UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais - GPEA

Tese de Doutorado

**Degradação eletroquímica dos corantes alimentícios amaranto e
tartrazina utilizando H_2O_2 eletrogerado *in situ* em eletrodo de
difusão gasosa (EDG) modificado com ftalocianina de cobalto (II) e
cobre (II)**

Willyam Róger Padilha Barros

SÃO CARLOS

2014

Willyam Róger Padilha Barros

Degradação eletroquímica dos corantes alimentícios amarantho e tartrazina utilizando H_2O_2 eletrogerado *in situ* em eletrodo de difusão gasosa (EDG) modificado com ftalocianina de cobalto (II) e cobre (II)

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos- IQSC como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R.V Lanza

SÃO CARLOS

2014

Em especial...

Aos meus pais, Edson Marques e Cristina Padilha que dedicaram suas vidas ensinando-me a mais significativa educação e responsabilidade e incentivando-me a seguir sempre, principalmente nos momentos difíceis fossem quais fossem e que sempre estiveram ao meu lado, ensinando-me o caminho da verdade. Dedico esta minha conquista, com todo respeito e a mais sincera admiração. A minha irmã Cristiane Barros, a quem tanto amo, pelos diversos conselhos e por sempre acreditar no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Marcos R.V. Lanza, meu especial agradecimento, por acreditar no meu trabalho e por ter me dado crédito para o ingresso na linha de pesquisa em eletroquímica ambiental. Obrigado pela orientação deste trabalho, paciência, apoio, amizade e principalmente pelo incentivo à vida acadêmica.

*“Você não sabe o quanto eu caminhei pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu nem cochilei
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei
A vida ensina
E o tempo traz o tom
Pra nascer uma canção
Com a fé do dia a dia
Encontro a solução...”
(Da Gama e Toni Garrido)*

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial é para Ti meu Deus, pela tua grandeza, pelo teu amor infinito e incondicional e por me amparar sempre, principalmente nos momentos mais difíceis. Obrigado Senhor!

A Profa. Dra. Ana C. Tavares, que sempre se mostrou prestativa antes, durante e depois dos seis meses de estágio realizado no INRS-EMT (Canadá). Em todos os momentos ajudou-me e auxiliou-me nas discussões dos resultados, sempre contribuindo para a qualidade deste trabalho e para que minhas dúvidas fossem eliminadas. Muito obrigado às oportunidades a mim concedidas. *Thanks a lot! Merci Beaucoup!*

Ao Prof. Dr. Shuhui Sun, do INRS-EMT (Canadá), pela sua dedicação nas diversas explicações e em eliminar minhas dúvidas sobre os experimentos das nanopartículas de magnetita suportadas em grafeno. Muito obrigado! *Xìe Xìe!!!*

A todos os membros do meu grupo de pesquisa GPEA, em especial Fernando, Vanessa e principalmente Suellen (Sú) pelo apoio e inúmeros momentos de risadas e alegrias durante a realização deste trabalho. Sú obrigado pelo companheirismo de irmã sempre!

A minha amiga de todas as horas Juliana (Jú), que muito me incentiva a vencer independente de qualquer tipo de situação, pela ajuda na discussão de alguns resultados e pela ajuda na identificação dos subprodutos de degradação formados. Nossa parceria será eterna!

Ao Robson, pelos incentivos, pela credibilidade, por acreditar no meu contínuo sucesso e pela parceria em alguns trabalhos publicados.

A minha adorável “IC” Poliana, pelos experimentos realizados, principalmente aos finais de semana e pela oportunidade de aprender a orientação e formação de recursos humanos. Serei sempre seu “papito”.

A minha amiga Tanare (Tatá) que tanto admiro, pelos momentos de estudo, descontração e incentivo.

Aos amigos conquistados durante o período do doutorado: Michelle, Fran, Guto, Rafa, Rê, Gabi, Rita, Hyrla, Cláudia, Lilian, Camila. Obrigado pelas inúmeras conversas “jogadas fora” e pelos vários momentos de descontração.

A doce Maria João (Mary/Marie) pela imensa ajuda em alguns experimentos no estágio realizado no INRS-EMT.

Aos amigos Bruno, Esen, Juliana, Regis e Teresa os quais conheci no INRS-EMT e que se tornaram grandes amigos. Obrigado pelas várias ajudas! E em especial ao Christophe Chabanier pelos ensinamentos, ajudas nas análises de DRX e XPS e principalmente pela paciência no meu “francês”.

As minhas eternas amigas Delzianny, Gláucia e Suzyéth, meu muito obrigado e que mesmo de longe sempre me apoiaram. Em especial a Amanda que em todos os momentos esteve comigo e sei que poderei contar sempre. Meu imenso carinho e respeito.

Ao meu amigo Raul, pelas orações e incentivos sempre.

A alguns familiares que de forma direta e indireta contribuíram para que eu chegasse até aqui, em especial as minhas tias Maria Luísa, Maria Rosa e Eunice. Obrigado pelas palavras de incentivo!

A minha bisavó Eusébia Padilha (*in memoriam*), que se dedicou para que eu me tornasse um cidadão digno e de caráter. Meu eterno obrigado Vó!

Novamente aos meus pais Edson Marques, Cristina Padilha e minha irmã Cristiane Barros, aos quais devo tudo que tenho e principalmente tudo o que sou. Com todo meu amor!

A FAPESP pelas bolsas concedidas.

RESUMO

Este trabalho descreve o estudo da geração eletroquímica do H_2O_2 em eletrólito ácido (H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)) e eletrólito alcalino (KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando eletrodo de difusão gasosa (EDG), sendo este fabricado com carbono Printex 6L e modificado com 3,0; 5,0 e 10,0% de ftalocianina de cobalto (II) ou cobre (II). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único contendo eletrodo de referência Ag/AgCl , contra eletrodo de Pt e como eletrodo de trabalho foi utilizado o EDG. Nos testes de eletrólise a potencial constante ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$) durante 90 minutos com O_2 pressurizado a 0,2 Bar, a concentração de H_2O_2 alcançou valor máximo de 178 mg L^{-1} a $-1,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para o EDG não modificado em eletrólito ácido e em eletrólito alcalino, o valor máximo foi de 3.370 mg L^{-1} a $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Quando incorporada a porcentagem de 5,0% de ftalocianina de cobalto (II) à massa do EGD verificou-se que a concentração de H_2O_2 alcança valor máximo em 331 mg L^{-1} a $-0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), o que representa um aumento de 86,0% no rendimento da produção de H_2O_2 em meio ácido, além de uma diminuição de 300 mV no potencial aplicado para formação da espécie oxidante. Para o estudo da degradação eletroquímica foram utilizados os corantes amaranth e tartrazina com concentração de 100 mg L^{-1} . Para o estudo do processo eletro-Fenton homogêneo foram utilizados 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de Fe^{2+} ou Fe^{3+} e para o processo eletro-Fenton heterogêneo em meio alcalino foi utilizado 0,15 mmol das nanopartículas do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$). As eletrólises foram realizadas a potencial constante em $-0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) no EDG modificado com 5,0% de ftalocianina de cobalto (II) sob fluxo constante de O_2 durante 90 minutos no processo eletro-Fenton homogêneo enquanto no processo eletro-Fenton heterogêneo o EDG não modificado foi utilizado e as eletrólises foram realizadas a $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato PGSTAT-302 acoplado a um com módulo de alta corrente BSTR-10A e controlado por meio do software GPES (Metrohm Autolab). As nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) foram caracterizadas por Análise de Ativação de Neutrons (AAN), DRX, BET, XPS e MET. As amostras dos corantes foram analisadas por espectrofotometria UV/Vis, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e teor de carbono orgânico total (COT). Em termos de descoloração, houve uma pequena diminuição no espectro dos corantes quando utilizado H_2O_2 eletrogerado em meio ácido o que não ocorre na degradação quando utilizado o processo eletro-Fenton homogêneo sendo mais evidente quando utilizado Fe^{2+} , alcançando uma descoloração máxima de 80,0 e 99,2% respectivamente para os corantes amaranth e tartrazina. O decaimento da concentração por CLAE foi bastante eficiente quando utilizado o processo eletro-Fenton, com melhores resultados para Fe^{2+} e $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$) sendo a cinética dos processos de pseudo-primeira ordem. Foram identificados os subprodutos formados durante a degradação dos corantes durante o processo eletro-Fenton homogêneo. Os maiores valores de remoção de COT (67,3%) e consumo energético (CE) (370 kWh kg^{-1}) foram obtidos para o processo utilizando íons Fe^{2+} e as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$) respectivamente para o corante amaranth. Os valores da concentração de ferro residual solúvel estão dentro do limite permitido segundo a Resolução CONAMA nº 430/2011. Para o processo eletro-Fenton heterogêneo, a concentração de H_2O_2 residual e consumida diminuiu e aumentou respectivamente com o aumento do valor de “x” na espinela da $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

Palavras-chaves: Peróxido de hidrogênio, eletrodo de difusão gasosa, amaranth, tartrazina, magnetita, processo eletro-Fenton.

ABSTRACT

This work describes the electrogeneration of H_2O_2 study in acidic medium (H_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) + K_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})) and alkaline medium (KOH 1.0 mol L^{-1}) using gas diffusion electrode (GDE), being these GDE manufactured with the Printex 6L carbon and modified with percentages of 3.0, 5.0 and 10.0% of cobalt (II) phthalocyanine or copper (II) phthalocyanine. The experiments were performed in an electrochemical cell single compartment containing the reference electrode Ag/AgCl , platinum counter electrode and the working electrode was used the GDE. In tests electrolysis at constant potential ($-0.4 \text{ V} \leq E \leq -1.4 \text{ V}$) for 90 minutes pressurized with O_2 at 0.2 Bar, H_2O_2 concentration reached a maximum value at 178 mg L^{-1} to -1.0 V (vs. Ag/AgCl) for GDE unmodified in acid electrolyte and alkaline electrolyte, the maximum value was $3,370 \text{ mg L}^{-1}$ at potential -1.1 V (vs. Ag/AgCl). When incorporated percentage of 5.0% of cobalt (II) phthalocyanine to mass GDE, it is verified that the concentration of H_2O_2 reaches maximum value at 331 mg L^{-1} at -0.7 V (vs. Ag/AgCl), which represents increase in yield of 86.0% relative to Printex 6L carbon in acidic medium, addition to a decrease of 300 mV at potential applied to the formation of oxidizing species. To study the electrochemical degradation were amaranth and tartrazine dyes with concentration of 100 mg L^{-1} . To study the homogeneous electro-Fenton process were used 0.05; 0.1 e 0.15 mmol de Fe^{2+} or Fe^{3+} and to heterogeneous electro-Fenton process in alkaline medium was used 0.15 mmol of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles. The electrolysis were performed at constant potential -0.7 V (vs. Ag/AgCl) in the GDE modified with 5.0% of cobalt (II) phthalocyanine under constant flow of O_2 for 90 minutes in the homogeneous electro-Fenton process while in the heterogeneous electro-Fenton process, GDE unmodified was used and the electrolysis were performed at -1.1 V (vs. Ag/AgCl). All electrochemical tests were performed using a potentiostat/galvanostat model PGSTAT 302 coupled to a BSTR-10A current booster and controlled by GPES software (Metrohm Autolab). The $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles were characterized by Neutron Activation Analysis (NAA), XRD, BET, XPS and TEM. The samples of the dyes were analyzed by spectrophotometry UV/Vis, high performance liquid chromatography (HPLC) and total organic carbon (TOC). In terms of discoloration, was a small decrease in the spectrum of the dye when used H_2O_2 in acidic medium which doesn't occur in the degradation when used homogeneous electro-Fenton process being more evident when used Fe^{2+} , reaching a maximum discoloration of 80.0 and 99.2% respectively for amaranth and tartrazine dyes. The decay concentration by HPLC was very efficient when using the electro-Fenton process with better results for Fe^{2+} and $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles being the kinetics of the process of pseudo-first order. Were identified by-products formed during the degradation of dyes during the homogeneous electro-Fenton process. The higher values of TOC removal (67.3%) and energy consumption (EC) (370 kWh kg^{-1}) were obtained to process using Fe^{2+} ions and $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.25$) nanoparticle respectively for amaranth dye. The values of residual soluble iron concentrations are within the permissible limit according to CONAMA Resolution n° 430/2011. To the heterogeneous electro-Fenton process, the residual and consumed concentration of H_2O_2 decreased and increased respectively with increasing value of "x" in the spinel of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

Keywords: Hydrogen peroxide, gas diffusion electrode, amaranth, tartrazine, magnetite, electro-Fenton process.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM:	Corante amarantho
AAN:	Análise por Ativação de Neutrons
<i>Abs</i> :	Absorbância
ANVISA:	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C:	Concentração do corante
<i>CE</i> :	Consumo energético
CLAE:	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNNPA:	Resolução Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT:	Carbono Orgânico Total
<i>d</i> :	Diâmetro
DINAL:	Divisão Nacional de Vigilância Sanitária
DRX:	Difração de Raios-X
E_{cel} :	Potencial de célula
ECM:	Eficiência de corrente de mineralização
EDG:	Eletrodo de difusão gasosa
EF:	Eletro-Fenton
F:	Constante de Faraday
Fc-Co (II):	Ftalocianina de cobalto (II)
Fc-Cu (II):	Ftalocianina de cobre (II)
FWHM:	Largura a meia altura do pico
<i>i</i> :	Corrente
INS:	International Numbering System
k_{app}	Constante cinética aparente
<i>m</i> :	Massa
MET:	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<i>n</i> :	Número de elétrons
n_C :	Número de carbonos
POA:	Processo Oxidativo Avançado
POAE:	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico

POP:	Poluentes Orgânicos Persistentes
PTFE:	Politetraflúoretileno
RRDE:	Eletrodo de disco anel rotatório
RRO:	Reação de redução de oxigênio
SSA:	Área superficial específica
t :	Tempo
TDAH:	Transtorno do Déficit de Atenção com Hiperatividade
TT:	Corante tartrazina
V:	Volume
VC:	Voltametria cíclica
VL:	Voltametria linear
XPS:	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
Δ COT	Massa de carbono orgânico total removido
λ :	Comprimento de onda
ρ :	Densidade
$\equiv$	Espécies superficiais

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Porcentagens teóricas e experimentais de cobre obtidas das análises de AAN	38
Tabela 2:	Consumo energético (CE) da eletrogeração de H_2O_2 para os EDG carbono Printex 6L e carbono Printex 6L + Fc-Co (II)	61
Tabela 3:	Consumo energético (CE) da eletrogeração de H_2O_2 para os EDG carbono Printex 6L e carbono Printex 6L + Fc-Co (II)	62
Tabela 4:	Consumo energético (CE) da eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino para o EDG carbono Printex 6L sem modificador	74
Tabela 5:	Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para descoloração do corante AM por meio dos tratamentos eletroquímicos usando H_2O_2 eletrogerado e nas condições EF homogêneo com diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+}	83
Tabela 6:	Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para descoloração do corante TT por meio dos tratamentos eletroquímicos usando H_2O_2 eletrogerado e nas condições EF homogêneo com diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+}	87
Tabela 7:	Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para o decaimento da concentração dos corantes AM e TT por meio dos tratamentos eletroquímicos: oxidação anódica e/ou catódica, H_2O_2 eletrogerado e nas condições EF homogêneo com diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+}	100
Tabela 8:	Estimativa do custo financeiro de energia para degradação eletroquímica via H_2O_2 eletrogerado e condições EF homogêneo para os corantes AM e TT	110
Tabela 9:	Energia de ligação para $Cu2p_{3/2}$ e $Cu2p_{1/2}$	134
Tabela 10:	Constante de velocidade aparente (k_{app}) de primeira ordem para descoloração do corante AM em meio alcalino via H_2O_2 eletrogerado e sob as condições EF heterogêneo utilizando as nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$)	143

LISTAS DE ESQUEMAS

Esquema 1:	Proposta do mecanismo da redução eletroquímica do O ₂ para formação de H ₂ O ₂ eletrogerado na presença da Fc-Co (II)	50
Esquema 2:	Espectro de massas do corante AM na forma aniônica com m/z= 558 obtido por CLAE-MS. Tempo de eletrólise 0 h	115
Esquema 3:	Ruptura da ligação azóica do corante AM com formação de aminas aromáticas com m/z= 223 e 256. Tempo de eletrólise 1 h	116
Esquema 4:	Formação do intermediário de degradação 1,2-naftalenodiol com m/z = 160. Tempo de eletrólise 1 h	117
Esquema 5:	Formação dos intermediários de degradação com m/z = 166, 150, 148 e 122. Tempo de eletrólise 2 h	118
Esquema 6:	Hidroxilação do intermediário de degradação fenol com m/z= 94 com sucessivas formações de intermediários de degradação alifáticos. Tempo de eletrólise 3 h	120
Esquema 7:	Proposta de mecanismo de degradação considerando a segunda amina aromática formada com m/z = 256	121
Esquema 8:	Espectro de massas do corante TT na forma salina com m/z= 534 obtido por CLAE-MS. Tempo de eletrólise 0 h	122
Esquema 9:	Ruptura da ligação azóica do corante AM com formação de aminas aromáticas com m/z= 195 e 320. Tempo de eletrólise 1 h	123
Esquema 10:	Formação do intermediário de degradação com m/z = 303 a partir da segunda amina. Tempo de eletrólise 1 h	123
Esquema 11:	Formação do intermediário de degradação com m/z = 165 a partir do intermediário de degradação com m/z= 303. Tempo de eletrólise 2 h	124
Esquema 12:	Formação dos intermediários de degradação com m/z = 115 e 148 a partir do intermediário de degradação com m/z= 165. Tempo de eletrólise 2 h	124
Esquema 13:	Formação dos intermediários de degradação com m/z = 133, 116, 149 com sucessivas carboxilações até a formação dos intermediários de degradação alifáticos. Tempo de eletrólise 3 h	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura molecular do corante amarantho.	8
Figura 2:	Estrutura molecular do corante tartrazina.	10
Figura 3:	Principais métodos de tratamento para remoção de corantes sintéticos a partir de efluentes.	14
Figura 4:	Síntese convencional do peróxido de hidrogênio.	15
Figura 5:	Mecanismo de reação do processo eletro-Fenton.	19
Figura 6:	Estrutura cristalina da magnetita (1) e o desenho esquemático da ligação e em torno dos locais dos sítios A e B (2). A: sítio tetraédrico e B: sítio octaédrico.	23
Figura 7:	Representação esquemática da estrutura de um EDG.	26
Figura 8:	Ilustração esquemática para a formação de aglomerados porosos no EDG.	27
Figura 9:	Estrutura das ftalocianinas de cobalto (II) (Fc-Co) ^a e cobre (II) (Fc-Cu) ^b .	31
Figura 10:	Representação esquemática da preparação da massa catalítica	33
Figura 11:	Configuração do EDG	34
Figura 12:	Esquema da célula eletroquímica usada nos experimentos de eletrólise. (A) eletrodo de trabalho - EDG, (B) eletrodo de referência – Ag/AgCl e (C) contra-eletrodo de Pt.	35
Figura 13:	Separação das nanopartículas de Fe _{3-x} Cu _x O ₄ (0 ≤ x ≤ 0,25) após a precipitação dos íons ferro. Dispersão (a), separação por ímã de neodímio das nanopartículas pela fase aquosa e as nanopartículas secas a 100 °C (c).	38
Figura 14:	Voltamogramas lineares com fluxo de N ₂ (—) e O ₂ (- - -) para os EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador, (b) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Co (II), (c) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II) e (d) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Co (II).	44
Figura 15:	Subtração da varredura linear com fluxo de O ₂ pela varredura linear com fluxo de N ₂ para os EDG (—) carbono Printex 6L sem modificador, (•••) carbono Printex 6L com 3,0% do modificador, (-••) carbono Printex 6L com 5,0% do modificador e (- - -) carbono Printex 6L com 10,0% do modificador.	45

- Figura 16:** Produção de H_2O_2 em meio ácido em função do tempo de eletrólise para o EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador, (b) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Co (II), (c) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II) e (d) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Co (II). Potenciais aplicados: -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◄), -0,9 V (►), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (◆), e -1,4 V (□). 47
- Figura 17:** Concentração final de H_2O_2 em meio ácido em função do potencial aplicado para o EDG (●) carbono Printex 6L sem modificador, (○) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Co (II), (■) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II) e (□) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Co (II). 49
- Figura 18:** Produção de H_2O_2 em meio ácido em função do tempo de eletrólise para o EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador, (b) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Cu (II), (c) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Cu (II) e (d) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Cu (II). Potenciais aplicados: -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◄), -0,9 V (►), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (◆), e -1,4 V (□). 51
- Figura 19:** Concentração final de H_2O_2 em meio ácido em função do potencial aplicado para o EDG (●) carbono Printex 6L sem modificador, (○) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Cu (II), (■) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Cu (II) e (□) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Cu (II). 52
- Figura 20:** Produção de H_2O_2 em meio ácido após 90 min de eletrólise em função da concentração de cada modificador usado como modificador nos EDG. (●) Fc-Co (II) e (●) Fc-Cu (II). 53
- Figura 21:** Eletrólise exaustiva da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido durante 10 horas para o EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador e (b) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II). Potenciais aplicados: (●) -1,0 V e (●) -0,7 V. 54
- Figura 22:** Constante cinética aparente (k_{app}) em função do potencial aplicado para o EDG carbono Printex 6L modificado com Fc-Co (II) e EDG carbono Printex 6L modificado com Fc-Cu (II). (●) 0% de modificador, (○) 3,0% do modificador, (■) 5,0% do modificador e (□) 10,0% do modificador. 57
- Figura 23:** Desenho esquemático da interface trifásica do EDG. 58
- Figura 24:** Voltamogramas lineares com fluxo de N_2 (—) e O_2 (- - -) para o EDG carbono Printex 6L sem modificador. 64
- Figura 25:** Produção de H_2O_2 em meio alcalino em função do tempo de eletrólise para o EDG carbono Printex 6L sem modificador (a). Potenciais aplicados: -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◄), -0,9 V (►), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (◆), e -1,4 V (□). 67

(□). Concentração final de H_2O_2 em função do potencial aplicado para o EDG carbono Printex 6L sem modificador (b). (●) eletrólito ácido e (●) alcalino.

- Figura 26:** Reprodutibilidade da produção de H_2O_2 a potencial -1,1 V (vs. Ag/AgCl) em função do tempo de eletrólise. **68**
- Figura 27:** Eletrólise exaustiva da eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino durante 10 horas para o EDG carbono Printex 6L sem modificador. Potencial aplicado -1,1 V (vs. Ag/AgCl). **69**
- Figura 28:** Perfil linear da concentração de H_2O_2 nos 30 minutos iniciais de eletrólise (a) e constante cinética aparente (k_{app}) (b) da eletrogeração do H_2O_2 em meio alcalino em função do potencial aplicado para o EDG carbono Printex 6L sem modificador. -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◆), -0,9 V (◀), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (◆), e -1,4 V (□). **71**
- Figura 29:** Espectro UV-Vis da solução aquosa (100 mg L^{-1}) dos corantes AM (a) e TT (b) em eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). **76**
- Figura 30:** Espectros de absorbância no UV-Vis da degradação dos corantes (a) AM e (b) TT via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **77**
- Figura 31:** Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução dos corantes (●) AM e (●) TT durante o tratamento eletroquímico via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). **78**
- Figura 32:** Espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **80**
- Figura 33:** Espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **81**
- Figura 34:** Remoção da cor em função do tempo de eletrólise das soluções do corante AM nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (---) degradação via H_2O_2 eletrogerado. Fe^{2+} : (●) 0,05 mmol, (●) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe^{3+} : (□) 0,05 mmol, (▶) 0,1 mmol e (▶) 0,15 mmol. **82**

- Figura 35:** Espectros UV-Vis das soluções do corante TT antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **84**
- Figura 36:** Espectros UV-Vis das soluções do corante TT antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **85**
- Figura 37:** Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução do corante TT nas condições EF utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (---) degradação via H_2O_2 eletrogerado. Fe^{2+} : (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe^{3+} : (□) 0,05 mmol, (▶) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol. **86**
- Figura 38:** Proposta do mecanismo de descoloração dos corantes AM e TT por meio do processo EF utilizando EDG. **88**
- Figura 39:** Cromatogramas da solução dos corantes AM (a) e TT (b) antes e após o tratamento eletroquímico obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **90**
- Figura 40:** Decaimento da concentração dos corantes AM e TT determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tempo de eletrólise obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado ((● AM) e (● TT)) e via oxidação eletroquímica (anódica e/ou catódica) com N_2 ((“+” AM) e (- + - TT)) utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). **91**
- Figura 41:** Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **93**
- Figura 42:** Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **94**
- Figura 43:** Decaimento da concentração (a) do corante AM determinado a $\lambda = 260$ nm e a regressão linear $-\ln(C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ (b) em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono **95**

Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (""+""") degradação via H₂O₂ eletrogerado. Fe²⁺: (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe³⁺: (□) 0,05 mmol, (▶) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

- Figura 44:** Cromatogramas da solução do corante TT antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe²⁺ utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **97**
- Figura 45:** Cromatogramas da solução do corante TT antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe³⁺ utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **98**
- Figura 46:** Decaimento da concentração (a) do corante TT determinado a $\lambda = 260$ nm e a regressão linear $-\ln(C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ (b) em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (""+""") degradação via H₂O₂ eletrogerado. Fe²⁺: (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe³⁺: (□) 0,05 mmol, (▶) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol. **99**
- Figura 47:** Decaimento da concentração dos corantes AM (a) e TT (b) em 90 minutos de eletrólise determinado a $\lambda = 260$ nm em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). **103**
- Figura 48:** Porcentagem de remoção de COT do corante AM em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (""+""") degradação via H₂O₂ eletrogerado. Fe²⁺: (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe³⁺: (□) 0,05 mmol, (▶) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol. **104**
- Figura 49:** Porcentagem de remoção de COT do corante TT em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (""+""") degradação via H₂O₂ eletrogerado. Fe²⁺: (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe³⁺: (□) 0,05 mmol, (▶) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol. **105**
- Figura 50:** Consumo energético (kWh kg⁻¹) para a degradação dos corante AM em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). **108**

- Figura 51:** Consumo energético (kWh kg^{-1}) para a degradação dos corante TT em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). **108**
- Figura 52:** Concentração de ferro residual solúvel para o corante AM após 90 minutos de degradação em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} . * não detectado. **112**
- Figura 53:** Concentração de ferro residual solúvel para o corante TT após 90 minutos de degradação em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} . * não detectado. **113**
- Figura 54:** Eficiência de corrente de mineralização (ECM) durante a degradação dos corantes AM (●) e TT (●) em função do tempo da eletrólise exaustiva (3h) sob a condição EF homogêneo utilizando 0,15 mmol de Fe^{2+} em EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). **126**
- Figura 55:** Difrátogramas de raios-X das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) obtidas através do método da co-precipitação e a reflexão padrão da Fe_3O_4 (cartão JCPDS 19-0629). **128**
- Figura 56:** Parâmetro de rede e o tamanho do cristalito (± 1 nm) das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) obtidas por meio das medidas de DRX. **129**
- Figura 57:** Isotermas de adsorção e dessorção (a) e a área superficial (b) das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) obtidas com as medidas de fisisorção usando gás N_2 . **131**
- Figura 58:** Espectros de XPS total (a) e picos $\text{Fe}2p_{3/2}$ e $\text{Fe}2p_{1/2}$ (b) da nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$). **132**
- Figura 59:** Espectros de XPS para $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$ das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. $x=0,05$ (a), $x=0,1$ (b) e $0,25$ (c). **133**
- Figura 60:** Imagens MET e a distribuição do tamanho ($\langle D \rangle$ /nm) das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. (a) $x=0$, (b) $x=0,05$, (c) $x=0,1$ e (d) $x=0,25$. **135**
- Figura 61:** Espectros de absorvância no UV-Vis da degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). **138**

- Figura 62:** Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM durante o tratamento eletroquímico em meio alcalino via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 139
- Figura 63:** Regressão linear $-\ln (\text{Abs})_t / (\text{Abs})_0$ em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM durante o tratamento eletroquímico em meio alcalino via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 139
- Figura 64:** Espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). $x=0$ (a), $x=0,05$ (b), $x=0,1$ (c) e $x=0,25$ (d). 140
- Figura 65:** Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (—) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x=0$; (○) $x=0,05$; (■) $x=0,1$ e (□) $x=0,25$. 141
- Figura 66:** Regressão linear $-\ln (\text{Abs})_t / (\text{Abs})_0$ em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (—) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x=0$; (○) $x=0,05$; (■) $x=0,1$ e (□) $x=0,25$. 142
- Figura 67:** Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). 144
- Figura 68:** Decaimento da concentração do corante AM determinado a $\lambda=260$ nm em função do tempo de eletrólise obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 145
- Figura 69:** Regressão linear $-\ln (C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ (b) do corante AM determinado a $\lambda=260$ nm em função do tempo de eletrólise obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 145
- Figura 70:** Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico obtidos nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono 146

Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

- Figura 71:** Decaimento da concentração determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (—+—) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x = 0$; (○) $x = 0,05$; (■) $x = 0,1$ e (□) $x = 0,25$. **147**
- Figura 72:** Regressão linear $-\ln(C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (—+—) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x = 0$; (○) $x = 0,05$; (■) $x = 0,1$ e (□) $x = 0,25$. **148**
- Figura 73:** Decaimento da concentração da solução do corante AM em 90 minutos de eletrólise determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tratamento eletroquímico em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). **149**
- Figura 74:** Ativação do H_2O_2 pelos íons Fe^{2+} e Cu^+ durante a degradação do corante AM no processo EF heterogêneo em meio alcalino. **151**
- Figura 75:** Porcentagem de remoção de COT do corante AM em função do tempo de eletrólise nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (—+—) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x = 0$; (○) $x = 0,05$; (■) $x = 0,1$ e (□) $x = 0,25$. **152**
- Figura 76:** Consumo energético (kWh kg^{-1}) para a degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado e sob as condições EF em meio alcalino utilizando $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). **153**
- Figura 77:** Concentração residual e consumida de H_2O_2 durante a degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado e sob as condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). **156**

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTAS DE ESQUEMAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Corantes Alimentícios	5
2.1.1 <i>Corante alimentício amarantho</i>	8
2.1.2 <i>Corante alimentício tartrazina</i>	9
2.1.3 <i>Tratamento de efluentes na indústria de corantes</i>	11
2.2 Eletrogeração de H₂O₂	15
2.3 Processo Fenton e eletro-Fenton	18
2.3.1 <i>Sistemas homogêneos</i>	18
2.3.2 <i>Sistemas heterogêneos</i>	21
2.4 Eletrodos de Difusão Gasosa	25
2.5 Utilização das ftalocianinas como modificadores em EDG	30
3. OBJETIVOS	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1 Preparação da massa catalítica do EDG	33
4.2 Preparação e montagem do EDG	34
4.3 Eletrogeração de H₂O₂ <i>in situ</i> em meio ácido e alcalino	35
4.4 Síntese das nanopartículas de Fe₃O₄	37
4.5 Caracterização das nanopartículas Fe_{3-x}Cu_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0,25)	38
4.6 Degradação dos corantes AM e TT	40
4.6.1 <i>Ensaio eletroquímico</i>	40
4.6.2 <i>Métodos analíticos</i>	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

5.1	Eletrogeração de H_2O_2 <i>in situ</i> em meio ácido	43
5.1.1	<i>Estudo voltamétrico do EDG</i>	43
5.1.2	<i>Eletrogeração de H_2O_2 <i>in situ</i> a potencial constante</i>	46
5.1.2.1	<i>EDG modificado com Fc-Co (II)</i>	47
5.1.2.2	<i>EDG modificado com Fc-Cu (II)</i>	51
5.1.3	<i>Eletrólise exaustiva</i>	54
5.1.4	<i>Avaliação da constante cinética de formação do H_2O_2</i>	56
5.1.5	<i>Consumo energético (CE)</i>	60
5.2	Eletrogeração de H_2O_2 <i>in situ</i> em meio alcalino	64
5.2.1	<i>Estudo voltamétrico do EDG</i>	64
5.2.2	<i>Eletrogeração de H_2O_2 <i>in situ</i> a potencial constante</i>	66
5.2.3	<i>Eletrólise exaustiva</i>	69
5.2.4	<i>Avaliação da constante cinética de formação do H_2O_2</i>	71
5.2.5	<i>Consumo energético (CE)</i>	73
5.3	Eletrodegradação dos corantes AM e TT em meio ácido	75
5.3.1	<i>Processo eletro-Fenton homogêneo</i>	75
5.3.1.1	<i>Remoção da cor</i>	75
5.3.1.2	<i>Decaimento da concentração dos corantes AM e TT</i>	89
5.3.1.3	<i>Remoção do COT</i>	104
5.3.1.4	<i>Consumo energético (CE)</i>	107
5.3.1.5	<i>Determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual</i>	111
5.3.1.6	<i>Identificação dos subprodutos de degradação</i>	115
5.3.1.6.1	<i>Proposta de rota de degradação: corante AM</i>	115
5.3.1.6.2	<i>Proposta de rota de degradação: corante TT</i>	122
5.3.1.7	<i>Eficiência de corrente de mineralização para o processo de degradação dos corantes AM e TT</i>	126
5.4	Caracterização das nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$)	128
5.4.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	128
5.4.2	<i>Análise superficial por fisissorção com N_2</i>	130
5.4.3	<i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS)</i>	132
5.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	134
5.5	Eletrodegradação do corante AM em meio alcalino	137

5.5.1	<i>Processo eletro-Fenton heterogêneo</i>	137
5.5.1.1	<i>Remoção da cor</i>	138
5.5.1.2	<i>Decaimento da concentração do corante AM</i>	143
5.5.1.3	<i>Remoção do COT</i>	152
5.5.1.4	<i>Consumo energético (CE)</i>	153
5.5.1.5	<i>Determinação de íons Fe^{2+}, Fe^{3+} e Cu^{2+} residual</i>	155
5.5.1.6	<i>Determinação de H_2O_2 residual e consumido</i>	156
6.	CONCLUSÕES	158
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162
	APÊNDICE	179

1. Introdução

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional mundial associado ao desenvolvimento de vários setores industriais da sociedade moderna tem contribuído para o agravamento da contaminação do meio ambiente.

