

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DEGRADAÇÃO ELETROOXIDATIVA E BIOLÓGICA  
DE CORANTES EM MEIOS AQUOSOS”**

**José Mario de Aquino\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho**

**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A657de

Aquino, José Mario de.

Degradação eletrooxidativa e biológica de corantes em meios aquosos / José Mario de Aquino. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

185 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química. 2. Eletroquímica ambiental. 3. Anodos de PbO<sub>2</sub>. 4. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). 5. Efluente. 6. Planejamento experimental. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)



**Dedico este trabalho a meus pais Aparecido e Terezinha e  
a minha irmã Aline, pelo apoio, paciência e incentivo ao  
longo da minha vida**



## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, pelo aprendizado, orientação e discussões ao longo dos quatro anos em que realizei minha tese no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE);

Aos Prof. Dr. Nerilso Bocchi e Profa. Dr. Sonia Regina Biaggio, por terem me ajudado a crescer profissionalmente;

Aos amigos do LaPE, pela paciência, ajuda e discussões científicas que tivemos durante a realização de meu doutorado;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFSCar, pela eficiência nos serviços burocráticos prestados;

Ao Prof. Edenir Rodrigues Pereira Filho, pelas discussões científicas sobre a metodologia do planejamento experimental e pela utilização do espectrômetro de absorção atômica;

Ao Prof. Edson Rodrigues Filho, pela disponibilização de seu laboratório e pela ajuda com o estudo mecanístico da degradação de corantes;

À aluna Marília Trapp, pela realização dos experimentos de CL-EM e ajuda na interpretação dos resultados;

Aos Profs. Drs. Alzir Azevedo Batista, Antônio Aparecido Mozetto e Pedro Sérgio Fadini, pela disponibilização de vários equipamentos;

Aos técnicos Ademir Aparecido Sertori e Edilson de Almeida (DQ-UFSCar), pelos serviços prestados de vidraria e mecânica, respectivamente;

Ao Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo (DEQ-UFSCar), pela disponibilização de vários equipamentos, assim como por idéias e discussões científicas;

Ao Prof. Dr. Édson Luís Silva (DEQ-UFSCar), pela disponibilização dos vários equipamentos indispensáveis para a realização da etapa de degradação biológica, assim como por discussões científicas;

Ao Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim (UFAL), pelo auxílio inicial durante os ensaios biológicos;

Ao Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo e Profa. Dra. Cristina Sáez, pelo acolhimento, orientação e discussões científicas de grande valor, durante meu estágio no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do Departamento de

Ingeniería Química da Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), em Ciudad Real, Espanha;

Aos amigos deixados em Ciudad Real e no Departamento de Ingeniería Química da UCLM;

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida e auxílio financeiro para a execução do projeto;

À CAPES, pela bolsa de doutorado concedida para o estágio de seis meses na Espanha.

## LISTA DE ABREVIATURAS

VR 141 – Vermelho Reativo 141

AA 62 – Azul Ácido 62

PD 22 – Preto Direto 22

LD 29 – Laranja Disperso 29

DQO – Demanda Química de Oxigênio

COT – Teor de Carbono Orgânico Total

$\zeta$  – Potencial zeta

$Q^{90}$  – Carga (em  $\text{kA h m}^{-3}$ ) necessária para atingir 90 % de descoloração

$DQO^{30}/DQO^{120}/DQO^6$  – Remoção da DQO após 30 min, 120 min e 6 min de eletrólise, respectivamente

$COT^{90}$  – Remoção de COT após 90 min de eletrólise

$\zeta^{180}$  – Abatimento percentual do potencial zeta após 180 min de eletrólise

$u$  – velocidade de escoamento

$IES^-$  – Ionização por *electrospray* no modo negativo

MB – Método Biológico

MEQ – Método Eletroquímico

BIO-EQ – Métodos biológico e eletroquímico acoplados, nesta sequência

EQ-BIO – Métodos eletroquímico e biológico acoplados, nesta sequência

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

DDB – Diamante dopado com boro

$w$  – Consumo energético em  $\text{kW h m}^{-3}$

$\epsilon_{\text{inst}}$  – Eficiência instantânea de corrente





## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Poder oxidante dos anodos utilizados durante a oxidação eletroquímica em solução ácida <sup>15</sup> .....	9
TABELA 2.1 – Variáveis investigadas e seus respectivos níveis para o planejamento experimental completo 2 <sup>4</sup> , com anodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	38
TABELA 2.2 – Variáveis investigadas e seus respectivos níveis para o planejamento experimental completo 2 <sup>4</sup> com anodo de Si/DDB.....	43
TABELA 2.3 – Características físico-químicas do efluente têxtil como recebido e após sua filtração (valores indicados entre parênteses).....	47
TABELA 2.4 – Solução em estoque de micro e macronutrientes utilizada nos ensaios biológicos com lodo proveniente de suinocultura <sup>73</sup> .....	54
TABELA 3.1 – Comparativo das condições que levaram ao menor consumo energético por unidade de volume de solução eletrolisada ( $w$ ), para remoção de 90 % da cor do corante VR 141 utilizando anodo Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	62
TABELA 3.2 – Concentração de Pb <sup>2+</sup> na solução de HNO <sub>3</sub> 10 M (5,0 mL) em que os contra-eletrodos de Ni foram atacados (a cada 48 h de eletrólise; total de 144 h), após eletrólise em distintos pHs, e correspondente massa de Pb.....	109
TABELA 3.3 – Tempo de retenção ( $t_r$ ) e relação massa-carga ( $m/z$ ) extraídos a partir dos cromatogramas de íons selecionados obtidos com ionização por <i>electrospray</i> no modo negativo (IES <sup>-</sup> ), para as distintas condições de eletrólise. As linhas destacadas em cinza referem-se a alguns intermediários comuns às eletrólises de soluções de pH 3 e 11, utilizando os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> e de Nb/DDB.....	125
TABELA 3.4 – Algumas possíveis estruturas decorrentes da eletrooxidação do corante AA 62 com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> ou Nb/DDB, em soluções ácida e básica, e sua presença (x) ou não (-) após diferentes tempos de eletrólise.....	127
TABELA 3.5 – Condições utilizadas na eletrooxidação dos corantes (DQO de 600 mg L <sup>-1</sup> ) utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , visando os ensaios eletroquímicos de acoplamento.....	137
TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de 1 <sup>a</sup> ordem da DQO obtidas nas eletrólises de soluções dos corantes não tratadas (NT) e tratadas (T) com o método biológico, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	143
TABELA 3.7 – Percentagem de remoção da cor e da DQO na etapa de pré-oxidação eletroquímica utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , antes da inoculação no método biológico.....	144



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Digrama da atividade, ou pressão parcial, das espécies oxidantes de cloro em função do pH a 25 °C. Figura extraída e modificada de Cheng & Kelsall <sup>21</sup> . .....	13
FIGURA 1.2 – Mecanismo anaeróbio de redução de azocorantes por células bacterianas. Adaptado e modificado de Pearce <i>et al.</i> <sup>9</sup> e Pandey <i>et al.</i> <sup>54</sup> .....	25
FIGURA 2.1 – Estrutura molecular dos corantes utilizados: a) Vermelho Reativo 141 – VR 141; b) Azul Ácido 62 – AA 62; c) Preto Direto 22 – PD 22; d) Laranja Disperso 29 – LD 29. ....	36
FIGURA 2.2 – a) Sistema eletroquímico utilizado nos experimentos de eletrooxidação: 1) bomba magnética; 2) válvulas; 3) rotâmetro; 4) reator filtro-prensa; 5) reservatório termostatizado. b) Reator filtro-prensa: 1) placas de acrílico contendo catodos de Ni com contato elétrico (4); 2) membranas de silicone; 3) placa de acrílico contendo o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> (5); 6) entrada da solução; 7) saída da solução. ....	37
FIGURA 2.3 – a) Sistema eletroquímico utilizado nos experimento de eletrooxidação utilizando anodo de Si/DDB: 1) bomba magnética; 2) válvulas; 3) trocador de calor; 4) reator filtro-prensa; 5) reservatório. b) Reator filtro-prensa: 1) placas de resina contendo o anodo e catodo de aço inoxidável AISI 304; 2) membranas de borracha e acrílico; 3) anodo de DDB; 4) contato elétrico; (5) entrada da solução; 6) saída da solução. ....	42
FIGURA 2.4 – Cubeta utilizada nos ensaios para a determinação do potencial zeta (Disponível em <a href="http://www.malvern.com/common/downloads/MRK496.pdf">http://www.malvern.com/common/downloads/MRK496.pdf</a> . Acessado em 20/01/2010). ....	45
FIGURA 2.5 – Curva de polarização obtida por cronoamperometria, para a determinação da corrente limite ( $I_{lim}$ ), que é indicada pelo tracejado. Figura retirada e adaptada de Cañizares <i>et al.</i> <sup>41</sup> .....	48
FIGURA 2.6 – Representação esquemática de uma fonte de ionização do tipo <i>electrospray</i> : a) capilar; b) contra-eletrodo; c) cone de amostragem; d) cone extrator ou <i>skimmer</i> ; e) lente do <i>skimmer</i> . A região I se encontra sob pressão atmosférica, a região II sob pressão intermediária e a região III sob alto vácuo. Esquema extraído de Moraes & Lago <sup>70</sup> .....	52
FIGURA 3.1 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e	

densidade de corrente ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	60
FIGURA 3.2 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^{30}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e densidade de corrente ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	62
FIGURA 3.3 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).....	64
FIGURA 3.4 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^{30}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).....	65
FIGURA 3.5 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).....	67
FIGURA 3.6 – Concentração de cloro total em função do tempo de eletrólise para três condições de pH ( $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (a) e de temperatura (pH 5) (b) usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> . A eletrólise foi conduzida nas seguintes condições: $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$ , $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e vazão = $360 \text{ L h}^{-1}$ . ....	68
FIGURA 3.7 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^{30}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).....	69
FIGURA 3.8 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).....	72
FIGURA 3.9 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^{120}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).....	74

FIGURA 3.10 – Remoção da cor (em termos de absorbância, $A_{rel}$ – em 450 nm) e da DQO ( $DQO_{rel}$ ) em função da carga aplicada na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> . Condições impostas para a eletrooxidação: $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 9, [NaCl] = 1,17 g L <sup>-1</sup> e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	74
FIGURA 3.11 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ([NaCl] = 1,17 g L <sup>-1</sup> e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ). .....	77
FIGURA 3.12 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^6$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e [NaCl] = 1,17 g L <sup>-1</sup> ). .....	78
FIGURA 3.13 – Superfícies de resposta obtidas para $COT^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e [NaCl] = 1,17 g L <sup>-1</sup> ). .....	80
FIGURA 3.14 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor, DQO e COT em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) cor e DQO; b) COT. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	81
FIGURA 3.15 – a) consumo energético por unidade de volume ( $w$ ) em função do decaimento relativo da DQO ou do COT; b) eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) em função do decaimento relativo da DQO para algumas eletrólises do corante VR 141, usando anodo de Si/DDB. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	83
FIGURA 3.16 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e densidade de corrente ([NaCl] = 1,17 g L <sup>-1</sup> e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	85
FIGURA 3.17 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^6$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e [NaCl] = 1,17 g L <sup>-1</sup> ). .....	87

FIGURA 3.18 – Superfícies de resposta obtidas para $COT^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ). .....	88
FIGURA 3.19 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor, DQO e COT em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) cor e DQO; b) COT. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	89
FIGURA 3.20 - Consumo energético (a) e eficiência instantânea de corrente (b) em função do decaimento relativo de DQO ou de COT, para eletrólises do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	91
FIGURA 3.21 – Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB: a) pH e densidade de corrente ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ). .....	93
FIGURA 3.22 – Superfície de resposta obtida para $DQO^6$ em função da concentração de NaCl e densidade de corrente na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB (pH = 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	94
FIGURA 3.23 – Superfícies de resposta obtidas para $COT^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ). .....	95
FIGURA 3.24 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor, DQO e COT em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) para eletrólises do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB: a) cor e DQO; b) COT. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	96
FIGURA 3.25 – Consumo energético (a) e eficiência instantânea de corrente (b) em função do decaimento relativo da DQO ou do COT, para eletrólises do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	99
FIGURA 3.26 - Superfícies de resposta obtidas para $Q^{90}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Si/DDB: a) pH e	

concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ). .....	101
FIGURA 3.27 – Superfícies de resposta obtidas para $DQO^6$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ). .....	102
FIGURA 3.28 – Superfícies de resposta obtidas para $\square^{180}$ em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ). .....	103
FIGURA 3.29 – Variação do potencial zeta ( $\zeta$ ) em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante LD 29: a) pH ( $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) temperatura (pH 7). Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ . .....	104
FIGURA 3.30 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor e DQO em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante LD 29: a) na presença de NaCl; b) na ausência de NaCl. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	105
FIGURA 3.31 – Consumo energético (a) e eficiência instantânea de corrente (b) em função do decaimento relativo da DQO, para algumas eletrólises do corante LD 29. Condições utilizadas: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 7 e $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	107
FIGURA 3.32 – Concentração de $\text{Pb}^{2+}$ nas alíquotas retiradas a diferentes valores de carga e pH. Condições da eletrólise: solução = $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M + NaCl 3,0 $\text{g L}^{-1}$ (0,55 L), $j = 150 \text{ mA cm}^{-2}$ , $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão = $360 \text{ L h}^{-1}$ ( $u = 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ). .....	108
FIGURA 3.33 – Decaimento relativo da absorvância em 400 nm ( $100 A_{rel}$ ) em função da carga aplicada na eletrólise do efluente têxtil real em duas temperaturas distintas (25 e 55 $^\circ\text{C}$ ), usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ (a, b) ou Nb/DDB (c, d). .....	110
FIGURA 3.34 – Superfície do anodo de Nb/DDB após eletrólise do efluente têxtil real na presença de NaCl a 55 $^\circ\text{C}$ . .....	113
FIGURA 3.35 – Decaimento relativo da DQO ( $100 DQO_{rel}$ ) em função da carga aplicada na eletrólise do efluente têxtil real em duas temperaturas distintas (25 e 55 $^\circ\text{C}$ ), usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ (a, b) ou Nb/DDB (c, d). .....	114
FIGURA 3.36 – Eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) em função da DQO na eletrólise do efluente têxtil real, em diferentes condições, usando anodo de Nb/DDB (a) ou de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ (b).....	116



FIGURA 3.37 – Consumo energético ( $w$ ) em função do decaimento relativo da DQO ( $DQO_{rel}$ ) na eletrólise do efluente têxtil real, em diferentes condições, usando anodo de Nb/DDB (a) ou de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> (b). .....	118
FIGURA 3.38 – Cromatograma obtido por UV-vis, com arranjo de diodos, para a solução do corante AA 62. Ensaio realizado com alíquota extraída da solução a ser eletrolisada em pH 3. Concentração do corante AA 62 = 100 mg L <sup>-1</sup> .....	119
FIGURA 3.39 – Cromatogramas obtidos por UV-vis, com arranjo de diodos, para solução de pH 3 do corante AA 62 após diferentes tempos de eletrólise, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> (a) ou de Nb/DDB (b). Condições de eletrólise: $I = 0,59$ A e $\theta = 45$ °C. Solução inicial: [AA 62] = 100 mg L <sup>-1</sup> em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, contendo NaCl 1,75 g L <sup>-1</sup> .....	121
FIGURA 3.40 – Cromatogramas obtidos por UV-vis, com arranjo de diodos, para solução de pH 11 do corante AA 62 após diferentes tempos de eletrólise, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> (a) ou de Nb/DDB (b). Condições de eletrólise: $I = 0,59$ A e $\theta = 45$ °C. Solução inicial: [AA 62] = 100 mg L <sup>-1</sup> em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, contendo NaCl 1,75 g L <sup>-1</sup> .....	123
FIGURA 3.41 – Cromatogramas de íons selecionados obtidos por ionização com <i>electrospray</i> no modo negativo (IES <sup>-</sup> ). Eletrólise efetuada em solução de pH 3 do corante AA 62, utilizando anodo de Nb/DDB.....	124
FIGURA 3.42 – Decaimento da DQO relativa em função do tempo de inoculação de soluções contendo extrato de levedura 0,5 g L <sup>-1</sup> , na presença de distintas concentrações de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (a) ou NaCl (b). .....	130
FIGURA 3.43 – Decaimento da DQO relativa em função do tempo de inoculação para extrato de levedura 0,5 g L <sup>-1</sup> (fonte de carbono) em soluções de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M previamente eletrooxidadas a distintos pHs e na presença de diferentes concentrações de NaCl e na ausência de corantes: a) pH 3, na presença de lodo; b) pH 10, na presença de lodo; c) comparação do efeito da presença ou não de lodo. Antes da inoculação, as soluções foram neutralizadas até pH 7.....	132
FIGURA 3.44 – Decaimento relativo em função do tempo de inoculação para os ensaios biológicos contendo extrato de levedura 0,5 g L <sup>-1</sup> e um dos corantes na concentração 100 mg L <sup>-1</sup> : a) remoção de cor; b) remoção da DQO. ....	134
FIGURA 3.45 – Decaimento relativo da absorvância (a) e da DQO (c) em função da carga aplicada na eletrólise dos corantes VR 141, AA 62, PD 22 e LD 29. Para	

condições específicas de eletrólise, vide Tabela 3.5. Ajuste e constante cinética de primeira ordem para a absorbância (b) e DQO (d) relativos.....	137
FIGURA 3.46 – Decaimento relativo da absorbância (a) e da DQO (b) em função do tempo de inoculação, para os corantes VR 141, AA 62, PD 22 e LD 29, utilizando somente o método biológico.....	139
FIGURA 3.47 – Decaimento relativo da cor (a) e da DQO (c) em função da carga aplicada na eletrólise das soluções advindas do processo biológico (acoplamento biológico-eletroquímico). Para condições de eletrólise, vide Tabela 3.5. Ajuste e constante cinética de primeira ordem para a absorbância (b) e DQO (d) relativos.	142
FIGURA 3.48 – Decaimento relativo da absorbância (a) e da DQO (b) em função do tempo de inoculação de soluções pré-eletrolisadas de cada corante. ....	145



