W.-F.; LAM, P.-L.; LEUNG, K. S.-Y.; WONG, W.-Y.; KAN, C.-W.; LAM, K.-H. Study of the cytotoxicity of reactive dyeing effluent treated by Fenton oxidation. **Coloration Technol.**, v. 129, n. 6, p. 398-402, 2013.
- 139 GÖKKUŞ, Ö.; ÇOŞKUN, F.; KOCAOĞLU, M.; YILDIZ, Y. Ş. Determination of optimum conditions for color and COD removal of Reactive Blue 19 by Fenton oxidation process. **Desalin. Water Treat.**, v. 52, n. 31-33, p. 6156-6165, 2013.

- 140 HUANG, Z.; WU, P.; LI, H.; LI, W.; ZHU, Y.; ZHU, N. Synthesis and catalytic properties of La or Ce doped hydroxy-FeAl intercalated montmorillonite used as heterogeneous photo Fenton catalysts under sunlight irradiation. **RSC Adv.**, v. 4, n. 13, p. 6500, 2014.
- 141 SIDDIQUE, M.; FAROOQ, R.; PRICE, G. J. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. **Ultrason. Sonochem.**, v. 21, n. 3, p. 1206-1212, 2014.
- 142 BERTEA, A.; BUTNARU, R.; BERARIU, R. Reducing pollution in reactive cotton dyeing through wastewater recycling. **Cellul. Chem. Technol.**, v. 47, n. 1-2, p. 133-139, 2013.
- 143 AKSEL EREN, H.; AVINC, O.; ERISMIS, B. Comparison of different ultrasound support methods during colour and chemical oxygen demand removal of disperse and reactive dyebath solutions by ozonation. **Coloration Technol.**, v. 128, n. 6, p. 446-453, 2012.
- 144 SIMONIČ, M. Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents. **Desalination**, v. 245, p. 701-707, 2009.
- 145 ERSÖZ, G.; NAPOLEONI, A.; ATALAY, S. Comparative study using chemical wet oxidation for removal of Reactive Black 5 in the presence of activated carbon. **J. Environ. Eng.**, v. 139, n. 12, p. 1462-1469, 2013.
- 146 HUSSAIN, S.; MAQBOOL, Z.; ALI, S.; YASMEEN, T.; IMRAN, M.; MAHMOOD, F.; ABBAS, F. Biodecolorization of Reactive Black-5 by a metal and salt tolerant bacterial strain *Pseudomonas* sp. RA20 isolated from Paharang drain effluents in Pakistan. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 98, p. 331-338, 2013.
- 147 KHALID, A.; ARSHAD, M.; CROWLEY, D. E. Biodegradation potential of pure and mixed bacterial cultures for removal of 4-nitroaniline from textile dye wastewater. **Water Res.**, v. 43, n. 4, p. 1110-1116, 2009.
- 148 YANG, Q.; LI, C.; LI, H.; LI, Y.; YU, N. Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. **Biochem. Eng. J.**, v. 43, n. 3, p. 225-230, 2009.
- 149 ABD EL-ZAHER, E. H. F. Biodegradation of reactive dyes using soil fungal isolates and *Ganoderma resinaceum*. **Ann. Microbiol.**, v. 60, n. 2, p. 269-278, 2010.
- 150 DEIVE, F. J.; DOMINGUEZ, A.; BARRIO, T.; MOSCOSO, F.; MORAN, P.; LONGO, M. A.; SANROMAN, M. A. Decolorization of dye Reactive Black 5 by newly isolated thermophilic microorganisms from geothermal sites in Galicia (Spain). **J. Hazard. Mater.**, v. 182, n. 1-3, p. 735-742, 2010.
- 151 BONAKDARPOUR, B.; VYRIDES, I.; STUCKEY, D. C. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic-aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters. **Int. Biodeterior. Biodegrad.**, v. 65, n. 4, p. 591-599, 2011.