Diariamente, milhares de toneladas de compostos orgânicos são lançadas no meio ambiente, os quais podem ser resíduos de diversas indústrias: têxteis, farmacêutica e principalmente a indústria alimentícia. Tais compostos são, geralmente, classificados como poluentes persistentes, pois são pouco passíveis a diversos processos de degradação, e estes se dispersam através do ar, solo e principalmente pelas águas, além de apresentarem propriedades bio-acumulativas.

Com relação à produção industrial de alimentos, uma série de aditivos e conservantes é utilizada ao longo do processo. Dentre estas substâncias, destacam-se os corantes [1-3], os quais apresentam características carcinogênicas, mutagênicas e tóxicas, e que são descritas como sendo potenciais desreguladores endócrinos. Assim, podem interferir no funcionamento do sistema endócrino humano e de animais, mesmo em baixas concentrações [4-7].

Os corantes são substâncias sem valor nutritivo, que são utilizados para conferir cor a alimentos e bebidas. Entretanto, muitos corantes sintéticos e seus derivados, principalmente aminas aromáticas e compostos fenólicos, são prejudiciais para a biota aquática, pois podem causar problemas como alterações de coloração, odor, eutrofização e bioacumulação [8-11].

Uma classe de corantes sintéticos que merece destaque é a dos azo corantes, os quais contêm um grupo cromóforo caracterizado por uma ou mais ligações do tipo $-N=N-$ ($R_1-N=N-R_2$) conjugadas com sistemas aromáticos e grupamentos como $-OH$ e $-SO_3H$ [12]. Nas últimas décadas, a produção e geração de efluentes industriais contendo compostos do tipo azo têm aumentado consideravelmente, em torno de 70% da produção mundial [12].

Nesse cenário, o tratamento de efluentes contaminados por corantes é de elevada importância, para promover a diminuição da demanda de oxigênio, da toxicidade e de outras alterações prejudiciais ao meio ambiente.

A literatura descreve diversos tipos de tratamento para efluentes contaminados com corantes, (i) o uso de microorganismos em sistemas de biodegradação direta [13,14], (ii) biosorção [15] e (iii) adsorção em diferentes compostos inorgânicos [16]. Entretanto, muitos desses processos não são eficazes, com relação à total remoção de corantes e de seus intermediários; assim é de extrema importância, o desenvolvimento de novos materiais e de tecnologias viáveis e eficazes para a remoção completa destes contaminantes.

Dentre estas tecnologias alternativas, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido aplicados para a remediação de diversos tipos de efluentes, apresentando bom desempenho em termos de descoloração e de degradação dos corantes, dessa forma, têm contribuído para o controle da poluição ambiental [17].

Os POA envolvem a geração *in situ* de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são amplamente aplicados em processos de degradação de uma ampla variedade de compostos orgânicos, uma vez que apresentam um alto potencial de oxidação (E° vs. EPH= 2,8 V). Os $\bullet\text{OH}$ promovem a oxidação de substâncias químicas e reagem praticamente com todas as substâncias (pouco seletivo), por meio da captura de hidrogênio reação redox ou adição eletrofílica [18-20].

Dentre os POA, os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) são uma alternativa promissora, pois são ambientalmente limpos e podem produzir grande quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sob o controle da corrente elétrica aplicada ou potencial.

A utilização de H_2O_2 para o tratamento de efluentes está amplamente descrito na literatura, incluindo sua aplicação de forma isolada [21] ou associada a outros processos [22], tais como: sistemas foto-assistidos [23] ou em sistemas que utilizam catalisadores, por

exemplo, processos Fenton [24], sempre com o objetivo de potencializar as propriedades oxidantes do $\bullet\text{OH}$ no processo de degradação ou de diminuição da carga orgânica [25].

Neste contexto, a geração *in situ* de H_2O_2 tem sido empregada em vários estudos de degradação envolvendo o processo Fenton [26,27], os quais são realizados de acordo com diferentes condições experimentais [28-30]. Observa-se que ocorre a formação de $\bullet\text{OH}$ pela reação do H_2O_2 com íons Fe^{2+} , em meio ácido, assim como também a decomposição do H_2O_2 é também catalisada por íons Fe^{3+} ou ainda espécies sob a forma de óxidos de ferro. No entanto, a formação de H_2O_2 é limitada pela baixa solubilidade do O_2 , o principal reagente na síntese eletroquímica do H_2O_2 em meio aquoso [31], e uma cuidadosa seleção de eletrodos é essencial, a fim de aumentar a eficiência do processo.

Dessa forma, os eletrodos de difusão gasosa (EDG) oferecem grandes vantagens para esta aplicação, uma vez que possuem estrutura porosa com características hidrofóbicas que permitem o fornecimento ilimitado do gás O_2 até a interface eletrodo/eletrolito e sob estas condições, a limitação do transporte de massa na geração de H_2O_2 é eliminada [32-34]. Além disso, a construção adequada dos EDG permite a ancoragem eficiente de diferentes modificadores [32,33] a fim de aumentar a eficiência no que diz respeito à reação de redução de oxigênio (RRO), com o propósito de alcançar maiores valores de correntes em potenciais menos negativos. Sendo assim, o uso de ftalocianinas metálicas como agentes modificadores em EDG pode promover uma maior seletividade para a RRO visando a produção de H_2O_2 , a partir do mecanismo de transferência de dois elétrons [35].

Em virtude da necessidade de tratamentos eficazes para efluentes contaminados com corantes e da eficiência da degradação destes contaminantes, este trabalho tem como objetivo estudar a degradação dos corantes alimentícios amaranho (AM) e tartrazina (TT) utilizando H_2O_2 eletrogerado em eletrólito ácido em EDG modificado com 5,0% de ftalocianina de cobalto (Fc-Co (II)) na presença de diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , assim como

também a degradação do corante AM, em meio alcalino, utilizando nanopartículas do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) em solução.

Para isso, parâmetros tais como diminuição da concentração dos corantes, redução da carga orgânica (TOC), consumo e eficiência de energia dos sistemas serão analisados.

2. Revisão de literatura

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes Alimentícios

Os corantes alimentícios são substâncias químicas orgânicas complexas originalmente derivadas do alcatrão. São aditivos comumente usados em alimentos processados para melhorar a aparência, sabor, aroma, cor, textura e conservação, porém sem valor nutritivo. As principais classes desses aditivos alimentares são os agentes conservantes, aromatizantes, emulsionantes e estabilizantes [36].

Até meados do século XIX, foram desenvolvidos métodos para isolar os corantes e pigmentos de fontes naturais, principalmente os de origem animal ou vegetal e apenas em 1856, o primeiro corante foi sintetizado pelo químico britânico Willian H. Perkin, a Mauveína. Desde então, um grande número de corantes é produzido e são utilizados nas indústrias alimentícias, têxteis, de papel, cerâmica e farmacêutica onde mais de 100.000 diferentes tipos comercialmente disponíveis. [36].

A Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) nº 44/77 [37] define que aditivo pode ser um ingrediente o qual é adicionado aos produtos alimentícios com o propósito de modificar suas características físicas e químicas com objetivo de melhorar sua qualidade estética, aumentando a quantidade e variedade de produtos processados. O fato destes aditivos serem adicionados aos produtos alimentícios está associado com o sabor, qualidade e o estado do alimento, neste caso sua conservação [38].

A importância do estudo destes aditivos presentes nas indústrias alimentícias, não está diretamente ligada aos aspectos benéficos que eles propiciam ao processamento e à comercialização de produtos alimentícios, mas sim pela toxicidade à saúde do homem e isto pode acarretar diversas consequências tais como, reações alérgicas, problema broncopulmonar e deficiência no sistema imunológico. A segurança dos produtos que contêm corantes

artificiais tem sido um ponto de debate há décadas e muitos pesquisadores alegam que essas substâncias são cancerígenas e podem contribuir, por exemplo, para o Transtorno do Déficit de Atenção com Hiperatividade (TDAH) em crianças [39,40].

Na necessidade de melhor compreender estes aspectos, alguns estudos têm sido desenvolvidos para avaliar os fatores tóxicos presentes nesses aditivos [41] tais como, desenvolvimento e métodos de quantificação [42], testes que confirmam se há ou não a presença dos aditivos em produtos processados e/ou industrializados [43], assim como também se no processo e estocagem desses aditivos há estabilidade nos produtos de degradação dos corantes [44]. Porém há diversas opiniões quanto à ação danosa dos diferentes corantes sintéticos, ou seja, o conhecimento sobre suas propriedades cancerígenas, mutagênicas ainda está incompleto devido à grande variedade deles produzidos, o que leva os órgãos ambientais de vários países permitirem ou não o seu uso.

No Brasil, a regulamentação do uso dos aditivos alimentares é realizada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio das resoluções nº 382 e 388/1999. Sendo, portanto, permitido o uso de onze corantes artificiais, os quais são identificados por um Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares, “International Numbering System” (INS) elaborado pelo Comitê do Codex. Os corantes permitidos são: Tartrazina (INS-102), Amarelo Crepúsculo (INS-110), Amaranto (INS-123), Ponceau 4R (INS-124), Eritrosina (INS-127), Vermelho 40 (INS-129), Azul Patente V (INS-131), Indigotina (INS-132), Azul Brilhante (INS-133), Verde Rápido (INS-143) e Azorubina (INS-122) [37].

A Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos (DINAL/MS) pela Portaria nº 17/1987, proibiu a utilização dos corantes sintéticos Amarelo Ácido, Azul de Indatreno, Vermelho Sólido E, Escalerte GN e Laranja GCN, fato este justificado pela ausência de informações toxicológicas seguras, o que representava risco potencial a saúde pública. É

importante destacar que para estes corantes o Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares foi extinto, devido a proibição dos mesmos.

Diante de um vasto número de corantes alimentícios existentes, tem-se buscado cada vez mais eficientes formas de descontaminação destes compostos e de acordo com as exigências de preservação do meio ambiente (ISO 14001, 10/1996) novos sistemas têm sido desenvolvidos a fim de remover estes efluentes.

Muitos pesquisadores têm se preocupado em tratar os efluentes que contêm corantes, principalmente os resultantes de indústrias têxteis, utilizando principalmente a degradação fotocatalítica. Apesar de serem liberados em menor quantidade, os corantes sintéticos presentes nos efluentes das indústrias de alimentos e farmacêutica (tendo como destaque os azo corantes) também representam um problema sério de poluição, sendo necessário um maior número de pesquisas visando o melhor tipo de tratamento para estes resíduos.

Os azo corantes estão entre a maior classe de corantes sintéticos que existem e são bastante utilizados na indústria alimentícia gerando grandes volumes de águas residuais contendo elevadas concentrações de surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica e que estão sendo descarregadas nos efluentes industriais com uma estimativa razoável de perda de 1-2% em produção e 1-10% no uso [45]. A presença destes poluentes pode causar a mudança na aparência das águas, por exemplo, 1,0 mg L⁻¹ de um corante pode causar coloração visível da água alterando suas características químicas.

Devido à produção em grande escala e aplicação intensiva, os azo corantes causam poluição considerável e são graves fatores de risco à saúde. Embora o impacto crescente da proteção do ambiente no desenvolvimento industrial promova tecnologias ecológicas [46], a redução no consumo de água e menor produção de águas residuais [47], a liberação de grandes quantidades de corantes sintéticos para o meio ambiente faz com que a preocupação pública e problemas de legislação sejam um sério desafio para os cientistas ambientais.

2.1.1 Corante alimentício amarantho

Amaranto (AM) cuja fórmula molecular é mostrada na Figura 1 é definido como um corante mono-azo vermelho escuro com massa molar de $604,47 \text{ g mol}^{-1}$ e com denominação química 2-hidroxi-1-(4-sulfonato-1-naftilazo)-naftaleno-3,6-dissulfonato trissódico é solúvel em água e usado como corante para alimentos, bebidas e cosméticos, sendo aplicado principalmente em cereais, balas, geleias, gelatinas, laticínios, refrescos e xaropes.

Figura 1: Estrutura molecular do corante amarantho.

Desde 1908, o corante AM tem sido utilizado como um corante alimentar, mas em 1970, estudos de pesquisadores russos [48] mostraram que o corante era cancerígeno. Em 1977, a legislação Italiana (DM 21/03/1977) proibiu o seu uso na maioria dos alimentos e bebidas sendo, portanto utilizado apenas em caviar. Por outro lado, o AM continuou ainda sendo utilizado em outros países Europeus e em 1994 a Comunidade Europeia decidiu unificar a legislação sobre corantes alimentares (DIR nº 94/36/CEE). No entanto, o AM foi sempre utilizado na França como corante têxtil para lã e seda, bem como em fotografia e como corante alimentar em caviar, doces e bebidas, enquanto que em outros países europeus, continuou a ser utilizado como um corante de alimentos para doces, bebidas e caviar [49].

Para vinhos, aguardentes e alguns destilados, incluindo produtos com menos de 15% de álcool por volume, a Confederação das Indústrias Agro-Alimentares da União Europeia

relatou que os níveis de utilização típica do AM pode variar entre 0-20 mg L⁻¹ e os níveis máximos podem ser entre 25 a 30 mg L⁻¹ [50].

Nos Estados Unidos alguns estudos realizados antes de 1976 indicaram que o AM possuía atividade carcinogênica e o aditivo foi banido do país. Porém no Canadá continuou sendo aceito para o uso em diversos tipos de alimentos, principalmente doces. Investigações mais recentes, no entanto, não conseguiu confirmar estes resultados e o AM é atualmente autorizado (embora com várias restrições) como um aditivo para bebidas e alimentos em vários países [50].

De forma isolada, o AM pode causar algumas reações alérgicas, urticária, angioedema e problemas do tipo broncoespasmo e de forma combinada com outros tipos de corantes como o Ponceau e Sunset Yellow, acarreta também outros problemas de saúde semelhantes aos de outros corantes azo. Pessoas que têm uma intolerância a aspirina podem ter reações semelhantes ao corante AM e, além disso, o corante é um liberador de histamina podendo intensificar os sintomas de asma [51]. No Brasil o nível permitido para o uso do corante AM é mais permissiva que os Estados Unidos e outros países da Europa, tais como Áustria e Noruega, podendo ultrapassar 30 mg L⁻¹ de ingestão do corante [37].

2.1.2 Corante alimentício tartrazina

Com denominação química de 5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonatofenilazo)-H-pirazolo-3-carboxilato trissódico e massa molar de 534,37 g mol⁻¹, o azo corante tartrazina (TT), mostrado na Figura 2, é amplamente utilizado na indústria alimentícia, possui coloração amarela e é conhecido como E102 ou FD & C Yellow 5 com índice de cor (CI) de 19140 [52,53].

Figura 2: Estrutura molecular do corante tartrazina.

O corante TT pode ser encontrado em cereais, refrigerantes coloridos, pudins instantâneos, misturas para bolos, sorvetes, goma de mascar, geléia, molhos, mostarda, iogurte e muitos alimentos de conveniência. Alguns produtos não alimentícios podem conter a TT, como sabonetes, cosméticos, xampus e outros produtos de cabelo e também alguns medicamentos como vitaminas, antiácidos e cápsulas de antibióticos [51].

A TT pode causar as reações alérgicas ou adversas, especialmente entre aqueles com intolerância à aspirina e com problemas asmáticos. Outras reações podem incluir cefaléia, visão turva, angioedema, rinite e manchas avermelhadas na pele. Por causa desta última causa, muitas indústrias alimentícias inclusive as de alimentos orgânicos costumam usar corantes naturais como o urucum ou beta caroteno em alimentos de cor amarela, sendo, portanto uma alternativa adequada [53].

De acordo com dados da ANVISA, há a possibilidade de efeitos potenciais de medicamentos contendo TT [53]. Nos EUA, a TT tem níveis máximos permitidos de 50 a 500 mg kg⁻¹ de alimentos para vários produtos alimentícios. Além disso, o corante é permitido em bebidas alcoólicas em níveis de até 200 mg L⁻¹ e de bebidas não alcoólicas em níveis de até 100 mg L⁻¹. A toxicidade oral aguda foi avaliada em camundongos e ratos, sendo que em ratos, o valor da DL₅₀ foi determinado como sendo 12.750 mg kg⁻¹ e em camundongos a DL₅₀ foi definida como > 2.000 mg kg⁻¹.

Além disso, alguns autores têm estudado os efeitos carcinogênicos e mutagênicos da TT com resultados variáveis [55,56]. Devido a TT ser um derivado azo pode ser reduzido no organismo a uma amina aromática que é altamente sensibilizante e potencialmente perigosa e que de acordo com Chung *et al.* (1992) [57] o principal metabólito identificado é o ácido sulfanílico podendo causar diversos malefícios ao sistema endócrino.

Como já mencionado anteriormente, efluentes de indústrias têxteis e de processamento de alimentos frequentemente contêm corantes sintéticos e seus produtos de degradação. Em virtude disso há a necessidade do uso de tecnologias eficazes para o tratamento destes efluentes, devido à natureza recalcitrante dos contaminantes e a alta salinidade das águas residuais. Levando em consideração estas condições serão apresentadas no item 2.1.3 as principais e mais eficientes técnicas de descontaminação de efluentes contendo corantes.

2.1.3 Tratamento de efluentes na indústria de corantes

Infelizmente a poluição aquática continua sendo uma ameaça generalizada, principalmente pela qualidade da água e quantidade de contaminantes nela contida. É bem conhecido que quantidades elevadas de poluentes orgânicos, incluindo produtos químicos industriais, agrotóxicos, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e corantes são liberados diariamente em diversos tipos de águas residuárias, e que por sua vez podem entrar em canais subterrâneos onde se acumulam no ambiente aquático [58,59].

Esta contaminação surge a partir de zonas urbanas, industriais, agrícolas e de atividades humanas e não pode ser significativamente reduzida em estações de tratamento de esgotos, pois a grande maioria destes compostos são poluentes orgânicos persistentes (POP), devido à sua elevada estabilidade à incidência de luz, resistência ao ataque microbiano e à temperatura.

Em se tratando de corantes, há uma produção em torno de 700.000 toneladas por ano em todo o mundo e estima-se que deste total, cerca de 15% deles produzidos são perdidos durante os processos de síntese e manufatura, o que pode causar eutrofização nos corpos d'água devido as fortes colorações e principalmente grande concentração de matéria orgânica [45].

Com objetivo de diminuir o impacto ambiental, o desenvolvimento tecnologias simples, seguras, eficazes e econômicas para descolorir e/ou tratar efluentes contendo corantes antes do descarte final tem atraído cada vez mais interesse ao longo das últimas duas décadas.

Várias pesquisas abrangentes e extensas oferecem uma ampla revisão sobre as técnicas “*eco-friendly*” comumente usadas para a remediação de águas residuais [60]. Os métodos mais simples e baratos são os assim chamados tratamentos convencionais ou tradicionais, sendo divididos em dois grupos: (i) as tecnologias de isolamento/separação com base em métodos físico-químicos e (ii) tecnologias de transformação química e microbiológica/enzimáticas.

Tratamentos físico-químicos tradicionais aplicados para a purificação de efluentes contendo corantes incluem adsorção com materiais inorgânicos (principalmente carvão ativado), alguns suportes orgânicos, coagulação, flotação, floculação, filtração e troca iônica. Em contraste, os processos de transformação causam a ruptura na estrutura dos compostos orgânicos, o que induz a conversão do poluente inicial em vários intermediários. Os métodos químicos mais populares para a desinfecção da água são ozonização e cloração [60].

Por outro lado, a aplicação de microorganismos para a biodegradação dos corantes sintéticos é um método atraente e de difícil de operação. Um grande número de processos de lodo ativado, culturas mistas com decomposição aeróbico e anaeróbia e culturas puras com fungos e bactérias tem sido testados para a descoloração e degradação de corantes. Porém,

estes tratamentos não são muito eficientes, pois a maioria destes compostos é quimicamente estável e resistentes ao ataque microbiológico [45,61].

Por conseguinte, as desvantagens e a pequena eficiência dos tratamentos tradicionais para efluentes contendo corantes promoveu a busca de métodos mais potentes nos últimos anos. Neste cenário, a tecnologia eletroquímica tem recebido grande atenção para a prevenção de problemas de poluição, como relatado em vários trabalhos na literatura [26,27,63-65]. A principal vantagem é a sua compatibilidade ambiental em que o elétron, o principal “reagente”, é um reagente limpo, e oferece também outras vantagens, tais como versatilidade, alta eficiência energética, receptividade de automação e segurança, pois pode operar com condições moderadas [66].

Porém os processos eletroquímicos apresentam possíveis limitações quando aplicados: (i) pouca experiência em escala industrial, o que impede o uso dessa tecnologia; (ii) poucos setores industriais com conhecimento e experiência sobre essa tecnologia; (iii) reações químicas, corrosão, adsorção e entre outros, sobre as superfícies dos eletrodos e (iv) membranas podendo restringir a performance e o tempo de vida destes materiais. E também em alguns tratamentos tais como eletrocoagulação, eletroflotação, eletrofloculação, redução eletroquímica e eletrocloração, removem apenas parcialmente os corantes dos efluentes e/ou produzem subprodutos indesejáveis e prejudiciais [66].

Com base nestas considerações e na busca por novas tecnologias eficazes e viáveis, os POAE, baseados na eletrogeração catódica do H_2O_2 têm recebido uma grande atenção, podendo ser aplicados com sucesso, não somente na degradação de corantes, mas também em outros tipos de efluentes. Ou seja, o uso do H_2O_2 eletrogerado se mostra eficiente para a descontaminação de diversos compostos orgânicos.

A Figura 3 resume as principais tecnologias utilizadas para a remoção dos corantes no meio ambiente.

Figura 3: Principais métodos de tratamento para remoção de corantes sintéticos a partir de efluentes. Fonte: adaptada a partir de [62].

2.2 Eletrogeração de H₂O₂

O H₂O₂ é um reagente químico “verde”, pois não libera subprodutos indesejáveis, já que se decompõem em água e O_{2(g)} (equação 1), embora possa ser perigoso devido ao seu caráter comburente. É um dos oxidantes químicos mais versáteis, uma vez que age como redutor e oxidante, sendo eficaz em toda faixa de pH e tem alto potencial de oxidação. O H₂O₂ pode ser usado para branquear celulose, papel, produtos têxteis, bem como desinfetante em medicina e aplicações industriais e como oxidante em síntese e de águas residuais de tratamento [67].

Apesar da vasta aplicação do H₂O₂, a sua síntese convencional, como mostrada na Figura 4, apresenta limitações e de forma geral, é produzido industrialmente pela redução do O₂ pelo H₂ na presença de antraquinona, onde a alquilantraquinona é reduzida na presença de H₂ formando antrahidroquinona. Na sequência, ocorre a autooxidação da antrahidroquinona reduzindo o O₂ para H₂O₂. Esse processo produz soluções de H₂O₂ que podem chegar a altas concentrações, porém necessita de grandes quantidades de H₂, separação da fase orgânica e concentração da solução de H₂O₂ até valores desejáveis [68].

Figura 4: Síntese convencional do peróxido de hidrogênio. Fonte [68].

Diante das limitações apresentadas ao processo industrial da produção do H_2O_2 existem também outros processos que são utilizados para tal finalidade como células combustíveis microbianas [69] e os processos eletroquímicos [70] se mostram bastante eficientes.

Para contornar essas limitações ao processo industrial da formação do H_2O_2 e também para contornar a baixa solubilidade do oxigênio (cerca de $8,0\text{-}8,5 \text{ mg L}^{-1}$ em contato com o O_2 puro, a 1 atm e 25°C) em soluções aquosas o mesmo pode ser eletrogerado em eletrodos a base de carbono. Ou seja, o H_2O_2 pode ser acumulado em meio aquoso a partir da redução catódica do gás O_2 por meio desses eletrodos de carbono com alta área de superfície.

A formação do H_2O_2 por meio da RRO em meio ácido pode ocorrer pela reação via dois elétrons ($E^\circ = 0,695 \text{ V vs. EPH}$) (equação 2) que ocorre mais facilmente do que a sua redução via quatro elétrons, resultando na formação da água ($E^\circ = 1,23 \text{ V vs. EPH}$) como mostrado na equação (3):

Em soluções alcalinas, o O_2 é reduzido para o íon hidropéroxido (HO_2^-) ($E^\circ = -0,065 \text{ V vs. EPH}$) como mostra a reação (4), que é também favorecida sobre a sua completa transformação em íon hidróxido via quatro elétrons como apresentado na reação (5). Além disso, o H_2O_2 é oxidado a O_2 via radical hidroperoxil ($^{\bullet}\text{O}_2\text{H}$) como intermediário de acordo com as reações (6) e (7) [71].

A eletrogeração e estabilidade do H_2O_2 dependem de fatores tais como a configuração da célula, o cátodo utilizado e as condições operacionais. A redução eletroquímica na superfície do cátodo pela reação (2) e, em maior proporção no seio da solução pela reação (3) são em geral reações “parasitas”, que resultam na perda de produto ou de uma redução da eficiência de corrente [72].

O H_2O_2 por si só é um oxidante fraco com $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,763 \text{ V vs. EPH}$ em soluções ácidas e $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}) = 0,88 \text{ V vs. EPH}$ em soluções alcalinas [71], porém é eficaz para reduções de compostos de enxofre, cianetos, e certos compostos orgânicos, tais como os aldeídos, ácido fórmico, e alguns compostos sulfo-nitro orgânicos. E o seu poder de oxidação pode ser melhorado pela combinação com ozônio, radiação UV, e alguns catalisadores de metais de transição, tais como os íons ferro, como uma tecnologia emergente de tratamento para compostos orgânicos, processo Fenton.

E de forma geral, os processos de eletrooxidação indireta de compostos orgânicos utilizando H_2O_2 eletrogerado, se deve ao fato de serem ecologicamente seguros e simples e tem cada vez mais se mostrado promissor para obtenção de novas formas de tratamentos e purificação de efluentes oriundos de compostos orgânicos tóxicos.

2.3 Processo Fenton e eletro-Fenton

2.3.1 Sistemas homogêneos

Entre os POA, o processo Fenton é uma tecnologia atrativa e eficaz para a degradação de um grande número de poluentes orgânicos em virtude da ausência de toxicidade dos reagentes, eventualmente, não deixando resíduos e da simplicidade da tecnologia.

A oxidação dos compostos orgânicos é devido ao $\bullet\text{OH}$, que é formado por meio da reação entre os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} e H_2O_2 , sendo bastante eficiente em pH próximo a 3,0. Ocorre também uma etapa de coagulação no processo, acarretando na formação de complexos hidroxio férricos [26,62].

As principais vantagens do processo Fenton são: (i) não necessita de uma energia inicial para ativar o H_2O_2 , (ii) o reagente Fenton é relativamente barato, (iii) tempo de reação curto dentre todos os POA e (iv) não há nenhuma limitação de transporte de massa, devido à sua natureza catalítica homogênea quando usado sais de Fe^{2+} ou Fe^{3+} [73,74].

Porém, dentre outras desvantagens, tal como a limitada faixa de pH (2-3), durante a reação do processo Fenton os íons ferrosos são consumidos mais rapidamente do que eles são regenerados ocasionando uma mineralização parcial dos poluentes orgânicos. Porém, este problema pode ser resolvido com a utilização do POAE, no qual o H_2O_2 é eletrogerado no cátodo a partir da reação redução do O_2 (RRO) (equação 2) sendo portanto este processo chamado de eletro-Fenton (EF) [66,73,74], como representado na Figura 5.

Figura 5: Mecanismo de reação do processo eletro-Fenton. Fonte [75].

Destacam-se como principais vantagens do processo EF, (i) a produção *in situ* do H_2O_2 evitando o seu transporte e armazenamento, (ii) maior velocidade de degradação dos poluentes orgânicos do que no processo tradicional, devido à regeneração contínua de Fe^{2+} no cátodo e (iii) a viabilidade total de mineralização com custo relativamente baixo se os parâmetros operacionais forem otimizados [66].

No entanto, é importante ressaltar que o processo EF possui as seguintes desvantagens: (i) a também limitação na faixa de pH (2-3) (como no processo Fenton clássico) e (ii) grandes quantidades de produtos químicos são gastos para efluentes ácidos e/ou para neutralizar soluções tratadas antes do descarte [66].

De forma geral, o mecanismo do processo eletro-Fenton com a formação de $\bullet\text{OH}$ Fenton é mostrado na equação (8) [76].

Uma vez que a reação (8) ocorre em meio ácido, pode ser escrita como:

De acordo com Oturan (2000), [20], a reação (8) pode ser propagada pelo comportamento catalítico do $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ do sistema. Dessa forma, o íon Fe^{2+} é continuamente regenerado a partir (i) da redução de Fe^{3+} no cátodo, como mostra a equação (10), (ii) por meio do H_2O_2 eletrogerado, sendo esta reação chamada de “*Fenton-like*” (equação 11), (iii) por meio do $\bullet\text{O}_2\text{H}$ (equação 12) ou ainda (iv) por meio dos radicais orgânicos ($\bullet\text{R}$) intermediários (equação 13).