## RESUMO

DEGRADAÇÃO ELETROOXIDATIVA E BIOLÓGICA DE CORANTES EM MEIOS AQUOSOS – A oxidação eletroquímica dos corantes Vermelho Reativo 141, Azul Ácido 62 (AA 62), Preto Direto 22 e Laranja Disperso 29 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M, na ausência e presença de NaCl, foi investigada sobre anodos de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e Si/DDB em reator do tipo filtro-prensa, usando a metodologia do planejamento experimental (variáveis investigadas: densidade de corrente, pH, concentração de NaCl e temperatura). A remoção da coloração se mostrou mais eficaz em soluções ácidas, na presença de NaCl, enquanto que a remoção da DQO foi mais eficaz em soluções neutras a básicas. A presença de NaCl, com a consequente eletrogeração de cloro ativo, afetou significativamente a remoção da cor e da DQO, demandando baixas cargas por unidade de volume da solução tratada ( $Q_{ap}$ ) via oxidação indireta. A mineralização da carga orgânica foi mediada por radicais hidroxila ou de cloro, na superfície do anodo, requerendo condições similares para todos os corantes, com altos valores de  $Q_{ap}$ . Apesar do maior rendimento do anodo de Si/DDB frente à oxidação e mineralização, o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  pode ser uma alternativa viável para a descoloração de corantes. Posteriormente, a eletrooxidação de um efluente têxtil real foi investigada, sendo que um anodo de Nb/DDB, devido ao seu maior poder oxidante, mostrou-se mais eficaz que o de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  para a remoção de cor e DQO, resultando em maiores eficiências de corrente e baixo consumo energético ( $\sim 30 \text{ kW h m}^{-3}$ ). Entretanto, em algumas condições de eletrólise este anodo apresentou desprendimento do filme de DDB e desativação. Também foi investigado o acoplamento entre os métodos biológico (MB, com lodo de suinocultura) e eletroquímico (MEQ, com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ) para a degradação dos corantes, sendo que os resultados obtidos mostraram-se dependentes do tipo de corante. No MB, os azocorantes apenas sofreram biotransformação, provavelmente gerando aminas aromáticas. A remoção desses compostos com MEQ posterior foi difícil; assim, neste caso, melhor usar diretamente o MEQ. O corante antraquinônico AA 62 mostrou alta biodegradabilidade, podendo, portanto, ser degradado somente com o MB. Pré-eletrooxidação de soluções dos corantes seguida de inoculação no MB resultou em inibição dos microrganismos, provavelmente devido aos oxidantes eletrogerados. Finalmente, a investigação de intermediários reacionais para o corante AA 62 sugere que suas naturezas e quantidades dependem tanto do pH da solução quanto do material de anodo usado na eletrólise. Soluções básicas mostraram-se mais eficazes para a não geração de compostos organoclorados.



## ABSTRACT

ELECTROOXIDATIVE AND BIOLOGICAL DEGRADATION OF DYES IN AQUEOUS MEDIA – The electrochemical degradation of the Reactive Red 141, Acid Blue 62 (AB 62), Direct Black 22, and Disperse Orange 29 dyes in a 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with and without NaCl addition was investigated with Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> and Si/DDB anodes, using a filter-press reactor, and assessed by the experimental design methodology (investigated variables: current density, pH, NaCl concentration, and temperature). Color removal occurred more efficiently in acidic solutions, in the presence of NaCl, whereas COD removal occurred more efficiently in neutral to basic solutions. The addition of NaCl, with the consequent electrogeneration of active chlorine, significantly improved color and COD removal, demanding low charges per unit volume of solution ( $Q_{ap}$ ) treated by indirect oxidation. Hydroxyl or chloro radicals mediated the organic load mineralization, on the anode surface, requiring similar operational conditions for all investigated dyes, with high  $Q_{ap}$  values. In spite of the higher levels of oxidation and mineralization attained using the Si/DDB anode, the Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> anode could be an interesting option for the decolorization of dyes. Next, the electrooxidation of a real textile effluent was investigated using Nb/DDB and Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> anodes. As a consequence of its high oxidation power, the Nb/DDB anode was more effective in the removal of color and COD than the Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> anode, with higher current efficiencies and low energy consumption (~ 30 kW h m<sup>-3</sup>). However, detachment and deactivation of the BDD film was observed in some electrolysis conditions. Additionally, the coupling between the biologic method (BM, with swine sludge) and the electrochemical one (EM, using the Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> anode) was investigated for the degradation of dyes, with results depending on the type of dye used. In the BM, the azo dyes only underwent biotransformation, probably yielding aromatic amines. The afterward EM removal of these compounds was difficult; hence, in this case it is better to use EM directly. The AB 62 anthraquinonic dye proved to be highly degradable and, thus, could be degraded using only BM. Prior electrooxidation of dye solutions followed by coupling with BM resulted in microorganism inhibition, probably due to the electrogenerated oxidants. Finally, the results from the investigation of reaction intermediates for the AB 62 dye suggest that their amount and nature depend on the solution pH as well as on the electrode material used in the electrolysis. On the other hand, the electrogeneration of organochloride compounds is more efficiently avoided in basic solutions.



# SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	3
1.1 - Aspectos gerais.....	3
1.2 - Classificação e características dos corantes e métodos para o tratamento de seus efluentes aquosos.....	4
1.3 - Oxidação eletroquímica de corantes: fundamentos e aplicação .....	6
1.3.1 - Características do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) .....	17
1.3.2 - Características do eletrodo de dióxido de chumbo ( $\beta$ -PbO <sub>2</sub> ).....	20
1.4 - Tratamento biológico de corantes .....	23
1.5 - Acoplamento entre métodos de remoção de corantes .....	27
1.6 - Metodologia do planejamento experimental.....	29
1.7 - Objetivos .....	31
2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	35
2.1 - Ensaio eletroquímicos .....	35
2.1.1 - Reagentes químicos utilizados.....	35
2.1.2 - Preparo do substrato de Ti-Pt e eletrodeposição do filme de $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	35
2.1.3 - Sistema eletroquímico para os ensaios com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	37
2.1.4 - Concepção do planejamento experimental para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	38
2.1.5 - Análise dos experimentos realizados com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	39
2.1.6 - Ensaio de desgaste para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	40
2.1.7 - Ensaio eletroquímicos com anodo de Si/DDB: Características e sistema eletroquímico utilizado.....	41
2.1.8 - Concepção do planejamento experimental para o anodo de Si/DDB.....	42
2.1.9 - Análise dos experimentos realizados com anodo de Si/DDB.....	43
2.1.10 - Aplicação dos anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> e Nb/DDB na eletrooxidação de um efluente têxtil real .....	46
2.1.11 - Identificação de intermediários reacionais.....	50
2.2 - Ensaio biológicos.....	52
2.2.1 - Reagentes químicos utilizados.....	52
2.2.2 - Inóculo.....	52
2.2.3 - Condições experimentais e solução nutriente.....	53
2.2.4 - Análise das amostras dos ensaios biológicos .....	55
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59



3.1 - Ensaio eletroquímico .....	59
3.1.1 - Eletrooxidação de soluções contendo corantes utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	59
3.1.1.1 - Corante Vermelho Reativo 141 .....	59
3.1.1.2 - Corante Azul Ácido 62 .....	63
3.1.1.3 - Corante Preto Direto 22 .....	66
3.1.1.4 - Corante Laranja Disperso 29 .....	70
3.1.2 - Eletrooxidação de soluções contendo corantes utilizando anodo de Si/DDB .....	75
3.1.2.1 - Corante Vermelho Reativo 141 .....	75
3.1.2.2 - Corante Azul Ácido 62 .....	84
3.1.2.3 - Corante Preto Direto 22 .....	91
3.1.2.4 - Corante Laranja Disperso 29 .....	99
3.1.3 - Ensaio de desgaste do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	107
3.1.4 - Eletrooxidação de um efluente têxtil real .....	110
3.1.5 - Identificação de alguns intermediários reacionais na eletrooxidação do corante AA 62 .....	119
3.2 - Ensaio Biológico .....	129
3.2.1 - Efeito dos sais Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaCl no desempenho biológico .....	129
3.2.2 - Remoção da cor nos ensaios anaeróbios com lodo de suinocultura .....	134
3.2.3 - Acoplamento dos métodos biológico e eletroquímico .....	136
4 - CONCLUSÕES .....	149
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	155
6 - APÊNDICE .....	165
6.1 - Dados sobre a eletrooxidação do corante VR 141 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	165
6.2 - Dados sobre a eletrooxidação do corante AA 62 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	167
6.3 - Dados sobre a eletrooxidação do corante PD 22 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	169
6.4 - Dados sobre a eletrooxidação do corante LD 29 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	171
6.5 - Dados sobre a eletrooxidação do corante VR 141 utilizando anodo de Si/DDB .....	173

6.6 - Dados sobre a eletrooxidação do corante AA 62 utilizando anodo de Si/DDB.....	175
6.7 - Dados sobre a eletrooxidação do corante PD 22 utilizando anodo de Si/DDB.....	177
6.8 - Dados sobre a eletrooxidação do corante LD 29 utilizando anodo de Si/DDB 179	
6.9 - Espectros de massas de íons-produtos .....	181
6.10 - Espectros de UV-vis de alguns intermediários.....	185



**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**



## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Aspectos gerais

A contaminação de águas naturais será um dos grandes problemas da sociedade no século XXI, devido à crescente escassez deste recurso. Neste contexto, as indústrias têxteis aparecem como preocupantes devido ao alto volume de água potável requerida nos processos de tingimento e, conseqüentemente, ao volume elevado de efluentes aquosos gerado nas diversas etapas desse processo. Aliado a isso, novas normas e regulamentações rígidas, para o tratamento e descarte de efluentes contendo compostos orgânicos, vêm sendo implementadas pelas autoridades ambientais, de modo a inibir a contaminação dos corpos d'água, quando esses efluentes são descartados no meio ambiente<sup>1</sup>. A presença de poluentes orgânicos nos corpos d'água, particularmente os corantes, pode causar alterações visuais, como a presença de cor, que pode interferir nos processos de fotossíntese devido à não-penetração da luz<sup>2</sup>, além de afetar a solubilidade dos gases. A alta estabilidade química, que é um fator desejável para os corantes do ponto de vista industrial, pode fazer com que esses compostos permaneçam por vários anos no ambiente sem serem degradados<sup>3</sup>. Outro ponto fundamental é a alta solubilidade desses compostos, necessária para um bom rendimento do processo de tingimento, ocasionada principalmente pelos substituintes do tipo sulfônico ligados aos anéis aromáticos. Essa característica torna o tratamento convencional de precipitação/coagulação das estações de tratamento de águas (ETAs) pouco eficiente. Desse modo, a contaminação da população é iminente, podendo causar problemas de saúde devido ao potencial cancerígeno e mutagênico desses compostos<sup>4</sup>. Tendo em conta essas informações, é indispensável que novos métodos sejam desenvolvidos e aplicados para o tratamento desses efluentes contendo corantes.

## 1.2 - Classificação e características dos corantes e métodos para o tratamento de seus efluentes aquosos

Os corantes são compostos orgânicos produzidos mundialmente em larga escala sendo utilizados principalmente no setor industrial têxtil, alimentício e de papel. Segundo dados apontados por Hessel *et al.*<sup>1</sup>, os países emergentes atingiram a produção de 20 milhões de toneladas de corantes sintéticos e seus auxiliares, até o início de 2000.

Os corantes sintéticos podem ser classificados de acordo com a forma como se ligam à fibra têxtil ou pelo tipo do grupamento cromóforo que apresentam (azo, antraquinônico, índigo, etc.)<sup>5</sup>. A classificação das principais classes de corantes, segundo o modo como se fixam à fibra têxtil é<sup>5, 6</sup>:

- i) Corantes reativos: formam ligações covalentes com grupos hidroxila da fibra (usualmente de algodão), apresentando majoritariamente os grupos azo e antraquinona como cromóforo. São altamente solúveis em água, possuindo uma taxa de fixação na faixa 60-90 %, sendo os mais utilizados industrialmente<sup>7</sup>.
- ii) Corantes diretos: estes corantes, usados principalmente com fibras celulósicas (algodão, por exemplo), caracterizam-se por sua interação de van der Waals com a fibra de celulose. Também podem ser empregados na coloração de papel, couro e, em menor quantidade, náilon. A principal vantagem desses corantes diz respeito à alta taxa de fixação, o que diminui os seus teores em eventuais efluentes.
- iii) Corantes azóicos: o tingimento com estes corantes, insolúveis em água, é feito por meio de suas sínteses diretamente sobre a fibra têxtil. Após a adição de um agente de acoplamento que se fixa à fibra (por exemplo, naftol), adiciona-se um sal de diazônio ( $\text{RN}_2^+$ ) que reage com o agente de acoplamento, resultando na precipitação do corante e coloração da fibra.
- iv) Corantes ácidos: são corantes cujas moléculas contêm um a três grupos sulfônicos e que se ligam às fibras têxteis por meio de troca iônica, envolvendo os pares de elétrons dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas (lã, seda). Esses corantes também são usados, em

menor extensão, nas indústrias de papel, couro, alimentícia e de cosméticos.

- v) Corantes a cuba: no processo de tingimento, estes corantes, também insolúveis em água, são reduzidos em solução alcalina com ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), resultando em um composto solúvel na forma leuco. Sua posterior oxidação ao ar ou por agentes oxidantes (como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) regenera a forma original do corante sobre a fibra. A principal aplicação é sobre as fibras de algodão.
- vi) Corantes de enxofre: a aplicação deste tipo de corante é feita após pré-redução com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , em solução alcalina, para torná-lo solúvel. Posteriormente, esses compostos são reoxidados ao ar, regenerando a forma do corante original sobre a fibra. Esses corantes possuem pontes de polissulfetos, o que lhes confere uma baixa solubilidade em água. São aplicados na coloração de fibras celulósicas, e apresentam um baixo custo de produção, mas com resíduos altamente tóxicos.
- vii) Corantes dispersos: são compostos não-iônicos, insolúveis em água, cujo processo de tingimento consiste em uma reação de hidrólise, que causa a deposição lenta do corante sobre a fibra; geralmente são utilizados agentes dispersantes para facilitar o contato entre a fibra e o corante. São aplicados no tingimento de fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas como o poliéster.

A classe de corante mais produzida e consumida mundialmente é a dos reativos contendo o grupo cromóforo do tipo azo. A ligação azo é caracterizada pela dupla ligação entre dois átomos de nitrogênio ( $\text{R-N=N-R}$ ).

Devido às características de alta estabilidade química e solubilidade dos corantes, aliadas a seu potencial mutagênico e cancerígeno, os efluentes que os contêm necessitam ser tratados antes do descarte no meio ambiente. Os principais métodos para o tratamento de corantes e de outros compostos orgânicos em efluentes aquosos são<sup>7, 8</sup>:

- i) Físico-químicos: adsorção, coagulação, filtração e troca iônica;
- ii) Químicos: ozonização e emprego de íons hipoclorito;
- iii) Processos oxidativos avançados (POAs): emprego do reagente de Fenton e fotocatalise;



- iv) Biológicos: lodo ativado, emprego de culturas mistas (aeróbias e anaeróbias) e de culturas isoladas (fungos e bactérias);
- v) Enzimáticos;
- vi) Eletroquímicos: eletrocoagulação, redução eletroquímica, oxidação eletroquímica, eletrooxidação indireta mediada por oxidantes e processos foto-assistidos.

Os processos físico-químicos, químicos e POAs apresentam altas taxas de oxidação; contudo necessitam o emprego de altas quantidades de reagentes, levando à geração de lodo e subprodutos resultantes de oxidação incompleta. O método biológico é sem dúvida o mais econômico, porém requer grandes áreas para sua operação, devido ao tempo elevado de tratamento, já que as moléculas de corante são xenobióticas (compostos não produzidos naturalmente e resistentes à biodegradação). Além disso, gera altas quantidades de lodo como subproduto, e somente podem ser utilizado no modo anaeróbio, ou na forma anaeróbia-aeróbia, principalmente com culturas mistas<sup>9</sup>. Isso ocorre porque no modo aeróbio dificilmente ocorre a quebra do grupo cromóforo. Entretanto, vários são os casos relatados na literatura em que a degradação anaeróbia das moléculas de corantes iniciais, contendo o grupamento do tipo azo, gera aminas aromáticas que são mais tóxicas que a molécula do corante inicial<sup>10</sup>. Essas características fazem com que os métodos biológico e enzimático percam eficiência durante a remoção de corantes. Neste contexto, os métodos eletroquímicos (particularmente a oxidação eletroquímica) surgem como uma alternativa viável, devido às altas taxas de remoção atingidas, à desnecessidade de altas quantidades de reagentes químicos e à fácil implementação. Do ponto de vista econômico, o uso de energia elétrica pode resultar em custos operacionais elevados e, portanto, limitar o emprego dessa técnica de tratamento. Contudo, com o desenvolvimento e melhora dos materiais de eletrodo, que é o ponto primordial do método eletroquímico, a eficiência de um processo de remoção de corantes pode chegar a 100 %<sup>8</sup>. Na próxima seção será detalhada a forma de atuação do método de oxidação eletroquímica.

### 1.3 - Oxidação eletroquímica de corantes: fundamentos e aplicação

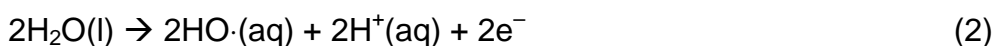
O processo de tratamento eletroquímico envolvendo oxidação pode ser dividido em basicamente três formas<sup>11</sup>: oxidação direta, oxidação indireta mediada

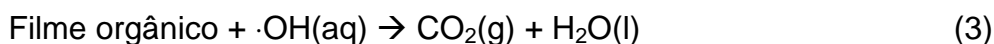
por radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e oxidação indireta mediada por outras espécies oxidantes advindas de sais inorgânicos.