- 152 SOLÍS, M.; SOLÍS, A.; PÉREZ, H. I.; MANJARREZ, N.; FLORES, M. Microbial decolouration of azo dyes: a review. **Process Biochem.**, v. 47, n. 12, p. 1723-1748, 2012.
- 153 HUSSAIN, S.; MAQBOOL, Z.; ALI, S.; YASMEEN, T.; IMRAN, M.; MAHMOOD, F.; ABBAS, F. Biodecolorization of Reactive Black-5 by a metal and salt tolerant bacterial strain *Pseudomonas* sp. RA20 isolated from Paharang drain effluents in Pakistan. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 98, p. 331-338, 2013.
- 154 JAFARI, N.; SOUDI, M. R.; KASRA-KERMANSHAHI, R. Biodegradation perspectives of azo dyes by yeasts. **Microbiology.**, v. 83, n. 5, p. 484-497, 2014.
- 155 POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 12, n. 1, p. 405-420, 2014.
- 156 CHAMPAGNE, P. P.; RAMSAY, J. A. Dye decolorization and detoxification by laccase immobilized on porous glass beads. **Bioresour. Technol.**, v. 101, n. 7, p. 2230-2235, 2010.
- 157 ENAYATIZAMIR, N.; TABANDEH, F.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; YAKHCHALI, B.; ALIKHANI, H. A.; MOHAMMADI, L. Biodegradation pathway and detoxification of the diazo dye Reactive Black 5 by *Phanerochaete chrysosporium*. **Bioresour. Technol.**, v. 102, n. 22, p. 10359-10362, 2011.
- 158 PATHAK, H.; SONI, D.; CHAUHAN, K. Evaluation of in vitro efficacy for decolorization and degradation of commercial azo dye RB-B by *Morganella* sp. HK-1 isolated from dye contaminated industrial landfill. **Chemosphere**, v. 105, p. 126-132, 2014.
- 159 LI, G.; PARK, S.; RITTMANN, B. E. Degradation of reactive dyes in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 109, n. 4, p. 884-893, 2012.
- 160 HUSSEIN, F. H. Effect of photocatalytic treatments on physical and biological properties of textile dyeing wastewater. **Asian J. Chem.**, v. 25, n. 16, 2013.
- 161 CHONG, M. N.; CHO, Y. J.; POH, P. E.; JIN, B. Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. **J. Clean. Prod.**, v. 89, p. 196-202, 2015.
- 162 GOHARSHADI, E. K.; HADADIAN, M.; KARIMI, M.; AZIZI-TOUPKANLOO, H. Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, v. 16, n. 4, p. 1109-1116, 2013.
- 163 LUCAS, M. S.; TAVARES, P. B.; PERES, J. A.; FARIA, J. L.; ROCHA, M.; PEREIRA, C.; FREIRE, C. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. **Catal. Today**, v. 209, p. 116-121, 2013.
- 164 QU, D.; QIANG, Z.; XIAO, S.; LIU, Q.; LEI, Y.; ZHOU, T. Degradation of Reactive Black 5 in a submerged photocatalytic membrane distillation reactor with microwave electrodeless lamps as light source. **Sep. Purif. Technol.**, v. 122, p. 54-59, 2014.