Como resultado da eficiência da regeneração do Fe^{2+} por meio da equação (10), o Fe^{3+} pode também ser adicionado diretamente em efluentes contendo corantes tendo similar descontaminação ao Fe^{2+} como catalisador inicial. No entanto, uma parte de $\bullet\text{OH}$ formado no meio é perdida pela sua reação com Fe^{2+} a partir de reação (14) e também a partir da reação com H_2O_2 (equação 15) [77].

Ainda de acordo com Oturan (2000) [20] a taxa da reação (8) pode ser diminuída por meio da oxidação do Fe^{2+} em grandes quantidades com $\bullet\text{O}_2\text{H}$ (equação 16) e no ânodo (equação (17)) se uma célula individual for usada.

Apesar da grande eficiência do processo EF homogêneo e por ser um processo simples e versátil em relação aos métodos com menor desempenho, alguns desafios para melhorar a eficiência do sistema têm sido cada vez mais estudados. No entanto, busca-se por novos materiais avançados para contornar as limitações do processo, a fim de aumentar a atividade catalítica das partículas de ferro.

2.3.2 Sistemas heterogêneos

Na medida em que o processo EF homogêneo juntamente com a eletrogeração *in situ* de H_2O_2 está sendo o principal estudo para os POAE, bem como a regeneração de Fe^{2+} , outras pesquisas estão dando bastante ênfase no estudo do uso de novos materiais para melhorias desse processo.

Como relatado no item 2.3.1 o sistema EF homogêneo têm algumas desvantagens, assim como o controle na faixa de pH e a desativação do catalisador por parte de alguns agentes complexantes de ferro e perda desses catalisadores. Por estas razões, tem havido um interesse considerável no desenvolvimento de catalisadores para o sistema EF heterogêneo com o objetivo do tratamento de águas residuais. Ao contrário dos sistemas homogêneos, estes catalisadores sólidos não causam problemas de eliminação, ou seja, podem ser recuperados por meio de uma simples separação podendo ser reutilizado [78,79].

Neste sentido, um dos principais objetivos dos processos de oxidação do processo EF heterogêneo é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais eficientes e estáveis com o mínimo de lixiviação das espécies ativas, e controle da poluição secundária de acordo com as condições de reação.

Catalisadores heterogêneos com baixa dissolução de ferro, tais como nanopartículas de ferro com valência zero, óxidos de ferro e ferro imobilizado em argilas, estão substituindo cada vez mais o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ homogêneo a fim de evitar a acumulação e precipitação do

ferro solúvel, principalmente em meio alcalino. No entanto, muitos deles possuem baixa atividade catalítica, precisando de técnicas auxiliares, tais como ultrassom e incidência de luz entre outras, aumentando as necessidades energéticas e o custo para o tratamento de águas residuais [80,81].

Para contornar esses problemas, recentemente nanopartículas ferromagnéticas têm atraído considerável atenção por causa de sua grande superfície específica e alta reatividade superficial, bem como a sua estabilidade [80] e capacidade de reutilização ao final do processo de degradação dos compostos orgânicos.

O uso de nanopartículas à base de óxido de ferro como catalisadores sólidos heterogêneos para mediar o processo de Fenton tem várias vantagens. Por exemplo, a operação pode ser realizada em pH superior a 4, pois os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão imobilizados na estrutura cristalina do catalisador, ou seja, a formação de hidróxido de ferro é evitado. Isto elimina as dificuldades associadas com a remoção de ferro da lama após a operação e/ou a necessidade de adição de grandes quantidades de soluções ácidas no efluente a fim de controlar o pH [82].

Estudos recentes mostram que a magnetita (Fe_3O_4), cuja estrutura cristalina é mostrada na Figura 6, se apresenta como um eficiente catalisador heterogêneo para o processo EF, quando comparado com outros óxidos de ferro [78,83]. Isso possivelmente se deve ao fato de que tem Fe^{2+} , na sua estrutura, o que aumenta a taxa de produção de $\bullet\text{OH}$ [82]. Enquanto isso, seu magnetismo inerente faz com que seja fácil a separação do sistema de reação.

Figura 6: Estrutura cristalina da magnetita (1) e o desenho esquemático da ligação e em torno dos locais dos sítios A e B (2). A: sítio tetraédrico e B: sítio octaédrico.

Mais recentemente, foi relatado que a introdução de Co, Cr e Mn na estrutura da Fe₃O₄ forma sistemas de espinelas do tipo Fe_{3-x}Co_xO₄, Fe_{3-x}Cr_xO₄ e Fe_{3-x}Mn_xO₄ promovendo fortemente a descoloração de corantes sintéticos em pH neutro, devido à significativa decomposição do H₂O₂ [84-86]. Por outro lado, tanto Cu⁺ ou Cu²⁺ podem reagir com H₂O₂ produzindo [•]OH [82], como por exemplo, a Fe₃O₄ modificada com estes íons, podem operar em valores de pH muito mais elevados (3-9).

A atividade catalítica da Fe₃O₄ substituída por metal é muito dependente da espécie, valência e ocupação da substituição dos metais. Ou seja, substituindo por metais com pares redox termodinamicamente favoráveis reforça a atividade catalítica, fazendo com que haja uma maior participação desses metais na decomposição do H₂O₂ no processo EF heterogêneo. A atividade do catalisador deve-se principalmente aos cátions presentes nos sítios octaédricos, pois estes estão quase exclusivamente expostos na superfície [87].

Além de alterar a atividade catalítica da Fe₃O₄, a incorporação de alguns metais de transição altera a propriedade da superfície, por exemplo, a superfície e a área superficial específica [80]. Tal variedade pode afetar a interação entre poluentes orgânicos ou H₂O₂ e a

superfície da Fe_3O_4 , o qual deve influenciar a eficiência de degradação do processo Fenton dos poluentes orgânicos.

Assim, de acordo com as características e propriedades das nanopartículas de Fe_3O_4 e Fe_3O_4 modificada com metais de transição bivalentes, seu uso no processo de degradação de corantes sintéticos utilizando H_2O_2 eletrogerado em EDG pode ser satisfatório. Uma vez que a estrutura cristalina das nanopartículas é composta pelos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e M^+ e pode ocorrer a regeneração contínua desses íons aumentando a atividade catalítica no processo e consequentemente eficiência no processo de degradação.

2.4 Eletrodos de Difusão Gasosa

Os EDG são eletrodos que possuem uma estrutura porosa e hidrofóbica, sendo compostos por uma interface sólida, líquida e gasosa (O_2 ou H_2) tendo como suporte uma superfície condutora (materiais carbonáceos), onde por aplicação de potencial ou corrente ocorre uma reação eletroquímica entre a fase líquida e gasosa [32,35,67,70,88].

A princípio os EDG foram desenvolvidos e otimizados para uso em células a combustível [68,69] para conversão direta de energia, ou seja, o processo de conversão de energia química em energia elétrica. Porém, nos últimos anos, a aplicabilidade dos EDG em outros campos da eletroquímica aplicada tem recebido bastante atenção, como por exemplo, seu uso para promover a RRO [32-35,68].

Normalmente, o material catalítico é fixado na superfície condutora, de modo que as fases líquida e gasosa possam interagir. Um EDG pode possuir um melhor desempenho tendo um suporte com alta área superficial para catalisadores metálicos, assim como também materiais sólidos inertes com alta permeabilidade de gás. Deve possuir também um grande número de partículas catalíticas distribuídas ao longo de canais, onde é realizado o contato entre a fase líquida e gasosa. Além destas características de interação, o EDG tem que oferecer uma excelente condutividade elétrica [67,88]. Sendo os canais ativos de superfície que conduzem a redução do O_2 muito rápido e com grande acumulação de H_2O_2 .

Na Figura 7 é mostrada a configuração do EDG, sendo apresentados esquematicamente os canais que constituem a sua estrutura porosa.

Figura 7: Representação esquemática da estrutura de um EDG.

A Figura 7 mostra o EDG sobre um coletor de corrente, consistindo de um suporte catalítico poroso de pigmento gráfico e politetrafluoretileno (PTFE), este sendo a parte hidrofóbica do eletrodo, ou seja, serve para interligar as partículas de carbono em uma camada coesa e inibir as soluções aquosas de penetrar completamente na estrutura do suporte. No entanto, a variação na relação suporte catalítico/PTFE resulta em uma variação da área ativa do eletrodo, afetando, portanto a sua eficiência para o processo de produção de H_2O_2 , o que neste caso requer um estudo mais detalhado das condições de preparo dos eletrodos [88].

Dessa forma o PTFE desempenha um papel importante no EDG, pois juntamente com as partículas catalíticas formam aglomerados porosos (Figura 8), nos quais os gases se difundem através dos canais, reagindo com os sítios catalíticos disponíveis e em seguida se dissolvem no eletrólito.

Figura 8: Ilustração esquemática para a formação de aglomerados porosos no EDG. Fonte: adaptada a partir de [89].

O suporte catalítico poroso ainda é susceptível de ser molhado pelo eletrólito e o gás pode atravessar através dos canais ativos, sendo que quanto mais canais ativos presentes estiverem na estrutura do EDG mais eficiente será sua atividade eletrocatalítica. Os canais ativos juntamente com as outras variedades de canais presentes na estrutura do eletrodo interligam duas superfícies maiores de forma praticamente direta. Essa interligação é importante, pois faz com que o EDG promova adsorção e um consumo de gás eficaz por meio das partículas catalíticas distribuídas no interior da estrutura porosa. Esse mecanismo faz com que a eficiência do eletrodo seja aumentada nas reações eletroquímicas envolvendo gases [88].

Alguns estudos [32-35,63,89,100] têm discutido o comportamento do EDG, levando em consideração algumas questões específicas, tais como a distribuição de corrente ou o grau de utilização do material catalítico, porém a maioria desses estudos tem tentado compreender o mecanismo geral de funcionamento, relacionada com a sua estrutura porosa considerando fatores como difusão de gás e penetração do eletrólito.

Os EDG se mostram eficientes quando utilizados para a eletrogeração do H_2O_2 , pois se baseiam na redução catódica de moléculas de O_2 (produção de H_2O_2 catodicamente sem a necessidade de O_2 estar dissolvido na solução) e atuam como um suporte para as reações eletroquímicas, favorecendo o contato entre os reagentes, facilitando a rápida remoção dos produtos de reação e transportando facilmente a corrente elétrica do eletrodo. Este tipo de eletrodo não sofre limitações impostas pela concentração do gás no meio e nem pela difusão das moléculas de O_2 do seio da solução até a superfície do eletrodo, como nos eletrodos convencionais [32-35].

O transporte de massa do O_2 da fase gasosa para o cátodo, quando o O_2 dissolvido é utilizado, se deve ao fato de que (i) o O_2 é dissolvido primeiramente na fase aquosa e (ii) depois é transferido para a superfície catódica, onde é reduzido a H_2O_2 . Agladze *et al.* (2007) propôs que a redução do O_2 sempre ocorre por meio da reação (4), portanto em meio alcalino, resulta em HO_2^- e ^-OH . Isto significa que a reação (2) em soluções ácidas poderá proceder via formação de HO_2^{2-} seguido por protonação desta espécie para H_2O_2 [90].

A literatura mostra que diversos substratos podem obter quantidades significativas de H_2O_2 eletrogerado quando se utiliza EDG, o que dependendo das condições do eletrodo pode favorecer no transporte de massa do O_2 dissolvido em solução. Tendo em vista esses fatores o EDG composto por feltro de carbono possui elevada área superficial específica, que favorece a geração rápida de ambos os componentes do processo EF (H_2O_2 e Fe^{2+}), e em seguida $\bullet\text{OH}$ é produzido a partir da equação (8) em grandes quantidades, mas sem significativa acumulação de H_2O_2 [20].

De acordo com Wang *et al.* (2005) [25], outro exemplo de substrato a ser utilizado para fabricação do EDG é a fibra de carbono ativada, que se apresenta como um material de carbono tridimensional com uma elevada capacidade de adsorção e boa condutividade e a sua

excelente integridade mecânica torna-se fácil de configurar como um eletrodo estável, tendo uma relativa acumulação de H_2O_2 . Ainda como substrato utilizado em EDG, o carbono vítreo reticulado é preferido para a produção de H_2O_2 , ou seja, é um material de carbono vítreo microporoso que apresenta baixa densidade e expansão térmica, juntamente com uma condutividade térmica e elétrica elevadas [91].

Porém esses materiais requerem um custo mais elevado e dessa forma para minimizar os custos, o carbono Printex se apresenta também como excelente substrato para o uso na eletrogeração do H_2O_2 . Mesmo que não possua alta área superficial, quando comparado ao grafeno, por exemplo, o carbono Printex é extremamente poroso e possui alta condutividade elétrica além da alta capacidade para acomodar íons ou moléculas entre as camadas porosas e é capaz de reagir com grupos funcionais em sua superfície porosa.

O carbono Printex permite a incorporação de diferentes modificadores, como os compostos organometálicos, em particular as ftalocianinas metálicas, com o objetivo de catalisar a RRO, possibilitando o aumento na produção de H_2O_2 ou deslocando o potencial para valores menos negativos com uma diminuição no consumo de energia.

2.5 Utilização das ftalocianinas como modificadores em EDG

As ftalocianinas metálicas são compostos aromáticos macrocíclicos com coordenação a um átomo de metal central presente na sua estrutura química, nas quais suas propriedades físico-químicas têm recebido atenção considerável na pesquisa científica devido às suas potenciais aplicações em uma variedade de campos [92,93].

Suas propriedades incluem semicondutividade, fotocondutividade, estabilidade química e absorção óptica na região do UV-Vis. Algumas das aplicações mais importantes desta molécula orgânica estão na fabricação de células solares, eletrônica, sensores químicos e em diversas áreas da eletroquímica, destacando a modificação química de eletrodos e o desenvolvimento de sensores eletroquímicos [92,93].

Nesse sentido as ftalocianinas metálicas se apresentam como excelente classe de modificadores utilizados em EDG para eletrogeração de H_2O_2 quando suportadas em carbono, pois as suas propriedades ópticas [94], eletrônicas [95], catalíticas [96] e principalmente eletroquímicas [97] são bem definidas. Todas essas propriedades estão intimamente relacionadas com a mudança do estado de oxidação do átomo metálico proporcionado pela sobreposição dos orbitais moleculares π presentes no complexo. Portanto, se a ftalocianina metálica for ancorada em uma superfície condutora, tal como carbono Printex, pode-se observar certa atividade catalítica para várias reações eletroquímicas [98].

Em particular a Fc-Co (II) e Fc-Cu (II), cujas estruturas são mostradas na Figura 9, são bastante utilizadas em processos eletrocatalíticos, pois reduzem o potencial das reações de eletro-oxidação e eletroredução de muitas espécies químicas [99].

Figura 9: Estrutura das ftalocianinas de cobalto^a (II) e cobre^b (II).

Sendo assim, as modificações em eletrodos vêm sendo estudadas há tempos com o interesse de se desenvolver modificadores/catalisadores alternativos eficientes [100], ou seja, a presença das ftalocianinas metálicas como agentes modificadores em EDG promovem seletividade para a RRO visando uma maior produção eletroquímica do H_2O_2 , a partir da transferência de elétrons em valores de potenciais menos negativos, consequentemente com menores valores de consumo de energia do processo.

3. Objetivos

3. OBJETIVOS

Estudar a eficiência eletroquímica da eletrogeração catódica de H_2O_2 *in situ* utilizando Eletrodos de Difusão Gasosa em meio ácido e alcalino.

Estudo da eletrodegradação dos corantes alimentícios Amarantho e Tartrazina utilizando processo eletro-Fenton homogêneo em meio ácido com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e processo eletro-Fenton heterogêneo em meio alcalino com nanopartículas do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

4. Parte experimental

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação da massa catalítica do EDG

A massa precursora dos EDG foi preparada a partir do pigmento grafítico condutor, Printex 6L (Evonik-Degussa), e como aglomerante hidrofóbico foi utilizada 20% (m/m) de uma dispersão da Dyneon™ PTFE TF 3035 (dispersão a 60% PTFE; 3M). As porcentagens dos modificadores utilizados para a confecção dos EDG modificados foram de 3,0; 5,0 e 10,0% em relação à massa do carbono Printex 6L. A Fc-Co (II) (CAS 3317-67-7) e a Fc-Cu (II) (CAS 147-14-8) usadas neste trabalho foram adquiridas da Sigma-Aldrich contendo 97% e 99% de corante, respectivamente.

A Figura 10 mostra o esquema da preparação da massa catalítica do EDG sem e com a adição do modificador. A massa foi seca em estufa a 120 °C durante 3 horas e ao final da secagem calculou-se a umidade partir da relação ($m_{\text{úmida}}/m_{\text{seca}}$) a fim de alcançar o valor de massa úmida a ser pesado para obter 8 g de massa seca.

Figura 10: Representação esquemática da preparação da massa catalítica

4.2 Preparo e montagem do EDG

Para a preparação do EDG foi utilizada uma prensa hidráulica acoplada a um sistema de aquecimento, composto por (i) uma resistência elétrica revestida com material cerâmico e encapsulada em aço inox, (ii) termopar e (iii) uma unidade controladora da temperatura. Os EDG foram preparados utilizando as massas previamente produzidas (*como mostrado na seção 4.1*) e duas telas de aço inox perfuradas com espessura de 1,0 mm cada foram utilizadas como coletor de corrente.

Sobre o suporte de prensagem colocou-se uma das telas de aço inox, sendo feita então a adição da massa catalítica (seca em estufa a 120 °C por 3 horas) e em seguida colocando-se por cima da massa catalítica a segunda tela de aço inox, sendo, portanto a ferramenta de prensagem fechada. Por conseguinte, aplicou-se uma pressão de aproximadamente 7,5 toneladas a temperatura ambiente, e em seguida essa pressão foi retirada. No estágio seguinte, o controle de temperatura foi acionado e após atingir 120 °C aplicou-se novamente a pressão de 7,5 toneladas. Assim, esperou-se atingir a temperatura de 290 °C e ao final de 2 horas o eletrodo estava pronto para o uso e aplicação. A Figura 11 mostra o esquema da configuração do EDG, onde (A) e (C) são os coletores de corrente e (B) o carbono Printex 6L com ou sem a adição de Fc-Co (II) ou Fc-Cu (II).

Figura 11: Configuração do EDG. Fonte [35].

4.3 Eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em meio ácido e alcalino

Para estudar o comportamento dos modificadores preparados, foram realizadas primeiramente medidas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VL) a partir de uma microcamada do modificador depositado sobre um eletrodo disco-anel rotatório (RRDE), sendo o disco de carbono vítreo monolítico e o anel de platina. Este estudo foi realizado em outro projeto de pesquisa do nosso Grupo (GPEA) [101].

Na etapa de geração eletroquímica do H_2O_2 , o EDG foi utilizado como cátodo e os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de polipropileno (formato cilíndrico) com compartimento único e com capacidade total de 450 mL, como mostra a Figura 12. O eletrodo de trabalho utilizado foi o EDG com área geométrica aparente de 20 cm^2 , eletrodo referência, Ag/AgCl e contra-eletrodo de Pt (*tela de platina pura (99,95%): tela com $\varnothing = 30,0 \text{ mm}$, fio da tela $\varnothing = 0,25 \text{ mm}$ e espaço entre os fios de $4,0 \text{ mm}$*). Para monitorar o potencial de célula, foi utilizado um multímetro digital de alta impedância em paralelo com o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Figura 12: Esquema da célula eletroquímica usada nos experimentos de eletrólise. (A) eletrodo de trabalho - EDG, (B) eletrodo de referência – Ag/AgCl e (C) contra-eletrodo de Pt.

As eletrólises foram realizadas em eletrólito de suporte ácido, H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e em eletrólito de suporte alcalino, KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) com volume de solução de 400 mL, sob agitação mecânica constante, temperatura controlada a 20°C e pressão de 0,2 Bar. O tempo total do estudo tanto no meio ácido e alcalino foi de 90 minutos. Realizaram-se também eletrólises exaustivas em um tempo total de 10 horas para ambos os eletrólitos de suporte.

Para a ativação dos EDG foram realizados estudos cronoamperométricos na presença de $\text{N}_2(\text{g})$ a potencial aplicado de $-1,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Para os estudos de VL foram realizados experimentos na presença de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ na faixa de potencial de $-0,5$ a $-1,5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A eletrogeração do H_2O_2 foi realizada a potenciais constantes na faixa de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) na presença de O_2 . Estes experimentos foram realizados em triplicata para cada potencial estudado com um EDG confeccionado para cada batelada de experimento, a fim de verificar a eficiência do EDG e a reprodutibilidade da concentração de H_2O_2 eletrogerada. Os ensaios foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT-302 (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR-10A).

Para a quantificação do H_2O_2 produzido durante as eletrólises, as amostras ($0,5 \text{ mL}$) foram adicionadas em uma solução ($4,0 \text{ mL}$) de $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , produzindo uma solução amarela, complexo peroximolibdato [102], com intensidade da cor proporcional à concentração de H_2O_2 , o qual pôde ser quantificado utilizando uma curva analítica a $\lambda = 350 \text{ nm}$. As análises das concentrações de H_2O_2 eletrogerado foram quantificadas utilizando um espectrofotômetro Cary 50 da Varian Inc.

4.4 Síntese das nanopartículas de Fe₃O₄

A síntese das nanopartículas de Fe₃O₄ foi desenvolvida no Institut National de la Recherche Scientifique - Energie, Materiaux et Telecommunications localizado no Canadá, sob a supervisão da Profa. Dra. Ana C. Tavares, vinculado ao projeto FAPESP processo nº 2011/06681-4.

As nanopartículas de Fe₃O₄ foram sintetizadas pelo método da co-precipitação, utilizando FeCl₂.4H₂O (Fe²⁺) e FeCl₃.6H₂O (Fe³⁺) na proporção 1:2 respectivamente e homogeneizados em 100 mL de H₂O ultrapura (Millipore Milli-Q, 18 MΩ cm⁻¹) e 2 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄. Após 20 minutos de reação a 90 °C, foram adicionados 100 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de NaOH aquecida a 90 °C, ocorrendo portanto a precipitação dos íons ferro e resultando na formação das nanopartículas de Fe₃O₄, como mostra a equação (18). As nanopartículas foram separadas utilizando um ímã de neodímio e lavadas várias vezes com H₂O ultrapura e em seguida secas na estufa a 100 °C sob fluxo de N₂ durante 3 horas.

Para as nanopartículas do tipo Fe_{3-x}Cu_xO₄ (0,05 ≤ x ≤ 0,25), reação mostrada na equação (19), foram utilizados diferentes quantidades de CuCl₂ (x= 0,05; 0,1 e 0,25), sendo a obtenção das nanopartículas o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente, usando quantidades estequiométricas dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ com a adição de CuCl₂.

Foi utilizado um ímã de neodímio para a separação das nanopartículas e em seguida transferidas para um béquer e lavadas várias vezes com H₂O ultrapura (Millipore Milli-Q, 18 MΩ cm⁻¹), com controle do pH entre 7,0-7,5, sendo finalmente secas na estufa a 100 °C sob fluxo de N₂ durante 3 horas.

A representação da separação das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) é mostrada na Figura 13.

Figura 13: Separação das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) após a precipitação dos íons ferro. Dispersão (a), separação por ímã de neodímio das nanopartículas pela fase aquosa e as nanopartículas secas a 100 °C (c).

4.5 Caracterização das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

A fim de verificar a quantidade de cobre presente nas nanopartículas e comparar com seus valores teóricos, foram realizadas medidas de análise elementar por meio da Análise por Ativação de Neutrons (AAN) usando um reator nuclear Slowpoke (análises realizadas na Ecole Polytechnique de Montreal). Esses dados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Porcentagens teóricas e experimentais de cobre obtidas das análises de AAN

	% teórica	% experimental
Nanopartícula		(erro $\pm 5,0\%$)*
$\text{Fe}_{2,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_4$	1,36	1,20
$\text{Fe}_{2,90}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$	2,73	2,23
$\text{Fe}_{2,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_4$	6,80	5,77

*do valor experimental

A caracterização das nanopartículas por difração de raios-X (DRX) foi realizada usando um difratômetro Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO equipado com um detector X'Celerator e fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) como feixe incidente. Os padrões foram obtidos através da varredura contínua entre 20° e 80° (2θ), e o *step* usado foi $0,01^\circ$ com tempo de varredura de 40 s. Os valores dos parâmetros de rede (a), distância interplanar (d) e a largura a meia altura do pico (FWHM) foi calculada usando o software EVA V14.

As análises de fisissorção usando gás N_2 foram realizadas usando um Qantachrome Instrument Autosorb-1 e as isotermas foram medidas a -196°C . As nanopartículas foram pesadas e colocadas no porta-amostra onde primeiramente foram aquecidas a 100°C sob vácuo durante 2 horas e os dados da área superficial específica foram obtidos usando a equação de BET.

Os espectros de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X) foram registrados em um VG Escalab 220i-XL usando uma fonte policromática $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) a partir de uma fonte de raios-X operando a 15 kV e 20 mA. A escala para as análises foi de 20 eV e as medidas foram em 0,1 eV para todos os elementos. Foi utilizada uma energia de ligação do pico do C_{1s} de 284,5 eV como padrão interno para a correção do efeito de carga em todas as amostras das nanopartículas e o software CASA XPS versão 2315 foi usado para o tratamento dos espectros obtidos.

A morfologia das nanopartículas foi investigada utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) JEOS-2100F operado a 200 KV (análises realizadas no Center for Characterization of Microscopic Materials, na Ecole Polytechnique de Montreal). O software Image J foi utilizado para a determinação da distribuição média do tamanho das nanopartículas.

4.6 Degradação dos corantes AM e TT

4.6.1 Ensaios eletroquímicos

Os estudos da degradação eletroquímica dos corantes alimentícios AM (Sigma Aldrich 85 - 95%) e TT (Sigma Aldrich 85%), ambos com concentração de 100 mg L⁻¹ foram realizados em eletrólito de suporte H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) + K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) ajustado a pH 2,5. Para o estudo do processo EF homogêneo foram utilizadas diferentes quantidades (0,05; 0,1 e 0,15 mmol) de FeSO₄.7H₂O (Sigma Aldrich), ou Fe(NO₃)₃.9H₂O (Sigma Aldrich). Estes estudos foram realizados levando em consideração os resultados da eletrogeração de H₂O₂ nas melhores condições.

No entanto para os experimentos utilizando o processo EF heterogêneo foram utilizadas nanopartículas do tipo Fe_{3-x}Cu_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0,25). Estes estudos foram aplicados para a degradação do corante AM em meio alcalino KOH 1,0 mol L⁻¹. Assim como no processo EF homogêneo estes estudos também foram realizados levando em consideração os resultados da eletrogeração de H₂O₂ nas melhores condições.

As amostras das soluções dos corantes foram coletadas em período de tempo apropriados após o início das eletrólises, e imediatamente tratadas com bissulfito de sódio (NaHSO₃) para converter o H₂O₂ residual a H₂O e SO₄²⁻ (equação 22) impedindo assim qualquer oxidação adicional dos corantes. Para o preparo de todas as soluções foi utilizado água ultra pura (Millipore Milli-Q, 18 MΩ cm⁻¹).

Os estudos da eletrodegradação dos corantes foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único, com volume de solução do corante em 400 mL, com

temperatura controlada de 20 °C e com insuflamento de O₂ a pressão de 0,2 Bar durante 90 minutos de reação tanto para o processo EF homogêneo ou heterogêneo, seguindo os mesmos parâmetros da eletrogeração de H₂O₂. Nos 10 primeiros minutos de eletrólise o intervalo de tempo para a coleta das amostras no processo EF homogêneo foi realizado de 2 em 2 minutos, devido a cinética do processo.

Todos estes ensaios foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT-302 (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR-10A).

4.6.2 Métodos analíticos

Os espectros (absorbância a 521 nm: corante AM e 430 nm: corante TT) foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary-50 a fim de determinar o progresso da descoloração dos corantes.

O decaimento da concentração dos corantes foi monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando um cromatógrafo Shimadzu Prominence modelo LC-20AT acoplado a um detector UV modelo SPD-20A e a uma coluna C₁₈ (250 x 4.6 mm i.d.) Phenomenex Luna. Utilizou-se o modo de eluição isocrática com uma mistura 30:70 (v/v) de metanol (Merck; padrão CLAE) e solução aquosa 0,08 mol L⁻¹ de acetato de amônio (Synth; padrão analítico) a uma taxa de fluxo de 0,5 mL min⁻¹ e temperatura de 25 °C. O comprimento de onda de detecção foi de 260 nm e a concentração de corante presente foi determinada através das curvas de calibração para cada corante utilizando padrão analítico.

Com o objetivo de identificar os intermediários ou subprodutos formados durante a degradação dos corantes (EF homogêneo), foram realizadas eletrólises exaustivas de 3 horas e as amostras selecionadas foram filtradas e extraídas em cartucho de extração em fase sólida (SPE) utilizando metanol.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo líquido com bomba de U-HPLC Accela 1250 pump, acoplado a um espectrômetro de massa de alta resolução LTQ-Orbitrap Velos da Thermo Fisher Scientific com fonte de ionização multimodo, ou seja, as análises foram realizadas em modo ESI (+) e ESI (-).

A taxa de mineralização durante a eletrodegradação dos corantes foi determinada a partir do carbono orgânico total (COT) das amostras utilizando um analisador de COT Shimadzu modelo TOC-VCPN.

As concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual nas amostras ao final das eletrólises em ambos os processos EF, foram determinadas espectrofotometricamente pelo método colorimétrico da ortofenantrolina recomendado pela American Public Health Association [103]. Para a verificação de qualquer quantidade de íons Cu^{2+} presente nas soluções do corante AM ao fim das eletrólises (processo EF heterogêneo) foi utilizado o método complexiométrico EDTA- Cu^{2+} , como descrito na literatura [104].

As análises de H_2O_2 residual e consumido (processo EF heterogêneo) foram analisadas utilizando espectrofotometria UV-Vis sendo quantificadas por um espectrofotômetro Cary 50 da Varian Inc. Porém a análise de H_2O_2 residual e consumido para o processo EF homogêneo não foi realizada devido a interferência da cor (amarela) após os experimentos de degradação dos corantes, pois houve grande dissolução dos íons ferro no meio.

Os espectros UV-Vis obtidos para a determinação da quantidade dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} são mostrados no Apêndice descritos como Figuras B1 e C1 respectivamente.

5. Resultados e discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em meio ácido

5.1.1 Estudo voltamétrico do EDG

Em outros estudos realizados no nosso Grupo (GPEA) [101] utilizando a técnica da microcamada porosa depositada sobre eletrodo de RRDE, observou-se que o uso das ftalocianinas metálicas estudadas como modificadores do carbono Printex influenciou positivamente na resposta eletroquímica do material catalítico para eletrogeração de H_2O_2 , ou seja, com maiores deslocamentos de potencial. Sendo assim, com base nesses estudos, foram construídos EDG constituídos por carbono Printex 6L modificado com as porcentagens de 3,0; 5,0 e 10,0% (m/m) de Fc-Co (II) e Fc-Cu (II), e utilizados em estudo quantitativo para a eletrogeração de H_2O_2 .

Inicialmente para cada eletrodo, realizou-se o processo de ativação, que consiste em estudos cronoamperométricos com duração de 1 hora. Estes ensaios foram realizados com o objetivo de reduzir os possíveis grupamentos oxidados na superfície do eletrodo e formação dos canais ativos de suprimento de gás através da sua estrutura porosa.

Para a avaliação da geração de H_2O_2 *in situ* utilizando EDG, os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente com dois experimentos em sequência, (i) foram realizadas VL com fluxo de N_2 , e (ii) ensaio com fluxo de O_2 com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} como mostra a Figura 14 (dados mostrados para o EDG modificado com Fc-Co (II)). A fim de descontar as correntes originadas do eletrólito e a reação de desprendimento de H_2 foi realizada a subtração das correntes do experimento com O_2 pelas correntes do experimento com N_2 .