No processo direto de oxidação eletroquímica (ou eletrooxidação), os compostos orgânicos são adsorvidos e oxidados na superfície do eletrodo (anodo, neste caso) por meio da transferência direta de elétrons, de acordo com a equação química representativa abaixo, onde  $R_{\text{ads}}$  representa o reagente (poluente orgânico) e  $P_{\text{ads}}$  o produto de oxidação:



O processo de eletrooxidação ocorre em potenciais abaixo do potencial da reação de desprendimento de  $\text{O}_2$  – RDO (1,23 V/EPH); por isso ele é também referido como oxidação na região de estabilidade da água. Contudo a cinética desse processo irá depender das propriedades catalíticas do eletrodo. Segundo Panizza & Cerisola<sup>11</sup>, altas taxas de reação eletroquímica são observadas para os eletrodos de Pt e Pd, assim como para os eletrodos de óxidos metálicos, como  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ru}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ ,  $\text{Ir}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  e  $\text{PbO}_2$ . Entretanto, o principal problema encontrado com esse tipo de eletrólise, abaixo do potencial da RDO, é a perda da atividade catalítica, também designada por envenenamento ou desativação, devido à formação de uma camada de polímeros na superfície do eletrodo. Esta desativação é dependente das propriedades de adsorção do material do anodo e da natureza e concentração do poluente orgânico eletrooxidado. Por exemplo, o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) apresenta uma superfície fracamente susceptível à adsorção de espécies orgânicas e, portanto pouco susceptível à desativação. Entretanto, em outro trabalho, Panizza & Cerisola<sup>12</sup> relataram a desativação de anodos de Pt,  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ru}_{0,45}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  e DDB durante sucessivos ciclos voltamétricos em uma solução do corante Vermelho de Metila  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Estes autores constataram que a desativação do anodo de  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ru}_{0,45}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  ocorria com a formação de uma coloração marrom sobre sua superfície. A reativação total do anodo somente foi obtida para o de DDB, quando este foi submetido a uma polarização anódica na região da RDO ( $E > 2,3 \text{ V/ECS}$ ), devido à formação de radicais hidroxila que oxidam o filme passivante:

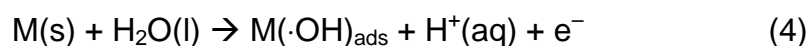




Outra informação importante que pôde ser extraída das curvas de voltametria cíclica é que os anodos de Pt, TiRuSnO<sub>2</sub> e DDB se mostraram ativos para a oxidação direta, na região de estabilidade da água, mesmo com o anodo de DDB apresentando baixas propriedades adsorptivas<sup>12</sup>. Com relação a natureza do composto orgânico, Martínez-Huitle *et al.*<sup>13</sup> constataram, por medidas de voltametria cíclica, que o ácido oxálico (AO) é pouco eletroativo sobre anodo de DDB, em um potencial 100 mV abaixo do da RDO. Em contrapartida, o anodo de PbO<sub>2</sub> mostrou um aumento de corrente superior ao do de DDB, devido à maior quantidade de sítios ativos para a adsorção de compostos orgânicos. Esse comportamento resultou em uma maior eficiência do PbO<sub>2</sub> para a remoção do AO em ensaios galvanostáticos, já que a interação entre o composto orgânico e o material de eletrodo foi a etapa determinante para se atingir uma rápida mineralização, apesar do anodo de DDB produzir os radicais hidroxila de alto poder oxidante. Gandini *et al.*<sup>14</sup> observaram, também por voltametria cíclica, que a oxidação de ácidos carboxílicos (ácidos acético, fórmico e oxálico) é inativa na região de estabilidade da água, quando um anodo de Si/DDB é utilizado.

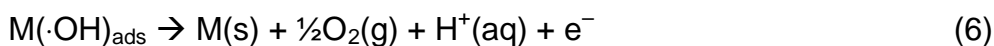
O destaque para o comportamento dos compostos orgânicos mencionados nos trabalhos acima decorre deles serem subprodutos de moléculas orgânicas contendo anéis aromáticos, resultantes de tratamento de oxidação eletroquímico, como, por exemplo, os corantes.

Para evitar a desativação do anodo durante a eletrooxidação de compostos orgânicos, pode-se aplicar potenciais acima daquele para a RDO ( $E > 1,23 \text{ V/EPH}$ ), o que causa a produção de espécies oxidantes de oxigênio, do tipo  $\cdot\text{OH}$ , em sítios ativos do material de anodo, ou seja:



Os radicais hidroxila adsorvidos na superfície do anodo podem reagir com os poluentes orgânicos (R) ou serem decompostos<sup>15</sup>:





Como já mencionado, este tipo de oxidação eletroquímica mediada por radicais  $\cdot\text{OH}$  é chamada de indireta. De acordo com a interação entre os radicais  $\cdot\text{OH}$  e o material do anodo durante a eletrooxidação em solução ácida, Kapalka *et al.*<sup>15</sup> classificaram esses materiais de eletrodo de alto a baixo poder oxidante – vide Tabela 1.1. Como regra geral estabelecida, quanto menor a interação entre o radical  $\cdot\text{OH}$  e o material do anodo, mais favorável será a reação de oxidação dos compostos orgânicos (reação 5) em detrimento da reação parasita de desprendimento de oxigênio (reação 6), como é o caso do anodo de DDB (alto poder oxidante). Por outro lado, quanto maior a interação entre o radical  $\cdot\text{OH}$  e o material de anodo, mais favorecida será a RDO, como é o caso do anodo de  $\text{IrO}_2$  (baixo poder oxidante). Outra informação importante que pode ser depreendida da Tabela 1.1 é que o sobrepotencial para a RDO está diretamente relacionado ao aumento do poder oxidante dos anodos e à menor entalpia de adsorção do radical  $\cdot\text{OH}$ . Isto indica que o anodo que possui o maior poder oxidante tem em sua superfície o radical  $\cdot\text{OH}$  fracamente ligado (quase livre), e que para isso há a necessidade de altos sobrepotenciais.

TABELA 1.1 – Poder oxidante dos anodos utilizados durante a oxidação eletroquímica em solução ácida<sup>15</sup>

Anodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial para a RDO / V	Tipo de entalpia de adsorção para a espécie $M(\cdot\text{OH})$	Poder de oxidação do anodo
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ (ADE*- $\text{Cl}_2$ )	1,4 – 1,7	0,18	Quimiossorção	
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (ADE*- $\text{O}_2$ )	1,5 - 1,8	0,25	↑	↓
Ti-Pt	1,7 - 1,9	0,3		
Ti/ $\text{PbO}_2$	1,8 - 2,0	0,5		
Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$	1,9 - 2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2 - 2,6	1,3	Fisiossorção	

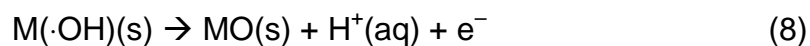
\*ADE: anodo dimensionalmente estável

A constatação experimental da formação dos radicais  $\cdot\text{OH}$ , durante a eletrooxidação de uma solução ácida de  $\text{HClO}_4$  contendo DMPO (5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido) em anodo de DDB, foi feita por Marselli *et al.*<sup>16</sup>. Por outro lado, uma característica importante relatada por Zhu *et al.*<sup>17</sup> diz respeito à produção de radicais  $\cdot\text{OH}$ , medida em soluções eletrolisadas ( $20 \text{ mA cm}^{-2}$  por 60 min) contendo RNO (*N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina)  $3 \times 10^{-5} \text{ M}$  em tampão fosfato, na superfície dos anodos de Ti/DDB, Ti/ $\text{SnO}_2$ -Sb e do Ti/ $\text{SnO}_2$ -Sb/ $\text{PbO}_2$ . Segundo estes autores, a maior concentração de radicais  $\cdot\text{OH}$  foi obtida para o anodo de  $\text{PbO}_2$ , seguida de concentrações similares para os dois outros anodos. Contudo, o melhor desempenho quanto à mineralização do composto orgânico *p*-nitrofenol foi obtido para o anodo de DDB. Essas características permitiram concluir que a maior capacidade de mineralização do anodo de DDB está relacionada ao tipo de radical  $\cdot\text{OH}$  que é produzido e não à sua concentração. Como os anodos de  $\text{PbO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  possuem uma alta capacidade de adsorção deste radical, espera-se que os radicais  $\cdot\text{OH}$  produzidos fiquem retidos na superfície desses óxidos, podendo ser facilmente decompostos (reação 6). Essa característica de baixo poder oxidante é reforçada pelos baixos sobrepotenciais para a RDO, o que acarretou em taxas de mineralização do *p*-nitrofenol inferiores para os anodos de  $\text{PbO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ . Esse comportamento é distinto para o anodo de DDB, sobre o qual os radicais  $\cdot\text{OH}$  estão fracamente ligados, o que resulta na dificuldade de recombinação e decomposição, devido ao seu alto sobrepotencial, fazendo com que a oxidação do *p*-nitrofenol seja a reação favorecida (equação 5). Quanto à concentração de radicais  $\cdot\text{OH}$ , Zhao *et al.*<sup>18</sup> observaram comportamento similar também para os anodos de  $\text{PbO}_2$  e DDB. Esses autores formularam uma equação que reflete o quanto do radical  $\cdot\text{OH}$  produzido é realmente utilizado na oxidação de compostos orgânicos ( $\Delta\text{DQO}$ ).

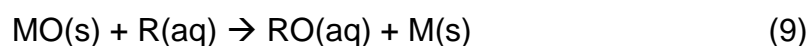
$$k\chi = \frac{\Delta\text{DQO}}{[\cdot\text{OH}]_{\text{total}}} \quad (7)$$

onde  $\Delta\text{DQO}$  é a variação da demanda química de oxigênio (mede o grau de oxidação do composto orgânico),  $[\cdot\text{OH}]_{\text{total}}$  a concentração de radicais hidroxila gerados,  $k$  uma constante de proporcionalidade e  $\chi$  a taxa efetiva de utilização do radical. Foi observado que o maior valor de  $\chi$  é obtido para o anodo de DDB.

Ainda segundo o grau de adsorção do radical  $\cdot\text{OH}$ , a certos materiais de eletrodo, ele pode se ligar de tal maneira que o seu átomo de oxigênio passa a fazer parte da estrutura cristalina do óxido, formando espécies com estados de oxidação superiores, como, por exemplo, o composto  $\text{IrO}_2$  que passa a  $\text{IrO}_3$ <sup>15</sup>, ou seja, esquematicamente:



Os anodos cujos materiais formam óxidos superiores ( $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , por exemplo) são conhecidos como “ativos”<sup>19</sup>, pois efetivamente participam da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, devido à formação do par redox  $\text{MO}/\text{M}$ , conforme mostrado na equação 9. Assim, como anteriormente descrito, a reação de oxidação dos compostos orgânicos compete com a da RDO (equação 10). Por outro lado, os anodos em cujos materiais o radical  $\cdot\text{OH}$  apenas se adsorve fisicamente são chamados de “não ativos”<sup>19</sup> ( $\text{DDB}$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , por exemplo).



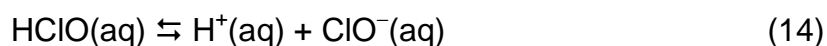
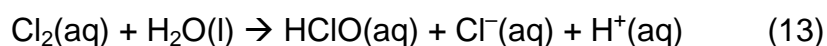
A oxidação eletroquímica indireta, por meio da eletrogeração de espécies oxidantes (par redox), atua como intermediária na transferência de elétrons entre o material de anodo e o composto orgânico, ocorrendo no seio da solução. A principal vantagem deste tipo de oxidação é o menor contato do composto orgânico com a superfície do anodo, que muitas vezes causa a desativação do mesmo. Segundo Panizza & Cerisola<sup>11</sup>, os principais requisitos para se obter altas eficiências do processo de oxidação indireta são que:

- o potencial de geração da espécie oxidante não seja próximo ao da RDO;
- a velocidade de geração do intermediário seja alta;
- a velocidade da reação da espécie oxidante com o composto orgânico seja mais alta do que a de qualquer reação parasita;
- a adsorção de compostos orgânicos na superfície do anodo seja mínima.

As espécies oxidantes podem ser de pares redox metálicos como  $\text{Ag(II)}/\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  e  $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ , ou fortes

oxidantes químicos como o cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ), ozônio, peróxido de hidrogênio, persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), percarbonato ( $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ ) e perfosfato ( $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ ). Maiores detalhes serão fornecidos para a eletrogeração de cloro ativo, devido à enorme quantidade de trabalhos envolvendo a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, inclusive os corantes, na presença de íons  $\text{Cl}^-$ .

A geração das espécies de cloro ativo começa com a oxidação eletroquímica dos íons  $\text{Cl}^-$ , por meio de transferência eletrônica direta na superfície dos anodos (equação 11). Segundo Polcaro *et al.*<sup>20</sup>, a espécie  $\text{Cl}_2$ , que está fracamente adsorvida à superfície do anodo, se desprende (equação 12) e sofre desproporcionamento no seio da solução, gerando as espécies  $\text{HClO}$  ou  $\text{ClO}^-$  (equações 13 e 14), dependendo do pH do meio.



As concentrações das espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{ClO}^-$ ) são extremamente dependentes do pH e da temperatura, já que as duas primeiras espécies são gasosas na temperatura ambiente. Cheng & Kelsall<sup>21</sup> apresentaram um diagrama da atividade das espécies de cloro em função do pH, mostrando a região de predominância de cada uma dessas espécies oxidantes. A Figura 1.1 reproduz esse diagrama de forma modificada e simplificada.

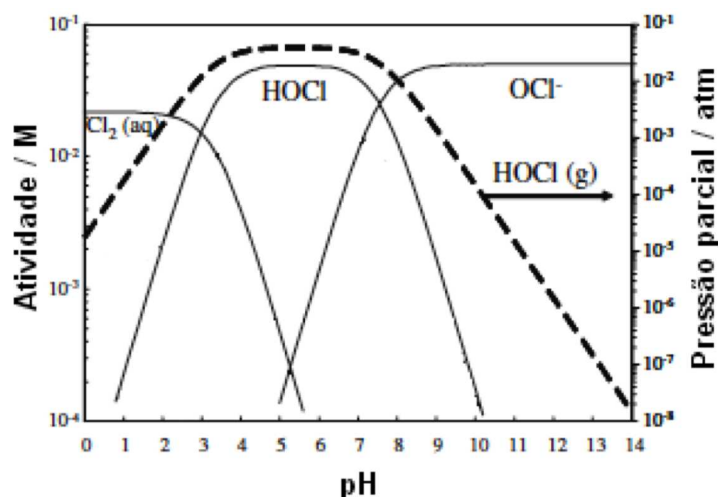
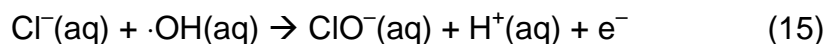


FIGURA 1.1 – Digrama da atividade, ou pressão parcial, das espécies oxidantes de cloro em função do pH a 25 °C. Figura extraída e modificada de Cheng & Kelsall<sup>21</sup>.

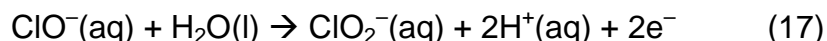
A região de predominância de cada uma das espécies oxidantes de cloro é:  $\text{pH} < 3$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $3 \leq \text{pH} \leq 7,5$  ( $\text{HOCl}$ ) e  $\text{pH} > 7,5$  ( $\text{ClO}^-$ ). De acordo com Martínez-Huitle & Brillas<sup>8</sup>, espera-se que a oxidação mediada por essas espécies seja mais facilitada em soluções ácidas do que em soluções básicas, devido ao maior potencial padrão da espécie  $\text{Cl}_2$  ( $E^0 = 1,36 \text{ V/EPH}$ ) e  $\text{HOCl}$  ( $E^0 = 1,49 \text{ V/EPH}$ ) em relação ao da espécie  $\text{ClO}^-$  ( $E^0 = 0,89 \text{ V/EPH}$ ). Por outro lado, segundo Sánchez-Carretero *et al.*<sup>22</sup>, a concentração de oxidantes do tipo  $\text{ClO}^-$ , medida por cromatografia de íons, aumenta com o pH da solução de eletrólise, utilizando-se anodo de Si/DDB. Essa característica provavelmente está relacionada ao caráter iônico desta espécie.

A geração das espécies oxidantes de cloro também pode ser obtida mediante a reação com espécies  $\cdot\text{OH}$ <sup>22, 23</sup>:

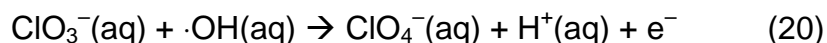
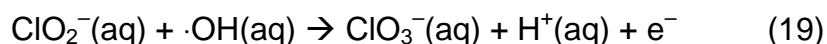
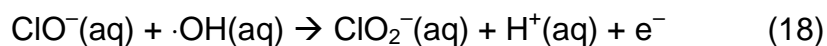


As espécies oxidantes de cloro, principalmente  $\text{HOCl}$  e  $\text{ClO}^-$ , podem sofrer reações parasitas que causam uma diminuição na concentração dessas espécies e na taxa de oxidação dos compostos orgânicos. Algumas dessas reações são mostradas abaixo, podendo ser encontradas com maiores detalhes na literatura<sup>8, 20, 21</sup>.





A geração de outras espécies de cloro, como  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ , também acarreta em perda de eficiência no processo de oxidação dos compostos orgânicos, devido a ineficiência dessas em oxidá-los<sup>24</sup>. Além disso, a espécie  $\text{ClO}_4^-$  pode causar sérios problemas à saúde humana<sup>22, 25</sup>. De acordo com Sánchez-Carretero *et al.*<sup>22</sup>, sobre DDB as reações para a formação das espécies oxidantes  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  são mediadas pelas espécies  $\cdot\text{OH}$ , isto é:



As concentrações de  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  apresentaram dependência com a densidade de corrente, o tempo de eletrólise e o pH da solução, quando a eletrólise foi efetuada com anodo de Si/DDB. Jung *et al.*<sup>26</sup> também observaram uma dependência na formação de  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  com relação à espécie reativa de oxigênio ( $\cdot\text{OH}$ ), quando a eletrólise foi efetuada em anodo de Ti-Pt. Outro ponto convergente foi que a formação dessas espécies é facilitada em soluções neutras a básicas. Esses autores também propuseram equações cinéticas que descrevem a formação de  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ .

Segundo Deborde e von Gunten<sup>27</sup>, as reações com moléculas orgânicas mediadas pelas espécies de cloro ativo, principalmente  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ , são de oxidação, substituição (reações eletrofílicas) e adição (adição à insaturação). No caso das moléculas de corantes, a reação de oxidação se dá preferencialmente nos substituintes dos anéis aromáticos, enquanto que as reações de substituição ocorrem nos anéis aromáticos. Em relação ao grupo que reage com as espécies de cloro, a reação também sofre dependência com o tipo (doadores ou receptores de elétrons) e posição dos substituintes.

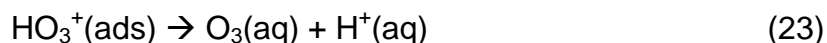
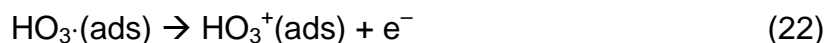
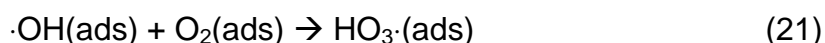
O efeito dos substituintes na oxidação eletroquímica não é restrito apenas às espécies de cloro. Zhou *et al.*<sup>28</sup> verificaram que a oxidação de anilina, clorobenzeno, p-clorofenol e p-nitrobenzeno é eficaz utilizando um anodo de PbO<sub>2</sub> na ausência de NaCl; contudo a taxa de degradação é dependente do tipo de composto. Compostos orgânicos que apresentam substituintes doadores de elétrons (-NH<sub>2</sub>, por exemplo) são mais facilmente degradados. Desse modo, a facilidade com que um mesmo composto orgânico é degradado aumenta de acordo com os substituintes: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < NH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Um parâmetro experimental utilizado para verificar o efeito eletrônico dos substituintes na reatividade do anel aromático, é a constante de Hammett. Essa constante assume os valores de 0,78, 0,23 e -0,66 para os substituintes NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectivamente. Assim, quanto menor o valor da constante, mais forte é o efeito doador de elétrons do grupo substituinte, e portanto mais rápida é sua oxidação/degradação. Ainda segundo Zhou *et al.*<sup>28</sup>, a adição de ·OH ao anel benzênico com os mesmos substituintes, decorrente da reação do radical hidroxila com o composto orgânico, diminui a atividade eletroquímica desse composto. Um exemplo do efeito da posição dos substituintes, na oxidação eletroquímica de fenol, nitrofenol e seus isômeros de posição, com anodo de DDB, é detalhadamente descrito por Jiang *et al.*<sup>29</sup>.

Um problema decorrente das reações das espécies de cloro com compostos orgânicos é a possível geração de compostos mais tóxicos e nocivos para a saúde humana, como os compostos organoclorados. Esses poluentes são formados principalmente pelas reações de adição e substituição entre os compostos orgânicos e cloro ativo<sup>30</sup>. Naumczyk *et al.*<sup>31</sup>, usando cromatografia gasosa, constataram o aparecimento de cloronitrometano em concentrações próximas a 0,1 µg L<sup>-1</sup>, além de outros compostos em concentrações desprezíveis, durante o tratamento eletrooxidativo de um efluente proveniente de indústria de curtume utilizando anodo de Ti-Pt. Donaldson *et al.*<sup>32</sup>, usando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massas, identificaram a presença de compostos orgânicos com substituintes clorados durante a eletrooxidação do corante azul de metileno, empregando um anodo composto de uma mistura de óxidos, na presença de NaCl 0,03 M. Szpyrkowicz *et al.*<sup>33</sup>, usando a técnica de infravermelho, constataram a formação de triclorometano como um dos produtos finais da eletrooxidação do corante reativo Vermelho Procion X-EXGL, utilizando anodo de Ti-Pt-Ir na presença de NaCl 16,25 g L<sup>-1</sup>. Por outro lado, Song *et al.*<sup>34</sup>,

utilizando a técnica de cromatografia gasosa para identificação de intermediários reacionais, não observaram a formação de compostos clorados durante a eletrooxidação do corante Vermelho Reativo 195 com anodo de PbO<sub>2</sub>. Costa *et al.*<sup>35</sup> observaram que a concentração dos compostos organoclorados é dependente do pH, sendo que a maior concentração (medida por meio da técnica de halogênios organicamente ligados – sigla AOX do nome em Inglês) é observada em soluções ácidas, permanecendo em torno de 100 mg L<sup>-1</sup>; entretanto, a concentração desses compostos decai próximo a zero ao final da eletrólise. As espécies organocloradas foram observadas durante a eletrooxidação do corante Preto Ácido 210 (500 mg L<sup>-1</sup>) com anodo de Si/DDB, na presença de NaCl 0,1 M.

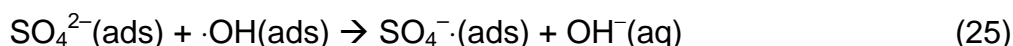
Outro problema decorrente da oxidação mediada pelas espécies de cloro é a não detecção de intermediários reacionais por métodos analíticos comumente empregados na análise de águas ou de efluentes, como a demanda química de oxigênio (DQO). Isto é provavelmente decorrente da cloração dos compostos orgânicos, tornando-os recalcitrantes à oxidação química. Baker *et al.*<sup>36</sup> fizeram uma comparação entre a DQO teórica e a DQO medida para vários compostos orgânicos, inclusive os halogenados, verificando que há discordância entre esses valores.

A eletrooxidação indireta mediada por espécies oxidantes também pode ser causada por espécies reativas de oxigênio advindas da reação com o radical hidroxila, como O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

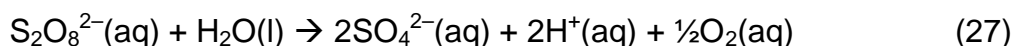


A formação de O<sub>3</sub> está descrita de acordo com o trabalho de Zhou *et al.*<sup>28</sup>, sendo que sua concentração em solução é muito baixa, quando a eletrólise é feita com anodo de PbO<sub>2</sub>. Kapalka *et al.*<sup>15</sup> mostraram que a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em anodo de DDB é dependente da densidade de corrente, podendo atingir

concentrações de até 0,8 M. Contudo, não existe um consenso na literatura sobre o mecanismo de formação desses oxidantes, uma vez que este pode variar de acordo com o material de anodo. Outra espécie oxidante muito discutida na literatura é o íon persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), devido ao emprego de  $Na_2SO_4$  ou  $H_2SO_4$  como eletrólito suporte em muitos tratamentos eletroquímicos de soluções contendo compostos orgânicos. Segundo Cañizares *et al.*<sup>23</sup>, a formação de  $S_2O_8^{2-}$  se inicia com a formação do radical sulfato (reação 25), seguida da formação de  $S_2O_8^{2-}$  por combinação entre esses dois radicais:



A formação de íons persulfato é dependente da densidade de corrente aplicada, temperatura e concentração de íons sulfato. Panizza & Cerisola<sup>37</sup> observaram a diminuição da remoção da DQO de solução do corante Azul Ácido 22, quando a temperatura da solução eletrolisada com anodo de Si/DDB era aumentada de 25 °C para 60 °C. Esse decréscimo é originado da reação de decomposição do  $S_2O_8^{2-}$  (equação 27), que atuava na oxidação do corante.



Cañizares *et al.*, em dois trabalhos distintos<sup>24, 38</sup>, comprovaram que, com anodo de Si/DDB, a oxidação indireta mediada pelas espécies de  $S_2O_8^{2-}$  é um processo mais efetivo para a remoção da carga orgânica de efluentes contendo compostos fenólicos ou óleos do que a oxidação direta ou mediada pelos radicais  $\cdot OH$ .

### 1.3.1 - Características do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)

O eletrodo de DDB é muito utilizado em diversos campos da Química, como: tratamento de águas, eletrossíntese orgânica e inorgânica e eletroanálise (como sensores)<sup>39</sup>. A ampla aplicação deste eletrodo se deve às suas propriedades eletroquímicas, tais como alto sobrepotencial para a RDO e ampla janela de

potencial que se estende desde o início da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) até o da RDO (-1,25 V/EPH até 2,3V/EPH), com densidades de corrente menores que  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Além disso, apresenta alta resistência à corrosão em meios fortemente ácidos. Outra característica importante é que a superfície desse material de eletrodo quase não apresenta sítios ativos para a adsorção de espécies (ou seja, é inerte), devido à estrutura cristalina tetraédrica de carbonos  $\text{sp}^3$  densamente empacotados. Por outro lado, o processo de fabricação do filme de diamante, da ordem de micrômetros de espessura, exige altas temperaturas e a escolha adequada de substratos, sendo os de Si e Nb os mais comumente utilizados. Entretanto, o Si é um material frágil exigindo muitos cuidados durante seu emprego, ao passo que o Nb tem custo elevado. Maiores detalhes sobre a fabricação, as propriedades e aplicações do DDB podem ser consultadas na literatura específica<sup>40</sup>.

A aplicação deste material de eletrodo, que é do tipo não ativo, no tratamento de águas residuárias contendo compostos orgânicos, está ligada ao seu elevado poder oxidante, proporcionado pela geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  que se encontram fracamente adsorvidos na superfície deste eletrodo, conforme indica a equação 4. A eletrogeração de outras espécies oxidantes como  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , também foi constatada durante a oxidação eletroquímica de soluções<sup>8</sup>.

Com base no excelente poder oxidante do DDB, Kapalka *et al.*<sup>15</sup> propuseram um modelo cinético para a mineralização de compostos orgânicos mediada pelo radical  $\cdot\text{OH}$  ou mesmo via oxidação direta. Basicamente, o modelo pode ser explicado em termos de limitações de transferência de massa. Quando a densidade de corrente aplicada no tratamento ( $j_{\text{apl}}$ ) é menor que a densidade de corrente limite ( $j_{\text{lim}}$ ), o processo de oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos encontra-se limitado por transferência de carga. Isso faz com que o processo eletroquímico tenha altas eficiências de corrente (em torno de 100 %), contudo há uma grande geração de intermediários. Por outro lado, quando o processo eletroquímico se encontra no regime de transferência de massa ( $j_{\text{apl}} > j_{\text{lim}}$ ), praticamente não há formação de intermediários, ou seja, há praticamente total mineralização a  $\text{CO}_2$ ; porém, a eficiência de corrente é muito menor que 100 %. A densidade de corrente limite é calculada segundo a equação 28:

$$j_{\text{lim}} = nFk_{\text{m}}C_{\text{org}} \quad (28)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na oxidação,  $F$  a constante de Faraday,  $k_m$  o coeficiente de transferência de massa, cuja obtenção é feita experimentalmente<sup>41</sup>, e  $C_{org}$  a concentração do composto orgânico.

A perda de eficiência de corrente do processo de oxidação eletroquímico pode ser reduzida por meio da aplicação de corrente modulada, conforme proposto por Panizza *et al.*<sup>42</sup> O ponto fundamental desta técnica consiste na variação da densidade de corrente de modo que o processo de eletrooxidação sempre permaneça no regime de transferência de carga.

Cañizares *et al.*<sup>38</sup> observaram que o modelo cinético descrito para o DDB não descrevia apropriadamente a remoção da carga orgânica de um efluente contendo compostos fenólicos na presença de  $Na_2SO_4$ . Isto ocorreu devido à contribuição das espécies do tipo persulfato na oxidação do composto orgânico (oxidação química ou indireta). Para solucionar a falta de ajuste entre os dados teóricos e experimentais, foi adicionado um termo referente à velocidade de oxidação química ( $v_{quim}$ ) proporcionada pelas espécies oxidantes eletrogeradas:

$$v_{quim} = k DQO(t) \quad (29)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade de oxidação química e  $DQO(t)$  a concentração da carga orgânica no tempo  $t$ .

Com relação à oxidação eletroquímica de corantes, Andrade *et al.*<sup>43</sup> observaram que a remoção de cor e de DQO para o corante Laranja Reativo 16 ( $85 \text{ mg L}^{-1}$ ), na ausência e presença de  $NaCl$ , foram maiores utilizando um anodo de Si/DDB do que um de  $Ti-Pt/\beta-PbO_2$  (a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ), apesar da descoloração permanecer próxima para os dois anodos.

Costa *et al.*<sup>35</sup> constataram rápidas descoloração, oxidação e mineralização do corante Preto Ácido 210 ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando anodo de Si/DDB em solução contendo tampão fosfato de pH 11. A possível eletrogeração de espécies oxidantes a partir do íon fosfato garantiu as altas taxas de remoção do corante, que também foi favorecida com a adição de  $NaCl$  0,1 M.

Palmas-Goyes *et al.*<sup>44</sup>, com base em dados obtidos por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, propuseram um rota de degradação para a eletrooxidação do corante Violeta de Cristal, realizada em regime de transferência de carga utilizando anodo de Ti/DDB, na ausência de  $NaCl$ .

Constataram que a oxidação do corante é mediada pelo radical hidroxila, com altas taxas de remoção; a maioria dos produtos finais de oxidação foi mineralizada pelo radical hidroxila.

Rodrigo *et al.*<sup>45</sup>, utilizando a técnica de oxidação eletroquímica (com anodo de Si/DDB, ADE, grafite ou PbO<sub>2</sub>), compararam a eficiência de remoção de quatro tipos de efluentes reais com as de tratamento com reagente de Fenton e ozonização. Somente o tratamento eletroquímico com anodo de Si/DDB mostrou-se mais eficaz para a remoção completa da carga orgânica dos efluentes, com um menor consumo energético.

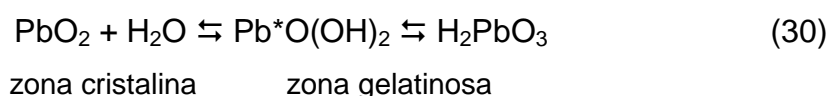
### 1.3.2 - Características do eletrodo de dióxido de chumbo ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>)

O PbO<sub>2</sub> eletrodepositado pode ser obtido em duas formas cristalográficas distintas: fase  $\beta$  tetragonal, formada predominantemente em soluções ácidas, e fase  $\alpha$  ortorrômbica, formada predominantemente em soluções básicas. Outros fatores, como a densidade de corrente e a temperatura do banho usadas na eletrodeposição, influenciam no conteúdo das fases presentes<sup>46</sup>. A fase  $\beta$  do PbO<sub>2</sub> é a mais utilizada, devido às suas maiores condutividade, área ativa (decorrente da estrutura cristalina) e atividade eletrocatalítica<sup>47</sup>. Outras características, como baixo custo, fácil preparação e médio a alto poder oxidante, tornam esse material de eletrodo muito propício para eletrooxidação de poluentes orgânicos, como os corantes. Dois campos de pesquisa visando melhorar a eficiência de degradação com eletrodos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> têm tido destaque na literatura: dopagem e melhora do substrato. Segundo Andrade *et al.*<sup>48</sup>, a dopagem visa introduzir defeitos em sítios superficiais da matriz do  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> de modo a aumentar o sobrepotencial para a RDO. Esses autores investigaram o efeito da dopagem inorgânica de íons Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup> na eletrooxidação do corante Azul Reativo 19, obtendo maiores índices de mineralização quando a dopagem foi efetuada com os dois íons simultaneamente. Zhao *et al.*<sup>18</sup>, investigando a oxidação eletroquímica de um herbicida, obtiveram índices de oxidação e eficiências de corrente superiores aos de um eletrodo de DDB, quando a eletrodeposição do  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi conduzida em um substrato de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, tendo uma resina à base de flúor no banho de eletrodeposição, o que acarretou uma diminuição do grau de molhabilidade do filme de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Além disso, houve um significativo aumento no potencial da RDO, que

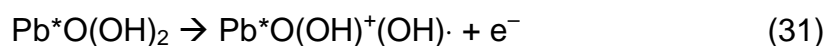
ficou acima daquele para o eletrodo de DDB. A utilização de sais ou resinas à base de flúor tem como objetivo melhorar a aderência do filme e aumentar o sobrepotencial da RDO.

Segundo Círiaco *et al.*<sup>49</sup>, o conteúdo de  $\text{Pb}^{2+}$  em solução, determinado por absorção atômica durante a oxidação eletroquímica do antiinflamatório Ibuprofen usando um eletrodo de Ti-Pt/ $\text{PbO}_2$ , apresentou valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Andrade *et al.*<sup>48</sup> constataram que houve apenas 0,58 % de perda de massa, quando um eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  sobre substrato de Ti-Pt foi submetido a um ensaio de desgaste prolongado de 50 h a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , utilizando uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, o eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  apresentou 4,15 % de perda de massa, além de apresentar variações significativas do potencial de eletrodo ao longo da eletrólise. Tal comportamento não foi observado para o eletrodo não-dopado. Essas características mostram a melhor estabilidade mecânica e eletroquímica do filme de  $\beta\text{-PbO}_2$  sobre substrato de Ti-Pt.