- 165 SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. **Ultrason. Sonochem.**, v. 20, n. 5, p. 1245-1253, 2013.
- 166 JAFARI, N.; KASRA-KERMANSHAHI, R.; SOUDI, M. R.; MAHVI, A. H.; GHARAVI, S. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined biological-photocatalytic process: *Candida tropicalis* Jks2 -TiO₂/Uv. **Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.**, v. 9:33, p. 1-7, 2012.
- 167 CHANG, S.; CHUANG, S.; LI, H. LIANG, H.; HUANG, L. Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation. **J. Hazard. Mater.**, v. 166, p. 1279-1288, 2009.
- 168 PIRGALIÖĞLU, S.; ÖZBELGE, T. A. Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 363, n. 1-2, p. 157-163, 2009.
- 169 DOKUZOĞLU, Z.; ALKAN, U. Biotreatability enhancement of aqueous Reactive Black 5 by hydrogen peroxide/ultraviolet advanced oxidation process. **Coloration Technol.**, v. 126, n. 5, p. 308-314, 2010.
- 170 ERSÖZ, G. Fenton-like oxidation of Reactive Black 5 using rice husk ash based catalyst. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 147, p. 353-358, 2014.
- 171 ARSLAN-ALATON, I.; TURELLI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 202, n. 2-3, p. 142-153, 2009.
- 172 WENG, C.-H.; LIN, Y.-T.; YUAN, H.-M. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound. **Sep. Purif. Technol.**, v. 117, p. 75-82, 2013.
- 173 BAHMANI, P.; KALANTARY, R. R.; ESRAFILI, A.; GHOLAMI, M.; JAFARI, A. J. Evaluation of Fenton oxidation process coupled with biological treatment for the removal of Reactive Black 5 from aqueous solution. **J. Environ. Health Sci. Eng.**, v. 11, p. 1-9, 2013.
- 174 PAZOS, M.; RICART, M. T.; SANROMÁN, M. A.; CAMESELLE, C. Enhanced electrokinetic remediation of polluted kaolinite with an azo dye. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 10, p. 3393-3398, 2007.
- 175 RICART, M. T.; PAZOS, M.; GOUVEIA, S.; CAMESELLE, C.; SANROMAN, M. A. Removal of organic pollutants and heavy metals in soils by electrokinetic remediation. **J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.**, v. 43, n. 8, p. 871-875, 2008.
- 176 PERALTA-ZAMORA, P. Photoelectrochemical or electrophotocatalytic processes? **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 9, p. 1621-1625, 2010.
- 177 JACOBS, L. C. V.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Dedração fotoeletroquímica do corante Azul QR em solução aquosa. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 895-899, 2012.

- 178 TAHERI, M.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Techno-economical optimization of Reactive Blue 19 removal by combined electrocoagulation/coagulation process through MOPSO using RSM and ANFIS models. **J. Environ. Manag.**, v. 128, p. 798-806, 2013.
- 179 PIRKARAMI, A.; OLYA, M. E.; TABIBIAN, S. Treatment of colored and real industrial effluents through electrocoagulation using solar energy. **J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.**, v. 48, n. 10, p. 1243-1252, 2013.
- 180 SIDDIQUE, M.; FAROOQ, R.; KHAN, Z. M.; KHAN, Z.; SHAUKAT, S. F. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. **Ultrason. Sonochem.**, v. 18, n. 1, p. 190-196, 2011.
- 181 MUKIMIN, A.; WIJAYA, K.; KUNCAKA, A. Oxidation of Remazol Brilliant Blue R (RB.19) with in situ electro-generated active chlorine using Ti/PbO₂ electrode. **Sep. Purif. Technol.**, v. 95, p. 1-9, 2012.
- 182 PETROVIĆ, M.; MITROVIC, J.; RADOVIC, M.; BOJIC, D.; KOSTIC, M.; LJUPKOVIC, R.; BOJIC, A. Synthesis of bismuth (III) oxide films based anodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet. **Hem. Ind.**, v. 68, n. 5, p. 585-595, 2014.
- 183 PETROVIĆ, M. M.; MITROVIĆ, J. Z.; RADOVIĆ, M. D.; KOSTIĆ, M. M.; BOJIĆ, A. L. J. Preparation and characterisation of a new stainless steel/Bi₂O₃ anode and its dyes degradation ability. **The Can. J. Chem. Eng.**, v. 92, n. 6, p. 1000-1007, 2014.
- 184 PARSA, J. B.; ABBASI, M. Application of in situ electrochemically generated ozone for degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19. **J. Appl. Electrochem.**, v. 42, n. 6, p. 435-442, 2012.
- 185 SHWE, M. T.; DIMACULANGAN, M. M.; DE LUNA, M. D. G. Decolourization of simulated dye wastewater containing Reactive Blue 19 (RB19) by the electro-Fenton reaction in the presence of metal oxide-coated electrodes. **Adv. Mater. Res.**, v. 858, p. 40-45, 2014.
- 186 ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCIA-GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere**, v. 66, n. 11, p. 2035-2043, 2007.
- 187 MONTANARO, D.; PETRUCCI, E. Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode. **Chem. Eng. J.**, v. 153, n. 1-3, p. 138-144, 2009.
- 188 PETRUCCI, E.; MONTANARO, D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode. **Chem. Eng. J.**, v. 174, n. 2-3, p. 612-618, 2011.
- 189 DEGAKI, A. H.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Effect of specific active chlorine species and temperature on the electrochemical degradation of the Reactive Blue 19 dye using a boron-doped diamond or DSA anode in a flow reactor. **Electrocatalysis**, v. 5, n. 1, p. 8-15, 2014.