Observam-se na Figura 14 correntes com valores positivos no início dos voltamogramas em potenciais próximos a -0,5 V. Estas correntes positivas estão relacionadas

com as correntes capacitivas inerentes da estrutura porosa do EDG contendo o agente hidrofóbico (PTFE), no entanto em potenciais mais negativos, as correntes de redução do sistema superam as correntes capacitivas oriundas do eletrodo para a obtenção de correntes finais negativas.

Nos experimentos com O_2 , observa-se um aumento acentuado da corrente principalmente nos EDG modificados e essa diferença de corrente em relação aos experimentos com N_2 , é devido à ocorrência das correntes referentes à RRO. O mesmo perfil é observado para as VL (O_2 e N_2) nos EDG modificados com Fc-Cu (II).

Figura 14: Voltamogramas lineares com fluxo de N_2 (—) e O_2 (- - -) para os EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador, (b) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Co (II), (c) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II) e (d) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Co (II).

Na Figura 15 são mostrados os perfis de corrente resultante (subtração da varredura linear O_2-N_2) para o EDG carbono Printex 6L não modificado e modificado com 3,0; 5,0 e 10,0% de Fc-Co (II) e Fc-Cu (II) respectivamente. Nota-se que o aumento da quantidade de modificador promoveu um aumento na corrente das VL com N_2 e O_2 , até a quantidade de 5,0%, no entanto a maior porcentagem (10,0%) promoveu uma diminuição dos valores de corrente para o EDG modificado com Fc-Co (II). Para o EDG modificado com Fc-Cu (II), a diminuição de corrente foi mais acentuada para a quantidade de 3,0%.

Verifica-se que para o EDG não modificado, os valores de correntes são próximos de zero, o que difere dos EDG modificados, principalmente quando adicionada Fc-Co (II). Ou seja, no EDG não modificado possivelmente o mecanismo eletroquímico é o responsável pela formação do H_2O_2 na superfície do eletrodo, enquanto que nos EDG modificados provavelmente o mecanismo eletroquímico é responsável pela redução do modificador, e um mecanismo químico é responsável pela formação de H_2O_2 e regeneração desse modificador.

Figura 15: Subtração da varredura linear com fluxo de O_2 pela varredura linear com fluxo de N_2 para os EDG (—) carbono Printex 6L sem modificador, (···) carbono Printex 6L com 3,0% do modificador, (- · -) carbono Printex 6L com 5,0% do modificador e (- - -) carbono Printex 6L com 10,0% do modificador.

Observa-se na Figura 15 a não ocorrência de patamares de corrente em todos os EDG modificados Fc-Co (II), porém no EDG modificado com Fc-Cu (II) a ocorrência de patamares de corrente ocorre somente na porcentagem de 3,0%. Este fato se deve ao processo de transferência de carga e não ao processo de transporte de massa, possivelmente associada com a quantidade de modificador e sua influência na RRO, promovendo uma maior velocidade dessa reação por outros mecanismos. Porém não necessariamente formando H_2O_2 , pois a subtração das correntes dos experimentos com N_2 eliminou a influência das correntes do eletrólito, mas não eliminou a influência das outras reações da RRO que ocorrem no cátodo (equações 23 e 24) e no ânodo (25) paralelas a H_2O_2 , que ainda contribuem para o perfil apresentado na Figura 15.

É observado também na Figura 15 que nas VL para os EDG modificados com 5,0 e 10,0% Fc-Cu há ausência de patamares de corrente em toda a faixa de potencial estudada e diferentemente da Fc-Co (II), a Fc-Cu (II) promoveu apenas um aumento na RRO em comparação com o EDG Printex 6L sem modificador, porém, ainda com correntes inferiores à Fc-Co (II).

5.1.2 Eletrogeração de H_2O_2 in situ a potencial constante

Considerando que a eletrogeração de H_2O_2 é baseada na RRO, os estudos envolvendo a quantificação de H_2O_2 foram realizados a potencial constante. Para estes experimentos, o potencial inicial foi fixado a -0,4 V (vs. Ag/AgCl) com valores de corrente próxima a zero de acordo com as VL, no qual o incremento de potencial foi de 100 mV até o potencial de -1,4 V

(vs. Ag/AgCl), a fim de avaliar a produção de H_2O_2 sobre a faixa completa de potencial que exibiram as correntes de RRO.

5.1.2.1 EDG modificado com Fc-Co (II)

Na Figura 16 são apresentadas as eletrólises a potencial constante para os EDG modificados com Fc-Co (II), sendo que a concentração de H_2O_2 eletrogerado em função do tempo de eletrólise apresenta perfil crescente no intervalo de potencial estudado.

Figura 16: Produção de H_2O_2 em meio ácido em função do tempo de eletrólise para o EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador, (b) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Co (II), (c) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II) e (d) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Co (II). Potenciais aplicados: -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◆), -0,9 V (◀), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (◆), e -1,4 V (□).

Em relação ao EDG não modificado, a concentração máxima de H_2O_2 foi de $178 (\pm 0,7) \text{ mg L}^{-1}$ após 90 minutos de reação no potencial de $-1,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) (Figura 16a). Outro fato observado é que na Figura 16a há duas regiões distintas, ou seja, a partir de 45 min os valores de concentração de H_2O_2 são praticamente constante para todos os potenciais estudados. Provavelmente, está associado a velocidade de formação do H_2O_2 (cátodo) ser aproximadamente igual a velocidade de decomposição do H_2O_2 (ânodo). Além de ser a resultante das reações redox que ocorre no meio e podem alterar a característica de formação do H_2O_2 . Fato este que não é verificado quando o EDG é modificado com 3,0; 5,0 e 10,0% de Fc-Co (II) , ou seja, quando adicionada as porcentagens do modificador no carbono Printex há uma diferença no comportamento linear para a formação do H_2O_2 .

Comparando com as Figura 16b e 16c, verifica-se que a concentração de H_2O_2 aumenta com o aumento da porcentagem do modificador, resultando $298 (\pm 0,7)$ e $331 (\pm 0,4) \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 para os EDG modificados com 3,0% e 5,0% Fc-Co (II) , respectivamente e alcançando um aumento de 86,0% comparado ao EDG sem modificador em seu melhor potencial, $-1,0\text{V}$ (vs. Ag/AgCl). Esses dados são melhores observados na Figura 17.

Ainda em relação a Figura 16d, pode-se observar que o aumento da quantidade de Fc-Co (II) de 5,0% para 10,0% à massa do Printex, ocorre uma diminuição na formação de H_2O_2 eletrogerado em $276 (\pm 0,9) \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 17: Concentração final de H_2O_2 em meio ácido em função do potencial aplicado para o EDG (●) carbono Printex 6L sem modificador, (○) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Co (II), (■) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II) e (□) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Co (II).

De acordo com os estudos do nosso Grupo (GPEA) [101], os ensaios de VL utilizando RRDE há uma mudança no potencial de disco para valores menos negativos contendo 3,0; 5,0 e 10,0% Fc-Co (II), se comparado com o EDG sem modificador, o que vai de acordo com os resultados obtidos para geração do H_2O_2 utilizando EDG mostrando a capacidade catalítica da Fc-Co (II) para geração de H_2O_2 .

Dessa forma, a eletrogeração máxima de H_2O_2 no EDG composto somente por carbono Printex foi obtida no potencial de -1,0 V (vs. Ag/AgCl), porém na presença do modificador, as concentrações máximas ocorreram em potenciais menos negativos, ou seja, -0,8 V (vs. Ag/AgCl) em 3,0% Fc-Co (II), -0,7 V (vs. Ag/AgCl) em 5,0%, Fc-Co (II) e de -0,8 V (vs. Ag/AgCl) em 10,0% Fc-Co (II).

Levando em consideração os resultados de eletrogeração de H_2O_2 utilizando Fc-Co (II), verificou-se que o uso desse modificador no carbono Printex influenciou positivamente na resposta eletroquímica para geração de H_2O_2 . Ou seja, é provável que a formação de H_2O_2 tendo como base a RRO na presença de Fc-Co (II), ocorre porque o átomo de cobalto na

ftalocianina é reduzido de (II) para (I) por aplicação de potencial (mecanismo eletroquímico) e, em contato com a molécula de O_2 oxida para (II) por um mecanismo químico, reduzindo o O_2 para H_2O_2 . O cobalto tende a permanecer em (II), pois tem uma maior estabilidade do que Co (I), tal como descrito na literatura [105,106].

Esquema 1: Proposta do mecanismo da redução eletroquímica do O_2 para formação de H_2O_2 eletrogerado na presença da Fc-Co (II).

5.1.2.2 EDG modificado com Fc-Cu (II)

Com base nos resultados obtidos na VL utilizando o EDG modificado com Fc-Cu (II) foi possível observar que quando usado as quantidades 5,0 e 10,0% houve um aumento nos valores de corrente resultante, após descontar as correntes dos experimentos com N₂, porém esses resultados não são conclusivos, pois não se podem diferenciar as correntes de geração de H₂O₂ das correntes gerais da RRO apenas avaliando as VL. Diante disso, assim como nos EDG modificados com Fc-Co (II), realizaram-se também experimentos de eletrólise a potencial constante para quantificação do H₂O₂ eletrogerado. Esses dados são mostrados na

Figura 18b-d.

Figura 18: Produção de H₂O₂ em meio ácido em função do tempo de eletrólise para o EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador, (b) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Cu (II), (c) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Cu (II) e (d) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Cu (II). Potenciais aplicados: -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◀), -0,9 V (▶), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (◆), e -1,4 V (□).

Nota-se que o uso da Fc-Cu (II) promoveu um aumento nas concentrações de H_2O_2 , alcançando $203,0 (\pm 0,6) \text{ mg L}^{-1}$ ($-1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$), Figura 18b, $355 (\pm 1,0) \text{ mg L}^{-1}$ ($-1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$), Figura 18c; $237,7 (\pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$ ($-1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$), Figura 18d para as porcentagens de 3,0; 5,0 e 10,0% respectivamente, comparado aos $178 (\pm 0,7) \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 18a) de H_2O_2 eletrogerado no EDG composto por carbono Printex sem modificador. Os valores finais da concentração de H_2O_2 eletrogerado são mostrados na Figura 19.

Figura 19: Concentração final de H_2O_2 em meio ácido em função do potencial aplicado para o EDG (●) carbono Printex 6L sem modificador, (○) carbono Printex 6L com 3,0% Fc-Cu (II), (■) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Cu (II) e (□) carbono Printex 6L com 10,0% Fc-Cu (II).

Analisando esses resultados de eletrogeração de H_2O_2 e de VL nota-se uma coerência entre os resultados, ou seja, os potenciais que mais produziram H_2O_2 apresentaram valores de correntes mais negativos do que o EDG não modificado. Sendo observado também em estudos de VL utilizando RRDE (estudos do Grupo) [101] que esse deslocamento de potencial ocorreu para valores mais negativos principalmente nas quantidades de 5,0 e 10,0%.

No entanto a influência da Fc-Cu (II) para a formação do H_2O_2 , não foi satisfatório, no que diz respeito a deslocamento do potencial quando comparado com o EDG não modificado,

ou seja, havendo o deslocamento de potencial de -1,0 V (vs. Ag/AgCl) para -1,1; -1,4 e -1,4 V (vs. Ag/AgCl), ou seja, para valores mais negativos para os EDG modificados com 3,0; 5,0 e 10,0% Fc-Cu (II), respectivamente.

Portanto, verifica-se que estes resultados diferem dos resultados apresentados para o EDG modificado com Fc-Co (II) com deslocamentos de potenciais até 300 mV para valores menos negativos quando utilizadas as quantidades do modificador.

A Figura 20 mostra a comparação entre o H_2O_2 eletrogerado depois de 90 min de eletrólise em função da quantidade de cada modificador usado nos EDG e seus respectivos potenciais onde a produção de H_2O_2 foi maior. Em geral, a modificação do EDG pelas ftalocianinas metálicas resultou em uma eficiente eletrogeração do H_2O_2 , e espera-se obter menores valores de energia consumida em comparação ao EDG não modificado devido a um sobrepotencial inferior a RRO.

Figura 20: Produção de H_2O_2 em meio ácido após 90 min de eletrólise em função da concentração de cada modificador usado nos EDG. (●) Fc-Co (II) e (●) Fc-Cu (II).

5.1.3 Eletrólise exaustiva

Após a determinação experimental do melhor valor de potencial para a eletrogeração de H_2O_2 *in situ* nos eletrodos estudados, realizaram-se eletrólises de 10 horas nos EDG não modificado e modificado com 5,0% Fc-Co (II). Este último foi escolhido por obter melhores resultados no que diz respeito à quantificação do H_2O_2 e deslocamentos de corrente e potencial. Esses experimentos foram realizados com o propósito de observar o perfil de estabilização para a formação do H_2O_2 , como mostra a Figura 21.

De acordo com a Figura 21, observa-se no EDG não modificado que a formação de H_2O_2 é crescente até 180 minutos de eletrólise ocorrendo a estabilização da produção do H_2O_2 mantendo-se constante até 420 min e por fim ocorrendo um pequeno decaimento até o final da eletrólise.

Figura 21: Eletrólise exaustiva da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido durante 10 horas para o EDG (a) carbono Printex 6L sem modificador e (b) carbono Printex 6L com 5,0% Fc-Co (II). Potenciais aplicados: (●) - 1,0 V e (●) - 0,7 V.

No entanto para o EDG modificado com 5,0% Fc-Co (II), observa-se que a formação de H_2O_2 é crescente até 360 min e que após 480 minutos de eletrólise ocorre uma pequena queda na produção de H_2O_2 .

Esse perfil provavelmente pode está associado ao desfavorecimento da reação de formação do H_2O_2 uma vez que o meio está saturado com O_2 e reforçando a idéia de que na presença de 5,0% Fc-Co (II), o melhor potencial para a formação de H_2O_2 é -0,7 V (vs. Ag/AgCl) conforme ilustrado anteriormente na Figura 16.

5.1.4 Avaliação da constante cinética de formação do H_2O_2

Avaliando os resultados de eletrogeração de H_2O_2 apresentados no item 5.1.2, observou-se que os 30 minutos iniciais de eletrólise apresentaram característica linear para todos os EDG estudados. Nesse intervalo de tempo, tem-se a contribuição dos reagentes O_2 e H_2O para a reação de formação do H_2O_2 , ou seja, o meio reacional não se encontra saturado da espécie oxidante para a reação de formação de H_2O_2 .

Sendo assim a cinética de formação do H_2O_2 pode ser denotada como ordem zero, Porém, a variação da concentração do H_2O_2 apresentada é uma resultante das reações que ocorrem em paralelo à sua formação assim como também o fornecimento de O_2 pelo EDG é ilimitado. Ou seja, o processo de produção do H_2O_2 é uma resultante de todas as reações que ocorrem em paralelo no cátodo (2, 3, 23 e 24) por meio da RRO [32,35,100].

Neste caso, considerando então os primeiros 30 minutos de experimento, calculou-se a constante cinética aparente (k_{app}) a partir do coeficiente angular da reta por meio da equação (26), sendo C_t a concentração de H_2O_2 no tempo t .

$$C_t = -k_{app} \cdot t \quad (26)$$

Na Figura 22 são mostrados os valores de k_{app} em função do tempo de eletrólise para os EDG modificados com Fc-Co (II) e Fc-Cu (II).

Figura 22: Constante cinética aparente (k_{app}) em função do potencial aplicado para o EDG carbono Printex 6L modificado com Fc-Co (II) e EDG carbono Printex 6L modificado com Fc-Cu (II). (●) 0% de modificador, (○) 3,0% do modificador, (■) 5,0% do modificador e (□) 10,0% do modificador.

É observado que os maiores valores de k_{app} são para os EDG modificados, ou seja, 3,0% Fc-Co (II) com valor de $4,7 (\pm 0,05) \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ em $-0,8 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$, 5,0% Fc-Co (II) com valor de $4,4 (\pm 0,02) \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ em $-0,7 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$, 10% Fc-Co (II) com valor de $3,7 (\pm 0,05) \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ em $-0,8 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$. Para os EDG modificados com Fc-Cu (II) ocorre o mesmo, ou seja, em $-1,1 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ o valor de k_{app} é de $2,9 (\pm 0,5) \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $-1,4 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$; $5,8 (\pm 1,1) \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e em $-1,4 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$; $4,4 (\pm 1,2) \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para as quantidades de 3,0; 5,0 e 10,0% respectivamente. No entanto, para o EDG sem modificador o valor máximo de k_{app} no melhor potencial ($-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) para eletrogeração de H_2O_2 foi de $2,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1} (\pm 0,02)$. Verifica-se então que o aumento de k_{app} durante as eletrólises de formação de H_2O_2 são maiores quando se utiliza a adição dos modificadores ao carbono Printex 6L, provavelmente devido a influencia do mecanismo eletroquímico/químico envolvido durante o processo de formação de H_2O_2 .

De acordo com os resultados obtidos na análise da cinética de formação do H_2O_2 reforça-se a idéia que o deslocamento do potencial para valores menos negativos favorece a

reação de formação do H_2O_2 quando utilizado Fc-Co (II) como modificador no EDG. O potencial referente aos valores máximos para a eletrogeração de H_2O_2 e a k_{app} podem estar associados com as variações nas intensidades das reações que ocorrem em paralelo com a formação de H_2O_2 , como por exemplo, a redução de 4 elétrons do O_2 (equação 23) e a oxidação do H_2O_2 no ânodo (equação 25).

Ademais, a RRO ocorre na interface tripla eletrodo/gás/solução (Figura 23) quando o EDG é utilizado, sendo que o suprimento de O_2 é fornecido diretamente da fase gasosa nessa interface a partir de O_2 pressurizado na face externa do eletrodo e não a partir do oxigênio dissolvido na solução. Essa característica do EDG permite que a RRO seja controlada por transferência de carga, tendo em vista que a concentração de O_2 na interface se mantém praticamente constante, e não por transporte de massa, caso o O_2 estivesse dissolvido na solução.

Figura 23: Desenho esquemático da interface trifásica do EDG.

Com base nestas considerações e na de que a RRO em meio aquoso envolvendo 2 elétrons com a formação de H_2O_2 (equação 2) ocorrendo em um EDG com suprimento constante de O_2 , assume-se então que a ordem experimental esperada para a cinética da

reação seja realmente de pseudo-ordem zero. Ou seja, a cinética da RRO em um EDG com a formação de H_2O_2 é independente da concentração de moléculas de O_2 e íons H^+ , presentes em excesso na interface [88].

Como verificado nos dados da Figura 22, essa hipótese foi confirmada experimentalmente pela correlação linear entre a concentração de H_2O_2 em solução em função do tempo de eletrólise. Esse comportamento difere de processos que utilizam o O_2 dissolvido na solução para a produção eletroquímica de H_2O_2 e apresentam comportamento cinético de primeira ordem (dependentes da concentração de O_2 na interface eletrodo/solução).

5.1.5 Consumo energético (CE)

Além da taxa de formação de H_2O_2 eletrogerado é importante quantificar a energia consumida durante o processo eletroquímico. Ou seja, o consumo energético (CE) é um parâmetro que economicamente tem um significado importante no que diz respeito a energia consumida no processo. De acordo com a equação (27) o CE ($kWh\ kg^{-1}$ de H_2O_2 produzido) pode ser calculado a partir da corrente aplicada (i/A), potencial de célula (E_{cel}/V) monitorados durante o tempo (t/h) de eletrólise e da massa de H_2O_2 formada (m/kg),

$$CE = \frac{i.E_{cel}.t}{m.1000} \quad (27)$$

As Tabelas 2 e 3 mostram respectivamente os valores do CE para os EDG modificados com Fc-Co (II) e Fc-Cu (II) em todas as eletrólises a potencial constante. Na Tabela 2, verifica-se que no potencial onde a geração de H_2O_2 é maior, o CE do EDG não modificado é de $162,8 (\pm 0,7)\ kWh\ kg^{-1}$ e para os EDG modificados com 3,0; 5,0 e 10,0 Fc-Co (II) foi de $50,3 (\pm 0,3)$; $30,8 (\pm 0,07)$ e $80,0 (\pm 0,2)\ kWh\ kg^{-1}$ respectivamente. Ou seja, para formar 1 kg de H_2O_2 há um decréscimo no CE de $69,5 (\pm 0,1)$; $81,3 (\pm 0,1)$ e $51,5\% (\pm 0,3)$ para 3,0; 5,0 e 10% Fc-Co (II) respectivamente em relação ao EDG não modificado, o que torna o processo viável para eletrogeração de H_2O_2 utilizando este tipo de modificador.

Nota-se na Tabela 3 que o CE , para os experimentos com EDG modificado com Fc-Cu (II), apresenta valores próximos ao EDG sem modificador (quando comparados no potencial de melhor eletrogeração do H_2O_2) e com o aumento do potencial aplicado ocorre um aumento no CE , com os valores mínimos de consumo em aproximadamente $141,1\ kWh$ para formação de 1,0 kg de H_2O_2 (EDG modificado com 3,0% Fc-Cu (II)).

Esse aumento no CE com o aumento do potencial está associado ao melhor potencial de geração de H_2O_2 ser em potenciais menos negativos, assim, em potenciais mais negativos é

necessário um maior consumo de energia para a formação de 1 kg de H₂O₂ se comparado com os potenciais menos negativos. Pode está também associado com a menor geração de H₂O₂, devido ao aumento da corrente das reações paralelas, como por exemplo, a reação de evolução de hidrogênio (REH) (equação 28) pela aplicação de potenciais mais negativos.

Tabela 2: Consumo energético (*CE*) da eletrogeração de H₂O₂ para os EDG carbono Printex 6L e carbono Printex 6L + Fc-Co (II)

Potencial Aplicado (E vs. Ag/AgCl)	Consumo Energético (kWh kg ⁻¹)			
	Sem modificador	3,0% Fc-Co (II)	5,0% Fc-Co (II)	10% Fc-Co (II)
-0,4	29,5 (±0,3)	41,1 (±0,3)	37,6 (±0,3)	79,7 (±0,7)
-0,5	52,7 (±0,3)	26,7 (±0,2)	34,5 (±0,2)	64,2 (±0,8)
-0,6	85,0 (±0,5)	22,2 (±0,2)	35,2 (±0,1)	42,7 (±0,1)
-0,7	83,4 (±0,8)	35,2 (±0,1)	30,8 (±0,07)	46,0 (±0,09)
-0,8	88,0 (±0,9)	50,3 (±0,3)	188,5 (±1,5)	80,0 (±0,2)
-0,9	137,7 (±0,8)	80,4 (±0,2)	112,1 (±0,4)	122,9 (±0,5)
-1,0	162,8 (±0,7)	178,6 (±0,4)	225,0 (±1,0)	309,0 (±3,1)
-1,1	160,8 (±0,8)	191,2 (±0,5)	181,5 (±0,6)	153,3 (±1,3)
-1,2	200,5 (±0,9)	188,5 (±0,7)	269,1 (±1,2)	601,6 (±3,7)
-1,3	613,3 (±3,6)	187,6 (±1,1)	384,1 (±2,7)	3086,5 (±5,1)
-1,4	324,3 (±3,1)	294,6 (±1,2)	218,4 (±1,5)	980,0 (±4,1)

Tabela 3: Consumo energético (CE) da eletrogeração de H_2O_2 para os EDG carbono Printex 6L e carbono Printex 6L + Fc-Cu (II)

Potencial Aplicado (E vs. Ag/AgCl)	Consumo Energético (kWh kg ⁻¹)			
	Sem modificador	3,0% Fc-Cu (II)	5,0% Fc-Cu (II)	10% Fc-Cu (II)
-0,4	29,5 ($\pm 0,3$)	83,9 ($\pm 0,6$)	34,5 ($\pm 0,9$)	46,3 ($\pm 0,6$)
-0,5	52,7 ($\pm 0,3$)	129,5 ($\pm 0,4$)	36,2 ($\pm 0,3$)	89,6 ($\pm 0,1$)
-0,6	85,0 ($\pm 0,5$)	140,2 ($\pm 0,2$)	57,4 ($\pm 0,5$)	64,5 ($\pm 0,09$)
-0,7	83,4 ($\pm 0,8$)	128,1 ($\pm 0,1$)	68,0 ($\pm 0,1$)	70,7 ($\pm 0,5$)
-0,8	88,0 ($\pm 0,9$)	116,3 ($\pm 0,2$)	74,7 ($\pm 1,1$)	55,8 ($\pm 0,8$)
-0,9	137,7 ($\pm 0,8$)	99,5 ($\pm 0,1$)	96,8 ($\pm 1,3$)	117,9 ($\pm 1,0$)
-1,0	162,8 ($\pm 0,7$)	84,8 ($\pm 0,3$)	125,0 ($\pm 1,4$)	135,1 ($\pm 0,9$)
-1,1	160,8 ($\pm 0,8$)	141,1 ($\pm 0,5$)	134,5 ($\pm 2,1$)	170,9 ($\pm 1,4$)
-1,2	200,5 ($\pm 0,9$)	285,6 ($\pm 1,0$)	172,3 ($\pm 1,7$)	742,5 ($\pm 5,2$)
-1,3	613,3 ($\pm 3,6$)	44,5 ($\pm 4,8$)	248,7 ($\pm 3,6$)	343,4 ($\pm 5,3$)
-1,4	324,3 ($\pm 3,1$)	203,7 ($\pm 4,7$)	285,8 ($\pm 2,3$)	413,1 ($\pm 3,6$)

Vale ressaltar também, que esses acréscimos e decréscimos no CE se devem ao potencial de célula (E_{cel}) que varia de acordo com o potencial aplicado na eletrogeração do H_2O_2 . Essa oscilação é devida também a resultante do E_{cel} (entre cátodo e ânodo) que é um indício da variação da condutividade do EDG. Como o EDG é pressurizado com gás O_2 , a distribuição irregular de gás no interior da estrutura porosa do eletrodo, pode afetar a distribuição dos microcanais preferenciais que garantem o acesso do gás à interface eletrodo/solução no EDG entre cada experimento.

Outro fator a ser considerado também, é a montagem da célula eletroquímica, onde o posicionamento dos eletrodos (referência e contra-eletrodo) não é exatamente idêntica em todos os experimentos, podendo variar alguns milímetros, apresentando assim, pequenas diferenças nos valores de corrente e E_{cel} . Nesse sentido, a análise dos valores do CE deve-se considerar a tendência dos valores e não somente os valores pontuais de cada experimento, mostrando o comportamento de cada porcentagem de modificador frente ao carbono Printex 6L sem Fc-Co (II).

Portanto, de acordo com os resultados mencionados, verifica-se que o uso da Fc-Co (II) na modificação do EDG para a geração de H_2O_2 é viável em potenciais menos negativos, atingindo os valores mais elevados de H_2O_2 com um menor CE , no entanto, no potencial mais negativo, existe um acréscimo no CE com a menor geração de H_2O_2 .

5.2 Eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em meio alcalino

Este estudo foi realizado, a fim de verificar a influência do eletrólito alcalino na eletrogeração do H_2O_2 a potencial constante sob fluxo de O_2 a 0,2 Bar utilizando EDG não modificado. Este estudo visa a aplicação dos melhores resultados obtidos da concentração de H_2O_2 no tratamento eletroquímico de corantes alimentícios utilizando o processo EF heterogêneo.

5.2.1 Estudo voltamétrico do EDG

Assim como nos ensaios em meio ácido, o estudo da eletrogeração de H_2O_2 no EDG Printex 6L (sem modificador) iniciou-se pelo processo de caracterização utilizando VL, com aplicação de potencial de $-0,5$ V a $-1,5$ V (vs. Ag/AgCl). Realizaram-se estudos de VL com insuflamento de N_2 e em seguida O_2 , para o estudo da RRO com formação de H_2O_2 e na Figura 24 são mostradas os perfis lineares sob fluxo de N_2 e O_2 .

Figura 24: Voltamogramas lineares com fluxo de N_2 (—) e O_2 (- - -) para o EDG carbono Printex 6L sem modificador.

Observa-se na Figura 24 que as VL apresentaram corrente próxima a 0 A em potencial de $-1,05$ V e $-0,55$ V para os experimentos com N_2 e O_2 respectivamente. Em potenciais mais negativos se observa um aumento de corrente com o aumento do potencial para valores mais

negativos (aumento de corrente à medida que o potencial se deslocou na direção catódica), alcançando -1,55 A em -1,5 V para a VL sob fluxo de N₂ e alcançando -5,2 A em -1,5 V para a VL sob fluxo de O₂. Observa-se também que os altos valores de corrente positiva se deve ao deslocamento do potencial de equilíbrio, já que o eletrólito é fortemente alcalino e possui um excesso de íons ⁻OH, diferente do meio ácido.

Outro ponto a ser observado na Figura 24 é a ausência de patamares de corrente devido a influência limitante do processo de transporte de massa, esse processo limitante é observado em sistema que utilizam eletrodos planos e O₂ saturado em solução, sendo determinado pela lenta reposição do O₂ na superfície do eletrodo [31], porém, no EDG esse processo não é observado devido ao fornecimento ilimitado de O₂ através da sua estrutura porosa, não impondo limitações de O₂ na interface eletrodo/eletrólito.

O aumento de corrente encontrado para o fluxo de O₂ é maior, pois o suprimento de O₂ é ilimitado, devido ao fato de que em soluções alcalinas, o H₂O₂ existe predominantemente como HO₂⁻, como descrito na literatura [106]. Este íon, especialmente em valores de pH superiores a 9,0 pode catalisar a decomposição de H₂O₂, tal como sugerido na equação (29).

Verifica-se também na Figura 24 que o aumento da corrente provavelmente está relacionado com as reações de formação de H₂O₂, mas também é possível relacioná-lo com a reação de descarga direta de H₂ (equação 30), e ocorrem oscilações na variação de corrente bem como a formação de bolhas de gás na superfície do eletrodo de trabalho, ou seja, as bolhas de O₂ que não reagiram e são liberadas diretamente para a solução.

O aumento da corrente para valores mais negativos (sentido catódico) é mais significativo quando comparado com o EDG carbono Printex 6L sem modificador em meio ácido. Esses maiores valores de correntes podem estar associados com a elevada mobilidade

dos íons OH^- no meio, assim como também devido a alta condutividade do eletrólito KOH 1 mol L⁻¹ (160,4 ms cm⁻¹) quando comparado com o eletrólito ácido H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) + K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) (80,0 ms cm⁻¹).

Após a realização das VL, iniciaram-se experimentos para a produção de H₂O₂ *in situ* na célula eletroquímica através de eletrólises a potencial constante.

5.2.2 Eletrogeração de H₂O₂ *in situ* a potencial constante

Os resultados obtidos nas VL utilizando o EDG não modificado, mostrou que houve o aumento nos valores de corrente resultante (após descontar a corrente dos experimentos com N₂), porém esse estudo não permite diferenciar as correntes de geração de H₂O₂ das correntes gerais da RRO apenas avaliando as VL. No entanto, foram realizados experimentos a potencial constante, (-0,4 V ≤ E ≤ -1,4 V *vs.* Ag/AgCl), para quantificação do H₂O₂ eletrogerado em meio alcalino. Os dados para a eletrogeração do H₂O₂ são mostrados na Figura 25.