A reação de oxidação proporcionada por eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  também é mediada por radicais hidroxila, além de outros oxidantes; contudo, o mecanismo de formação desses radicais é complexo. Pavlov *et al.*<sup>50</sup>, estudando o mecanismo eletroquímico para a RDO sobre  $\beta\text{-PbO}_2$ , propuseram que a camada de óxido pode ser segmentada em duas partes: uma zona cristalina (não-hidratada), formada por  $\beta\text{-PbO}_2$  e exibindo condução eletrônica, e uma zona gelatinosa, composta por  $\beta\text{-PbO}_2$  hidratado do tipo  $\text{PbO}(\text{OH})_2$ , que forma cadeias lineares proporcionando mobilidade de elétrons e prótons. Essas espécies estão em equilíbrio:

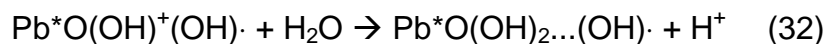


A camada hidratada é a responsável pela troca de cátions, ânions e moléculas de água com a solução, sendo assim um sítio ativo. Durante a polarização anódica, os elétrons do ânion  $\text{OH}^-$  (da espécie  $\text{Pb}^*\text{O}(\text{OH})_2$ ) passam pela cadeia linear da zona gelatinosa até atingir a zona cristalina. Desse modo os sítios ativos ficam carregados positivamente, conforme a seguinte reação:





A carga elétrica dos sítios ativos é neutralizada pela reação com H<sub>2</sub>O:



O pontilhado (...) nesta equação representa a ligação entre o radical ·OH e o centro contendo íons de Pb<sup>4+</sup>. Os radicais ·OH se encontram adsorvidos na zona gelatinosa, podendo se desprender deste sítio ativo e reagir com os poluentes orgânicos presentes na solução<sup>11</sup>. Segundo Zhu *et al.*<sup>17</sup>, a adsorção do radical ·OH no β-PbO<sub>2</sub> é a causa do menor rendimento deste eletrodo, em comparação com o de DDB, para a remoção de compostos orgânicos. Como medido e relatado por esses autores, a concentração de radicais ·OH é maior no eletrodo de β-PbO<sub>2</sub> do que no de DDB, porém o rendimento para a remoção da carga orgânica é maior para o eletrodo de DDB. Desse modo, os radicais ·OH adsorvidos na superfície do β-PbO<sub>2</sub> são facilmente decompostos para a geração de O<sub>2</sub> (equação 6), fato esse não observado no DDB devido à baixa adsorção de espécies nesse eletrodo. Isso confere ao eletrodo de DDB um maior poder oxidante na oxidação e mineralização de compostos orgânicos. Outro fator apontado como decorrência da adsorção do radical ·OH pelo β-PbO<sub>2</sub> é o baixo potencial para RDO.

Martínez-Huitle *et al.*<sup>13</sup> constataram que o eletrodo de β-PbO<sub>2</sub> apresentou um maior rendimento que o de DDB na remoção do ácido oxálico (AO), que é um dos subprodutos gerados do tratamento eletroquímico de compostos contendo anéis aromáticos. Isto ocorreu porque o AO é pouco suscetível à oxidação mediada por radicais ·OH. Desse modo, a interação do AO com o material de eletrodo, ou seja a adsorção, é o passo determinante para a rápida oxidação.

Panizza & Cerisola<sup>51</sup> realizaram a oxidação eletroquímica do corante Vermelho de Metila (100 mg L<sup>-1</sup>), comparativamente em anodos de Si/DDB e β-PbO<sub>2</sub>. Foram analisados os efeitos da corrente aplicada (0,5 – 2 A), da vazão (100 – 240 L h<sup>-1</sup>) e do pH (3 – 7) na remoção da DQO. Claramente, o eletrodo de DDB apresentou maiores velocidades de degradação do corante e de remoção de DQO, o que foi atribuído ao seu maior poder oxidante e, portanto, à reatividade dos radicais ·OH formados nesse eletrodo. Entretanto, o consumo energético para a remoção da DQO nos dois eletrodos foi quase o mesmo, devido ao elevado potencial de célula requerido para o tratamento com o anodo de Si/DDB.

Zhou *et al.*<sup>52</sup> investigaram a eletrooxidação do corante Vermelho Catiônico X-GRL utilizando anodo de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> modificado com uma resina de flúor. A influência de algumas variáveis (concentração do eletrólito e do corante, densidade de corrente e temperatura) sobre o desempenho na remoção da cor e DQO foram investigadas. Baixas densidades de corrente, altas temperaturas e concentração do eletrólito renderam as maiores taxas de remoção com custo reduzido. A análise dos intermediários de reação, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, revelou que a quebra do grupo cromóforo azo é a etapa inicial e a mais rápida. A posterior geração de ácidos orgânicos foi confirmada pela diminuição do pH da solução, contudo a remoção desses compostos mostrou-se difícil de ocorrer.

Song *et al.*<sup>34</sup> efetuaram a degradação eletroquímica do azo-corante Vermelho Reativo 195 em anodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub>, além de identificarem alguns dos produtos de degradação por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Foi observado que a presença de NaCl auxilia a quebra do grupo cromóforo, devido à geração das espécies oxidantes de cloro (cloro ativo). Entretanto, estas espécies são ineficientes para a mineralização do corante, devido ao seu baixo poder oxidante. Isso foi constatado por meio da identificação de subprodutos aromáticos, como nitrobenzeno, benzoquinona e ácido ftálico, ao longo de 10 h de eletrólise na presença de NaCl. Por outro lado, quando a eletrólise foi efetuada na ausência de NaCl, esses intermediários desapareceram logo após 6 h de eletrólise. Os autores também relataram a dificuldade em se identificar alguns intermediários, devido à presença do grupo sulfônico (R-SO<sub>3</sub>H), que diminui a volatilidade dos compostos.

#### 1.4 - Tratamento biológico de corantes

O tratamento biológico empregando microrganismos, em sua maior parte bactérias, é um dos mais eficientes em termos econômicos para a remoção de altos volumes de efluentes contaminados com poluentes orgânicos. Basicamente, os microrganismos podem efetuar a degradação de um composto orgânico na presença (modo aeróbio) ou ausência (modo anaeróbio) de oxigênio. No caso anaeróbio, as bactérias são predominantemente do tipo acidogênicas e metanogênicas. Além disso, o emprego de culturas bacterianas mistas é usualmente utilizado devido à praticidade (já que pode ser muito difícil isolar apenas uma cultura) e ao sinergismo

entre as diversas culturas, pois certas bactérias somente são capazes de atuar após a quebra de determinado composto ou ligação por um outro grupo de microrganismos<sup>9</sup>. Entretanto, a utilização de culturas mistas apresenta algumas desvantagens, como: i) apenas uma visão global do sistema é obtida, com difícil reprodutibilidade, e ii) dificuldade de utilização dos métodos bioquímicos para analisar determinado sistema enzimático nas bactérias, além de modificá-lo para aumentar a atividade bacteriana.

De acordo com recente revisão por Saratale *et al.*<sup>53</sup>, a degradação anaeróbia de azocorantes é a mais estudada e eficaz, devido ao seu caráter não específico, já que poucas bactérias sob determinadas condições aeróbias são capazes de degradar os corantes. Entretanto, a degradação dos corantes nem sempre é atingida, devido ao caráter xenobiótico desses compostos. Assim, a grande maioria dos trabalhos trata da descoloração de azocorantes, que se inicia com a quebra redutiva da ligação N=N (azo), gerando aminas aromáticas que somente são degradadas em algumas condições metanogênicas, mas praticamente em todas as culturas aeróbias<sup>54</sup>.

O mecanismo da descoloração para azocorantes, em condições anaeróbias, pode ser dividido em três formas básicas, conforme ilustrado na Figura 1.2, para sistemas bacterianos: a) transferência direta de elétrons para o grupamento azo por meio de enzimas (azoreductase), durante o catabolismo bacteriano (geração de energia); b) transferência de elétrons indireta para a ligação azo, intermediada por grupamentos redox (orgânicos ou inorgânicos); c) redução química mediada por redutores formados no meio biológico, como H<sub>2</sub>S, que é resultante da redução do íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por bactérias redutoras de sulfato.

Segundo Pearce *et al.*<sup>9</sup>, devido ao seu alto peso molecular e presença de grupamentos sulfônicos, os azocorantes dificilmente passam pela membrana celular para sofrer redução intracelular. Além disso, de acordo com Chen *et al.*<sup>55</sup>, a descoloração realizada fora da célula é pouco afetada pela presença do grupo sulfônico. Por outro lado, Chang *et al.*<sup>56</sup> relataram que, para a cultura bacteriana isolada de *Pseudomonas luteola*, a etapa determinante para a redução do corante Vermelho Reativo 22 foi a transferência do corante pela membrana celular.

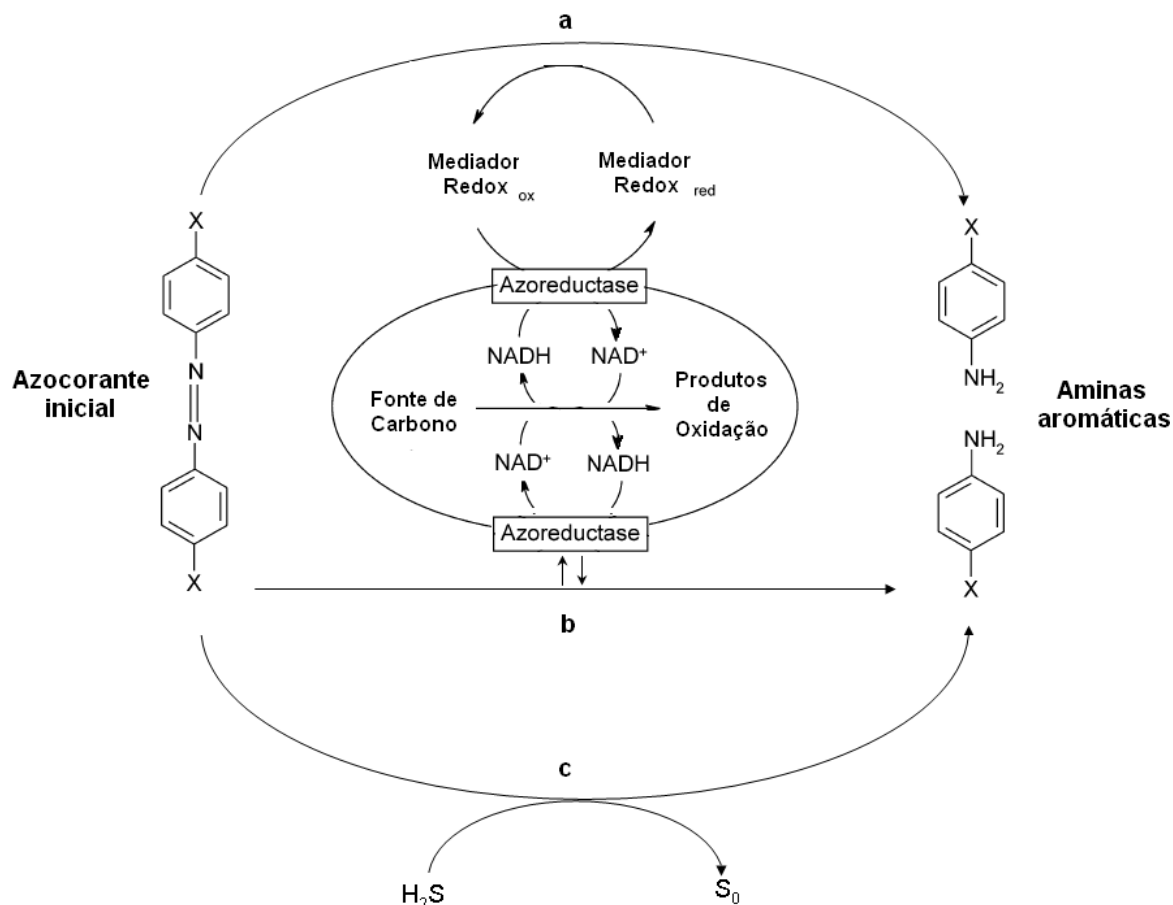


FIGURA 1.2 – Mecanismo anaeróbico de redução de azocorantes por células bacterianas. Adaptado e modificado de Pearce *et al.*<sup>9</sup> e Pandey *et al.*<sup>54</sup>.

Pearce *et al.*<sup>9</sup> e Saratale *et al.*<sup>53</sup> descreveram o efeito de diversas variáveis no processo de descoloração anaeróbica de azocorantes. Segundo esses autores, a presença de  $O_2$  causa diminuição da descoloração, devido à redução preferencial de  $O_2$ . Contudo, condições aeróbicas são essenciais para a degradação das aminas aromáticas resultantes. Desse modo,  $O_2$  não atua como um mediador redox, já que não age transferindo o elétron de um doador para um receptor de elétrons, que no caso seria a ligação azo. Os mediadores redox geralmente devem possuir um potencial de redução entre  $-200$  e  $-350$  mV (vs. EPH). Assim, os compostos mais utilizados para tais fins são aqueles à base de flavinas (FAD ou FMN), NADH, antraquinonas, quinonas etc. A temperatura e o pH também exercem um papel fundamental no crescimento e desempenho dos microrganismos, sendo ideal na faixa de  $35$  a  $45$  °C, e em soluções neutras a ligeiramente alcalinas, respectivamente. A suplementação com fontes extras de carbono e nitrogênio é requerida para o funcionamento intracelular (catabolismo bacteriano) e transferência

eletrônica para os corantes (ver Figura 1.2), já que dificilmente os corantes serão utilizados para a geração de energia. Outro ponto fundamental é a concentração crítica de corante, ou de seus subprodutos, que pode causar inibição da biomassa. Com relação à estrutura química dos corantes, os autores divergem quanto aos substituintes e posições. Segundo Pearce *et al.*<sup>9</sup>, azocorantes com substituintes retiradores de elétrons ( $-\text{SO}_3\text{H}$  ou  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ), na posição *para* do anel aromático relativo à ligação azo, causam um aumento na descoloração, contrariamente ao relatado por Saratale *et al.*<sup>53</sup> Outra característica que causa divergência é a maior taxa de descoloração para corantes substituídos com grupos sulfônicos em comparação aos com os grupos carboxilados, segundo relatado por Pearce *et al.*<sup>9</sup> e contestado por Saratale *et al.*<sup>53</sup>. Por outro lado, os dois trabalhos convergem com relação à maior eficiência de degradação de corantes substituídos com grupamentos  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}_2$  do que aqueles substituídos com  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{NO}_2$ . Com relação ao número de ligações do tipo azo, os corantes “monoazo” são descoloridos mais eficientemente do que os “diazo” e “triazos”. Além disso, quanto menor a complexidade e peso molecular de um determinado corante, mais rápida é sua descoloração.

Chen *et al.*<sup>55</sup> analisaram a descoloração de vários corantes do tipo azo, em função de diferentes tipos de substituintes e suas posições, na presença de uma cultura bacteriana isolada de *Proteus hauseri*. O grupamento sulfônico mostrou-se mais eficaz para a descoloração, devido ao efeito retirador de elétrons que promove na posição *orto* em relação a ligação azo. Entretanto, uma alta quantidade desses substituintes pode acarretar na inibição dos microrganismos. Por outro lado, os corantes contendo grupamentos doadores de elétrons, do tipo  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}_2$ , são mais difíceis de serem degradados. Os autores também relataram que algumas bactérias são suscetíveis ao impedimento estérico proporcionado pelo grupamento  $\text{R-SO}_3\text{H}$  na posição *orto*, o que causou uma diminuição da descoloração.

Fontenot *et al.*<sup>57</sup> estudaram a descoloração em lodo anaeróbico de três corantes contendo grupos cromóforos distintos: Azul Reativo 19 (antraquinônico), Azul Reativo 21 (complexo metálico) e Vermelho Reativo 198 (azo). Foi constatada a maior descoloração para o corante Vermelho Reativo 198. Além disso, os produtos da degradação do corante Azul Reativo 19 se mostraram mais tóxicos para os microrganismos do que o composto inicial.

Costa *et al.*<sup>10</sup> verificaram o efeito positivo de um mediador redox, à base de antraquinona, na taxa de descoloração dos corantes Vermelho Reativo 2 (azo) e Vermelho Congo (diazio). Contudo, o corante Vermelho Congo apresentou maiores índices de descoloração devido à sua estrutura linear, o que facilitou a clivagem do grupo azo devido ao não impedimento estérico. Além disso, a presença do grupo triazina na molécula do corante Vermelho Reativo 2 pode ter contribuído para a diminuição da descoloração, devido à competição entre a redução do grupo azo e a do nitrogênio presente no anel da triazina. Outra variável investigada por esses autores foi a utilização de diferentes lodos de culturas anaeróbias e de diferentes fontes de carbono na descoloração. Foi observada uma dependência entre a fonte de carbono e os lodos utilizados. Ademais, a eliminação da fonte de carbono causou uma queda acentuada no rendimento dos reatores anaeróbios, uma vez que a fonte de energia para as células e de elétrons para a redução dos corantes foi suprimida.

### 1.5 - Acoplamento entre métodos de remoção de corantes

O acoplamento entre métodos de remoção de corantes, ou outros poluentes orgânicos, visa aumentar a eficiência de remoção com redução de custo, visto que alguns compostos podem ser mais facilmente degradados por um método em relação a outro, ou mesmo as condições iniciais requerem o emprego de um método específico.

Fernandes *et al.*<sup>58</sup> realizaram a oxidação anódica em anodo de DDB de subprodutos do corante Laranja Ácido 7, advindos de um reator anaeróbio de leito fluidizado. Após 10 h de eletrólise a  $6,7 \text{ mA cm}^{-2}$ , foi observada total remoção da cor, das aminas aromáticas advindas do processo de redução biológica do azocorante e de biomoléculas resultantes da atividade dos microrganismos. Os autores concluíram que o processo de oxidação eletroquímica é interessante para o “polimento” final do efluente, ou seja, remoção de baixas concentrações de carga orgânica. Neste sentido, Zayas *et al.*<sup>59</sup> também relataram um bom rendimento do método de oxidação eletroquímico, utilizando anodo de  $\text{Ti/RuPb}(40\%)\text{O}_x$  e catodo de  $\text{Ti-PtPd}(10\%)\text{O}_x$  para o “polimento” final da carga orgânica advinda da vinhaça, após seu tratamento consecutivo empregando os métodos biológico (com reator anaeróbio de leito fluidizado) e de coagulação/flotação. Paralelamente à oxidação, o

método eletroquímico permitiu recuperar parte dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  empregados na forma de  $\text{FeCl}_3$  durante a coagulação.

Torres *et al.*<sup>60</sup> realizaram o acoplamento eletroquímico seguido da inoculação em meio biológico de um composto orgânico que é precursor para a fabricação de corantes. A eletrólise foi realizada galvanostaticamente na presença de NaCl, a 70 °C e aplicando 2 A. A célula eletroquímica consistia de um anodo de Pt e um catodo de Zr. O bioreator era de leito fixo e consistia de lodo ativado operado em modo aeróbio. A biodegradabilidade do efluente tratado eletroquimicamente foi monitorada pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Nas primeiras 3 h de operação eletroquímica, o efluente apresentou aumento de toxicidade, com conseqüente diminuição da biodegradabilidade, provavelmente devido à geração de compostos organoclorados. Após 4 h de operação, o sistema apresentou baixa toxicidade e, portanto, foi submetido a biodegradação. A completa remoção do carbono orgânico dissolvido foi atingida após 4,5 h de inoculação, sendo que os microrganismos não apresentaram nenhum tipo de inibição. Por outro lado, Cañizares *et al.*<sup>61</sup> constataram que a pré-oxidação eletroquímica com anodo de Si/DDB de um efluente real advindo da produção de formaldeído e uréia não aumentou sua biodegradabilidade. A melhor alternativa empregada seria a oxidação eletroquímica como última etapa, após o tratamento físico-químico e biológico do efluente.