- 190 ROCHA, R. S.; M., R. R.; BEATI, A. A. G. F.; LANZA, M. R. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasos (EDG) para geração de H₂O₂ in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Quim. Nova**, v. 35, p. 1961-1966, 2012.
- 191 HE, Z.; GAO, C.; QIAN, M.; SHI, Y.; CHEN, J.; SONG, S. Electro-Fenton process catalyzed by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for degradation of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution: operating conditions, influence, and mechanism. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 53, n. 9, p. 3435-3447, 2014.
- 192 ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C.; SABATINI, N. S.; TRIENTINI, A. C.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 155-160, 2012.
- 193 RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ, M.-C. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. **Chem. Eng. J.**, v. 156, n. 1, p. 114-120, 2010.
- 194 RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Optimization of the electrochemical and UV combined treatment to remove colour and organic halogenated compounds of textile effluents. **Sep. Purif. Technol.**, v. 98, p. 375-382, 2012.
- 195 PATEL, U. D.; RUPARELIA, J. P.; PATEL, M. U. Electrocoagulation treatment of simulated floor-wash containing Reactive Black 5 using iron sacrificial anode. **J. Hazard. Mater.**, v. 197, p. 128-136, 2011.
- 196 RAMJAUN, S. N.; YUAN, R.; WANG, Z.; LIU, J. Degradation of reactive dyes by contact glow discharge electrolysis in the presence of Cl⁻ ions: Kinetics and AOX formation. **Electrochim. Acta**, v. 58, p. 364-371, 2011.
- 197 RIVERA, M.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Á. Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 39-43, 2011.
- 198 JOVIĆ, M.; STANKOVIĆ, D.; MANOJLOVIĆ, D.; ANĐELKOVIĆ, I.; MILIĆ, A.; DOJČINOVIĆ, B.; ROGLIĆ, G. Study of the electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 168-183, 2013.
- 199 RODRÍGUEZ, F. A.; RIVERO, E. P.; LARTUNDO-ROJAS, L.; GONZÁLEZ, I. Preparation and characterization of Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ for dye decolorization by means of active chlorine. **J. Solid State Electrochem.**, v. 18, n. 11, p. 3153-3162, 2014.
- 200 CERON-RIVERA, M.; DAVILA-JIMENEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZALEZ, M. P. Degradation of the textile dyes Basic Yellow 28 and Reactive Black 5 using diamond and metal alloys electrodes. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 2004.
- 201 YAVUZ, Y.; SHAHBAZI, R. Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. **Sep. Purif. Technol.**, v. 85, p. 130-136, 2012.