A Figura 25 mostra a produção de H₂O₂ em função do tempo de eletrólise e a concentração final de H₂O₂ em função do potencial aplicado. Observa-se que a variação das concentrações de H₂O₂ mostrou que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nos valores de concentração até o potencial de -1,1 V (*vs.* Ag/AgCl) alcançando 3.370 (±0,76) mg L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 25a). Em potencias mais negativos observou-se uma diminuição nos valores de concentração de H₂O₂ até o potencial de -1,4 V (*vs.* Ag/AgCl) com 1.009,5 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Na Figura 25b observa-se com mais clareza a variação dos potenciais em relação aos valores de concentração ao final dos experimentos de 90 min de eletrólise, e são mostrados também os valores finais da concentração de H₂O₂ quando utilizado eletrólito ácido. Sendo, portanto verificado que há uma significativa diferença entre os valores de concentração de

H_2O_2 eletrogerado, ou seja, se deve ao excesso de grupos OH^- no meio. Ou seja, no meio alcalino a presença de espécies oxidantes é superior quando comparado ao meio ácido.

Figura 25: Produção de H_2O_2 em meio alcalino em função do tempo de eletrólise para o EDG carbono Printex 6L sem modificador (a). Potenciais aplicados: -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◆), -0,9 V (◀), -1,0 V (◇), -1,1 V (◈), -1,2 V (◐), -1,3 V (★), e -1,4 V (□). Concentração final de H_2O_2 em função do potencial aplicado para o EDG carbono Printex 6L sem modificador (b). (●) eletrólito ácido e (●) alcalino.

É mostrado na Figura 26 o teste de reprodutibilidade da eletrogeração de H_2O_2 utilizando três eletrodos (EDG carbono Printex 6L sem modificador) para cada série de experimento. Os experimentos foram realizados no potencial onde houve a maior produção de H_2O_2 eletrogerado, ou seja, $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Observaram-se mínimas oscilações no que diz respeito à quantidade de H_2O_2 formado e ao final dos 90 min de eletrólise observou-se uma pequena variação na produção do H_2O_2 .

Figura 26: Reprodutibilidade da produção de H_2O_2 a potencial $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) em função do tempo de eletrólise.

Estes resultados mostraram que a eletrogeração de H_2O_2 , usando EDG pressurizado com O_2 , é reprodutível sob as mesmas condições experimentais quando se utiliza diferentes eletrodos com a mesma configuração. Os resultados também mostraram que o processo de prensagem a temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$ usando carbono Printex 6L e PTFE para a construção do EDG produz eletrodos com estruturas e atividades que são reprodutíveis.

5.2.3 Eletrólise exaustiva

A fim de verificar o perfil da eletrogeração de H_2O_2 , ou seja, quanto tempo de eletrólise é necessário para estabilizar a reação de formação de H_2O_2 , realizou-se uma eletrólise de 10 horas como mostrado na Figura 27. Realizou-se esse estudo após determinar-se experimentalmente o melhor valor de potencial para a geração de H_2O_2 no EDG não modificado.

Figura 27: Eletrólise exaustiva da eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino durante 10 horas para o EDG carbono Printex 6L sem modificador. Potencial aplicado -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

Observa-se na Figura 27 que o perfil de estabilização da reação de formação do H_2O_2 é crescente até 300 minutos de eletrólise alcançando o valor de concentração de H_2O_2 de 6.424 mg L^{-1} , e a partir desse ponto observa-se que a concentração de H_2O_2 torna-se constante até 420 min ocorrendo portanto um pequeno decréscimo até o final das 10 horas de eletrólise alcançando 6.387 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Como observado no estudo da eletrogeração do H_2O_2 em meio ácido, o perfil de estabilização da eletrólise exaustiva em meio alcalino, pode está associado ao

desfavorecimento da reação de formação do H_2O_2 , como também a velocidade de formação do H_2O_2 (cátodo) é praticamente igual a velocidade de decomposição do H_2O_2 (ânodo).

Diante desses resultados, ressalta-se então que o melhor potencial para a formação de H_2O_2 em meio alcalino é -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

5.2.4 Avaliação da constante cinética de formação do H_2O_2

Como mostrado no gráfico da concentração de H_2O_2 em função do tempo de eletrólise (Figura 25a), observou-se que os 30 minutos iniciais apresenta um perfil linear para o processo de eletrogeração de H_2O_2 . Tendo em vista que as concentrações dos reagentes (O_2 e H_2O) permanecem constantes durante a eletrólise, o sistema apresenta uma cinética de pseudo-ordem zero. Dessa forma calculou-se o valor de k_{app} a partir do coeficiente angular da reta usando a equação (26).

$$C_t = -k_{app} \cdot t \quad (26)$$

Na Figura 28 é apresentada a regressão linear nos 30 minutos iniciais de eletrólise e os valores de k_{app} em função do tempo de eletrólise.

Figura 28: Perfil linear da concentração de H_2O_2 nos 30 minutos iniciais de eletrólise (a) e constante cinética aparente (k_{app}) (b) da eletrogeração do H_2O_2 em meio alcalino em função do potencial aplicado para o EDG carbono Printex 6L sem modificador. -0,4 V (■), -0,5 V (●), -0,6 V (▲), -0,7 V (▼), -0,8 V (◀), -0,9 V (▶), -1,0 V (◆), -1,1 V (◆), -1,2 V (◆), -1,3 V (★), e -1,4 V (□).

Nota-se que na Figura 28b existem duas tendências diferentes para os valores de k_{app} utilizando o EDG não modificado. Ou seja, é observado que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na taxa de formação de H_2O_2 até -1,1 V (vs. $Ag/AgCl$) com valor de

k_{app} 59,7 mg L⁻¹ min⁻¹ e a partir desse potencial (potenciais mais negativos) foi observado um decréscimo na constante global cinética para a formação do H₂O₂, alcançando valor de 28,4 mg L⁻¹ min⁻¹ em -1,4 V (vs. Ag/AgCl).

5.2.5 Consumo energético (*CE*)

Assim como no estudo da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido, um fator importante que deve ser considerado no desenvolvimento do processo para a produção de H_2O_2 em meio alcalino é o consumo de energia. Tendo como base os resultados da geração de H_2O_2 observou-se que no potencial -1,1 V (vs. Ag/AgCl) obteve a maior formação de H_2O_2 , como também a k_{app} mais elevada.

Dessa forma foram calculados os valores de *CE* necessários para formar 1 kg de H_2O_2 (Tabela 4) para o EDG carbono Printex não modificado. Em relação ao potencial de -1,1 V (vs. Ag/AgCl), onde ocorre a maior formação de H_2O_2 o valor obtido de *CE* foi 8,0 kWh para formar 1 kg de H_2O_2 , sendo que este valor foi o menor na faixa de potencial aplicado estudado, ao passo que em potenciais mais negativos houve um acréscimo no *CE* alcançando o valor de 50,5 kWh kg⁻¹, em -1,4 V (vs. Ag/AgCl).

Observa-se também que o *CE* no melhor potencial de eletrogeração de H_2O_2 quando comparado ao valor obtido em meio ácido também no melhor potencial de eletrogeração de H_2O_2 (-1,0 vs. Ag/AgCl) para o EDG não modificado, ocorre um decréscimo considerável em 95,1% no valor do *CE*.

Tabela 4: Consumo energético (CE) da eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino para o EDG carbono Printex 6L sem modificador

Potencial Aplicado (E vs. Ag/AgCl)	Consumo Energético ($kWh\ kg^{-1}$)		
	EDG / Printex 6L		
	E_{cel} (V)	i (A)	CE
-0,4	-0,98	-1,12	9,2
-0,5	-1,06	-1,58	11,7
-0,6	-1,38	-2,15	13,2
-0,7	-1,52	-2,56	10,5
-0,8	-1,75	-3,5	9,3
-0,9	-1,85	-4,0	10,0
-1,0	-2,0	-4,34	11,3
-1,1	-1,70	-4,25	8,0
-1,2	-2,97	-5,5	20,4
-1,3	-1,58	-6,5	30,6
-1,4	-1,97	-6,9	50,5

Verifica-se também que há uma tendência geral do aumento da energia consumida com o aumento do potencial aplicado, ou seja, o aumento é devido ao fornecimento de energia mais elevado, com diferentes concentrações de H_2O_2 alcançadas, e estes resultados indicam que o melhor potencial para a geração de H_2O_2 é de -1,1 V (vs. Ag/AgCl), atingindo a concentração mais elevada para o menor consumo de energia.

5.3 Eletrodegradação dos corantes AM e TT em meio ácido

5.3.1 Processo eletro-Fenton homogêneo

O estudo do processo EF homogêneo em meio ácido (pH 2,5) com a adição dos íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} na solução dos corantes foi realizado levando em consideração os resultados obtidos na etapa de eletrogeração de H_2O_2 em eletrólito H_2SO_4 (0,1 mol L^{-1}) + K_2SO_4 (0,1 mol L^{-1}) quando utilizado EDG modificado com 5,0% de Fc-Co (II). A concentração máxima de H_2O_2 foi de 331 mg L^{-1} em -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

Sendo assim, de acordo com esses dados, a eletrodegradação dos corantes AM e TT foi realizada utilizando o EDG modificado com 5,0% de Fc-Co (II) em eletrólito ácido, H_2SO_4 (0,1 mol L^{-1}) + K_2SO_4 (0,1 mol L^{-1}), a -0,7 V (vs. Ag/AgCl) sob circunstâncias eficientes, nos quais os $\bullet\text{OH}$ foram produzidos por meio da reação dos íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} e H_2O_2 eletrogerado.

5.3.1.1 Remoção da cor

A fim de estudar a remoção de cor (equação 31) dos corantes AM e TT, analisou-se o decaimento das bandas de absorção no UV-vis correspondente as suas respectivas bandas máximas de absorção.

$$\text{Remoção da cor (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Abs}(\text{corante})_t}{\text{Abs}(\text{corante})_0} \right) \times 100 \quad (31),$$

onde Abs_0 é a absorbância a 521 nm (AM) e 430 nm (TT) no início da eletrólise e Abs_t é a absorbância no tempo t .

A Figura 29 mostra os espectros UV-Vis da solução inicial dos corantes AM e TT respectivamente. O espectro da Figura 29a é caracterizado por uma banda na região do visível, com absorção máxima em 521 nm, associada a sua intensa coloração vermelha, e

atribuída ao grupo cromóforo ($-N=N-$) e por outras bandas menos intensas na região ultravioleta localizada em aproximadamente 280 e 330 nm, referentes às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos sistemas aromáticos conjugados.

Figura 29: Espectro UV-Vis da solução aquosa (100 mg L^{-1}) dos corantes AM (a) e TT (b) em eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

O espectro de absorção de corante TT em solução aquosa (Figura 29b) apresenta uma banda na região do visível (λ_{max} 430 nm) associado com as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo

cromóforo (-N=N-) ao sistema conjugado com os anéis aromáticos e outra banda na região de UV (λ_{max} 257 nm), que pode ser atribuído aos anéis benzeno substituído com os grupamentos -SO₃.

São mostrados na Figura 30 os espectros UV-Vis dos corantes AM e TT obtidos após 90 minutos do processo de degradação na ausência de íons ferro, ou seja, utilizando somente H₂O₂ eletrogerado.

Figura 30: Espectros de absorvância no UV-Vis da degradação dos corantes (a) AM e (b) TT via H₂O₂ eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Verifica-se na Figura 30, uma maior redução na intensidade das bandas de absorção característica do corante AM do que no TT nas condições de reação de eletrogeração de H_2O_2 na ausência de íons ferro.

Essa pequena redução nos valores de absorbância nas bandas características dos corantes AM e TT indica que a descoloração via degradação direta por H_2O_2 eletrogerado (equação 32) é relativamente ineficaz no tempo final de eletrólise.

A porcentagem de descoloração após 90 minutos de eletrólise foi de 49,5 e 29,5% para os corantes AM (λ_{max} 521) e TT (λ_{max} 430 nm) respectivamente como mostra a Figura 31. Esses baixos valores na remoção da cor provavelmente se deve a lenta cinética de reação da degradação quando se utiliza somente H_2O_2 eletrogerado.

Figura 31: Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução dos corantes (●) AM e (●) TT durante o tratamento eletroquímico via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

De acordo com a linearização da reta obtida pela relação $\ln Abs$ em função do tempo de eletrólise, a k_{app} de descoloração dos corantes foi obtida a partir da equação (33), e os valores encontrados foram de $5,7 \times 10^{-3}$ e $3,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os corantes AM e TT respectivamente após 90 minutos de eletrólise.

$$\ln \frac{Abs(\text{corante})_t}{Abs(\text{corante})_0} = -k_{app}t \quad (33)$$

Como mencionado anteriormente, nota-se que os perfis de descoloração dos corantes quando utilizado somente H_2O_2 eletrogerado apresenta uma cinética lenta, pois o agente oxidante apresenta uma baixa taxa conversão para a reação de oxidação dos corantes. Na busca por um processo mais eficiente, realizaram-se experimentos com adição de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} , ou seja, nas condições do processo EF homogêneo a fim de aumentar a velocidade de descoloração/degradação dos corantes AM e TT.

As Figuras 32 e 33 mostram os espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento EF homogêneo utilizando 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} respectivamente.

Figura 32: Espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Figura 33: Espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Observa-se nas Figuras 32 e 33 que com aumento da quantidade dos íons ferro na solução do corante ocorre um decréscimo nas bandas do espectro do corante AM. Ou seja, as reações de H_2O_2 quando convertido a $\bullet\text{OH}$ na presença dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são favoráveis e em todos esses ensaios de degradação, principalmente nos testes com Fe^{2+} . Verifica-se também que a redução da cor é um indicativo da eficácia do tratamento eletroquímico utilizando EDG modificado com 5,0% de Fc-Co (II).

Com base no decaimento da absorbância das Figuras 32 e 33, a remoção da cor do corante AM sob as condições EF homogêneo foi obtida utilizando a equação (30) e é mostrada na Figura 34 e os valores da k_{app} de descoloração são mostrados na Tabela 5.

Figura 34: Remoção da cor em função do tempo de eletrólise das soluções do corante AM nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (“+”) degradação via H_2O_2 eletrogerado. Fe^{2+} : (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe^{3+} : (□) 0,05 mmol, (▴) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

Verificou-se que no experimento com 0,15 mmol de Fe^{2+} houve uma maior eficiência de remoção da cor em 80,0% com o valor correspondente de k_{app} de $1,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto para 0,05 e 0,1 mmol de Fe^{2+} os valores da porcentagem de descoloração foram de 56,0 e 70,0%, respectivamente. Ao passo que o processo de degradação utilizando Fe^{3+} é menos

efetivo do que o com Fe^{2+} , e ligeiramente mais eficiente quando comparado com a degradação via H_2O_2 eletrogerado, sendo os valores de porcentagem da remoção da cor de 52,0; 53,0 e 54,0% quando utilizados 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de Fe^{3+} , respectivamente.

Observa-se também que os valores da k_{app} de descoloração aumentam com o aumento da eficiência do processo, sendo da mesma ordem de grandeza (10^{-3}) para o processo EF com Fe^{3+} , com valor máximo de $9,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para 0,15 mmol de Fe^{3+} .

Ressalta-se então que a taxa de descoloração do corante AM durante o período inicial de eletrólise foi superior na presença dos íons ferro. A solução do corante foi coletada em intervalos de tempo curtos durante os primeiros 10 minutos de degradação quando comparados com aqueles envolvendo a degradação utilizando somente com H_2O_2 eletrogerado. Observa-se na Figura D1 (apêndice) as fotografias da remoção da cor da solução do corante AM em todas as condições do tratamento eletroquímico.

Tabela 5: Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para descoloração do corante AM por meio dos tratamentos eletroquímicos usando H_2O_2 eletrogerado e nas condições EF homogêneo com diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Tratamento eletroquímico	$k_{app}^{\text{desc}} / \text{min}^{-1}$ (AM)
H_2O_2 eletrogerado	$5,7 \times 10^{-3}$
EF: íons Fe^{2+}	
0,05 mmol	$7,0 \times 10^{-3}$
0,1 mmol	$8,1 \times 10^{-3}$
0,15 mmol	$1,2 \times 10^{-2}$
EF: íons Fe^{3+}	
0,05 mmol	$6,6 \times 10^{-3}$
0,1 mmol	$7,2 \times 10^{-3}$
0,15 mmol	$9,2 \times 10^{-3}$

Em relação ao tratamento eletroquímico do corante TT são mostrados nas Figuras 35 e 36 os espectros UV-Vis das soluções do corante antes e após o tratamento EF homogêneo utilizando diferentes quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} respectivamente.

Figura 35: Espectros UV-Vis das soluções do corante TT antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Figura 36: Espectros UV-Vis das soluções do corante TT antes e após o tratamento nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Como pode ser observado nas Figuras 35 e 36, o decaimento nas bandas espectrais características do corante TT é bastante acentuado quando se utiliza os íons Fe^{2+} no processo de degradação em relação ao processo com íons Fe^{3+} havendo, portanto uma significativa redução na absorbância a 430 e 257 nm, ou seja, a remoção da cor do corante TT foi melhorada após 90 minutos de eletrólise realizada na presença de 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de Fe^{2+} .

A Figura 37 mostra a remoção da cor durante os processos eletroquímicos do corante TT. Observa-se que o valor máximo de remoção da cor (99,2%) foi obtido após 90 minutos de eletrólise na presença de 0,15 mmol de Fe^{2+} e sob estas condições a taxa de descoloração foi mais rápida. Assim como indicado também pelo valor mais elevado de $k_{app} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (apresentados na Tabela 6). No processo EF homogêneo, os íons Fe^{2+} iniciam e catalisam a decomposição do H_2O_2 gerando $\bullet\text{OH}$ que por sua vez oxidam o corante TT [20,76].

Figura 37: Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução do corante TT nas condições EF utilizando EDG carbono Printex 6L+ 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (""++) degradação via H_2O_2 eletrogerado. Fe^{2+} : (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe^{3+} : (□) 0,05 mmol, (◀) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

Nos testes com Fe^{3+} , a porcentagem de descoloração do corante TT após 90 minutos de eletrólise foi muito menor do que a obtida com as concentrações correspondentes de Fe^{2+} e um valor máximo de 62,5% foi alcançada na presença de 0,15 mmol de Fe^{3+} com um valor correspondente de $k_{app} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Tabela 6). Estes resultados confirmam que a reatividade do Fe^{3+} com o H_2O_2 é muito menor do que a de Fe^{2+} [20,76].

Os valores obtidos para k_{app} de descoloração são maiores com o aumento da quantidade de íons ferro no processo EF homogêneo, principalmente quando utilizados os íons Fe^{2+} . Assim a eficiência do processo se dá pela ordem $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{H}_2\text{O}_2$ eletrogerado.

A Figura E1 (apêndice) mostra as fotografias da remoção da cor da solução do corante TT sob todas as condições de tratamento eletroquímico.

Tabela 6: Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para descoloração do corantes TT por meio dos tratamentos eletroquímicos usando H_2O_2 eletrogerado e nas condições EF homogêneo com diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Tratamento eletroquímico	$k_{app}^{\text{desc}} / \text{min}^{-1}$ (TT)
H_2O_2 eletrogerado	$3,7 \times 10^{-3}$
EF: íons Fe^{2+}	
0,05 mmol	$1,1 \times 10^{-2}$
0,1 mmol	$4,3 \times 10^{-2}$
0,15 mmol	$4,6 \times 10^{-2}$
EF: íons Fe^{3+}	
0,05 mmol	$6,2 \times 10^{-3}$
0,1 mmol	$7,8 \times 10^{-3}$
0,15 mmol	$9,6 \times 10^{-3}$

De acordo com os dados obtidos de descoloração para os corantes AM e TT, pode-se dizer que a diminuição na coloração da solução dos corantes durante os ensaios de eletrodegradação sob as condições EF homogêneo é um indicativo de que ocorra nas moléculas dos corantes uma ruptura da ligação azóica com a formação de duas aminas primárias ($\text{RNH}_2\text{-H}_2\text{NR}'$) [108]. Estes dados são importantes na avaliação da viabilidade da degradação dos corantes que de acordo com um mecanismo eletroquímico/químico no qual o H_2O_2 eletrogerado no cátodo promove a oxidação química dos corantes AM e TT no meio de reacional.

No processo EF usando EDG modificado com 5,0% Fc-Co (II), o oxigênio molecular pressurizado no cátodo é transportado para a fase aquosa através da sua estrutura porosa e hidrofóbica por meio dos canais ativos do eletrodo. Em seguida o oxigênio é transferido para a superfície do cátodo e que subsequente é absorvido e reduzido eletroquimicamente para H_2O_2 pela aplicação de potencial negativo. Assim, os $\bullet\text{OH}$ são formados na presença dos íons ferro e reagem com a molécula do corante (RH) em solução, que por sua vez promove a descoloração. A proposta desse mecanismo é mostrada na Figura 38.

Figura 38: Proposta do mecanismo de descoloração dos corantes AM e TT por meio do processo EF utilizando EDG. Fonte: adaptado a partir de [109].

5.3.1.2 Decaimento da concentração dos corantes AM e TT

Com a finalidade de monitorar o decaimento da concentração e os possíveis subprodutos formados durante o processo de degradação e confirmar a eficiência do processo eletroquímico das soluções contendo os corantes AM e TT, foram realizadas análises utilizando CLAE no comprimento de onda a 260 nm.

Para a determinação do decaimento da concentração dos corantes durante os tratamentos eletroquímicos, foi utilizada a equação (34).

$$Dec. da concentração(\%) = \left(1 - \frac{C_{(corante)_t}}{C_{(corante)_0}} \right) \times 100 \quad (34)$$

A fim de estabelecer a cinética do decaimento da concentração dos corantes, a constante de velocidade aparente de primeira ordem (k_{app}) foi obtida a partir do declive da relação $\ln$ [concentração do corante (mg L^{-1})] em função do tempo de eletrólise (min). Essa relação é mostrada na equação (35):

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_{app}C \quad (35)$$

quando $t = 0$, C_t é igual a C_0 e k_{app} pode ser determinado a partir da equação (36).

$$\ln \frac{C_{(corante)_t}}{C_{(corante)_0}} = -k_{app}t \quad (36)$$

Na Figura 39 são apresentados os cromatogramas obtidos da degradação dos corantes AM e TT durante o tratamento eletroquímico via H_2O_2 eletrogerado.

O aparecimento do sinal cromatográfico a 260 nm está relacionado às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos sistemas conjugados como os compostos aromáticos que compõem as moléculas dos corantes. A intensidade dos picos dos corantes no tempo de retenção de

aproximadamente 6,3 minutos (AM) e 5,7 minutos (TT) (conforme indicado pelas setas) diminuiu conforme o aumento no tempo de eletrólise. Verificou-se também a presença de outros picos em tempos de retenção menores em ambos os cromatogramas, o que pode ser um indício da formação de subprodutos de degradação.

Figura 39: Cromatogramas da solução dos corantes AM (a) e TT (b) antes e após o tratamento eletroquímico obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

A Figura 40 mostra as curvas de decaimento obtidas pela análise de CLAE para os experimentos via H_2O_2 eletrogerado da degradação dos corantes AM e TT e na Tabela 7 são apresentados os dados cinéticos obtidos a partir da equação (36). O decaimento da concentração dos corantes, $[(C_{\text{corante}}) / (C_{\text{corante0}})]$, em função do tempo em eletrólise mostrou que 51,0% ($k_{\text{app}} = 7,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) do AM foi degradado enquanto a porcentagem de decaimento da concentração do corante TT foi de 28,0% ($k_{\text{app}} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Por outro lado é conhecido que compostos orgânicos podem ser oxidados no ânodo e/ou reduzidos no cátodo e em se tratando de azo corante, a ligação $-\text{N}=\text{N}-$ é muito instável podendo ser facilmente rompida. Dessa forma foram realizados experimentos da degradação dos corantes AM e TT utilizando N_2 pressurizado no EDG (não formação de H_2O_2), a fim de verificar a oxidação anódica e/ou catódica dos corantes. O decaimento da concentração para utilizando oxidação anódica e/ou catódica é também mostrado na Figura 40. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a porcentagem de degradação dos corantes é muito baixa alcançando também baixos valores de k_{app} em $7,1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (AM) e $6,8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (TT).

Figura 40: Decaimento da concentração dos corantes AM e TT determinado a $\lambda = 260 \text{ nm}$ em função do tempo de eletrólise obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado ((●) AM) e ((●) TT)) e via oxidação eletroquímica (anódica e/ou catódica) com N_2 ((+) AM) e ((+) TT)) utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de $-0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

O pequeno decréscimo da concentração e o respectivo valor de k_{app} para o tratamento anódico e/ou catódico na degradação dos corantes é porque neste tipo de processo de degradação ocorre na superfície do material eletródico e depende diretamente do mecanismo de transporte de massa para transferir as espécies eletroativas da solução para a superfície do eletrodo. Outro fator que interfere no processo de degradação é a transferência de carga para as espécies eletroativas e este fato está associado com a área do eletrodo e a magnitude da corrente elétrica do sistema. Ou seja, para uma boa eficiência de oxidação anódica e/ou catódica é necessário ter um eletrodo com maior área exposta e com elevada densidade de corrente e conforme descreve Rezende *et al.* (2010) [110], eletrodos com pequena área exposta ou pequena densidade de corrente apresentam baixa eficiência de degradação.

Nesse sentido, os processos de geração de H_2O_2 utilizando EDG aplicados na degradação de corantes sintéticos podem apresentar oxidação anódica na superfície da platina (contra-eletrodo), porém alcançando mínimas eficiências de degradação, pois, o contra-eletrodo é composto por uma “tela” de fio de platina, o que confere pequena área anódica, comparada com o EDG, e isso associado com as baixas correntes do sistema, promove uma mínima densidade de corrente, sendo um forte indício da pequena degradação observada nas condições de oxidação anódica.

Em relação ao processo EF homogêneo utilizando íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são apresentados na Figura 41 e 42 os cromatogramas da degradação do corante AM e antes e após o tratamento eletroquímico.

Observa-se nos experimentos de degradação utilizando íons Fe^{2+} que o decaimento da intensidade do pico correspondente ao corante AM é bem mais acentuado quando comparado com a degradação utilizando somente H_2O_2 eletrogerado.

Figura 41: Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Figura 42: Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Verifica-se que nas Figuras 41 e 42 o decréscimo na intensidade do pico do AM durante a degradação com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é acompanhada pelo aparecimento de dois novos picos em tempos de retenção em aproximadamente 5,0 e 5,7 minutos, o que pode estar associado com a formação de subprodutos ou intermediários de degradação, o que possivelmente são compostos mais polares do que o AM. A presença de tais espécies, parcialmente degradado ou não no tratamento de efluentes contendo corantes pode ainda apresentar um considerável “perigo” para o meio ambiente, e as características de tais contaminantes devem ser avaliadas.

A Figura 43a mostra as variações na concentração do corante AM nas condições EF homogêneo utilizando as diferentes quantidades de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Verificou-se o perfil exponencial para o decaimento da concentração do corante AM em função do tempo de eletrólise, ou seja sendo um indicativo de cinética de pseudo-primeira ordem, como mostrado na Figura 43b. Os valores de k_{app} são mostrados na Tabela 7.

Figura 43: Decaimento da concentração (a) do corante AM determinado a $\lambda = 260$ nm e a regressão linear $-\ln (C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ (b) em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (---) degradação via H_2O_2 eletrogerado. Fe^{2+} : (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe^{3+} : (□) 0,05 mmol, (▴) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

A eletrodegradação do AM na presença dos íons Fe^{2+} se mostrou eficiente e atingiu valores de 66,1; 77,0 e 92,5% do decaimento da concentração utilizando 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de Fe^{2+} , respectivamente. O decréscimo na concentração do AM utilizando íons Fe^{3+} é menos acentuado do que com Fe^{2+} , devido à lenta cinética no processo EF homogêneo e o decaimento de concentração para estes experimentos foi de 54,3; 55,5 e 56,4% para a degradação com 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de Fe^{3+} , respectivamente.

Os valores mais elevados de k_{app} foram obtidos na degradação usando íons Fe^{2+} , com valor máximo de $2,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ utilizando 0,15 mmol, enquanto para os testes com 0,15 mmol de Fe^{3+} o máximo valor de k_{app} alcançado foi de $7,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Os cromatogramas da solução do corante TT antes e após o tratamento eletroquímico são mostrados nas Figuras 44 e 45 utilizando diferentes quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} respectivamente. Pode ser observado que o pico característico do corante TT (tempo de retenção de 5,7 minutos) há uma maior diminuição na intensidade quando a solução do corante foi tratada com os íons Fe^{2+} , ou seja, ocorreu uma maior eletrodegradação sob essas condições.

Por outro lado, na presença de íons Fe^{3+} a diminuição da intensidade do pico característicos do corante TT é menos significativa. No entanto observa-se que o surgimento de outros picos é aparente em tempos de retenção menores ($\approx 4,9$ e $5,4$ min respectivamente) que, de acordo com a literatura [111] podem ser associadas com a formação de subprodutos ou intermediários de degradação.

Figura 44: Cromatogramas da solução do corante TT antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{2+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Figura 45: Cromatogramas da solução do corante TT antes e após o tratamento eletroquímico nas condições EF homogêneo com (a) 0,05 mmol, (b) 0,1 mmol e (c) 0,15 mmol de Fe^{3+} utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

É importante salientar que no processo EF com 0,15 mmol de Fe^{2+} , o pico do corante TT quase desapareceu completamente após 90 minutos de eletrólise, mas ainda sendo possível observar o pico que provavelmente seja um subproduto de degradação em 5,4 minutos. Isto sugere que, uma vez os parâmetros cinéticos do processo EF homogêneo com Fe^{2+} sejam maiores do que aqueles com o Fe^{3+} , a continuação da oxidação do intermediário de degradação em 4,9 min ainda ocorre nestas condições [112].

Na Figura 46a são apresentadas as variações na concentração do corante TT nas condições EF homogêneo com as diferentes quantidades de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em função tempo de eletrólise e na Figura 46b, os perfis obtidos pela regressão linear em função do tempo de eletrólise indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os respectivos valores de k_{app} são mostrados na Tabela 7.

Figura 46: Decaimento da concentração (a) do corante TT determinado a $\lambda = 260$ nm e a regressão linear $-\ln (C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ (b) em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). ('+' '+') degradação via H_2O_2 eletrogerado. Fe^{2+} : (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe^{3+} : (□) 0,05 mmol, (▲) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

Tabela 7: Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para o decaimento da concentração dos corantes AM e TT por meio dos tratamentos eletroquímicos: oxidação anódica e/ou catódica, H_2O_2 eletrogerado e nas condições EF homogêneo com diferentes quantidades de Fe^{2+} ou Fe^{3+}

Tratamento eletroquímico	Corante AM		Corante TT	
	$k_{app} / \text{min}^{-1}$	R^2	$k_{app} / \text{min}^{-1}$	R^2
Oxidação anódica e/ou catódica	$7,1 \times 10^{-4}$	0,996	$6,8 \times 10^{-4}$	0,988
H_2O_2 eletrogerado	$7,2 \times 10^{-3}$	0,999	$3,4 \times 10^{-3}$	0,992
EF: íons Fe^{2+}				
<i>0,05 mmol</i>	$8,6 \times 10^{-3}$	0,991	$2,7 \times 10^{-2}$	0,992
<i>0,1 mmol</i>	$1,0 \times 10^{-2}$	0,992	$4,7 \times 10^{-2}$	0,990
<i>0,15 mmol</i>	$2,5 \times 10^{-2}$	0,994	$6,0 \times 10^{-2}$	0,991
EF: íons Fe^{3+}				
<i>0,05 mmol</i>	$6,0 \times 10^{-3}$	0,992	$8,6 \times 10^{-3}$	0,994
<i>0,1 mmol</i>	$6,5 \times 10^{-3}$	0,997	$1,2 \times 10^{-2}$	0,992
<i>0,15 mmol</i>	$7,5 \times 10^{-3}$	0,998	$3,1 \times 10^{-2}$	0,992

O decaimento da concentração do corante TT ao final dos 90 minutos de eletrólise foi mais significativo para os experimentos com Fe^{2+} alcançando 99,7% quando 0,15 mmol de Fe^{2+} é utilizado e mesmo a cinética no processo nas condições EF homogêneo utilizando Fe^{3+} ser mais lenta do que Fe^{2+} , houve uma redução satisfatória para os ensaios com Fe^{3+} atingindo o máximo de decaimento em 91,7% para 0,15 mmol, enquanto para a degradação utilizando H_2O_2 eletrogerado o decaimento de concentração foi de 28,0%.