Szpyrkowicz *et al.*<sup>62</sup> avaliaram o tratamento de um efluente advindo de uma indústria de curtume por cinco combinações distintas dos métodos biológico e eletroquímico: 1) somente o método biológico aeróbio; 2) tratamento anaeróbio do efluente seguido de eletrooxidação; 3) tratamento anaeróbio seguido de eletrooxidação e remoção final da DQO pelo método aeróbio; 4) eletrooxidação seguida de tratamento aeróbio; 5) tratamento aeróbio seguido da eletrooxidação. Constataram que a opção 5 promove excelentes rendimentos, com a redução em 80 % do tamanho da planta de tratamento. Contudo, o consumo energético do efluente tratado é em torno de 29 kW h m<sup>-3</sup>, em comparação com o menor custo do processo puramente biológico que foi de 8,47 kW h m<sup>-3</sup>. Segundo os autores, apesar do elevado custo, a opção tratamento aeróbio-eletrooxidação ainda é mais confiável, exigindo um tamanho menor da planta para operação.

## 1.6 - Metodologia do planejamento experimental

A metodologia do planejamento experimental é uma ferramenta estatística de grande utilidade para a otimização de processos. Ela permite o estudo simultâneo de várias variáveis, podendo-se fazer uma triagem inicial para verificar as que mais influenciam o processo (ou também a resposta do processo), com um número limitado de experimentos. Além disso, é possível a proposição de modelos matemáticos que descrevam quantitativa ou qualitativamente as regiões onde não foram realizados os experimentos, mas que fazem parte do sistema investigado. Com os modelos matemáticos é possível a construção de superfícies tridimensionais, ou mesmo superfícies de contorno (bidimensionais), para a visualização do comportamento de um processo frente às suas variáveis. O planejamento composto central é um dos planejamentos mais utilizados na otimização do processo de degradação de corantes, embora outros tipos de planejamento possam ser empregados, como o de Dohelert<sup>63</sup>. Segundo Fernández *et al.*<sup>63</sup>, os campos menos desenvolvidos na metodologia do planejamento experimental para a remoção de corantes são: a falta de triagem inicial e a não utilização de várias respostas para um único planejamento. A aplicação do planejamento experimental para a degradação de corantes engloba várias técnicas de tratamento, como oxidação eletroquímica, oxidação química, processos físico-químicos, biológicos etc. Alguns exemplos dos trabalhos na literatura estão descritos abaixo.

Zhang *et al.*<sup>64</sup> estudaram o efeito das variáveis concentração inicial da DQO, vazão, corrente e tempo de eletrólise durante a oxidação eletroquímica de um efluente têxtil real utilizando anodo de Nb/DDB. As variáveis que apresentaram maior influência na remoção da DQO foram a concentração inicial de DQO e a corrente aplicada. A concentração da DQO e a corrente estão relacionadas diretamente à eficiência de remoção, pois a eletrooxidação pode ser conduzida sob regime de transferência de carga ou de massa. Se a máxima remoção for desejada, é indicado operar o sistema com baixa concentração de DQO e altas correntes. Por outro lado, se a eficiência do processo de oxidação eletroquímica é almejada, o processo deve ser conduzido com altas concentrações de DQO e baixas correntes. Contudo, deve-se atentar para a possibilidade de desativação do anodo em baixas correntes aplicadas, devido à deposição de filmes poliméricos. Esses autores



também realizaram um estudo comparativo da remoção da carga orgânica com um anodo dimensionalmente estável (ADE). Observaram que o anodo de Nb/DDB apresentou taxas de remoção da DQO superiores às do ADE, com um baixo consumo energético devido ao seu maior poder oxidante.

Muthukumar *et al.*<sup>65</sup> estudaram o efeito da estrutura molecular na descoloração dos corantes Vermelho Ácido 88 (monoazo e monossulfônico), Laranja Ácido 7 (monoazo e monossulfônico), Laranja Ácido 10 (monoazo e dissulfônico) e Vermelho Ácido 73 (diazó e dissulfônico) utilizando os processos oxidativos avançados baseados no tratamento com O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foi constatado pela análise estatística que o corante com duas ligações azo (diazó) necessitou maiores tempos de tratamento para a descoloração. Entretanto, não apenas a presença do grupo azo foi decisiva para a eficiência de descoloração. O corante Vermelho Ácido 88, que possui dois grupamentos naftalênicos, é descolorido mais rapidamente do que aqueles contendo anéis aromáticos e somente um grupo naftalênico. Essa característica é devida ao ataque eletrofílico pelo O<sub>3</sub> no grupamento de naftaleno, que possui alta densidade eletrônica. A quantidade de substituintes sulfônicos também auxilia na descoloração, já que a solubilidade do corante aumenta, resultando em maior interação das moléculas do corante com os oxidantes gerados no processo. A acidez do meio também foi importante, já que em condições alcalinas o ozônio se decompõe em espécies radicalares secundárias com menor poder oxidante.

Rodrigues *et al.*<sup>66</sup> realizaram a degradação de um efluente têxtil sintético utilizando as técnicas de tratamento químico (com reagente Fenton) seguido do biológico (com lodo ativado). A otimização da degradação com o tratamento químico visou aumentar a biodegradabilidade do efluente, para que este fosse posteriormente degradado no sistema biológico. Apesar da perda de eficiência de remoção no tratamento químico, já que a resposta requerida foi o aumento da biodegradabilidade e não a taxa de remoção, o processo acoplado global resultou em taxas de remoção superiores às das técnicas aplicadas isoladamente.

## 1.7 - Objetivos

Diante do quadro geral abordado e tendo em conta a crescente preocupação com a contaminação dos recursos hídricos por poluentes orgânicos, como os corantes, os objetivos desta tese foram:

- Investigar e comparar o desempenho de anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ou Si/DDB no processo de oxidação eletroquímica de quatro corantes têxteis de distintas classes (Vermelho Reativo 141 – VR 141, Azul Ácido 62 – AA 62, Preto Direto 22 – PD 22, e Laranja Disperso 29 – LD 29), por meio da metodologia do planejamento experimental com a construção de superfícies de respostas;

- Investigar e otimizar a oxidação eletroquímica de um efluente têxtil real, utilizando anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Nb/DDB;

- Identificar os subprodutos de degradação durante a eletrooxidação do corante Azul Ácido 62;

- Realizar o acoplamento entre os métodos eletroquímico e biológico (modo anaeróbico), ou vice versa, para os corantes investigados.



**CAPÍTULO 2**  
**MATERIAL E MÉTODOS**



## 2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 - Ensaio eletroquímicos

#### 2.1.1 - Reagentes químicos utilizados

Os reagentes químicos utilizados para os ensaios eletroquímicos, assim como seu grau analítico foram:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (P.A., Acros), lauril sulfato de sódio, LSS (99 %, Fisher Scientific),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (99 %, Aldrich), HCl (36,5 %, JT Baker),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98,5 % Mallinckrodt),  $\text{HNO}_3$  (69 – 70 %, JT Baker),  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (P.A., JT Baker),  $\text{HgSO}_4$  (P.A., JT Baker),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (P.A., Qhemis), NaCl (P.A., Mallinckrodt),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (P.A., Merck), álcool isopropílico (99 %, JT Baker), Metanol (grau HPLC, Fischer), Acetonitrila (grau HPLC, JT Baker), ácido trifluoracético (grau HPLC, JT Baker), VR 141 (grau industrial, Dystar), AA 62 (grau industrial, Quimanil), PD 22 (grau industrial, Quimanil) e LD 29 (grau industrial, Quimanil). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, ou seja, nenhuma purificação adicional foi efetuada. Água desionizada (sistema Milli-Q<sup>®</sup> Academic – Millipore – 18,2 M $\Omega$  cm) foi utilizada para o preparo de todas as soluções.

As estruturas moleculares dos quatro corantes investigados nesta tese são mostradas na Figura 2.1. Os azocorantes VR 141, PD 22 e LD 29 são caracterizados por ligações do tipo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), que estão em conjugação com anéis aromáticos. O corante AA 62 possui um grupamento distinto, antraquinônico, que é caracterizado por uma quinona ligada em cada lateral por dois anéis aromáticos.

#### 2.1.2 - Preparo do substrato de Ti-Pt e eletrodeposição do filme de $\beta\text{-PbO}_2$

Inicialmente, procedeu-se a platinização do substrato de Ti (99,9 %, Sigma-Aldrich). Desse modo, peças de Ti (3,1 cm x 2,7 cm) foram jateadas com microesferas de vidro (60-70  $\mu\text{m}$ ), em ambas as faces, no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP), de modo a aumentar sua rugosidade. Em seguida, as peças foram limpas usando ultrassom por 30 min, imersas em álcool isopropílico. O banho utilizado para a eletrodeposição de Pt

consistia em  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  20 g  $\text{L}^{-1}$  em HCl 8,2 M, a 65 °C. O sistema eletroquímico utilizado era composto de uma célula termostaticada, contendo o eletrodo de Ti e dois contra-eletrodos de Pt. Imediatamente antes do início da eletrodeposição, a peça de Ti era decapada em HCl concentrado em ebulição, por 1 min. A densidade de corrente aplicada foi de 118 mA  $\text{cm}^{-2}$  durante 10 min, para proporcionar uma massa eletrodepositada de 36 mg  $\text{cm}^{-2}$  (espessura aproximada de 17  $\mu\text{m}$ ), assumindo-se 100 % de eficiência faradáica. Após o término, o eletrodo de Ti-Pt foi transferido para um béquer contendo água destilada a 65 °C, onde foi mantido até que fosse atingida a temperatura ambiente.

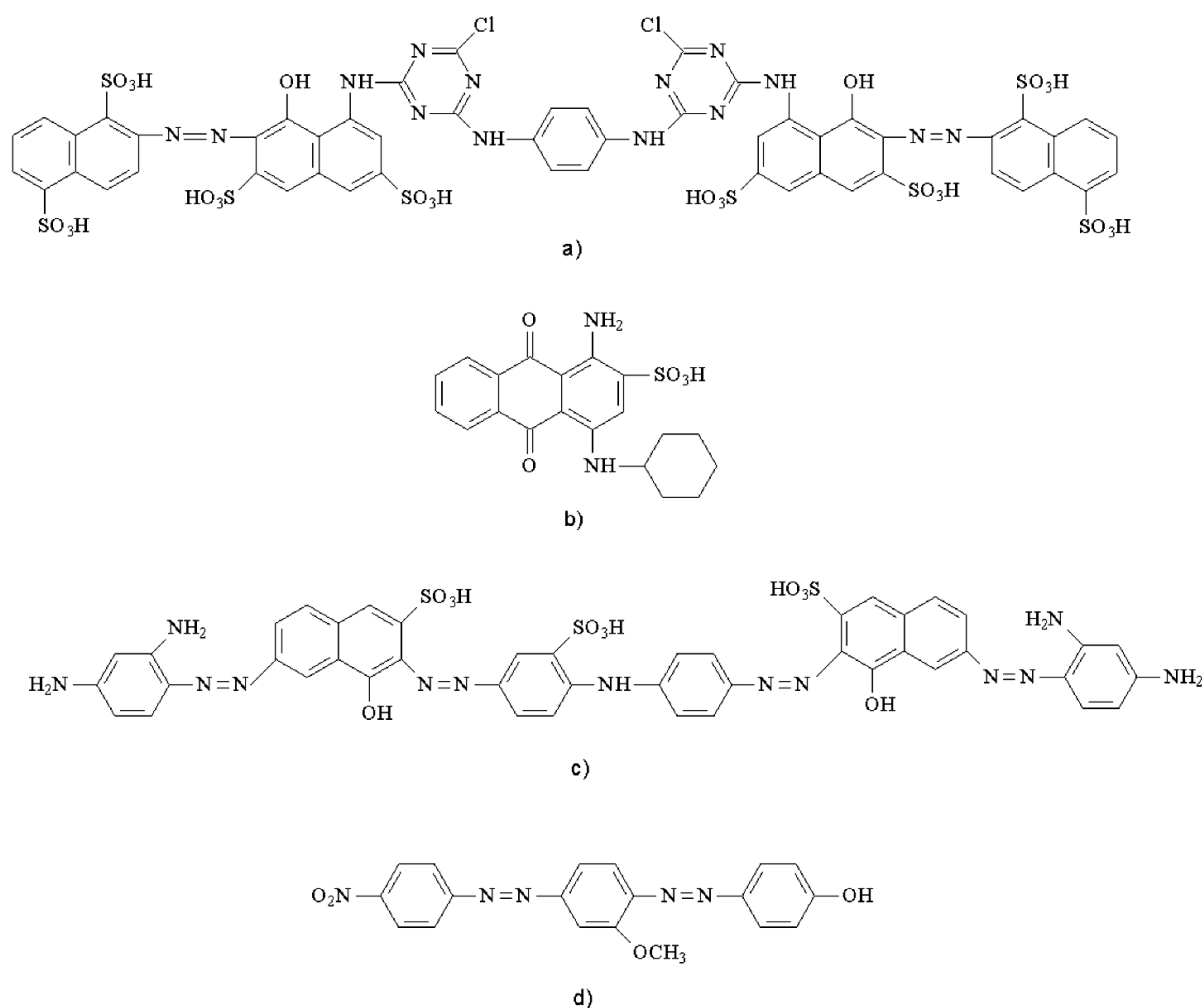


FIGURA 2.1 – Estrutura molecular dos corantes utilizados: a) Vermelho Reativo 141 – VR 141; b) Azul Ácido 62 – AA 62; c) Preto Direto 22 – PD 22; d) Laranja Disperso 29 – LD 29.

Na segunda etapa procedeu-se a eletrodeposição do filme de  $\beta\text{-PbO}_2$  em uma célula eletroquímica convencional contendo o eletrodo de Ti-Pt, dois contra-

eletrodos de aço inoxidável AISI 304 e um eletrodo referência de calomelano saturado. O banho para a eletrodeposição consistia em uma solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 M, contendo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ . A densidade de corrente aplicada foi de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , por 34 min, de modo a se obter uma massa de óxido de  $50 \text{ mg cm}^{-2}$ , supondo-se 100 % de eficiência faradáica. Após o término da eletrodeposição, o eletrodo foi transferido para um béquer contendo água destilada a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde foi mantido até que fosse atingida a temperatura ambiente.

### 2.1.3 - Sistema eletroquímico para os ensaios com anodo de $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$

Os ensaios de eletrooxidação de soluções contendo corantes foram realizados em um sistema eletroquímico em fluxo composto de uma célula eletroquímica (ou reator) do tipo filtro-prensa, conforme esquematizado na Figura 2.2. O reator, confeccionado em placas de acrílico, continha o anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ , fixado com cola de silicone em uma placa de acrílico, dois contra-eletrodos de Ni e borrachas de silicone para a vedação e separação entre os eletrodos. A área geométrica dos eletrodos e a distância entre eles foram de  $11,8 \text{ cm}^2$  e de  $0,5 \text{ cm}$ , respectivamente.

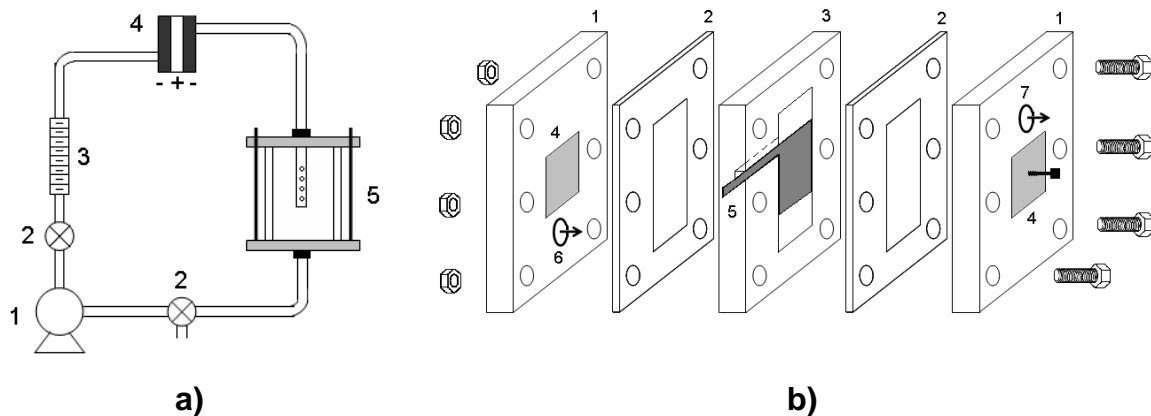


FIGURA 2.2 – a) Sistema eletroquímico utilizado nos experimentos de eletrooxidação: 1) bomba magnética; 2) válvulas; 3) rotâmetro; 4) reator filtro-prensa; 5) reservatório termostático. b) Reator filtro-prensa: 1) placas de acrílico contendo catodos de Ni com contato elétrico (4); 2) membranas de silicone; 3) placa de acrílico contendo o anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  (5); 6) entrada da solução; 7) saída da solução.



Antes da realização de cada ensaio, o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> era submetido a um pré-tratamento oxidativo em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup> por 10 min, para a limpeza superficial de qualquer impureza orgânica aderida ao filme de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

#### 2.1.4 - Concepção do planejamento experimental para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Os experimentos para a eletrooxidação de soluções contendo corantes foram realizados com o auxílio de um planejamento experimental completo do tipo composto central, analisando-se 4 variáveis (2<sup>4</sup>). A metodologia da superfície de resposta foi empregada para a visualização dos efeitos das variáveis no desempenho do sistema. As variáveis e os níveis investigados são mostrados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Variáveis investigadas e seus respectivos níveis para o planejamento experimental completo 2<sup>4</sup>, com anodo de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Variáveis independentes	Níveis codificados				
	-2	-1	0	1	2
Densidade de corrente, X <sub>1</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	25	50	75	100	125
pH, X <sub>2</sub>	1 (2,5) *	3 (4) *	5 (5,5) *	7	9 (8,5) *
Concentração de NaCl, X <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )	0	0,58	1,17	1,75	2,34
Temperatura, X <sub>4</sub> (°C)	15	25	35	45	55

\* Os valores entre parênteses referem-se à eletrooxidação do corante AA 62 – vide texto abaixo.