- 202 SALAZAR, R.; URETA-ZAÑARTU, M. S. Degradation of Acid Violet 7 and Reactive Black 5 in water by electro-Fenton and photo electro-Fenton by. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 57, p. 999-1003, 2012.
- 203 IGLESIAS, O.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Electro-Fenton decolourisation of dyes in an airlift continuous reactor using iron alginate beads. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.**, v. 20, n. 4, p. 2252-2261, 2013.
- 204 IGLESIAS, O.; FERNANDEZ DE DIOS, M. A.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Using iron-loaded sepiolite obtained by adsorption as a catalyst in the electro-Fenton oxidation of Reactive Black 5. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.**, v. 20, n. 9, p. 5983-5993, 2013.
- 205 MIGLIORINI, F. L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil**. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Tecnologia/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, 2011.
- 206 ALVES, S. A.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Electrochemical and morphology study of the BDD/Ti electrodes with different doping levels. **ECS Trans.**, v. 43, p. 191-197, 2012.
- 207 CORDEIRO, G. S.; ROCHA, R. S.; VALIM, R. B.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; LANZA, M. R. V.; FERREIRA, N. G. Degradation of profenofos in an electrochemical flow reactor using boron-doped diamond anodes. **Diam. Relat. Mater.**, v. 32, p. 54-60, 2013.
- 208 REIS, R. M.; BAIO, J. A. F.; MIGLIORINI, F. L.; ROCHA, R. D. S.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. D. V. Degradation of dipyrone in an electrochemical flow-by reactor using anodes of boron-doped diamond (BDD) supported on titanium. **J. Electroanal. Chem.**, v. 690, p. 89-95, 2013.
- 209 MIGLIORINI, F. L.; ALEGRE, M. D.; BALDAN, M. R.; LANZA, M. R. V.; FERREIRA, N. G. Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp²/sp³ hybridization at different boron levels. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 97-103, 2014.
- 210 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 1026 p.
- 211 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 918 p.
- 212 PONCE DE LEON, C.; PLETCHER, D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. **J. Appl. Electrochem.**, p. 307-314, 1995.
- 213 NOGUEIRA, R. F.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.
- 214 BAILEY, S. I.; RITCHIE, I. M. A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones. **Electrochim. Acta**, v. 30, n. 1, p. 3-12, 1985.

- 215 CARNEIRO, P. A.; BORALLE, N.; STRADIOTTO, N. R.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Decolourization of Antraquinone Reactive Dye by electrochemical reduction on reticulated glass carbon electrode. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 4, p. 587-594, 2004.
- 216 MARTIN, C. S.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrocatalytic study of an electrode modified with Reactive Blue 4 dye covalently immobilized on amine-functionalized silica. **J. Solid State Electrochem.**, v. 16, n. 12, p. 3877-3886, 2012.
- 217 VALARMATHI, M.; GOMATHI, A.; MANISANKAR, P. Enhanced sensing of anthraquinone dyes using multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 93, n. 3, p. 349-363, 2013.
- 218 FUKUTO, J. M.; BARTBERGER, M. D.; DUTTON, A. S.; PAOLOCCI, N.; WINK, D. A.; HOUK, K. N. The physiological chemistry and biological activity of nitroxyl (HNO): the neglected, misunderstood, and enigmatic nitrogen oxide. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 18, p. 790-801, 2005.
- 219 BECHTOLD, T.; BURTSCHER, E.; TURCANU, A. Cathodic reduction of CI Acid Red 27 and CI Reactive Black 5 - basic investigations of decoloration of textile waste water. **Text. Res. J.**, p. 870-878, 2001.
- 220 RADI, A.; MOSTAFA, M. R.; HEGAZY, T. A.; ELSHAFFEY, R. M. Electrochemical study of vinylsulphone azo dye Reactive Black 5 and its determination at a glassy carbon electrode. **J. Anal. Chem.**, v. 67, n. 11, p. 890-894, 2012.
- 221 WATANABE, T.; SHIMIZU, T. K.; TATEYAMA, Y.; KIM, Y.; KAWAI, M.; EINAGA, Y. Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode. **Diam. Relat. Mater.**, v. 19, n. 7-9, p. 772-777, 2010.
- 222 DINIZ, A. V.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. **Diam. Relat. Mater.**, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, 2003.
- 223 FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C.I. Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 41, p. 1233-1238, 2000.
- 224 SAHEL, K.; PEROL, N.; CHERMETTE, H.; BORDES, C.; DERRICHE, Z.; GUILLARD, C. Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 77, n. 1-2, p. 100-109, 2007.
- 225 STYLIDI, M. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 47, n. 3, p. 189-201, 2004.
- 226 GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 130, p. 35-47, 2000.