Como mostrado na Tabela 7, os valores de k_{app} diferem significativamente de acordo com as condições aplicadas, e variou de $3,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ na degradação por H_2O_2 eletrogerado na ausência dos íons ferro para $3,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ na degradação utilizando 0,15 mmol de Fe^{3+} enquanto para a degradação utilizando íons Fe^{2+} foi de $6,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos para a degradação dos corantes AM e TT sob as condições EF homogêneo, confirma-se que a reatividade dos íons Fe^{2+} comparado ao H_2O_2 (equação 8) é muito maior do que com Fe^{3+} [76]. A diferença da maior taxa de degradação da reatividade dos íons Fe^{2+} quando comparado aos íons Fe^{3+} usando EDG pode ser explicado devido a baixa redução os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , com a formação do complexo $[\text{Fe}^{3+}(\text{HO}_2)]^{2+}$, tal como mostrado na equação (11). Ou seja, a baixa taxa de degradação dos corantes AM e TT usando íons Fe^{3+} no processo EF é devido aos íons Fe^{3+} serem reduzidos principalmente pelos $\bullet\text{O}_2\text{H}$ (equação 12) e apenas removidos pela ação de $\bullet\text{OH}$ tendo consequentemente baixa taxa de descoloração assim como também baixos valores de concentração [20].

Ainda se tratando da maior reatividade dos íons Fe^{2+} na degradação dos corantes AM e TT sob as condições EF homogêneo, sem dúvida o aumento da quantidade desses íons é diretamente proporcional a maior taxa de degradação. Ou seja, quando utilizado 0,15 mmol de Fe^{2+} há uma tendência de que após 30 minutos de degradação a concentração dos corantes torna-se praticamente constante, conforme foi observado nas Figuras 43a e 46a.

Sendo assim, durante os experimentos de degradação, a solução do corante é saturada com O_2 pressurizado no EDG (admite-se que a concentração de O_2 é constante) e o potencial aplicado não muda e, por conseguinte a taxa de geração de H_2O_2 deve ser a mesma das condições estudadas, ocorrendo uma rápida oxidação durante os primeiros 30 minutos. Dessa forma na primeira etapa, o H_2O_2 é gerado e no início da eletrólise reage rapidamente com Fe^{2+} para produzir Fe^{3+} e grandes quantidades $\bullet\text{OH}$ conduzem a uma eliminação mais rápida do corante.

Após 30 minutos de eletrólise, o decaimento da concentração dos corantes diminui com a formação de intermediários de degradação, e o Fe^{3+} gerado também pode reagir com H_2O_2 produzindo $\bullet\text{O}_2\text{H}$, o que causa um segundo processo de decomposição mais lento devido às reações paralelas (principalmente a equação 14) que competem com a molécula do corante para a formação de $\bullet\text{OH}$ e inibindo, portanto a taxa de degradação.

Como forma de melhor visualização da taxa de degradação dos corantes, a Figura 47 mostra a porcentagem de decaimento da concentração do AM e TT em função da quantidade de íons ferro utilizada no processo EF homogêneo.

Figura 47: Decaimento da concentração dos corantes AM (a) e TT (b) em 90 minutos de eletrólise determinado a $\lambda = 260$ nm em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de - 0,7 V (vs. Ag/AgCl).

5.3.1.3 Remoção do COT

A fim de verificar a mineralização dos corantes AM e TT quando submetidos aos tratamentos eletroquímicos, análises de COT foram realizadas. A porcentagem de remoção de COT foi obtida por meio da equação (37).

$$\%COT = \left(1 - \frac{COT_t}{COT_0} \right) \times 100 \quad (37),$$

sendo: COT_t é a remoção do COT do corante no tempo t e COT_0 é o COT do corante no tempo inicial da eletrólise.

É mostrada nas Figuras 48 e 49 a porcentagem de remoção de COT para todos os ensaios de degradação dos corantes AM e TT respectivamente.

Figura 48: Porcentagem de remoção de COT do corante AM em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (---) degradação via H₂O₂ eletrogerado. Fe²⁺: (●) 0,05 mmol, (◐) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe³⁺: (□) 0,05 mmol, (▴) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

Figura 49: Porcentagem de remoção de COT do corante TT em função do tempo de eletrólise nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fe-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (""+""") degradação via H₂O₂ eletrogerado. Fe²⁺: (●) 0,05 mmol, (○) 0,1 mmol e (■) 0,15 mmol. Fe³⁺: (□) 0,05 mmol, (◀) 0,1 mmol e (▷) 0,15 mmol.

De acordo com Figura 48 o tratamento eletroquímico do AM via H₂O₂ eletrogerado na ausência dos íons ferro é menos eficiente na remoção de COT, ou seja, 17,5% de mineralização em 90 minutos de eletrólise. Enquanto o tratamento nas condições do processo EF homogêneo envolvendo Fe³⁺ foi eficiente, com 47,1% de mineralização na presença da concentração mais elevada (0,15 mmol). Por outro lado, a eletrogeração de H₂O₂ na presença de Fe²⁺ foi ainda mais eficiente do que ambos os tratamentos citados anteriormente e a porcentagem de mineralização aumentou com o aumento da concentração de Fe²⁺ alcançando um valor máximo de 67,3% quando utilizado 0,15 mmol de Fe²⁺.

A remoção de COT a partir da solução do corante TT em função do tempo de eletrólise como mostra a Figura 49 indicam que os níveis mais baixos (máximo de remoção de 20% após 90 minutos) foram obtidos na degradação utilizando H₂O₂ eletrogerado na ausência dos íons ferro. Nota-se em termos gerais que o uso do Fe²⁺ alcançou maiores remoções de COT se comparado com os experimentos que utilizaram íons Fe³⁺, com remoção

de 38,0% e 27,0% para as quantidades de 0,05 mmol de Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, enquanto que para os experimentos com 0,1 mmol de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram removidos 62,0% e 45,0%, respectivamente. Assim, confirmando as tendências anteriores, os experimentos com 0,15 mmol do catalisador alcançou remoção de 75,0% para o experimento com Fe^{2+} e 57,0% para o experimento com Fe^{3+} .

É importante enfatizar que a baixa remoção do COT no processo de degradação dos corantes AM e TT sem a presença dos íons ferro pode está associada com a limitada formação de $\bullet\text{OH}$ a partir do H_2O_2 eletrogerado no EDG. Segundo Assumpção *et al.*, (2013) [113], processos de degradação baseados em H_2O_2 devem utilizar catalisadores que promovam uma maior formação de $\bullet\text{OH}$ com consequente degradação da carga orgânica.

No tratamento sob as condições EF homogêneo para ambos os corantes, a tendência observada no uso dos íons Fe^{2+} nas três concentrações estudadas está associado diretamente com a espécie formada a partir do H_2O_2 na presença desses íons, ou seja a formação de $\bullet\text{OH}$ [76]. No entanto nas degradações com Fe^{3+} ocorre a formação do $\bullet\text{O}_2\text{H}$, o qual é menos reativo se comparado com o $\bullet\text{OH}$, promovendo uma menor oxidação da carga orgânica, sendo que o menor poder oxidante do $\bullet\text{O}_2\text{H}$ em comparação com o $\bullet\text{OH}$ pode explicar os resultados observados nas Figuras 48 e 49, onde o uso do Fe^{2+} apresentou uma maior remoção da carga orgânica se comparado com os experimentos utilizando Fe^{3+} [20].

Vale ressaltar que, além da significativa remoção da cor, os resultados mostraram uma remoção de COT considerável para ambos os corantes, quando utilizado o EDG modificado com 5,0% de Fc-Co (II), porém ao final de cada tratamento possivelmente há a presença de compostos orgânicos, parcialmente degradados ou não, que podem apresentar considerável risco ambiental.

5.3.1.4 Consumo energético (CE)

No processo de remoção do COT, os experimentos com Fe^{2+} apresentaram a maior remoção em 90 minutos de eletrólise, porém, a avaliação do *CE* na remoção da carga orgânica é igualmente importante, principalmente em se tratando da viabilidade de aplicação do processo. Assim, as informações relativas ao *CE* durante a degradação eletroquímica dos corantes AM e TT são essenciais, a fim de determinar se o processo é viável.

O *CE* (kWh kg^{-1}), definida como a energia elétrica necessária para remover a 1 kg de COT, foi calculado a partir da equação (38).

$$EC = \frac{i \cdot E_{\text{cell}} \cdot t}{1000 \Delta COT_{(\text{corante})}} \quad (38),$$

onde: i (A) é a corrente aplicada, E_{cel} (V) é o potencial da célula, t (h) é o tempo de eletrólise e ΔCOT é a massa (kg) de COT removido.

As quantidades de energia consumida durante 90 min de tempo de reação sob todas as condições experimentais estudadas são mostradas nas Figuras 50 e 51.

Verifica-se na Figura 50 que o *CE* para a degradação do AM via H_2O_2 eletrogerado é elevado (1.572,0 kWh por kg de COT removido), quando comparado ao processo EF homogêneo, devido a pouca remoção do corante durante a degradação. Verifica-se que os valores do *CE* diminuem com o aumento da concentração dos íons ferro na solução do corante, ou seja, para o processo EF homogêneo utilizando Fe^{2+} os valores do *CE* são 728,2 e 479,0 kWh kg^{-1} para 0,05 e 0,1 mmol, respectivamente e ocorre um decréscimo considerável quando se utiliza 0,15 mmol de Fe^{2+} alcançando valor de 370,0 kWh kg^{-1} , porém, mais eficiente do que o processo que envolve os íons Fe^{3+} .

Por outro lado os valores do *CE* obtidos para o processo EF homogêneo utilizando Fe^{3+} também são mais favoráveis do que o processo via H_2O_2 eletrogerado alcançando valores

de 864,0, 603,7 e 482,2 kWh kg⁻¹ para 0,05 e 0,1 e 0,15 mmol de Fe³⁺ respectivamente, mostrando também ser um processo viável para degradação do corante.

Figura 50: Consumo energético (kWh kg⁻¹) para a degradação do corante AM em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

Figura 51: Consumo energético (kWh kg⁻¹) para a degradação dos corantes TT em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

A Figura 51 apresenta os valores do *CE* para remover 1 kg de COT obtidos na degradação do corante TT. Nota-se, primeiramente, que o maior *CE* ocorreu no experimento sem íons ferro (H_2O_2 eletrogerado), com consumo de 1318,0 kWh por kg de matéria orgânica removida ao final de 90 minutos de eletrólise. Com o uso dos catalisadores estudados, Fe^{2+} e Fe^{3+} , observou a tendência geral de diminuição da energia consumida, se comparado com o experimento via H_2O_2 eletrogerado.

Nos experimentos sob as condições EF homogêneo observou-se um menor *CE* nos experimentos utilizando Fe^{2+} , alcançando o menor valor com o uso de 0,15 mmol (219,0 kWh kg^{-1}) em comparação com o experimento com Fe^{3+} que alcançou 320,0 kWh kg^{-1} , ambos referentes a 90 minutos de eletrólise, sendo que nos outros experimentos com menor quantidade de catalisador observou-se um maior *CE*.

A tendência de gasto de energia observado nas Figuras 50 e 51 está associada diretamente com a massa de COT removida em cada experimento, pois a variação deste parâmetro é inversamente proporcional ao *CE* do sistema, entretanto, a variação dos valores de potencial de célula e corrente nos experimentos são diretamente proporcionais à variação do consumo. No entanto, os valores de potencial de célula e corrente em todos os experimentos não apresentaram significativas variações, não sendo interferentes no cálculo do *CE* apresentado, sendo assim, o reflexo da remoção da carga orgânica em cada experimento.

A fim de avaliar o custo financeiro do processo, foi realizado um estudo com base no *CE* de todos os processos eletroquímicos utilizados na degradação dos corantes AM e TT. Sendo assim, o estudo foi realizado tendo como referência a relação ao custo do kWh da Companhia Paulista de Força e Luz – CPFL localizada no Estado de São Paulo que possui uma tarifa normal (tarifa convencional) do subgrupo A3a para indústria, no valor de 0,14387 (R\$ kWh⁻¹). Levando em consideração a tarifa mencionada foram calculados os valores (R\$)

para os processos eletroquímicos utilizados na degradação dos corantes. Os dados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Estimativa do custo financeiro de energia para degradação eletroquímica via H_2O_2 eletrogerado e condições EF homogêneo para os corantes AM e TT

(R\$ kg^{-1}) de solução do corante		
Tratamento eletroquímico	AM	TT
H_2O_2 eletrogerado	226,2	190,0
EF: íons Fe^{2+}		
<i>0,05 mmol</i>	105,0	70,0
<i>0,1 mmol</i>	69,0	42,0
<i>0,15 mmol</i>	53,2	31,5
EF: íons Fe^{3+}		
<i>0,05 mmol</i>	124,3	97,2
<i>0,1 mmol</i>	87,0	56,5
<i>0,15 mmol</i>	70,0	46,1

De acordo com os dados obtidos para o corante AM, observa-se que o processo de degradação via H_2O_2 eletrogerado é mais “oneroso” em relação às degradações em presença dos íons ferro, tendo um custo razoavelmente alto (226,2 R\$ kg^{-1} de solução do corante). Por outro lado a estimativa do custo do processo EF homogêneo foi de 53,2 R\$ kg^{-1} para efluente do corante tratado na melhor degradação com 0,15 mmol de Fe^{2+} , sendo, portanto o processo mais viável.

Para o corante TT, verifica-se que o custo (R\$ kg^{-1}) de solução do corante TT é mais elevado na degradação via H_2O_2 (190,0 R\$ kg^{-1} de solução do corante) quando comparado

com o processo sob as condições EF. Porém a estimativa do custo é menor quando utilizado os íons Fe^{2+} nas degradações, com valores mais baixos, alcançando o valor mínimo de 31,5 R\$ kg^{-1} de efluente do corante quando utilizado 0,15 mmol Fe^{2+} .

Vale destacar que para o estudo da estimativa do custo financeiro em relação a energia elétrica do processo, deve-se considerar a implementação dos processos e equipamentos eletroquímicos. Assim como também, é importante enfatizar o uso de reagentes e outros materiais que compõe o processo como todo. Ademais, a fim de melhorar ainda mais a estimativa do custo financeiro, poderá buscar-se melhorias para os tipos de tratamentos utilizados no processo de degradação dos corantes, como por exemplo, reações foto-Fenton e utilização de reator eletroquímico com maior capacidade de volume de efluente tratado.

5.3.1.5 Determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual

A quantidade de ferro residual solúvel na solução dos corantes AM e TT, os quais foram submetidos ao tratamento EF homogêneo foi monitorada de modo a assegurar que a quantidade presente seja inferior ao limite máximo permitido pelos órgãos ambientais para descarga direta do efluente.

Usando o método colorimétrico da ortofenantrolina, uma curva de calibração foi construída e a equação $Y = 0,02024 + 0,0177X$ ($R^2 = 0,9998$), onde Y é a concentração de ferro (mg L^{-1}) e X é a absorbância medida, foi utilizada para determinar os níveis de Fe^{2+} e Fe^{3+} nas amostras das soluções finais dos corantes. Sendo a concentração inicial dos íons ferro: 6,2; 12,4 e 18,6 mg L^{-1} (400 mL de solução) para 0,05; 0,1 e 0,15 mmol de íons ferro respectivamente.

Os valores obtidos da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} residuais para os experimentos com o corante AM são mostrados na Figura 52. Constatou-se que a concentração final de Fe^{2+} em todos os processos de degradação não foi detectada, indicando que (i) no processo EF utilizando Fe^{2+} , a concentração de Fe^{2+} inicial foi totalmente convertida em Fe^{3+} , e (ii) no

processo EF homogêneo com Fe^{3+} , a concentração final de Fe^{3+} foi a mesma da concentração inicial. Estes resultados são indicativos de que o íon Fe^{2+} é rapidamente oxidado a Fe^{3+} , de modo que a concentração Fe^{3+} é a mesma da concentração inicial das espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} ao longo da eletrólise.

Figura 52: Concentração de ferro residual solúvel para o corante AM após 90 minutos de degradação em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl). (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} . * não detectado.

De acordo com a Resolução CONAMA n° 430/2011 [114], a concentração de ferro total em águas residuais não deve exceder $15,0 \text{ mg L}^{-1}$. No presente estudo, as amostras submetidas ao processo ao EF envolvendo $0,15 \text{ mmol}$ de Fe^{2+} ou Fe^{3+} excederam esse limite, ou seja, com concentração de $18,6 \text{ mg L}^{-1}$ para Fe^{3+} .

Figura 53: Concentração de ferro residual solúvel para o corante TT após 90 minutos de degradação em função da quantidade de íons ferro nas condições EF homogêneo utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de $-0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} . * não detectado.

Como pode ser visto na Figura 53, a quantidade de Fe^{2+} remanescente após as degradações da TT na presença de 0,05 mmol de Fe^{2+} ou Fe^{3+} estava abaixo do nível de detecção, o que indica que todo o Fe^{2+} inicial foi convertido completamente em Fe^{3+} , e a concentração residual estimada foi de 6,22 mg L⁻¹ de ambos os catalisadores. Este resultado mostra que, na presença da menos quantidade de catalisador, o Fe^{2+} foi rapidamente oxidado a Fe^{3+} de tal modo que a concentração residual de Fe^{3+} continua a ser a mesma, independentemente do íon ferro inicialmente empregado.

Em contraste, quando o Fe^{2+} , que inicialmente estava presente em 0,1 ou 0,15 mmol, em níveis detectáveis (0,87 e 0,40 mg L⁻¹, respectivamente) de Fe^{2+} foram registrados na solução de TT tratada. Nos experimentos nas quais as concentrações iniciais de 0,15 mmol de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram utilizadas, os níveis residuais de Fe^{3+} foram de 18,2 e 17,9 mg L⁻¹, respectivamente. Verifica-se, então que esses valores excedem a concentração máxima de 15,0 mg L⁻¹ permitido pela Resolução CONAMA para ferro dissolvido em efluentes.

Destaca-se, portanto que para ambos os corantes, em todos os casos que a concentração de íons ferro excedeu o limite permitido pela CONAMA, o efluente tratado ao final do processo eletroquímico pode ser submetido a um tratamento adicional, envolvendo, por exemplo, a precipitação de íons ferro, sob a forma de hidróxido.

5.3.1.6 Identificação dos subprodutos de degradação

Para a identificação dos subprodutos formados durante a degradação eletroquímica dos corantes estudados foram realizadas análises utilizando CLAE-MS. As soluções dos corantes foram submetidas a eletrólise durante 3 horas, sendo coletadas amostras a cada 1 h e ao fim do processo a remoção do COT foi de 92,0 e 95,0% para os corantes AM e TT respectivamente.

Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos, a melhor condição experimental para o tratamento dos corantes foi a utilização de 0,15 mmol Fe^{2+} , ou seja, na condição EF homogêneo. As propostas dos mecanismos de formação dos subprodutos de degradação são mostrados nos itens 5.3.1.6.1 e 5.3.1.6.2 para os corantes AM e TT, respectivamente [115].

5.3.1.6.1 Proposta de rota de degradação: corante AM

De acordo com o espectro de massas da amostra padrão do corante AM foi detectado a relação $m/z = 558$ correspondente à sua forma aniônica. Observam-se outros fragmentos ($m/z = 559, 560$ e 561), os quais correspondem, respectivamente, à inserção de 1 a 3 átomos de H^+ ao principal íon molecular detectado.

Esquema 2: Espectro de massas do corante AM na forma aniônica com $m/z = 558$ obtido por CLAE-MS. Tempo de eletrólise 0 h.

Primeiramente ocorre a ruptura da ligação azóica (com a protonação dos átomos de N) formando duas aminas primárias.

Esquema 3: Ruptura da ligação azóica do corante AM com formação de aminas aromáticas com $m/z = 223$ e 256 . Tempo de eletrólise 1 h.

A amina primária **(I)** pode sofrer um processo de eliminação do grupamento sulfônico, seguido pela adição de um $\bullet\text{OH}$, formando, portanto, o intermediário de degradação com $m/z = 168$, *p*-amino-naftol.

A partir do intermediário *p*-amino-naftol pode ser formado o fragmento ($m/z = 144$) correspondente ao intermediário naftol, o qual é gerado de acordo com a substituição do grupamento NH_2 , seguido pela adição de H^+ .

Esquema 4: Formação do intermediário de degradação 1,2-naftalenodiol com $m/z = 160$. Tempo de eletrólise 1 h.

Em uma etapa posterior pode ocorrer a adição de um $\bullet\text{OH}$, formando 1,2-naftalenodiol, intermediário *o*-dissubstituído com $m/z = 160$. Outra alternativa, é a formação do intermediário benzohidroquinona ou 1,4-naftalenodiol, $m/z = 160$, em uma etapa direta, que envolve a remoção de NH_2 e adição de $\bullet\text{OH}$, a partir do intermediário *p*-amino-naftol ($m/z = 168$).

É importante lembrar que o fragmento detectado com $m/z = 160$ é atribuído aos isômeros, 1,2-naftalenodiol e 1,4-naftalenodiol. No meio reacional, tais intermediários encontram-se na forma de “mistura”, entretanto, utilizando-se CLAE acoplada à espectrometria de massas, não foi possível identificar qual isômero estava em maior ou menor proporção. Porém, para facilitar a identificação dos demais intermediários de degradação, foi considerado $m/z = 160$ como sendo a benzohidroquinona.

Este subproduto ($m/z = 160$) encontra-se em equilíbrio ceto-enólico e nesta etapa do mecanismo proposto, ocorre a ruptura do anel aromático, de tal forma que os intermediários $m/z = 166$ (ácido ftálico) e seu correspondente análogo aldeído $m/z = 150$ são detectados. A partir destes dois subprodutos, pode ocorrer, em uma etapa seguinte, a eliminação do grupamento $-\text{COOH}$ ou $-\text{COH}$, formando então o ácido benzóico ($m/z = 122$), ou pode ocorrer uma ciclização interna, formando o intermediário $m/z = 148$ (anidrido ftálico).

Esquema 5: Formação dos intermediários de degradação com $m/z = 166$, 150, 148 e 122. Tempo de eletrólise 2 h.

Por conseguinte, o ácido benzóico perde o grupamento $-\text{COOH}$ (descarboxilação), e em seguida ocorre a hidroxilação ou adição de um $\bullet\text{OH}$, sendo formado então o fenol ($m/z =$

94). Esta é a principal etapa desta proposta de rota, pois a partir da ruptura do anel aromático deste intermediário (fenol), os compostos ou ácidos alifáticos são identificados.

O intermediário fenol pode ser hidroxilado e formar os tautômeros $m/z=110$ e $m/z=108$, os quais estão em equilíbrio ceto-enólico. A partir desta etapa, o subproduto com $m/z=116$ apresenta uma dupla ligação e pode sofrer a adição de $\bullet\text{OH}$, sendo que os subprodutos ácido málico ($m/z=133$) e ácido tartárico ($m/z=149$) são identificados.

Em seguida, o intermediário ácido málico pode sofrer hidroxilação seguida por uma descarboxilação, formando o ácido malônico ($m/z=104$), o qual possui um $\text{C}_{\delta+}$ susceptível ao ataque de um $\bullet\text{OH}$, gerando, portanto, o ácido 3-hidróxi-propenodióico ($m/z=119$). Assim, neste estágio ambos os produtos de degradação ($m/z=149$ e $m/z=119$) podem ser convertidos em ácido oxálico ($m/z=90$) e conseqüentemente em CO_2 e H_2O .

Esquema 6: Hidroxilação do intermediário de degradação fenol com $m/z = 94$ com sucessivas formações de intermediários de degradação alifáticos. Tempo de eletrólise 3 h.

Considerando a amina primária (II), esta pode perder seus grupamentos sulfônico e NH_2 e em seguida pode ocorrer a adição de $\cdot\text{OH}$, sendo detectado o subproduto com $m/z = 176$. Ocorre, nesta etapa do mecanismo, a ruptura do anel aromático e posteriormente o intermediário com $m/z = 180$ é identificado. Este por sua vez, perde um grupamento $-\text{COH}$ e então os tautômeros 110 e 108 (equilíbrio ceto-enólico) são formados. Esta é a chamada etapa limitante do processo, pois a partir deste ponto os ácidos alifáticos são formados e então convertidos a CO_2 e H_2O como mostrados no mecanismo a partir da amina primária (I).

Esquema 7: Proposta de mecanismo de degradação considerando a segunda amina aromática formada com $m/z = 256$.

5.3.1.6.2 Proposta de rota de degradação: corante TT

Pela análise do espectro de massas da amostra padrão do corante TT foi detectado o pico $m/z = 534$ correspondente a sua forma salina como principal íon molecular, sendo detectado também outro fragmento $m/z = 535$ (adição de 1 átomo de H^+) com menor intensidade.

Esquema 8: Espectro de massas do corante TT na forma salina com $m/z = 534$ obtido por CLAE-MS. Tempo de eletrólise 0 h.

Inicialmente, ocorre a ruptura da ligação azóica, formando duas aminas primárias, com $m/z = 195$ e 320 respectivamente.

Esquema 9: Ruptura da ligação azóica do corante AM com formação de aminas aromáticas com $m/z = 195$ e 320 . Tempo de eletrólise 1 h.

O grupamento OH da amina **(II)** pode ser substituído por H^+ ocorrendo a formação do fragmento com $m/z = 303$.

Esquema 10: Formação do intermediário de degradação com $m/z = 303$ a partir da segunda amina. Tempo de eletrólise 1 h.

Considerando a fragmentação da amina (**II**), pode ocorrer a eliminação do grupamento $\text{PhSO}_3^- \text{Na}^+$ formando o fragmento de massa $m/z = 165$.

Esquema 11: Formação do intermediário de degradação com $m/z = 165$ a partir do intermediário de degradação com $m/z = 303$. Tempo de eletrólise 2 h.

Na etapa posterior ocorrem consecutivas etapas de eliminação de NH_2 e $-\text{COOH}$, seguidas por hidroxilações, e o intermediário reativo $m/z = 115$ é detectado. A partir do intermediário com $m/z = 115$, ocorre a ruptura do anel e o intermediário $m/z = 148$ é detectado.

Esquema 12: Formação dos intermediários de degradação com $m/z = 115$ e 148 a partir do intermediário de degradação com $m/z = 165$. Tempo de eletrólise 2 h.

A partir do fragmento $m/z = 148$ ocorre a eliminação do grupamento NH_2 , seguido pela adição de $\bullet\text{OH}$, sendo formado o intermediário com $m/z = 116$. Este é um dos principais produtos de degradação deste mecanismo proposto para o corante TT, pois em uma etapa

5.3.1.7 Eficiência de corrente de mineralização para o processo de degradação dos corantes AM e TT

Com base nos resultados das eletrólises exaustivas, foram identificados os subprodutos formados durante as degradações dos respectivos corantes AM e TT até a completa conversão em CO_2 e H_2O . Posteriormente foi realizado o estudo para a determinação da eficiência de corrente de mineralização (ECM / %) como mostrado na Figura 54 levando em consideração a remoção de COT em intervalos distintos de eletrólise.

Figura 54: Eficiência de corrente de mineralização (ECM) durante a degradação dos corantes AM (●) e TT (●) em função do tempo da eletrólise exaustiva (3h) sob a condição EF homogêneo utilizando 0,15 mmol de Fe^{2+} em EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co (II) a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

As reações de conversão para os corantes AM e TT são mostradas pelas respectivas equações (39) e (40):

Considerando o processo de mineralização do AM, 100 e⁻ estão envolvidos para completa degradação de 1 mol deste substrato. Enquanto para a mineralização da TT, 88 e⁻ estão envolvidos no processo de conversão.

A ECM foi calculada de acordo com equação (41), conforme descrito na literatura [26].

$$ECM = \frac{\Delta(COT)_t \cdot nFV}{4,32 \times 10^7 \cdot n_C I t} \times 100 \quad (41),$$

onde: $\Delta(COT)_t$ representa o valor da remoção do COT (mg L⁻¹) a cada tempo de eletrólise, n é o número de elétrons envolvidos na mineralização do corante, F é a constante de Faraday (96.487 C mol⁻¹), V é o volume da solução tratada (L), I é a corrente obtida durante a degradação (A), t é o intervalo de tempo para cada eletrólise (h), n_C é o número de átomos de carbono presente na fórmula molecular do corante e $4,32 \times 10^7$ é o fator de conversão (3.600 s h⁻¹ x 12.000 mg mol⁻¹).

A Figura 54 mostra que, inicialmente durante o processo, ou seja, 30 minutos de eletrólise, cerca de 15,5 e 37,2% da corrente de mineralização foi utilizada para decompor os corantes AM e TT respectivamente.

Ao longo do tempo, os corantes são gradualmente convertidos nos seus intermediários e os valores de ECM diminuem. Assim o aumento no índice de remoção do COT implica uma diminuição da ECM, pois pequenas quantidades dos corantes são transportadas até superfície do EDG para reagir com os •OH formados. Ao longo da eletrólise, parte da corrente de mineralização é deslocada para degradação dos intermediários formados e também deslocada para as reações secundárias, como por exemplo, a reação de desprendimento de H₂.

5.4 Caracterização das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

5.4.1 Difração de raios-X (DRX)

Os dados obtidos a partir da análise de DRX para as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) são apresentados na Figura 55. Os difratogramas apresentados para as nanopartículas com $x = 0$; 0,05 e 0,1 revelaram a presença de uma fase cristalina única na estrutura da espinela com as reflexões típicas da Fe_3O_4 , assim como também todos os picos podem ser atribuídos a estrutura da espinela do tipo S.G. $Fd3m$, sendo os picos correspondentes ao cartão JCPDS: 19-0629 da Fe_3O_4 .

No caso da nanopartícula com $x = 0,25$, um pico adicional (cerca de 5% da intensidade) foi detectado em torno de $38,6^\circ$ (correspondente a (311)) e atribuído a CuO (JCPDS: 45-0937), mostrando que este teor de cobre excedeu o limite da solução sólida. Quando um maior teor de cobre foi inserido na estrutura da Fe_3O_4 , ou seja, $x = 0,5$ (dado não apresentado) além de CuO , houve também a formação de hematita na nanopartícula.

Figura 55: Difratogramas de raios-X das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) obtidas através do método da co-precipitação e a reflexão padrão da Fe_3O_4 (cartão JCPDS 19-0629).

Baseados nas medidas de DRX das nanopartículas estudadas, o parâmetro de rede (a) mostrado na Figura 56 foi calculado por meio da distância interplanar d do plano cristalino (311) e o tamanho do cristalito foi calculado usando a largura a meia altura do pico (FWHM) do pico correspondente à reflexão (311) da linha de difração da Fe_3O_4 usando a equação de Scherrer.

Figura 56: Parâmetro de rede e o tamanho do cristalito (± 1 nm) das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) obtidas por meio das medidas de DRX.

As posições dos picos de difração obtidos a partir da amostra $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$) e o seu respectivo valor de parâmetro de rede, $a=8,3970$ Å, estão de acordo com o parâmetro de rede do padrão da Fe_3O_4 pelo registro do cartão JCPDS 19-0629 ($a=8,396$ Å). Para as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,05$; $0,1$ e $0,25$) os valores do parâmetro de rede são $a=8,3910$; $8,3905$ e $8,3740$ Å respectivamente.