Para o caso do corante AA 62, os valores de pH foram modificados, pois em soluções muito ácidas (pH 1) ocorre uma descoloração significativa deste composto, o que irá comprometer as análises de remoção de cor. Cabe destacar que o valor do pH foi monitorado e ajustado constantemente com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH.

O erro puro e a falta de ajuste foram analisados mediante os resultados obtidos na tréplica do ponto central (nível 0, para as 4 variáveis). Além disso, os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

Devido a conhecimentos prévios do grupo de pesquisa<sup>43</sup>, algumas outras variáveis foram mantidas com valores fixos durante os experimentos: 1) concentração do corante em 100 mg L<sup>-1</sup>, 2) concentração do eletrólito suporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 0,1 M, 3) vazão em 360 L h<sup>-1</sup> ( $u = 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ) e 4) volume de solução eletrolisada em 0,4 L.

#### 2.1.5 - Análise dos experimentos realizados com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

O desempenho dos experimentos de eletrooxidação com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi analisado em termos da remoção de cor e da DQO. A análise da descoloração foi monitorada constantemente ao longo da eletrólise por espectrofotometria UV-vis (modelo Ultrospec 2100 pro, da Amersham Pharmacia Biotech) e em certos comprimentos de onda: i) 544 nm, para o corante VR 141; ii) 620 nm, para o corante AA 62; iii) 400 nm, para o corante PD 22; iv) 450 nm, para o corante LD 29. A análise da cor era monitorada usando-se 3 mL da solução eletrolisada, que subseqüentemente eram devolvidas ao reservatório do sistema. A carga por unidade de volume de solução eletrolisada (kA h m<sup>-3</sup>) para atingir 90 % de descoloração ( $Q^{90}$ ) foi utilizada para a modelagem do sistema eletroquímico e, conseqüentemente, na elaboração das superfícies de resposta.

Medidas de DQO no início e após 30 min ( $DQO^{30}$ : VR 141, AA 62 e PD 22) ou 120 min ( $DQO^{120}$ : LD 29) de eletrólise foram realizadas utilizando-se 2,5 mL de solução eletrolisada. As análises de DQO foram feitas conforme descrito na publicação *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*<sup>67</sup>, e consistiam na adição de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,5 mL) e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + HgSO<sub>4</sub> (1,5 mL). Posteriormente as amostras eram agitadas e colocadas em um bloco digestor (marca Hach), onde eram mantidas por 2 h a 150 °C, para a

completa digestão da matéria orgânica. Ao término da mesma, as amostras eram deixadas resfriar ao ar até a temperatura ambiente ser atingida. Em seguida, utilizando um fotômetro (marca Hach, modelo DR/890), a absorvância das amostras era medida no comprimento de onda 620 nm. Cabe ressaltar que, de acordo com testes realizados como parte deste trabalho, a faixa de concentração de NaCl utilizada nos diferentes ensaios realizados não interfere no resultado deste método analítico para a determinação de DQO.

O modelo matemático para  $Q^{90}$  e  $DQO^{30}$  (ou  $DQO^{120}$ ) foi ajustado utilizando equações lineares ou quadráticas do tipo  $Y = b_0 + \sum b_i X_i$  ou  $Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j$ , onde  $b_{0,i,ii,ij}$  são os coeficientes do modelo e  $X_{i,j}$  são as variáveis independentes. A escolha do modelo que melhor se adequava aos dados experimentais foi feito de acordo com testes estatísticos de *Student* (teste  $t$ ) e *Fischer* ( $F$ )<sup>68</sup>. Além disso, os modelos matemáticos e as superfícies de resposta foram construídos utilizando-se os softwares Excel 2003 e Origin 8.0, respectivamente.

#### 2.1.6 - Ensaio de desgaste para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Um ensaio prolongado de desgaste utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi realizado no sistema eletroquímico e reator indicados na Figura 2.2. O ensaio consistiu em uma eletrólise a 150 mA cm<sup>-2</sup> de uma solução salina (0,55 L: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M + NaCl 3,0 g L<sup>-1</sup>) a 35 °C e a uma vazão de 360 L h<sup>-1</sup>. Esta eletrólise foi conduzida por 48 h (8 h d<sup>-1</sup>, durante 6 dias) em um determinado valor de pH (3, 7 e 11). O tempo total de eletrólise foi de 144 h para cada valor de pH, sendo que este era monitorado *in situ*. Após cada dia de eletrólise, 2 mL de solução eram coletados e armazenados para a medição da concentração de íons Pb<sup>2+</sup> por espectrometria de absorção atômica (modelo AA 240 FS, da Varian). Ao final de cada 48 h, o catodo de Ni sofria ataque químico com solução de HNO<sub>3</sub> 10 M, para eventual oxidação do Pb metálico depositado no Ni. Esta solução também foi armazenada e seu teor de Pb determinado.

### 2.1.7 - Ensaio eletroquímico com anodo de Si/DDB: Características e sistema eletroquímico utilizado

Os ensaios de eletrooxidação utilizando anodo de Si/DDB foram realizados na Espanha, em Ciudad Real, no laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), sob supervisão do Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo. Este estágio-sanduiche foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por meio do PDEE – Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior.

O anodo de Si/DDB, fornecido pela empresa suíça Adamant Technologies SA, tinha formato circular, com 10 cm de diâmetro e área geométrica de 78 cm<sup>2</sup>. O filme de DDB foi depositado pela técnica de deposição química a vapor, em um substrato monocristalino de Si (dopagem tipo p), em apenas uma face. A dopagem especificada de boro no filme de DDB era de 500 mg L<sup>-1</sup>. Devido à fragilidade do substrato, o anodo de Si/DDB foi fixado com cola adesiva de prata em um substrato de aço inoxidável AISI 304.

A célula eletroquímica também era do tipo filtro-prensa, onde o anodo era colado a uma peça de resina, com cola do tipo epóxi. O contra-eletrodo era de aço inoxidável AISI 304, no formato circular, e também foi colado a uma peça de resina com cola do tipo epóxi. Placas de borracha e acrílico foram intercaladas entre os dois eletrodos para vedar e para se obter uma separação entre os eletrodos de 0,9 cm. Na Figura 2.3 são mostrados um esquema do sistema eletroquímico em fluxo utilizado nos experimentos de eletrooxidação e a célula eletroquímica.

Antes da realização de cada experimento, o anodo de Si/DDB era submetido a um pré-tratamento oxidativo em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, aplicando-se uma densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> por 10 min, para a limpeza superficial de qualquer impureza orgânica aderida ao filme de DDB.

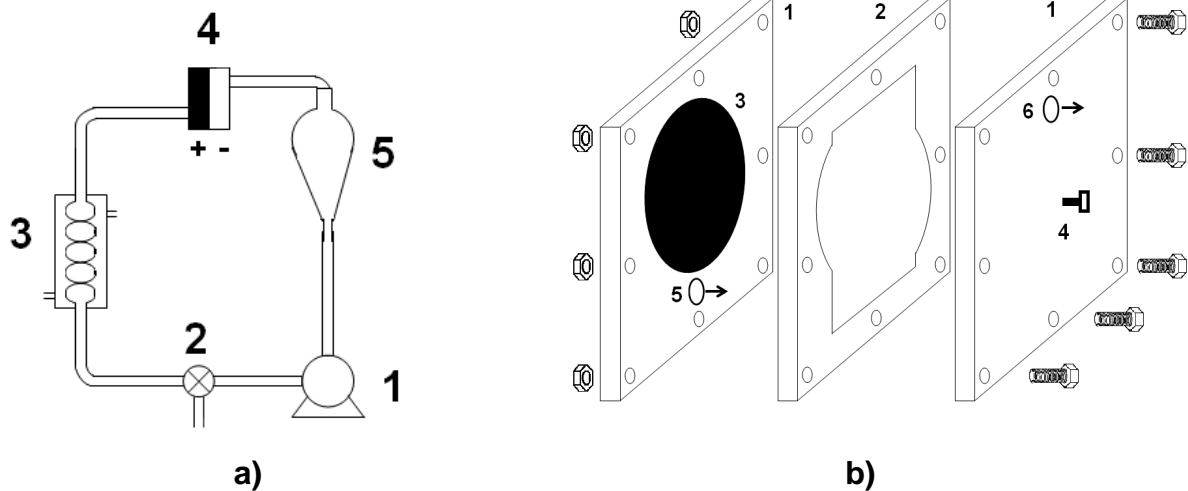


FIGURA 2.3 – a) Sistema eletroquímico utilizado nos experimento de eletrooxidação utilizando anodo de Si/DDB: 1) bomba magnética; 2) válvulas; 3) trocador de calor; 4) reator filtro-prensa; 5) reservatório. b) Reator filtro-prensa: 1) placas de resina contendo o anodo e catodo de aço inoxidável AISI 304; 2) membranas de borracha e acrílico; 3) anodo de DDB; 4) contato elétrico; (5) entrada da solução; 6) saída da solução.

### 2.1.8 - Concepção do planejamento experimental para o anodo de Si/DDB

A mesma metodologia e variáveis investigadas para os experimentos com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> também foram utilizadas nos experimentos com o anodo de Si/DDB. Contudo, os níveis das variáveis sofreram modificação, conforme mostrado na Tabela 2.2.

O erro puro e a falta de ajuste também foram analisados mediante os resultados obtidos na tréplica do ponto central (nível 0, para as 4 variáveis). Além disso, os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

Analogamente ao caso do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, algumas outras variáveis foram mantidas com valores fixos durante os experimentos: 1) concentração do corante em 100 mg L<sup>-1</sup>, 2) concentração do eletrólito suporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 0,1 M, 3) vazão em 400 L h<sup>-1</sup> e 4) volume de solução eletrolisada em 0,6 L. Novamente cabe destacar que, ao longo dos experimentos, os valores de pH foram monitorados e mantidos constantes dentro de uma faixa.

TABELA 2.2 – Variáveis investigadas e seus respectivos níveis para o planejamento experimental completo  $2^4$  com anodo de Si/DDB

Variáveis independentes	Níveis codificados				
	-2	-1	0	1	2
Densidade de corrente, $X_1$ (mA cm <sup>-2</sup> )	10	20	30	40	50
pH, $X_2$	3	5	7	9	11
Concentração de NaCl, $X_3$ (g L <sup>-1</sup> )	0	0,58	1,17	1,75	2,34
Temperatura, $X_4$ (°C)	15	25	35	45	55

### 2.1.9 - Análise dos experimentos realizados com anodo de Si/DDB

O desempenho dos experimentos de eletrooxidação com anodo de Si/DDB foi analisado em termos da remoção de cor, DQO, DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e COT (teor de carbono orgânico total), bem como do monitoramento do potencial zeta (no caso do corante LD 29). A análise da descoloração foi monitorada constantemente ao longo da eletrólise por espectrofotometria UV-vis (modelo UV-1603, da Shimadzu), na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm. A análise da cor era realizada com alíquotas de 3 mL da solução eletrolisada, que subsequentemente eram devolvidas ao reservatório. A carga por unidade de volume de solução eletrolisada (kA h m<sup>-3</sup>) para atingir 90 % de descoloração ( $Q^{90}$ ) foi utilizada para a modelagem do sistema eletroquímico e, conseqüentemente, para a elaboração das superfícies de resposta.

O decaimento da DQO foi monitorado ao longo da eletrólise, em intervalos de tempo pré-definidos e dependentes de cada experimento, coletando-se 2,0 mL da solução eletrolisada. Imediatamente após a coleta, a alíquota era transferida para frascos de solução digestora (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em meio ácido) adquiridos comercialmente (Spectroquant<sup>®</sup>, marca Merck). Posteriormente as amostras eram

agitadas e colocadas em um bloco digestor (marca Hach), onde eram mantidas por 2 h a 150 °C, para a completa digestão da matéria orgânica. Ao término da mesma, as amostras eram deixadas resfriar ao ar, até a temperatura ambiente ser atingida. Em seguida, a absorbância das amostras era medida no comprimento de onda 420 nm, utilizando um fotômetro (modelo DR 2010, marca Hach). A análise do planejamento experimental e a construção das superfícies de resposta foram feitas por meio dos valores percentuais de remoção da DQO após 6 min de eletrólise ( $DQO^6$ ), para todos os corantes estudados.

O decaimento do COT foi monitorado ao longo da eletrólise em intervalos de tempo definidos (0, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 min), para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22. Devido à baixa solubilidade do corante LD 29, este composto era retido no pré-filtro do equipamento, impossibilitando sua análise. A quantidade de amostra necessária para as análises foi de 5,0 mL. As determinações de COT (modelo 5050, marca Shimadzu) foi realizada pela subtração do teor de carbono inorgânico (CI) do de carbono total (CT), ou seja:  $COT = CT - CI$ . A alíquota era submetida a um tratamento inicial com HCl, para a eliminação de CI. Em seguida, a alíquota contendo apenas o carbono orgânico era conduzida para um forno com catalisador à base de platina, para a sua queima em torno de 640 °C. O  $CO_2$  gerado, inclusive durante a determinação do CI, era medido por infravermelho. A quantificação era realizada automaticamente por meio da comparação com curvas de calibração pré-definidas. As análises do planejamento experimental para o COT e a construção das superfícies de resposta foram feitas por meio dos valores percentuais de remoção do COT após 90 min de eletrólise ( $COT^{90}$ ), para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22.

A determinação do potencial zeta (modelo Zetasizer Nano, marca Malvern) foi realizada exclusivamente para as soluções eletrolisadas contendo o corante LD 29, dada sua natureza dispersa. Esta medida consistia na adição de 1,0 mL de solução eletrolisada, em certos intervalos de tempo (0, 30, 60, 120 e 180 min), em uma cubeta do tipo ilustrada na Figura 2.4.



FIGURA 2.4 – Cubeta utilizada nos ensaios para a determinação do potencial zeta (Disponível em <http://www.malvern.com/common/downloads/MRK496.pdf>. Acessado em 20/01/2010).

Esta cubeta possui dois terminais elétricos revestidos em Au, onde é aplicada uma diferença de potencial alternado. Por se tratar de um sistema coloidal, as moléculas do corante LD 29 migram na direção de um ou outro pólo, dependendo da carga superficial da molécula. A mobilidade das partículas é então medida utilizando-se a técnica de anemometria a raio laser. O conhecimento do valor da mobilidade eletroforética ( $\mu_e$ ) da partícula, junto com outros termos como intensidade do campo elétrico ( $E$ ), viscosidade absoluta ( $\eta$ ) e permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ) do meio, permite calcular o valor do potencial zeta ( $\zeta$ ), de acordo com a seguinte relação<sup>69</sup>:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \zeta E}{\eta} f\left(\frac{a}{x_{DL}}\right) \quad (33)$$

onde o fator numérico  $f(a/x_{DL})$  depende do raio da partícula ( $a$ ) e da espessura da dupla camada elétrica ( $x_{DL}$ ). Esse fator varia de 1 a 1,5, desde partículas com raio pequeno e em soluções diluídas, até partículas com raio elevado em soluções concentradas, respectivamente.

As análises do planejamento experimental para este parâmetro e a construção das superfícies de resposta foram feitas por meio dos valores percentuais da atenuação do potencial zeta após 180 min de eletrólise ( $\zeta^{180}$ ).

A DBO foi monitorada ao longo da eletrólise e alíquotas foram retiradas em tempos pré-definidos (0, 60, 120 e 180 min), para todos os corantes. O método consistia na adição de 1,8 mL da solução eletrolisada em ampolas de vidro, seguido do preenchimento desta com solução já preparada de um kit (marca Hach Lange).



As amostras eram deixadas a 20 °C por 5 dias (DBO<sub>5</sub>) em um bloco aquecedor (marca Hach). Após, eram adicionados 3 comprimidos à solução na cubeta, que faziam parte do kit para a determinação da DBO. Após a completa dissolução desses comprimidos, a absorbância das amostras era registrada em um fotômetro (modelo DR 5000, marca Hach). As análises obtidas para a DBO foram todas nulas, o que ocasionou a não modelagem deste parâmetro, como será discutido na respectiva seção do capítulo Resultados e Discussão.

A eficiência do processo de eletrooxidação das soluções dos corantes também foi analisada por meio da eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) e do consumo energético ( $w$ ), calculados de acordo com as equações a seguir.

$$\epsilon_{inst} = \frac{[DQO_{t+\Delta t} - DQO_t]FV}{8I\Delta t} \quad (34)$$

onde  $DQO_t$  e  $DQO_{t+\Delta t}$  se referem à DQO (g L<sup>-1</sup>) no tempo  $t$  e em  $t + \Delta t$  (s),  $F$  é a constante de Faraday,  $V$  o volume da solução eletrolisada e  $I$  a corrente aplicada.

$$w = \frac{Ult}{V} \quad (35)$$

onde  $U$  é o potencial de cela e  $t$  o tempo de eletrólise.

Os modelos matemáticos para  $Q^{90}$ ,  $DQO^6$ ,  $COT^{90}$  e  $\zeta^{180}$  foram ajustados utilizando-se de equações lineares ou quadráticas do tipo  $Y = b_0 + \sum b_i X_i$  ou  $Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j$ , onde  $b_{0,i,ii,ij}$  são os coeficientes do modelo e  $X_{i,j}$  as variáveis independentes. A escolha do modelo que melhor se adequava aos dados experimentais foi feito de acordo com os testes estatísticos de *Student* (teste  $t$ ) e *Fischer* ( $F$ ). Os modelos e as superfícies de resposta foram construídos utilizando os softwares Excel 2003 e Origin 8.0, respectivamente.