- 227 CAMARILLO, R.; RINCÓN, J. Photocatalytic discoloration of dyes: relation between effect of operating parameters and dye structure. **Chem. Eng. Technol.**, v. 34, n. 10, p. 1675-1684, 2011.
- 228 NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRANDI, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. **Water Sci. Technol.**, v. 34, n. 11, p. 17-24, 1996.
- 229 KORBAHTI, B. K.; TANYOLAC, A. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: optimization through response surface methodology. **J. Hazard. Mater.**, v. 151, n. 2-3, p. 422-431, 2008.
- 230 COMNINELLIS, C. P., C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, p. 703-708, 1991.
- 231 GRAY, S. R.; BECKER, N. S. C. Contaminant flows in urban residential water systems. **Urban Water**, v. 4, p. 331-346, 2002.
- 232 COLEMAN, R. N.; QURESHI, A. A. Microtox® and spirillum volutans tests for assessing toxicity of environmental samples. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 35, p. 443-451, 1985.
- 233 LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catal. Today**, v. 76, p. 235-246, 2002.
- 234 FANCHIANG, J. M.; TSENG, D. H. Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 77, n. 2, p. 214-221, 2009.
- 235 ALVES, S. A. **Remoção eletroquímica dos inseticidas organofosforados metil paration e clorpirifós utilizando eletrodos de diamante dopado com boro**. 2014. 118 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 236 PONCE DE LEON, C.; LOW, C. T. J.; KEAR, G.; WALSH, F. C. Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from steady state linear sweep voltammetry. **J. App. Electrochem.**, v. 37, p. 1261-1270, 2007.
- 237 AWAD, M. I.; SALEH, M. M.; OHSAKA, T. Oxygen reduction on rotating porous cylinder of modified reticulated vitreous carbon. **J. Solid State Electrochem.**, v. 12, p. 251-258, 2008.
- 238 LEE, K. B.; GU, M. B.; MOON, S. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by immobilized horseradish peroxidase and electrogenerated peroxide. **Water Res.**, v. 37, p. 983-992, 2003.
- 239 SALEH, M. M.; MOHAMED, I. A.; OKAJIMA, T.; SUGA, K.; OHSAKA, T. Characterization of oxidized reticulated vitreous carbon electrode for oxygen reduction reaction in acid solutions. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 3095-3104, 2007.

APÊNDICE

A) Espectros na região do UV-VIS para as degradações realizadas em célula eletroquímica no GPEA

Figura A.1: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} .

Figura A.2: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB_{15} . O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} .

Figura A.3: Espectros de absorção do RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de 0,1 mol L^{-1} a 25 °C, ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} .

Figura A.4: Espectros de absorção do RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 10, b) 25, c) 50, d) 75 e e) 100 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB₁₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de 0,1 mol L^{-1} a 25 °C, ensaios realizados com agitação a 250 rpm. A concentração inicial do corante foi 50 mg L^{-1} .

Figura A.5: Espectros de absorção dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise durante as degradações exaustivas realizadas aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB_{15} . O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} .

Figura A.6: Cromatogramas dos corantes a) RA-19 e b) RP-5 em função do tempo de eletrólise durante as degradações exaustivas realizadas aplicando-se 100 mA cm^{-2} ao eletrodo de DDB₁₅. O eletrólito foi K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , ensaios realizados com agitação a 250 rpm. As concentrações iniciais dos corantes foram 50 mg L^{-1} .

B) Espectros na região do UV-VIS para as degradações realizadas em reator de fluxo do tipo filtro-prensa na *University of Southampton*

Figura B.1: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm⁻² aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* OE usando reator filtro-prensa em fluxo. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23 °C), os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L⁻¹.