Na Fe_3O_4 substituída, o íon Cu^{2+} ocupa o sítio octaédrico [116] e este por sua vez possui uma maior energia de preferência pelo sítio octaédrico em relação ao íon Fe^{2+} , assim como um menor raio iônico (íons Fe^{2+} $0,78$ Å e Cu^{2+} $0,73$ Å, sítio octaédrico). Esta diferença

de raios pode explicar a diminuição do parâmetro de rede com o aumento da quantidade de cobre como dopagem de “x”.

A substituição do Fe^{2+} por Cu^{2+} na espinela da Fe_3O_4 é mostrado na equação (42).

A Figura 56 mostra também o tamanho do cristalino para todas as nanopartículas estudadas. Observou-se que para a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$) o valor foi de 16,0 nm ocorrendo um decréscimo nos valores até 11,0 nm para a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,25$), ou seja com a maior quantidade de Cu^{2+} na solução sólida, menor o tamanho do cristalito.

5.4.2 *Análise superficial por fisissorção com N_2*

A área superficial das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) foi determinada pelas medidas de análises de fisissorção usando gás N_2 e a Figura 57a mostra as isotermas de adsorção e dessorção. Como podem ser observadas, as isotermas de adsorção e dessorção (N_2) são do tipo IV com uma “rápida” histerese a altos valores de pressão parcial e que de acordo com esses dados, indicam que esta histerese seja devido à formação de poros entre as partículas.

Calculou-se a área superficial de acordo com a teoria de BET, e o perfil é mostrado na Figura 57b. Observa-se que ocorre um aumento de 70,0 para 106,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$) e $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,25$) respectivamente, sendo dependente da quantidade de Cu^{2+} introduzido na espinela. Foi calculada também, utilizando a equação (43), a área superficial específica (SSA), levando em consideração o tamanho do cristalito (d / nm) obtido nas medidas de DRX e a densidade da Fe_3O_4 ($\rho=5,2 \text{ g cm}^{-3}$).

Os valores calculados pela equação (43) são muito próximos dos valores obtidos aos valores calculados pela teoria de BET, ou seja, provavelmente se deve ao formato das nanopartículas, que podem estar dispersas no meio.

$$SSA_{DRX} = \frac{6 \times 10^3}{\rho \cdot d_{(nm)}} \quad (43)$$

Figura 57: Isotermas de adsorção e dessorção (a) e a área superficial (b) das nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) obtidas com as medidas de fississorção usando gás N_2 .

5.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS)

A composição elementar e a superfície química das nanopartículas foram analisadas por XPS. A Figura 58 mostra o espectro total (*survey*) e o espectro na faixa de energia de ligação (eV), ou seja, somente para a verificação da presença do $\text{Fe}2p_{3/2}$ (≈ 710 eV) e $\text{Fe}2p_{1/2}$ (≈ 725 eV) da nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0$). Verifica-se também que por meio da deconvolução do espectro, há a presença dos picos multipletos correspondente a Fe^{2+} e Fe^{3+} e o pico satélite correspondente a $\text{Fe}2p_{3/2}$.

Figura 58: Espectros de XPS total (a) e picos $\text{Fe}2p_{3/2}$ e $\text{Fe}2p_{1/2}$ (b) da nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$).

Na Figura 59 são mostrados os espectros do estudo da superfície do cobre presente nas nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,05; 0,1$ e $0,25$). Observa-se que para todas as nanopartículas com exceção $x = 0$, há a presença dos picos característicos do cobre na faixa de 970 a 930 eV.

Figura 59: Espectros de XPS para $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$ das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. $x = 0,05$ (a), $x = 0,1$ (b) e $0,25$ (c).

De acordo com os espectros da Figura 59, observa-se a existência de um intenso pico satélite a 943,18; 943,20 e 943,50 eV para as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,05; 0,1$ e $0,25$) respectivamente, o que mostra claramente a presença de íons Cu^{2+} na Fe_3O_4 [117]. A literatura relata [118] que a ausência de um pico em 936 eV é característico da ausência de íons Cu^{2+} nos sítios tetraédricos da Fe_3O_4 , ou seja, como mostra a Figura 59 observa-se que não há a presença de nenhum pico correspondente a esse valor de energia de ligação. Isto reforça que

os dados obtidos na análise de DRX estão de acordo com estes resultados e indicando, portanto que os íons Cu^{2+} têm a preferência pela coordenação octaédrica. Nota-se também, a presença dos picos característicos de $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$ na superfície, nos quais os seus respectivos valores da energia de ligação (eV) são mostrados na Tabela 9.

É importante destacar que a deconvolução dos espectros correspondente aos íons ferro e cobre é muito complexa, por isso foi realizado um simples “fitting” para essas espécies, a fim de verificar somente a presença desses íons nas nanopartículas. No entanto o estudo mais detalhado e completo está sendo realizado no INRS-EMT, Canadá.

Tabela 9: Energia de ligação para $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$

Energia de ligação (eV)	
$\text{Cu}2p_{3/2}$	$\text{Cu}2p_{1/2}$
932,47	952,94
932,41	952,71
932,48	952,26

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Imagens típicas de MET correspondente das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) preparadas pelo método da co-precipitação são apresentadas na Figura 60, bem como as distribuições do tamanho das partículas determinada a partir dessas imagens.

Observa-se na Figura 60 que as amostras são compostas por partículas dispersas individualmente juntamente com algumas partículas parcialmente coalescidas e nanoestruturas de forma quadrática, no qual permite observar nitidamente os seus planos cristalinos (como mostra o zoom nas imagens).

Figura 60: Imagens MET e a distribuição do tamanho ($\langle D \rangle$ /nm) das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. (a) $x=0$, (b) $x=0,05$, (c) $x=0,1$ e (d) $x=0,25$.

O tamanho médio, das nanopartículas é de 18,7 nm para $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$) e 19,7; 22,0 e 23,5 nm para as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,05; 0,1$ e $0,25$), respectivamente. Estes valores são maiores aos valores obtidos a partir da análise de DRX, ou seja, o tamanho da partícula é maior do que o cristal que compõem as amostras. Outro fato observado é que o tamanho da partícula aumenta com aumento da quantidade de Cu^{2+} nas amostras.

5.5 Eletrodegradação do corante AM em meio alcalino

5.5.1 Processo eletro-Fenton heterogêneo

A partir dos resultados obtidos na geração eletroquímica *in situ* de H_2O_2 em meio alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando EDG não modificado com uma concentração máxima de H_2O_2 de 3.370 mg L^{-1} a potencial de $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), foram realizados os testes de degradação do corante AM sob condições EF heterogêneo, a fim de verificar a eficiência das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) no processo.

No presente estudo, a presença de Cu^{2+} na espinela inversa da Fe_3O_4 , provavelmente tende a aumentar a atividade catalítica da degradação do corante AM. A literatura [84-86] reporta que, a substituição de Fe^{2+} por alguns metais de transição melhora o processo de transferência de elétrons em estruturas com espinélio inverso, o que acelera a geração de $\bullet\text{OH}$, aumentando assim a eficiência de degradação de compostos orgânicos. Além disso, algumas substituições alteram as propriedades da superfície da Fe_3O_4 , como por exemplo, a área superficial específica.

Dessa forma nesta etapa do trabalho estudou-se os efeitos da quantidade de Cu^{2+} na espinela da Fe_3O_4 , a fim de melhorar a atividade catalítica frente a degradação do AM, os quais os dados obtidos serão interpretados em termos do mecanismo catalítico.

Portanto, nos testes de degradação do AM foram utilizadas as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) em solução, que de acordo com a caracterização morfológica, estrutural e superficial confirmou a presença de Cu^{2+} na espinela da Fe_3O_4 .

5.5.1.1 Remoção da cor

A porcentagem de remoção da cor do corante AM após o processo de degradação sob condições EF heterogêneo foi obtida a partir da equação (31). O estudo foi realizado acompanhando o decaimento da banda de absorção do corante no $\lambda = 521$ nm.

$$\text{Remoção da cor}(\%) = \left(1 - \frac{\text{Abs}(\text{corante})_t}{\text{Abs}(\text{corante})_0} \right) \times 100 \quad (31)$$

A Figura 61 apresenta os espectros de absorção obtidos antes e após o tratamento do corante AM via H_2O_2 eletrogerado. Verifica-se que a intensidade da banda de absorção decresce em torno de 50% até 60 minutos de eletrólise, tornando-se praticamente constante até o tempo final do experimento. A mudança no espectro decorre da desprotonação do grupo cromóforo azo, onde ocorre a mudança de absorção do corante.

Observa-se também que houve uma modificação no perfil do espectro quando comparado ao estudo em meio ácido, isso se deve mudança de pH (13,4) da solução, ou seja a alta concentração de ions OH^- no meio.

Figura 61: Espectros de absorbância no UV-Vis da degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

Na Figura 62 é mostrada a remoção da cor durante o tratamento do corante AM somente com H_2O_2 eletrogerado e observa-se que o máximo de descoloração alcança 70,0% é o máximo de descoloração alcançado. Portanto foi estimado uma cinética de pseudo-primeira ordem, como mostrado na Figura 63 e o valor de k_{app} para este processo foi de $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ como mostrado na Tabela 10.

Figura 62: Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM durante o tratamento eletroquímico em meio alcalino via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

Figura 63: Regressão linear $-\ln (\text{Abs})_t / (\text{Abs})_0$ em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM durante o tratamento eletroquímico em meio alcalino via H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

Os espectros obtidos antes e após o tratamento eletroquímico do AM sob as condições EF heterogêneo utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) são mostrados na Figura 64.

Pode ser observado na Figura 64 que as bandas de absorção do corante AM decaem ao longo do experimento com o aumento da quantidade de Cu^{2+} na espinela da Fe_3O_4 , ou seja, sendo um indício de que as maiores porcentagens de descoloração será para os maiores valores

Figura 64: Espectros UV-Vis das soluções do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). $x = 0$ (a), $x = 0,05$ (b), $x = 0,1$ (c) e $x = 0,25$ (d).

A Figura 65 mostra a remoção da cor e na Figura 66 é mostrada a relação $\ln Abs$ do corante em função do tempo de eletrólise, sendo estimada a cinética de descoloração do processo de degradação do corante AM sob as condições EF heterogêneo.

A remoção da cor obtida para o corante AM foi eficiente, sendo proporcional com o aumento do valor de x na espinela da $Fe_{3-x}Cu_xO_4$, com menor valor para $Fe_3Cu_0O_4$ ($x=0$) em 80,0% ($k_{app}= 1,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e alcançando maior valor em 98,0% ($k_{app}= 4,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) para $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($x= 0,25$). Os valores de k_{app} são mostrados na Tabela 10 e observa-se que o aumento nos valores de k_{app} é proporcional ao aumento da quantidade de Cu^{2+} na espinela das nanopartículas.

Verifica-se também que em relação ao meio ácido os valores de k_{app} são mais elevados, principalmente quando a degradação do corante ocorre por H_2O_2 eletrogerado. Provavelmente isso se deve a mudança significativa no pH da solução do corante.

Figura 65: Remoção da cor em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (""+"") degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x=0$; (○) $x=0,05$; (■) $x=0,1$ e (□) $x=0,25$.

Figura 66: Regressão linear $-\ln[(Abs)_t / (Abs)_0]$ em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de $-1,1$ V (vs. Ag/AgCl). (“+”) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x=0$; (○) $x=0,05$; (■) $x=0,1$ e (□) $x=0,25$.

O processo de descoloração do corante AM sob as condições EF heterogêneo provavelmente ocorre após a decomposição de H_2O_2 , seguido por formação de $\bullet OH$ havendo, portanto, a oxidação da molécula do AM. Embora o mecanismo de decomposição do H_2O_2 eletrogerado para este tipo de processo EF não seja completamente entendido, vários processos de transferência eletrônica podem ocorrer durante a reação. Porém de acordo com o mecanismo de Fenton, a reação pode ser iniciada por um sítio ativo (íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+}) transferindo um elétron para H_2O_2 para produzir um radical $\bullet OH$.

É mostrado na Figura F1 (apêndice) o decaimento da cor durante os tratamentos eletroquímicos em meio alcalino do corante AM.

Tabela 10: Constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem para descoloração do corante AM em meio alcalino via H_2O_2 eletrogerado e sob as condições EF heterogêneo utilizando as nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

Tratamento eletroquímico	$k_{app}^{desc} / \text{min}^{-1}$
H_2O_2 eletrogerado	$1,1 \times 10^{-2}$
$Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$)	
$x = 0$	$1,4 \times 10^{-2}$
$x = 0,05$	$1,8 \times 10^{-2}$
$x = 0,1$	$2,5 \times 10^{-2}$
$x = 0,25$	$4,0 \times 10^{-2}$

5.5.1.2 Decaimento da concentração do corante AM

Este estudo mostra o decaimento da concentração do AM e os possíveis intermediários de degradação formados durante os processos de tratamento eletroquímico em meio alcalino. Sendo que o decaimento da concentração do AM foi obtido pela equação (33).

A Figura 67 apresenta os cromatogramas antes e após o tratamento do corante somete por H_2O_2 eletrogerado. Ou seja, é mostrado o decaimento da intensidade do pico correspondente ao AM nas análises de CLAE.

Figura 67: Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—).

É possível observar na Figura 67 que a intensidade do pico correspondente ao AM decresce de forma acentuada, com formações de possíveis intermediários de degradação antes e após o tempo de retenção do pico principal do AM. Com base nesses dados a porcentagem do decaimento de concentração do corante, foi determinada de acordo com a equação (36), sendo mostrada na Figura 68. Na Figura 69 é mostrado o perfil linear $-\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo de eletrólise, a fim de verificar a cinética do processo.

$$\ln \frac{C_{(corante)}_t}{C_{(corante)}_0} = -k_{app}t \quad (36)$$

Verifica-se, portanto na Figura 68 que a concentração do corante AM decai em torno de 72,0%, quando utilizado somente o H_2O_2 eletrogerado no processo de degradação. O valor de k_{app} máximo é de $1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, sendo considerado uma cinética de pseudo-primeira ordem. Destaca-se que este processo pode ser considerado por si só eficiente, porém com o

objetivo de melhorar o consumo energético e o aumento da remoção de carga orgânica (provavelmente com valores mais altos e mais baixos respectivamente) do processo, as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) foram adicionadas na solução do corante.

Figura 68: Decaimento da concentração do corante AM determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tempo de eletrólise obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

Figura 69: Regressão linear $-\ln (C_{\text{corante } t})/(C_{\text{corante } 0})$ (b) do corante AM determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tempo de eletrólise obtidos da degradação via H_2O_2 eletrogerado em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

Na Figura 70 são mostrados os cromatogramas antes e após o tratamento eletroquímico do AM sob as condições EF heterogêneo utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_3\text{-}_x\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

Figura 70: Cromatogramas da solução do corante AM antes e após o tratamento eletroquímico obtidos nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). 0 min (—), 30 min (—), 60 min (—), 90 min (—). $x=0$ (a), $x=0,05$ (b), $x=0,1$ (c) e $x=0,25$ (d).

Nota-se que o decréscimo na intensidade do pico correspondente ao corante é bastante acentuado em todos os processos de degradação, ocorrendo o maior decaimento na intensidade do pico quando a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,25$) é utilizada, ou seja, é um indício de que quanto maior o valor de x na espinela da Fe_3O_4 maior será o decaimento da concentração do AM ao final da eletrólise. Observa-se também que há a formação de intermediários de degradação antes e após o pico característico do corante, assim como também há uma tendência de diminuição desses picos com o aumento do valor de x , provavelmente devido à eficiência da nanopartícula em oxidar a matéria orgânica.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 70, é mostrado na Figura 71 o decaimento da concentração da degradação do AM sob as condições EF heterogêneo e na Figura 72 são mostrados os perfis lineares da cinética de pseudo-primeira ordem da concentração do corante em função do tempo de eletrólise.

Figura 71: Decaimento da concentração determinado a $\lambda = 260$ nm em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de $-1,1$ V (vs. Ag/AgCl). (""+"") degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x=0$; (○) $x=0,05$; (■) $x=0,1$ e (□) $x=0,25$.

Figura 72: Regressão linear $-\ln (C_{\text{corante}})_t / (C_{\text{corante}})_0$ determinado a $\lambda = 260 \text{ nm}$ em função do tempo de eletrólise da solução do corante AM antes e após o tratamento nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). (···+···) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x = 0$; (◐) $x = 0,05$; (■) $x = 0,1$ e (□) $x = 0,25$.

Observa-se na Figura 71 que o decaimento da concentração do corante AM é bastante acentuado quando utilizadas as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Ou seja, para o processo de degradação utilizando $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0$), o máximo de decaimento de concentração foi de 87,0%, sendo portanto superior ao processo via H_2O_2 eletrogerado.

No entanto, a medida que houve o aumento da quantidade de x na espinela da Fe_3O_4 , houve um maior decaimento na concentração, onde o processo de degradação utilizando a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$) o decaimento da concentração do corante AM foi de 98,0%. Para melhor elucidação destes resultados a Figura 73 mostra os valores finais de decaimento da concentração do AM para todos os processos de degradação.

Em relação a Figura 72 que apresenta os perfis lineares para a obtenção dos parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem, pode ser observado que os maiores valores de k_{app} são para degradação utilizando $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1$ e $0,25$), sendo eles $3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $4,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Enquanto para $x = 0$ e $0,05$ os valores de k_{app} alcançados foram de $2,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $2,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Figura 73: Decaimento da concentração da solução do corante AM em 90 minutos de eletrólise determinado a $\lambda = 260 \text{ nm}$ em função do tratamento eletroquímico em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

Como já discutido anteriormente, os resultados mostrados na Figura 73 indicaram que o maior decaimento na concentração do corante AM no processo EF heterogêneo é quando a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$) é utilizada. Ou seja, com o aumento do valor de x na espinela da Fe_3O_4 , ocorre o aumento dos sítios ativos (do tipo Cu^{2+}) e consequentemente com a maior quantidade dos sítios ativos há um aumento na taxa de degradação do AM e consequente aumento no valor de k_{app} .

Dessa forma, reforça-se a idéia de que os íons Fe^{2+} que compõe a estrutura da Fe_3O_4 foram parcialmente substituídos pelos íons Cu^{2+} , em que à medida que os sítios octaédricos

são quase exclusivamente expostos na superfície da espinela da Fe_3O_4 , de um ponto de vista termodinâmico [116], os íons Cu^{2+} podem estar atuando para acelerar a taxa de degradação do corante quando reagem com o H_2O_2 , formando os $\bullet\text{OH}$. Sendo que a velocidade de formação dos $\bullet\text{OH}$ depende da quantidade dos sítios ativos presentes, como também da quantidade de $\text{H}_2\text{O}_{2\text{ads}}$ nesses sítios.

O entendimento para o mecanismo da degradação de corantes sintéticos por meio das reações EF heterogêneo é complexo, acarretando também em diversas reações complexas na superfície do catalisador, nos quais produzem $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2\text{H}$ (equações 44 e 45). No entanto, a proposta do mecanismo para a degradação do corante AM utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) pode ser atribuído a uma série de reações (46-50).

Sendo ($\equiv$) caracterizado pelas espécies superficiais.

Assim, como o efeito catalítico dos íons cobre deve ser considerado no processo de degradação do corante AM, a atividade catalítica da Fe_3O_4 modificada com os íons Cu^{2+} provavelmente é devido à reação entre Fe^{2+} e Cu^{2+} (equação 46), onde ocorre a redução para Cu^+ e este por sua vez ativa a molécula do H_2O_2 , seguido pela regeneração do Cu^{2+} , formando os $\bullet\text{OH}$ (equação 47). A redução do Cu^{2+} pode ocorrer também por meio da reação com o $\bullet\text{O}_2\text{H}$ (equação 48) e/ou ainda por meio da reação com o radical orgânico (equação 49). Ainda através da redução do Cu^{2+} para Cu^+ este como possui efeito catalítico no processo EF pode regenerar de forma elevada os íons Fe^{2+} por meio da reação com o Fe^{3+} , como mostra a equação (50).

O esquema da Figura 74 mostra de forma mais clara a redução do Cu^{2+} e a ativação do H_2O_2 pelo Cu^{+} e Fe^{2+} .

Figura 74: Ativação do H_2O_2 pelos íons Fe^{2+} e Cu^{+} durante a degradação do corante AM no processo EF heterogêneo em meio alcalino.

Também é importante destacar que a caracterização das nanopartículas (*mostrado no item 5.4*) apresentou resultados interessantes tais como, aumento da área superficial com aumento do valor de x na espinela (BET), aumento do tamanho da nanopartícula (MET) e além de que a preferência dos íons Cu^{2+} é pelos sítios octaédricos (DRX). Esses parâmetros podem estar diretamente ligados com a atividade catalítica das nanopartículas para a degradação do corante AM, ocorrendo, portanto a maior porcentagem de degradação para a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,25$).

5.5.1.3 Remoção do COT

A Figura 75 mostra os perfis de remoção de COT obtidos durante o processo de degradação do AM utilizando somente H_2O_2 eletrogerado e as condições EF heterogêneo. A eficácia da remoção da matéria orgânica é menos acentuada quando o corante é degradado somente com o H_2O_2 eletrogerado com uma eficiência de mineralização de 12,5%.

Figura 75: Porcentagem de remoção de COT do corante AM em função do tempo de eletrólise nas condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl). (""+) degradação via H_2O_2 eletrogerado, (●) $x=0$; (○) $x=0,05$; (■) $x=0,1$ e (□) $x=0,25$.

Por outro lado, a remoção da carga orgânica é mais elevada quando as nanopartículas são adicionadas na solução do corante, ou seja, com remoção do COT mais eficiente. O mesmo comportamento apresentado para a remoção da cor e decaimento da concentração são semelhantes para estes resultados, com uma maior eficiência quando utilizada a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0,25$) com remoção de 70,0%. Enquanto para o processo utilizando a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0$) o máximo alcançado para a remoção de COT foi de 39,0%

em 90 minutos de eletrólise. Essa diferença na eficiência de remoção do COT é devida o efeito sinérgico entre os íons Fe^{2+} e Cu^{2+} que atuam no processo de forma eficiente.

No entanto, apesar da remoção da matéria orgânica se mostrar eficiente na melhor condição do processo EF heterogêneo, destaca-se que em todos os experimentos aplicados na degradação do AM ocorre a formação de grandes quantidades de compostos orgânicos oxidados ou espécies intermediárias (como mostrado pelos perfis cromatográficos), que no caso de corantes sintéticos muitas das vezes são subprodutos incolores. No caso da mineralização completa da molécula do corante, os subprodutos incolores reagem com H_2O_2 e os íons ferro e/ou cobre levando a formação de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

5.5.1.4 Consumo energético (CE)

A quantidade de energia consumida na oxidação da matéria orgânica em função do tipo de processo de degradação do corante AM durante 90 minutos de eletrolise é apresentada na Figura 76.

Figura 76: Consumo energético (kWh kg^{-1}) para a degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado e sob as condições EF em meio alcalino utilizando $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

Os valores de *CE* determinados para os processos com ou sem a adição das nanopartículas foram muito distintos e decrescem de acordo com o aumento do valor de *x*. Ou seja, para o processo somente com H₂O₂ eletrogerado o *CE* foi de 2712,7 kWh kg⁻¹, sendo este valor elevado devido a pequena oscilação na remoção da carga orgânica durante o processo. Porém o *CE* para o processo utilizando a nanopartícula Fe_{3-x}Cu_xO₄ (*x*= 0) foi de 850,0 kWh kg⁻¹, já para o processo utilizando a nanopartícula Fe_{3-x}Cu_xO₄ (*x*= 0,25) o *CE* atingiu o valor mínimo de 483,0 kWh kg⁻¹, conseqüentemente este valor obtido se mostrou menor em relação ao processo com H₂O₂ eletrogerado devido a maior remoção de carga orgânica durante a oxidação do corante.

Como o efeito sinérgico de todas as combinações dos íons ferro e cobre na oxidação do AM é um indicativo de um aumento na taxa de geração dos [•]OH por meio das reações Fenton e também do controle de todo o processo, os valores obtidos do *CE* é diretamente proporcional a taxa de oxidação do AM, explicando, assim, que todo o processo depende da remoção do COT.

Isto confirma a rápida mineralização de alguns intermediários iniciais que aumentam a taxa e eficiência de degradação com o conseqüente decréscimo no custo de energia. No entanto deve-se considerar também que a oxidação lenta de subprodutos finais mais persistentes faz com que ocorra uma desaceleração do processo, por conseguinte perda de eficiência e maior custo de energia. Por fim observa-se que o último processo de degradação (Fe_{3-x}Cu_xO₄ (*x*= 0,25)) se mostrou mais viável do ponto de vista econômico, sendo que o catalisador permaneceu aparentemente estável e em seguida pode ser recuperado e reutilizável em tratamentos consecutivos, já que a Fe₃O₄ é magnética.

5.5.1.5 Determinação de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} residual

Foram realizados testes ao final da eletrólise para a determinação dos íons ferro e Cu^{2+} residual, utilizando o método colorimétrico da ortofenantrolina e o método complexiométrico EDTA- Cu^{2+} respectivamente. Esse estudo é importante, pois uma das vantagens do sistema EF heterogêneo é a não dissolução dos íons ferro durante o processo, que de acordo com a literatura [119-121] essa dissolução é mínima em pH acima 4, uma vez que os íons ferro estão imobilizados na estrutura cristalina da Fe_3O_4 não ocorrendo a formação de hidróxido de ferro.

De acordo com os resultados obtidos nos espectros de UV-Vis (todos os experimentos com a adição das nanopartículas na solução do corante), a concentração dos íons Fe^{2+} residual não foi detectada, sendo, portanto convertido em Fe^{3+} (assumindo que a concentração de ferro total seja mínima). Para os testes de detecção dos íons Cu^{2+} , nenhuma quantidade foi detectada para todos os ensaios utilizando as nanopartículas $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$), o que indica que não ocorreu a lixiviação do cobre na solução.

A conversão ou dissolução a íons Fe^{3+} é relatada na literatura [121] e pode ser explicado pela quantidade de matéria orgânica que é reduzida na solução e reage com a superfície das nanopartículas, fazendo com que ocorra a baixa liberação dos íons Fe^{3+} no meio e a oxidação de algumas espécies, como mostra a equação (51).

Como mencionado anteriormente, o entendimento do mecanismo das reações do sistema Fenton heterogêneo é bastante complexo. O mecanismo pode ser iniciado com diversas reações na superfície do óxido por meio da decomposição do H_2O_2 formando $\bullet OH$ e $\bullet O_2H$, o que se pode assumir a não e/ou pouca dissolução do óxido, sendo que praticamente todas as reações podem ocorrer na superfície [119,122].

No entanto não se pode descartar a influência das reações do sistema Fenton homogêneo mesmo que sejam mínimas, já que houve a detecção de íons Fe^{3+} residual/dissolvido, porém essa detecção foi observada no tempo final de eletrólise, onde a remoção da cor e degradação do corante foram bastante significativas. Essas observações estão de acordo com o mecanismo proposto por alguns trabalhos na literatura [119,122].

5.5.1.6 Determinação de H_2O_2 residual e consumido

Como pode ser observada na Figura 77, a concentração residual de H_2O_2 diminuiu progressivamente à medida que houve uma maior eficiência nos processos de degradação do corante AM. Por outro lado a quantidade consumida aumentou à medida que houve também uma maior eficiência no processo. Ou seja, grande parte do H_2O_2 eletrogerado até 90 minutos de eletrólise foi praticamente utilizada para a degradação e descoloração do AM quando utilizado as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$) com uma concentração residual de $364,1 \text{ mg L}^{-1}$ e consumida de $3.005,9 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 77: Concentração residual e consumida de H_2O_2 durante a degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado e sob as condições EF heterogêneo em meio alcalino utilizando EDG carbono Printex 6L a potencial constante de $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

A eficiência da utilização do H_2O_2 , ou seja, a quantidade de H_2O_2 consumido foi definida como a diferença da quantidade total de H_2O_2 eletrogerado (3.370 mg L^{-1}) pela quantidade de H_2O_2 residual. Sendo assim, considerado a melhor condição de degradação, 89,2% do total de H_2O_2 foi utilizado na oxidação do corante AM, sugerindo uma elevada eficiência.

É importante destacar que na degradação do AM somente com H_2O_2 eletrogerado, o valor obtido para a concentração residual de H_2O_2 ($818,6 \text{ mg L}^{-1}$) foi o mais elevado da série. Essa tendência pode ser explicada pelo fato de que HO_2^- está sendo gerado no meio reacional em grande quantidade, já que o pH da solução é alcalino e que catalisa a decomposição de H_2O_2 rapidamente, resultando numa diminuição da eficiência do H_2O_2 consumido [123].

6. Conclusões

6. CONCLUSÕES

O H_2O_2 foi produzido de forma eficiente pela redução direta de O_2 na célula de compartimento único com a utilização do EDG como cátodo. A adição do modificador Fc-Co (II) ao carbono Printex 6L foi eficiente durante as reações redox favoráveis a formação do H_2O_2 em meio ácido quando aplicado diferentes potenciais. Ou seja, com concentração máxima em 331 mg L^{-1} para o EDG modificado com 5,0% Fc-Co (II), com deslocamento de potencial para valor menos negativo. No entanto, quando adicionado ao carbono Printex 6L o modificador Fc-Cu (II) a máxima produção de H_2O_2 foi 355 mg L^{-1} , porém a potencial muito negativo, $-1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

A cinética para o estudo da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido foi de pseudo-ordem zero e os valores da constante cinética aparente, k_{app} , foi proporcional aos valores da concentração do H_2O_2 eletrogerado, ou seja, quando adicionado os modificadores ao EDG ocorre um aumento no valor de k_{app} . Ocorre também uma diminuição CE para as maiores concentrações de H_2O_2 encontradas quando comparado com EDG não modificado.

Em relação aos testes de eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino utilizando EDG não modificado, a eficiência do processo foi alta, com produção de H_2O_2 de 3.370 mg L^{-1} em 90 minutos de eletrólise a potencial de $-1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Os valores obtidos para k_{app} foram altos quando comparados com os testes em meio ácido e o CE foi extremamente baixo ($8,0 \text{ kWh kg}^{-1}$) na melhor condição de produção de H_2O_2 , sendo o eletrólito KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) eficiente para a produção do H_2O_2 .

Os tratamentos eletroquímicos dos corantes AM e TT em meio ácido mostraram que o EDG é eficiente na diminuição da cor, e remoção do COT, com maior eficiência quando utilizado as condições EF homogêneo com Fe^{2+} , principalmente para a

quantidade de 0,15 mmol. Por CLAE acoplada a espectroscopia de massas foi possível a identificação e a proposta de mecanismo da formação dos subprodutos de degradação durante as eletrólises exaustivas até a formação de CO_2 e H_2O_2 . Para ambos os corantes, a eficiência do decaimento de concentração se dá pela ordem $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{H}_2\text{O}_2$.

O valor do *CE* obtido ao fim do processo de degradação dos corantes AM e TT via H_2O_2 eletrogerado em meio ácido foi elevado (1.572,0 e 1.318,0 kWh por kg de COT removido) respectivamente, possivelmente devido à lenta formação dos $\bullet\text{OH}$ e consequentemente a baixa remoção de COT. E sob as condições EF homogêneo, o *CE* obteve valores menores o que mostra que esse processo pode ser mais economicamente viável do que o processo via H_2O_2 , sendo os valores menores para as degradações com Fe^{2+} .

A fim de se verificar o custo financeiro (R\$) dos processos, calculou-se o custo energético, e observou-se que o processo via EF homogêneo em meio ácido possuiu um menor custo para o efluente tratado, com valores mínimos de 53,2 e 31,5 (R\$ kg^{-1}) de solução dos corantes AM e TT respectivamente.