Figura B.2: Espectros de absorção do corante RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm⁻² aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* OE usando reator filtro-prensa em fluxo. O eletrólito foi Na₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente (23 °C), os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h⁻¹. As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L⁻¹.

Figura B.3: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise e concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} a) 0, b) 0,01, c) 0,05 e d) 0,10 mmol L^{-1} nas degradações *via* processo EF aplicando-se -0,4 V ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de 0,5 mol L^{-1} a temperatura ambiente (23 °C) e pH $\approx$ 3, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} .

Figura B.4: Espectros de absorção do corante RP-5 em função do tempo de eletrólise e concentrações iniciais dos íons Fe^{2+} a) 0, b) 0,01, c) 0,05 e d) 0,10 mmol L^{-1} nas degradações *via* processo EF aplicando-se -0,4 V ao eletrodo de CVR. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de 0,5 mol L^{-1} a temperatura ambiente (23 °C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} .

Figura B.5: Espectros de absorção do corante RA-19 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* CP usando os eletrodos de DDB/Nb e CVR de reator filtro-prensa em fluxo. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} .

Figura B.6: Espectros de absorção do corante RP-5 em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente a) 4, b) 8, c) 21 e d) 41 mA cm^{-2} aplicadas ao eletrodo de DDB/Nb nas degradações *via* CP usando os eletrodos de DDB/Nb e CVR em reator filtro-prensa de fluxo. O eletrólito foi Na_2SO_4 na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (23°C) e $\text{pH} \approx 3$, os fluxos anódico e catódico foram de 100 L h^{-1} . As concentrações iniciais do corante foram 20 mg L^{-1} .

C) Produção Acadêmica

Durante o doutorado direto realizado no IQSC-USP com estágio de pesquisa na *University of Southampton* – Inglaterra, os resultados foram divulgados em eventos nacionais e internacionais, como, *Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, Encontro sobre aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Além disso, buscou-se também a publicação dos resultados em periódicos internacionais, como segue:

- VASCONCELOS, V.M.; RIBEIRO, F. L.; MIGLIORINI, F. L.; ALVES, S. A.; STETER, J. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G; LANZA, M. R. V. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo-dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta.**, v.178, p. 484-493, 2015
- VASCONCELOS, V.M.; PONCE DE LEON, C.; NAVA, J. L.; LANZA, M. R. V. Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation-electro-Fenton in a filter-press flow cell. Aceito para publicação no **Journal of Electroanalytical Chemistry**.
- VASCONCELOS, V.M.; MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G; LANZA, M. R. V. Electrochemical oxidation of Reactive Blue 19 dye using a highly boron-doped diamond film supported on titanium substrate: Proposed Pathway and toxicity. Submetido ao **Chemosphere**.

A fim de complementar a formação acadêmica outros projetos em paralelo foram desenvolvidos devido à colaboração com integrantes dos grupos GPEA-IQSC e Labemac-INPE. Os resultados dos projetos foram publicados em periódicos com indexação internacional como segue:

- MARTINS, A. S.; FERREIRA, T. C. R.; VASCONCELOS, V.M.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LANZA, M. R. V. Simultaneous Degradation of Diuron and Hexazinone Herbicides by Photo-Fenton: Assessment of Concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ by the Response Surface Methodology. **Journal of AOTs. Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, p. 9-14, 2015.

- MIGLIORINI, F. L.; VASCONCELOS, V.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Ecotoxicity Measurements of Degraded Textile Dye by Electrochemical Process Using Boron-Doped Diamond Electrodes. **ECS Transactions**, v. 64, p. 25-31, 2015.
- SOUZA, F.L.; TEODORO, T.Q.; VASCONCELOS, V.M.; MIGLIORINI, F. L.; LIMA GOMES, P.C.F.; FERREIRA, N.G.; BALDAN, M.R.; HAIDUKE, R.L.A.; LANZA, M.R.V. Electrochemical oxidation of Imazapyr with BDD electrode in titanium substrate. **Chemosphere**, v. 117, p. 596-603, 2014.