Os valores de concentração de Fe^{2+} residual para todos os ensaios sob as condições EF homogêneo não foi detectada (corante AM), sendo Fe^{2+} totalmente convertido a Fe^{3+} , enquanto os valores de concentração para Fe^{3+} residual foram iguais à concentração inicial dos íons ferro. E para os testes com o corante TT o ensaios sob as condições EF, somente os ensaios com 0,05 mmol Fe^{2+} e Fe^{3+} , a concentração de Fe^{2+} residual não foi detectada. Os valores da concentração de ferro residual solúvel estão de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011 (exceto para os testes com 0,15 mmol de Fe^{2+} e Fe^{3+} para ambos os corantes) que limita a quantidade do metal em efluentes.

O estudo da caracterização estrutural, morfológica e superficial das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) permitiu observar que a ocupação dos íons Cu^{2+} tem preferência pelos sítios octaédricos (DRX) e que houve um aumento na área superficial com o aumento do valor de x na espinela da Fe_3O_4 (BET). Pela análise de XPS foi confirmada a presença do satélite dos íons Cu^{2+} e os picos de $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$. Por meio da técnica de MET observou-se que houve um aumento no tamanho do cristalito com o aumento do valor de x na espinela.

Os testes de degradação do corante AM utilizando as nanopartículas de Fe_3O_4 permitiu observar a alta eficiência desse óxido, principalmente quando modificado com os íons Cu^{2+} na sua estrutura cristalográfica. A remoção de cor obteve o máximo de 70,0% para o processo utilizando somente H_2O_2 eletrogerado, no entanto quando utilizada as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$) o máximo alcançado foi de 98,0%, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem.

O decaimento da concentração e a remoção do COT calculados para a degradação do AM utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) foram bastante expressivos, seguindo a ordem de degradação de: $x=0,25 > x = 0,1 > x = 0,05 > x = 0 > \text{H}_2\text{O}_2$. Para o estudo do decaimento da concentração a cinética de degradação obtida foi de pseudo-primeira ordem.

O estudo do *CE* indicou que o processo utilizando somente H_2O_2 eletrogerado não é tão viável quando comparado aos processos sob as condições EF heterogêneo, com valor de $483,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ quando utilizada a nanopartícula $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$).

Os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) (DRX, BET, XPS e MET) corroboram com os resultados obtidos nos testes de degradação do corante AM em meio alcalino em EDG não modificado.

Não foram detectados íons Fe^{2+} e Cu^{2+} em todos os experimentos, porém levando em consideração que a concentração de ferro total seja mínima, uma pequena quantidade de íons Fe^{3+} foi confirmada. Ou seja, a determinação dos íons ferro e Cu^{2+} residual ao final da eletrólise permitiu melhor a elucidação do mecanismo de degradação do processo EF heterogêneo, porém não totalmente compreendido.

Os dados obtidos para a quantidade de H_2O_2 residual e consumida durante a oxidação do corante AM utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$), foram interessantes. Ou seja, observou-se que com a maior atividade catalítica das nanopartículas a concentração residual de H_2O_2 decresceu, mas por outro lado a quantidade consumida foi crescente.

Assim vale ressaltar que o processo eletro-Fenton heterogêneo para a degradação do corante AM é eficiente em solução alcalina e podendo ser estudado em toda faixa de pH alcalino, visto que não há a precipitação e/ou lixiviação dos íons ferro e cobre na forma de hidróxido.

Por fim é importante concluir também, que todos os parâmetros estudados na degradação dos corantes AM e TT são fundamentais para a melhor eficiência do processo e não devem ser estudados de forma isolada, sendo, portanto considerado todos os aspectos, principalmente os detalhes mais complexos.

7. Referências bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REYES, F. G.; VALIM, M. F.; VERCESI, A. E. Effect of organic synthetic food colours on mitochondrial respiration. **Food Additives and Contaminants**, v. 13, n. 1, p. 5-11, 1996.
2. RING, J.; BROCKOW, K.; BEHRENDT, H. Adverse reactions to foods. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 756, n. 1, p. 3-10, 2001.
3. F. M. CLYDESDALE. Color as a factor in food choice. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 1, p. 83-101, 1993.
4. BEAUDOUIN, E.; KANNY, G.; LAMBERT, H.; FREMONT, S.; MONERET-VAUTRIN, D. A. Food anaphylaxis following ingestion of carmine. **Annals of Allergy, Asthma and Immunology**, v. 74, n. 5, p. 427-430, 1995.
5. PERRY, A. R.; WOOLEY, D. G. The identification of some water-soluble food colors by thin-layer chromatography. **Journal of the Association of Public Analysts**, v. 7, n. 1, p. 94-98, 1969.
6. ANILKER, R.; CLARKE, E. A.; MOSER, P. Use of partition coefficient as an indicator of bioaccumulation tendency of dyestuffs in fish. **Chemosphere**, v. 10, n. 3, p. 263-274, 1981.
7. BROWN, D.; HAMBURGER, B. The degradation of dyestuffs: Part III - Investigations of their ultimate degradability. **Chemosphere**, v. 16, n. 7, p. 1539-1553, 1987.
8. GREENLEE, W. F.; OSBONE, R.; DOLD, K. M.; HUDSON, L. G.; TOSCANO JR, W. A. Toxicity of chlorinated aromatic compounds in animals and humans: in vitro approaches to toxic mechanisms and risk assessment. **Environmental Health Sciences**, v. 60, n. 1, p. 69-76, 1985.
9. GREGORY, P. Azo dyes: Structure-carcinogenicity relationships. **Dyes and Pigments** v. 7, n. 1 p. 45-56, 1986.
10. STRAUB, R. F.; VOYSKNER, R. D.; KEEVER, J. T. Determination of aromatic amines originating from azo dyes by hydrogen-palladium reduction combined with gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 15, p. 2131-2136, 1993.
11. CHAN, G. F.; RASHID, N. A. A.; CHUA, L. S.; ABLLAH, N.; NASIRI, R.; IKUBAR, M. R. M. Communal microaerophilic-aerobic biodegradation of amaranth by novel NAR-2 bacterial consortium. **Bioresource Technology**, v. 105, n. 1, p. 48-59, 2012.

12. SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.-M. Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.
13. BEYDILLI, M. I.; PAVLOSTAHIS, S. G.; TINCHER, C. Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. **Water Science Technology**, v. 38, n. 4-5, p. 225-232, 1998.
14. PORTER, J. J.; SNIDER, E. H. Long-term biodegradability of textile chemicals. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, n. 9, p. 2198- 2210, 1976.
15. MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents: Some preliminary economic considerations. **Journal Society dyes Colourists**, v. 94, n. 8, p. 357-360, 1978.
16. DEVI, L. G.; KUMAR, S. G. Exploring the critical dependence of adsorption of various dyes on the degradation rate using Ln^{3+} - TiO_2 surface under UV/solar light. **Applied Surface Science**, v. 261, n. 1, p. 137-146, 2012.
17. CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-399, 2002.
18. STASINAKIS, A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - a mini review. **Glob NEST J**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.
19. OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.
20. OTURAN, M. A. Ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 4, p. 475- 482, 2000.
21. ZHANG, G.; WANG, S.; ZHAO, S.; FU, S.; CHEN, G.; YANG, F. Oxidative degradation of azo dye by hydrogen peroxide electrogenerated *in situ* on anthraquinone-monosulphonate/polypyrrole composite cathode with heterogeneous $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 370-378, 2011.
22. GUTWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; JÓZWIĄK, W. K. Degradation mechanism of reactive orange 113 dye by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and ozone in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 41-46, 2007.
23. WU, C-H.; CHANG, C-L.; KUO, C-Y. Decolorization of amaranth by advanced oxidation processes. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 86, n. 1, p. 37-43, 2005.

24. KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: mineralization of the azo group to nitrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 3, p. 183-194, 2004.
25. WANG, A.; QU, J.; RU, J.; LUI, H.; GE, J. Mineralization of an azo dye acid red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 3, p. 227-233, 2005.
26. BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
27. GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 58, n. 1, p. 303-311, 2011.
28. YUAN, S.; FAN, Y.; ZHANG, Y.; TONG, M.; LIAO, P. Pd-Catalytic *in situ* generation of H₂O₂ from H₂ and O₂ produced by water electrolysis for the efficient electro-Fenton degradation of rhodamine B. **Environmental Science Technology**, v. 45, n. 19, p. 8514-8520, 2011.
29. KAYAN, B.; GOZMEN, B.; DEMIREL, M.; GIZIR, A. M. Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 95-102, 2010.
30. 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. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 858-865, 2010.
31. RAGNINI, C.A.R.; DI IGLIA, R.A.; BERTAZZOLI, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 252-256, 2001.
32. FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2, p. 63-67, 2007.
33. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; GAUBEUR, I.; OLIVEIRA, R. T. S.; ANTONIN, V. S.; MALPASS, G. R. P.; ROCHA, R. S.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 411, n. 1, p. 1-6, 2012.

34. REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the *in situ* generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 649-654, 2012.
35. BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, v. 104, n. 1, p. 12-18, 2013.
36. LINDSAY, R. C. **Food additives in food chemistry**. New York: O.R. Fennema 1985. 665 p.
37. BRASIL. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução-CNNPA nº .44, de 1977. **Diário Oficial da União**, Brasília, 01 de fevereiro de 1978. Seção 1, p.1.
38. CLYDESDALE, F. M. Colour as a factor in food choice. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 1, p. 83-101, 1993.
39. GENNARO, M. C.; ABRIGO, A.; CIPOLLA, G. Cipolla. High-performance liquid chromatography of food colours and its relevance in forensic chemistry. **Journal of Chromatography A**, v. 674, n. 1-2, p. 281-299, 1994.
40. BEAUDOUIN, E.; KANNY, G.; LAMBERT, H.; FREMONT, S.; MONERET-VAUTRIN, D. A. Food anaphylaxis following ingestion of carmine. **Annals Allergy, Asthma and Immunology**, v. 74, n. 5, p. 427-430, 1995.
41. ELHKIM, M. O.; HERAUD, F.; BEMRAH, N.; GAUCHARD, F.; LORINO, T. LAMBRE, C.; FREMY, J. M.; POUL, J. M. New considerations regarding the risk assessment on Tartrazine. An update toxicological assessment, intolerance reactions and maximum theoretical daily intake in France. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, n. 1, p. 308-316, 2007.
42. VIDOTTI, E. C.; CANCINO, J. C.; OLIVEIRA, C. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectrophotometry with sorption onto polyurethane foam. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 2, p. 149-154, 2005.
43. PENMAN, K. G.; HALSTEAD, C. W.; MATHIAS, A. Bilberry adulteration using the food dye amaranth. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7378-7382, 2006.
44. GOSETTI, F.; MAZZUCCO, E.; ZAMPIERI, D.; GENNARO, M. C. Oxidative degradation of food dye E133 brilliant blue FCF: Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry identification of the degradation pathway. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 379-387, 2004.

45. ROBINSON, T.; MACMCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
46. DESPHANDE, S.D. Ecofriendly dyeing of synthetic fibres **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 26, n. 1-2, p. 136-142, 2001.
47. KUMAR, S. S.; JOSEPH, K. Waste minimization in hosiery textile dyeing- a case study. **Journal Industrial Pollution Control**, v. 22, n. 2, p. 345-352, 2006.
48. PÉREZ-URQUIZA, M.; BELTRAN, J. L. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis. **Journal Chromatography A**, v. 898, n. 2, p. 271-275, 2000.
49. AUN, M. V.; MAFRA, C.; PHILIPPI, J. C.; KALIL, J.; AGONDI, R. C.; MOTTA, A. Aditivos em alimentos. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**, v. 34, n. 5, p. 177-186, 2011.
50. EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Panel on food additives and nutrient sources added to food, Scientific opinion on the reevaluation of amaranth (E 123) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 8, p. 1649, 2010. Disponível em: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1649.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2014.
51. HASHEM, M. M.; ATTA, A. H.; ARBID, M. S.; NADA, S. A.; MOUNEIR, S. M.; ASAAD, G. F. Toxicological impact of amaranth, sunset yellow and curcumin as food coloring agents in albino rat. **Journal of Pioneering Medical Sciences**, v. 1, n. 2, p. 43-51, 2011.
52. GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 5, p. 1062-1067, 2011.
53. PESTANA, S.; MOREIRA, M.; OLEJ, B. Safety ingestion of yellow tartrazine by double-blind placebo controlled challenge in 26 atopic adults. **Allergologia et Immunopathologia (Madri)** v. 38, n. 3, p. 142-146, 2010.
54. BRASIL. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Informe técnico nº 30. **Diário Oficial da União**, Brasília, 24 de julho de 2007. p.1.
55. HIMRI, I.; BELLAHCEN, S.; SOUNA, F.; BELMEKKI, F.; AZIZ, M.; BNOUHAM, M.; ZOHEIR, J.; BERKIA, Z.; MEKHFI, H.; SAALLOUI, E. A 90 day oral toxicity study of tartrazine, a synthetic food dye, in wistar Rats. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 3, p. 159-169, 2011.
56. MEHEDI, N.; MOKRANE, N.; ADDOU, S.; ZAOUI, C.; KHEROUA, O.; SAIDI, D. Reproductive toxicology of tartrazine (FD and C yellow nº. 5) in Swiss Albino Mice. **American Journal of Pharmacology and Toxicology**, v. 4, n. 4, p. 130-135, 2009.

57. CHUNG, T.; STEVENS, J. R.; CERNIGLIA, C. E. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. **Critical Reviews in Microbiology**, v.18, n. 3, p. 175-190, 1992.
58. WU, Y.; LERNER, D. N.; BANWART, S. A.; THORNTON, S. F.; PICKUP, R. W. Persistence of fermentative process to phenolic toxicity in groundwater. **Journal of Environmental Quality**, v. 35, n. 1, p. 2021-2025, 2006.
59. KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.
60. SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 1-16, 2011.
61. DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369-2385, 2007.
62. MARTINEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 1, p. 105-145, 2009.
63. BARROS, W. R. P.; FRANCO, P. C.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 722-723, n. 1, p. 46-53, 2014.
64. ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; SABATINI, N. S.; TRIENTINI, A. C. A.; MIGLIORINI, F. L. BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, n. 1, p. 155-160, 2012.
65. STETER, J. R.; DIONISIO, D.; MIWA, D. M.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 1, p. 111-117, 2012.
66. BRILLAS, E.; CABOT, P. L.; CASADO, J. Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 2003. v. 1, p. 235-304.
67. PLETCHER, D. Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 53, n. 10, p. 745-750, 1999.
68. YAMANAKA, I.; HASHIMOTO, T.; ICHIHASHI, R.; OTSUKA, K. Direct synthesis of H₂O₂ acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vaporgrowing-carbon-fiber by a H₂/O₂ fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 14, p. 4824-4838, 2008.

69. FU, L.; YOU, S.-J.; YANG, F.-LIN.; GAO, M.-MING.; FANG, X.-HONG.; ZHANG, G.-QUAN. Synthesis of hydrogen peroxide in microbial fuel cell. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 5, p. 715-719, 2010.
70. KHATAEE, A. R.; SAFARPOUR, M.; ZAREI, M.; ABER, S. Electrochemical generation of H_2O_2 using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 659, n. 1, p. 63-68, 2011.
71. BRILLAS, E.; BASTIDA, R. M.; LLOSA, E.; CASADO, J. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O_2 - Fed cathode. **Journal Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1733-1741, 1995.
72. GALLEGOS, A. A.; GARCÍA, Y. V.; ZAMUDIO, A. Solar hydrogen peroxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 88, n. 2, p. 157-167, 2005.
73. LÜCKING, F.; KÖSER, H.; JANK, M.; RITTER, A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. **Water Resource**, v. 32, n. 9, p. 2607-2614, 1998.
74. LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 1-10, 2010.
75. NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, v. 299, n. 1, p. 1-15, 2012.
76. WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. **Journal American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987-2991, 1973.
77. GUIVARCH, E.; TREVIN, S.; LAHITTE, C.; OTURAN, M. A. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 38-44, 2003.
78. KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environmental Science Technology**, v. 37, n. 6, p. 1150-1158, 2003.
79. HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAHDI, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 955-959, 2008.
80. COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 1-2, p. 131-139, 2008.

81. ZHANG, G. K.; GAO, Y. Y.; ZHANG, Y. L.; GUO, Y. D. Fe₂O₃-pillared rectorite as an efficient and stable Fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. **Environmental Science Technology**, v. 44, n. 16, p. 6384-6389, 2010.
82. DE LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling. **Environmental Science Technology**, v. 33, n. 16, p. 2726-2732, 1999.
83. KONG, S.H.; WATTS, R. J.; CHOI, J. H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.
84. COSTA, R. C. C.; LELIS, M.; OLIVEIRA, L.; FABRIS, J.; ARDISSON, J.; RIOS, R.; SILVA, C.; LAGO, R. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 171-178, 2006.
85. MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; BOTREL, S. E. C.; FABRIS, J. D.; MACEDO, W. A.; MENDONÇA, R.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. Cr-containing magnetites Fe_{3-x}Cr_xO₄: the role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the stability and reactivity towards H₂O₂ reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, n. 1, p. 115-123, 2007.
86. COSTA, R. C. C.; DE FÁTIMA, M.; LELIS, F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe_{3-x}M_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 525-529, 2003.
87. RAMANKUTTY, C. G.; SUGUNAN, S. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, n. 1-2, p. 39-51, 2001.
88. HARRINGTON, T.; PLETCHER, D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe (II) and hydrogen peroxide formed *in situ* at gas diffusion electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 146, n. 8, p. 2983-2989, 1999.
89. BIDAULT, F.; BRETT, D. J. L.; MIDDLETON, P. H.; BRANDON, N. P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 1, p. 39-48, 2009.
90. AGLADZE, G. R.; TSURTSUMIA, G. S.; JUNG, B.-I.; KIM, J.-S.; GORELISHVILI, G. J. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 3, p. 375-383, 2007.
91. FRIEDRICH, J. M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G. W.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 561, n. 1, p. 203-217, 2004.

92. LUCIA, E. A.; MARINO, C. P.; VERDERAME, F. D. Absorption of phthalocyanines in thermoplastic media in the 0.5 to 0.8 μ region. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 26, n. 1, p. 133-136, 1968.
93. KASUGA, K.; TSUTSUO, M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 32, n. 1, p. 67-95, 1980.
94. ZEYADA, H. M.; EL-NAHASS, M. M. Electrical properties and dielectric relaxation of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 6, p. 1852-1858, 2008.
95. ROCCO, M. L. M.; FRANK, K. -H.; YANNOULIS, P.; KOCH, E.-E. Unoccupied electronic structure of phthalocyanine films. **Journal of the Chemical Physics**, v. 93, n. 1, p. 6859-6866, 1990.
96. SISWANA, M. P.; OZOEMENA, K. I.; NYOKONG, T. Electrocatalysis of asulam on cobalt phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 1, p. 114-122, 2006.
97. ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; RAMOS, R. R.; CANEVARI, T. C.; LANDRES, R.; PIMENTEL, V. L.; GUSHIKEM, Y. Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1948-1953, 2009.
98. AGBOOLA, B. O.; OZOEMENA, K. I.; NYOKONG, T. Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: electrocatalytic oxidation of nitrite. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 28, p. 6470-6478, 2006.
99. RAMÍREZ, G.; TROLLUND, E.; ISAACS, M.; ARMIJO, F.; ZAGAL, J.; COSTAMAGNA, J.; AGUIERRE, M. J. Electroreduction of molecular oxygen on poly-iron-tetraaminophthalocyanine modified electrodes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 7-8, p. 540-545, 2002.
100. FORTI, J. C.; VENÂNCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 643-650, 2008.
101. REIS, R. M. **Estudos eletroquímicos da reação de redução do oxigênio utilizando catalisadores a base de carbono contendo ftalocianinas metálicas**. 2013. 95 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2013.
102. CHAI, X.-S.; HOU, Q. X.; LUO, Q.; ZHU, J. Y. Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, n. 2, p. 281-284, 2004.

103. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H. (Ed.). Phenanthroline method / 3500-Fe B. In: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st. Washington, 2005. p. 77.
104. VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.
105. ZAGAL, J. H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, n. 1, p. 89-136, 1992.
106. ZAGAL, J. H.; PÁEZ, M.; TANAKA, A. A.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; LINKOUS, C. A. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, n. 1-2, p. 13-30, 1992.
107. ZHOU, M.; YU, Q.; LEI, L. LEI. The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. acid red. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 129-136, 2008.
108. KARIYAJJANAVARA, P.; JOGTTAPPAA, N.; NAYAKA, Y. A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 952-961, 2011.
109. WANG, C.; HU, J.-L.; CHOU, W.-L.; KUO, Y.-M. Removal of color from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 601-606, 2008.
110. REZENDE, L. G. P.; DO PRASO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1088-1092, 2010.
111. THIAM, A.; ZHOU, M.; BRILLAS, E.; SIRE, I. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, n. 1, p. 116-125, 2014.
112. BARROS, W. R. P.; ALVES, S. A.; FRANCO, P. C.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrochemical degradation of the tartrazine dye in aqueous solution using a modified gas diffusion electrode. **Journal Electrochemical Society**, v. 161, n. 9, p. H438-H442, 2014.
113. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; HAMMER, P.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, n. 1, p. 479-486, 2013.
114. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº. 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 13 de maio de 2011. Seção 1, p 4.

115. CREWS, P.; RODRÍGUEZ, J.; JASPARS, M. **Organic structure analysis**. New York: Oxford, 1998. 552 p.
116. LAZARO, A.; VAN DE GRIEND, M. C.; BROUWERS, H. J. H.; GEUS, J. W. The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, n. p. 254-261, 2013.
117. DREILING, M. J. Ionic configuration of copper manganite spinel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 37, n. 1, p. 121-122, 1976.
118. NAVROTSKY, A.; KLEPPA, O. J. Ionic configuration of copper manganite spinel **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 2701-2714, 1967.
119. KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 1150-1158, 2003.
120. LIN, S. S.; GUROL, M. D. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 57-64, 1996.
121. LU, M. C.; CHEN, J. N.; HUANG, H. H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 131-136, 2002.
122. LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998.
123. ZHANG, G.; WANG, S.; ZHAO, S.; FUB, L.; CHENG, G.; YANG, F. Oxidative degradation of azo dye by hydrogen peroxide electrogenerated in situ on anthraquinonemonosulphonate/polypyrrole composite cathode with heterogeneous CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n.3-4, p. 370-378, 2011.

Apêndice

APÊNDICE A1

Tabela A1: Consumo energético (*CE*) da eletrogeração de H₂O₂ para os EDG carbono Printex 6L e carbono Printex 6L + Fc-Co (II)

Potencial Aplicado (E vs. Ag/AgCl)	Consumo Energético (kWh kg ⁻¹)											
	EDG / Printex 6L			EDG / Printex 6L +3,0% Fc-Co			EDG / Printex 6L +5,0% Fc-Co			EDG / Printex 6L +10,0% Fc-Co		
	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>
-0,4	-3,18	-0,22	29,5 (±0,3)	-3,45	-0,27	41,1 (±0,3)	-3,31	-0,25	37,6 (±0,3)	-4,18	-0,37	79,7 (±0,7)
-0,5	-3,83	-0,39	52,7 (±0,3)	-3,53	-0,28	26,7 (±0,2)	-3,70	-0,34	34,5 (±0,2)	-4,27	-0,43	64,2 (±0,8)
-0,6	-4,44	-0,53	85,0 (±0,5)	-3,52	-0,27	22,2 (±0,2)	-4,23	-0,45	35,2 (±0,1)	-3,80	-0,40	42,7 (±0,1)
-0,7	-4,47	-0,56	83,4 (±0,8)	-4,44	-0,56	35,2 (±0,1)	-5,12	-0,53	30,8 (±0,07)	-4,54	-0,56	46,0 (±0,09)
-0,8	-4,60	-0,58	88,0 (±0,9)	-4,54	-0,88	50,3 (±0,3)	-6,20	-0,91	188,5 (±1,5)	-6,20	-0,95	80,0 (±0,2)
-0,9	-4,90	-0,62	137,7 (±0,8)	-5,74	-0,99	80,4 (±0,2)	-5,25	-0,84	112,1 (±0,4)	-6,35	-1,13	122,9 (±0,5)
-1,0	-6,44	-1,20	162,8 (±0,7)	-5,78	-1,44	178,6 (±0,4)	-6,82	-1,30	225,0 (±1,0)	-8,40	-1,80	309,0 (±3,1)
-1,1	-6,87	-1,03	160,8 (±0,8)	-6,70	-1,80	191,2 (±0,5)	-6,74	-1,30	181,5 (±0,6)	-6,30	-1,17	153,3 (±1,3)
-1,2	-7,27	-1,14	200,5 (±0,9)	-6,44	-1,20	188,5 (±0,7)	-8,44	-1,66	269,1 (±1,2)	-9,66	-1,91	601,6 (±3,7)
-1,3	-7,36	-1,30	613,3 (±3,6)	-6,94	-1,42	187,6 (±1,1)	-8,03	-1,69	384,1 (±2,7)	-10,5	-2,43	3086,5 (±5,1)
-1,4	-6,97	-1,21	324,3 (±3,1)	-6,33	-2,70	294,6 (±1,2)	-7,22	-1,20	218,4 (±1,5)	-5,60	-0,98	980,0 (±4,1)

APÊNDICE A2

Tabela A2: Consumo energético (*CE*) da eletrogeração de H₂O₂ para os EDG carbono Printex 6L e carbono Printex 6L + Fc-Cu (II)

Potencial Aplicado (E vs. Ag/AgCl)	Consumo Energético (kWh kg ⁻¹)											
	EDG / Printex 6L			EDG / Printex 6L +3,0%			EDG / Printex 6L +5,0%			EDG / Printex 6L +10,0%		
	Fc-Cu			Fc-Cu			Fc-Cu			Fc-Cu		
	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>	<i>E_{cel}</i> (V)	<i>i</i> (A)	<i>CE</i>
-0,4	-3,18	-0,22	29,5 (±0,3)	-3,24	-0,221	83,9 (±0,6)	-2,61	-0,08	34,5 (±0,9)	-2,80	-0,15	46,3 (±0,6)
-0,5	-3,83	-0,39	52,7 (±0,3)	-3,54	-0,40	129,5 (±0,4)	-3,06	-0,18	36,2 (±0,3)	-3,70	-0,42	89,6 (±0,1)
-0,6	-4,44	-0,53	85,0 (±0,5)	-3,88	-0,53	140,2 (±0,2)	-4,03	-0,43	57,4 (±0,5)	-3,60	-0,43	64,5 (±0,09)
-0,7	-4,47	-0,56	83,4 (±0,8)	-4,50	-0,60	128,1 (±0,1)	-4,07	-0,53	68,0 (±0,1)	-4,0	-0,57	70,7 (±0,5)
-0,8	-4,60	-0,58	88,0 (±0,9)	-4,82	-0,65	116,3 (±0,2)	-4,74	-0,80	74,7 (±1,1)	-3,80	-0,70	55,8 (±0,8)
-0,9	-4,90	-0,62	137,7 (±0,8)	-5,31	-0,70	99,5 (±0,1)	-5,43	-0,92	96,8 (±1,3)	-5,77	-1,09	117,9 (±1,0)
-1,0	-6,44	-1,20	162,8 (±0,7)	-5,96	-0,77	84,8 (±0,3)	-6,50	-1,10	125,0 (±1,4)	-6,30	-1,20	135,1 (±0,9)
-1,1	-6,87	-1,03	160,8 (±0,8)	-7,02	-0,97	141,1 (±0,5)	-6,90	-1,22	134,5 (±2,1)	-6,80	-1,42	170,9 (±1,4)
-1,2	-7,27	-1,14	200,5 (±0,9)	-7,20	-1,10	285,6 (±1,0)	-7,43	-1,50	172,3 (±1,7)	-9,90	-2,0	742,5 (±5,2)
-1,3	-7,36	-1,30	613,3 (±3,6)	-7,40	-1,22	44,5 (±4,8)	-8,90	-1,90	248,7 (±3,6)	-9,10	-2,25	343,4 (±5,3)
-1,4	-6,97	-1,21	324,3 (±3,1)	-7,62	-1,34	203,7 (±4,7)	-8,50	-2,78	285,8 (±2,3)	-9,70	-2,70	413,1 (±3,6)

APÊNDICE B

Figura B1: Espectro de absorção do UV-Vis (a) e a curva analítica da solução de FeSO₄ (II) + ortofenantrolina para determinação de íons Fe²⁺ residual (b) ao final da eletrólise do tratamento eletroquímico dos corantes AM e TT em meio ácido e alcalino. (—) 0,5 mg L⁻¹, (—) 1,0 mg L⁻¹, (—) 0,1 mg L⁻¹, (—) 2,5 mg L⁻¹, (—) 5,0 mg L⁻¹, (—) 10,0 mg L⁻¹, (—) 15,0 mg L⁻¹, (—) 25,0 mg L⁻¹.

APÊNDICE C

Figura C1: Espectro de absorção do UV-Vis da solução padrão de EDTA $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 (II) 10^3 mg L^{-1} para determinação de íons Cu^{2+} residual ao final da eletrólise do tratamento eletroquímico do corante AM em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_3\text{-}_x\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$). (—) EDTA ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) + Cu^{2+} 10^3 mg L^{-1} , (—) EDTA ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) + Np $x=0,05$, (—) EDTA ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) + Np $x=0,1$, (—) EDTA ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) + Np $x=0,25$.

*Np (nanopartícula)

APÊNDICE D

Figura D1: Descoloração do corante AM obtida durante os tratamentos eletroquímicos em meio ácido utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

APÊNDICE E

Figura E1: Descoloração do corante TT obtida durante os tratamentos eletroquímicos em meio ácido utilizando EDG carbono Printex 6L + 5,0% Fc-Co a potencial constante de -0,7 V (vs. Ag/AgCl).

APÊNDICE F

Figura F1: Descoloração do corante AM obtida durante os tratamentos eletroquímicos em meio alcalino utilizando as nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) e EDG carbono Printex 6L a potencial constante de -1,1 V (vs. Ag/AgCl).

APÊNDICE F

Artigos publicados durante o período do doutorado

BARROS, WILLYAM R.P.; REIS, RAFAEL M.; ROCHA, ROBSON S.; LANZA, MARCOS R.V. Electrogenation of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 12-18, 2013.

SILVA, FERNANDO L.; REIS, RAFAEL M.; **BARROS, WILLYAM R.P.**; ROCHA, ROBSON S.; LANZA, MARCOS R.V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 722-723, p. 32-37, 2014.

BARROS, WILLYAM R.P.; FRANCO, POLIANA C.; STETER, JULIANA R.; ROCHA, ROBSON S.; LANZA, MARCOS R.V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 722-72, p. 46-53, 2014.

BARROS, WILLYAM R.P.; ALVES, SUELLEN A.; FRANCO, POLIANA C.; STETER, JULIANA R.; ROCHA, ROBSON S.; LANZA, MARCOS R.V. Electrochemical Degradation of Tartrazine Dye in Aqueous Solution Using a Modified Gas Diffusion Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 161, p. H438-H442, 2014.

STETER, JULIANA R.; **BARROS, WILLYAM R.P.**; LANZA, MARCOS R.V.; MOTHEO, ARTUR J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. *Chemosphere (Oxford)*, v. 117, p. 200-207, 2014.

BARROS, WILLYAM R.P.; PRADO, MICHELE S.; REIS, RAFAEL M.; ROCHA, ROBSON S.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, MARCOS R.V. Degradation of dipyrone by the electro-Fenton process in an electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Online)*, 2014. Doi.org/10.5935/0103-5053.20140160

BARROS, WILLYAM R. P.; STETER, JULIANA R.; LANZA, MARCOS R.V.; MOTHEO, ARTUR J. Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.141