#### 2.1.10 - Aplicação dos anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Nb/DDB na eletrooxidação de um efluente têxtil real

O efluente têxtil foi coletado da empresa Tapetes São Carlos, localizada no município de São Carlos – SP. A coleta foi efetuada na tubulação de

entrada para a estação de tratamento da empresa. A quantidade coletada foi de 25 L, de modo a se poder realizar todos os experimentos necessários, evitando variações composicionais. O efluente, caracterizado por uma coloração amarelo-escura, continha uma grande quantidade de fibras advindas do processo de tingimento. Conseqüentemente, para eliminar essas fibras, o efluente foi filtrado a vácuo por duas vezes utilizando-se de papel de filtro convencional. Em seguida, foi estocado em geladeira a 4 °C. Na Tabela 2.3 são mostradas algumas características físico-químicas desse efluente.

Os anodos consistiam em Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (conforme descrição no item 2.1.2) e Nb/DDB. O eletrodo de Nb/DDB era diferente do utilizado durante os ensaios de eletrooxidação realizados na Espanha. Neste caso, o eletrodo de Nb/DDB foi comprado da empresa alemã Condias GmbH e consistia em um filme de DDB (5  $\mu$ m, com ambos os lados recobertos) sobre um substrato de Nb. A dopagem de boro especificada pelo fabricante era de 2000-4500 mg L<sup>-1</sup>. O sistema e reator eletroquímico utilizados foram similares aos da Figura 2.2. As áreas expostas dos anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Nb/DDB foram de 11,8 cm<sup>2</sup> e 36,4 cm<sup>2</sup>, respectivamente, sendo de aço inoxidável AISI 304 o contra-eletrodo utilizado no reator contendo o Nb/DDB.

TABELA 2.3 – Características físico-químicas do efluente têxtil como recebido e após sua filtração (valores indicados entre parênteses)

Parâmetros	Valores numéricos
pH	7,11 (7,55)
Condutividade / $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	273 (254)
Sólidos totais / mg L <sup>-1</sup>	558
Sólidos voláteis / mg L <sup>-1</sup>	378
Turbidez / NTU	172 (14,7)
DQO / mg L <sup>-1</sup>	729 (300)

Devido à baixa condutividade do efluente, para a realização dos ensaios eletroquímicos, a ele foi adicionado o sal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de modo que sua concentração atingisse 0,1 M.

As variáveis investigadas foram a densidade de corrente e a temperatura (25 °C e 55 °C). A variável densidade de corrente foi escolhida devido à

sua importância para o desempenho do processo eletroquímico e em termos econômicos. A variação da temperatura é importante porque os banhos de tingimento são operados em altas temperaturas. Os valores de densidade de corrente investigados foram escolhidos levando-se em conta as condições hidrodinâmicas do sistema eletroquímico, conforme descrito a seguir.

Inicialmente, determinou-se a corrente limite ( $i_{lim}$ ) do sistema, por meio de um procedimento descrito por Cañizares *et al.*<sup>41</sup>. Este ensaio consiste na aplicação de intervalos de potencial a uma solução no sistema eletroquímico (Figura 2.2) em fluxo sob uma determinada vazão. A solução é composta por  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,10 M,  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,05 M e  $Na_2CO_3$  0,50 M (eletrólito suporte), mantida a uma determinada temperatura e previamente desaerada com  $N_2$  por 10 min. Após a aplicação de cada potencial, a corrente era monitorada em função do tempo (cronoamperometria), até um valor constante ser atingido. As medidas foram efetuadas em um potenciostato/galvanostato (modelo PGSTAT 30, marca Ecochemie/Autolab), interfaciado a um computador gerenciado pelo software GPES (da Autolab). Assim, foi possível a obtenção de uma curva de polarização, onde o patamar obtido é característico da corrente limite, conforme o exemplo mostrado na Figura 2.5.

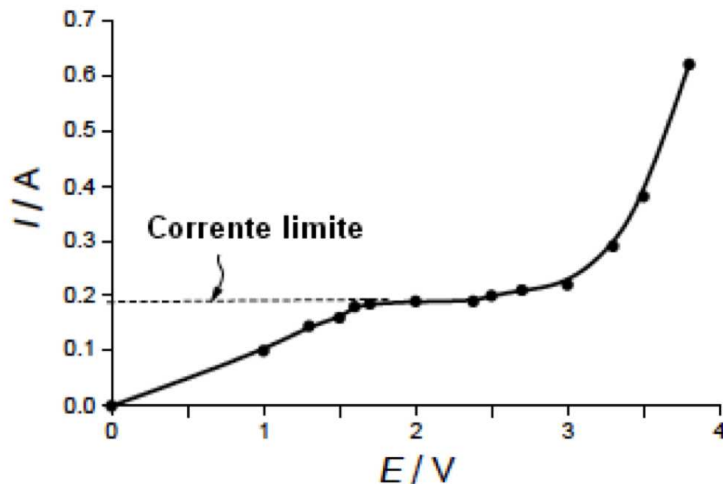


FIGURA 2.5 – Curva de polarização obtida por cronoamperometria, para a determinação da corrente limite ( $i_{lim}$ ), que é indicada pelo tracejado. Figura retirada e adaptada de Cañizares *et al.*<sup>41</sup>.

Após a obtenção do valor de  $i_{lim}$ , calculou-se o coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ), utilizando-se a seguinte equação:

$$k_m = \frac{I_{lim}}{nFAC_B} \quad (36)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na oxidação das espécies  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$  a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$ ,  $F$  a constante de Faraday,  $A$  a área dos anodos e  $C_B$  a concentração das espécies  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$  no seio da solução. Os valores de  $k_m$  obtidos para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e Nb/DDB foram de  $8,6 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  e  $2,9 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente, assumindo-se o coeficiente difusional igual ao das espécies de Fe. Em seguida, com base no modelo cinético proposto por Kapalka *et al.*<sup>15</sup> para a remoção da DQO, e tendo-se conhecimento do valor de  $k_m$  para o sistema eletroquímico em estudo, calculou-se o valor da densidade de corrente limite para os dois anodos, usando-se a equação a seguir e tendo por base os valores da DQO inicial e respectivos coeficientes de transporte de massa:

$$j_{lim}(t) = 4Fk_m DQO(t) \quad (37)$$

onde  $j_{lim}(t)$  é a densidade de corrente limite em um certo tempo  $t$  e  $DQO(t)$  é a DQO da solução eletrolisada ( $\text{mol m}^{-3}$ ) após o certo tempo  $t$ . Desse modo, as densidades de corrente escolhidas foram de 15, 30 e 45  $\text{mA cm}^{-2}$ , para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , e de 5, 10 e 20  $\text{mA cm}^{-2}$ , para o anodo de Nb/DDB. As densidades de corrente inferiores (15 e 5  $\text{mA cm}^{-2}$ ) foram estipuladas para o sistema operar inicialmente em regime de transferência de carga, enquanto que as maiores (45 e 20  $\text{mA cm}^{-2}$ ) para o sistema operar em regime de transporte de massa. Os valores restantes estão sob controle misto. Essa diferença no regime de operação irá se refletir principalmente na eficiência e no rendimento energético do processo de eletrooxidação. Outras variáveis mantidas constantes foram: volume da solução eletrolisada (0,4 L), vazão (360  $\text{L h}^{-1}$ ) e  $u$  (Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ : 0,5  $\text{m s}^{-1}$  e Nb/DDB: 0,3  $\text{m s}^{-1}$ ). O pH da solução ao longo da eletrólise não foi controlado.

O rendimento da eletrooxidação foi avaliado por meio do decaimento relativo da cor ( $A_{rel}$ ), em termos da absorbância monitorada em 400 nm, e da DQO ( $DQO_{rel}$ ). Devido à diferença de área entre os eletrodos, optou-se por realizar os experimentos comparativamente controlando-se a carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ), de modo que ao final de cada experimento  $Q_{ap}$  fosse igual a 9  $\text{kA h m}^{-3}$ . As análises de cor e de DQO foram efetuadas a cada 1 kA

h m<sup>-3</sup> de carga aplicada, por meio da extração de 2,5 mL da solução eletrolisada. A cor das amostras foi analisada em um espectrofotômetro UV-vis (modelo 8452 com detector de arranjo de diodos, marca HP), de 190 a 820 nm. Após a análise por UV-vis, 2,0 mL de cada amostra foram misturados em frascos de solução digestora contendo K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em solução ácida (marca Hach), para a oxidação da carga orgânica remanescente. Posteriormente esses frascos foram mantidos a 150 °C por 2 h, por meio de uma placa de aquecimento (marca Hach). Após o resfriamento das amostras, sua absorvância foi medida em 620 nm por meio de um fotômetro (modelo DR/2010, marca Hach), a fim de determinar o valor da DQO de cada amostra.

#### 2.1.11 - Identificação de intermediários reacionais

Os ensaios para a identificação dos intermediários reacionais foram realizados exclusivamente para o corante AA 62. As condições de eletrólise escolhidas foram as que proporcionaram a menor razão entre o consumo energético e a remoção da DQO<sup>30</sup> ( $w/DQO^{30}$ ): 0,59 A, [AA 62] = 100 mg L<sup>-1</sup>, pH 3, NaCl 1,75 g L<sup>-1</sup> e 45 °C, utilizando anodo de Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> ou de Nb/DDB (reator e sistema eletroquímico da Figura 2.2). De modo a verificar se as espécies oxidantes de cloro poderiam afetar os produtos de degradação, um experimento adicional também foi realizado em pH 11. A análise das amostras foi efetuada em tempos definidos (0, 10, 20, 40 e 60 min), coletando-se 10 mL da solução sendo eletrolisada. Após a coleta, 1,0 mL de solução de hidróxido de amônio concentrado era adicionado às amostras, para que fossem retidas mais facilmente na coluna C-18 utilizada para a extração em fase sólida. Os cartuchos de C-18 (modelo Strata C-18-E, marca Phenomenex<sup>®</sup>) possuíam tamanho e poro de partícula iguais a 55 μm e 70 Å, respectivamente. Inicialmente, os cartuchos eram lavados com 5,0 mL de metanol e de água desionizada, nesta sequência. Em seguida as soluções das amostras eram transferidas para os cartuchos de sílica. Todas as operações envolvendo os cartuchos foram feitas sob vácuo. Após a passagem da amostra pela sílica, os compostos orgânicos que ficaram retidos eram lavados com 10,0 mL de água desionizada para garantir a completa eliminação dos sais utilizados na eletrólise. Logo após a lavagem, os compostos retidos eram resuspendidos com 1,0 mL de metanol, a fim de concentrar os intermediários.

Os ensaios de separação foram realizados por cromatografia líquida (CL: WATERS Allience 2695) utilizando uma coluna comercial C-18 (modelo Synergy, marca Phenomenex<sup>®</sup>) de dimensões 250 mm x 4,6 mm. A fase móvel utilizada era composta de acetonitrila e água com a adição de ácido trifluoracético 0,1 M. O método cromatográfico consistia em um gradiente, começando com 10 % de acetonitrila (V/V) até atingir 65 %, em 40 min. A vazão utilizada foi de 1 mL min<sup>-1</sup>.

Após a otimização da separação por CL, as amostras foram analisadas em um detector UV-vis com arranjo de diodos (WATERS 2996) na faixa de 210 a 800 nm e por espectrometria de massas (EM: modelo QuattroLC-MICROMASS com analisador triplo-quadrupolo) empregando como fonte de íons um *electrospray*. Esta fonte de ionização é branda, permitindo que as moléculas dos corantes sofram pouca fragmentação, antes da análise pelo detector<sup>70</sup>. Desse modo, na maioria das vezes o pico base é o do íon molecular. A Figura 2.6 mostra o esquema de um *electrospray*. A solução que deixa o cromatógrafo líquido entra na fonte de íons do espectrômetro de massas pelo capilar (a). Este capilar se encontra aquecido e uma diferença de potencial é estabelecida entre ele e o contra-eletródo (b), para a formação dos íons. Estes podem ser mais ou menos acelerados dependendo da diferença de potencial entre o cone de amostragem (c) e o cone extrator (d), o que pode levar a uma maior ou menor dissociação das moléculas<sup>71</sup>. No presente estudo, a fonte de ionização foi operada nos modos positivo ou negativo, ou seja, variou-se a polaridade do capilar e contra-eletródo a fim de se investigar os íons positivos e negativos. No modo positivo foi aplicada uma diferença de potencial de 3,5 kV no capilar, 45 V no cone de amostragem e 4 V no cone extrator. No modo negativo esses valores foram de 3,2 kV, 30 V e 4 V, respectivamente. Além disso, a temperatura do capilar permaneceu em 350 °C e a da fonte de ionização em 100 °C.

A energia utilizada para a fragmentação das moléculas foi de 30 eV, sendo que o gás usado na câmara de colisão foi o Ar. Os espectros de massa foram obtidos no intervalo da relação  $m/z$  de 200 a 800, sendo analisados pelo software MassLynx.

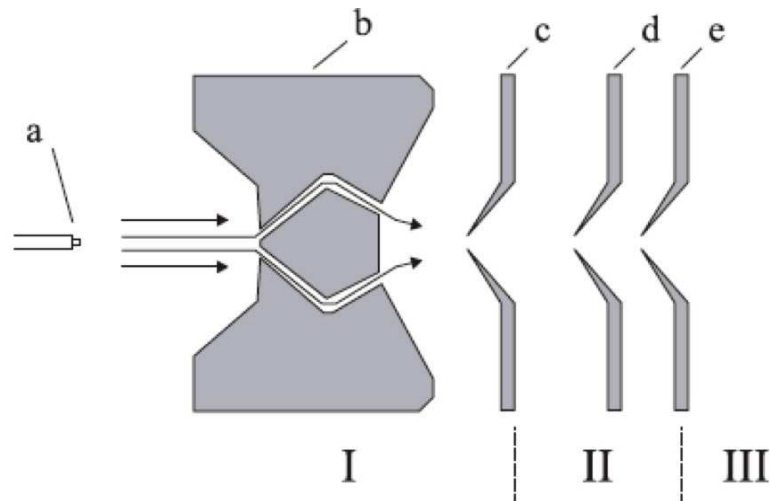


FIGURA 2.6 – Representação esquemática de uma fonte de ionização do tipo *electrospray*: a) capilar; b) contra-eletródo; c) cone de amostragem; d) cone extrator ou *skimmer*; e) lente do *skimmer*. A região I se encontra sob pressão atmosférica, a região II sob pressão intermediária e a região III sob alto vácuo. Esquema extraído de Moraes & Lago<sup>70</sup>.

## 2.2 - Ensaio biológicos

### 2.2.1 - Reagentes químicos utilizados

Os reagentes utilizados (todos P.A.) para os ensaios biológicos e respectivos fornecedores foram:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Qhemis),  $\text{NaCl}$  (Mallinckrodt),  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Baker),  $\text{NiSO}_4$  (Qhemis),  $\text{FeSO}_4$  (Qhemis),  $\text{FeCl}_3$  (Qhemis),  $\text{CaCl}_2$  (Qhemis),  $\text{CoCl}_2$  (Baker),  $\text{SeO}_2$  (Baker),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Qhemis),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Qhemis),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Qhemis) e extrato de levedura (Merck). As soluções foram preparadas com água destilada.

### 2.2.2 - Inóculo

O inóculo utilizado nos experimentos em batelada era lodo proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), o qual tratava água residuária de suinocultura. O inóculo é caracterizado por arqueias metanogênicas, bactérias anaeróbias e biomassa morta. O material biológico foi fornecido pelo Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da

Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Jaboticabal. O lodo foi armazenado a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e utilizado na forma como recebido.

A utilização do lodo de suinocultura deve-se a seu emprego na degradação de compostos aromáticos recalcitrantes, como os alquilbenzenos sulfonados<sup>72</sup>.

### 2.2.3 - Condições experimentais e solução nutriente

Os experimentos em batelada foram realizados em frascos Duran<sup>®</sup> de 1 L, sendo que o volume reacional foi de 0,6 L. O volume de inóculo adicionado foi de 60 mL (10 % do volume reacional), sendo o restante composto pela solução a ser degradada e solução nutriente. A solução nutriente é composta por micro e macronutrientes, essenciais para o desenvolvimento bacteriano. Na Tabela 2.4 são mostrados os constituintes e a concentração em estoque de cada componente dessa solução. Para cada experimento ou frasco reacional foi utilizado 1 mL de cada solução em estoque.

Inicialmente procedeu-se a análise da influência dos sais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 M) e  $\text{NaCl}$  (8,5, 17, 34, 51 e 85 mM), os quais foram utilizados durante a eletrólise das soluções contendo corantes. Assim, foram efetuados ensaios a distintas concentrações para cada sal e posteriormente para os dois juntos, e inclusive após a eletrólise de soluções aquosas contendo apenas os sais, de modo a verificar a influência das espécies oxidantes eletrogeradas no desempenho do ensaio biológico. Neste caso, a eletrólise das soluções sem corantes foi efetuada com anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  (reator filtro-prensa:  $75\text{ mA cm}^{-2}$  por 2 h) utilizando-se de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M como eletrólito suporte e adicionando-se  $\text{NaCl}$  em distintas concentrações (8,5, 17 e 26 mM). O pH (3 e 10) da solução eletrolisada na presença de  $\text{NaCl}$  também foi investigado. O desempenho do sistema anaeróbio com lodo de suinocultura, em relação ao meio contendo os sais e suas soluções eletrolisadas, foi avaliado por meio do decaimento da DQO proveniente da adição de extrato de levedura ( $0,5\text{ g L}^{-1}$ ) como fonte de carbono para os microrganismos. Esse extrato foi escolhido devido à sua fácil metabolização pelas bactérias do lodo anaeróbio. Desse modo, o decaimento comparativo da DQO na presença ou ausência dos sais foi avaliado, a fim de se obter dados quanto a eventual inibição do sistema bacteriano causada pela adição dos sais e de seus produtos de oxidação. Paralelamente,



frascos de controle contendo a solução eletrolisada, sem a adição de lodo e na presença do extrato de levedura, também foram analisados, a fim de verificar se o possível decaimento da DQO era proveniente da oxidação química causada pelos oxidantes presentes na solução eletrolisada.

A segunda etapa do ensaio biológico correspondeu à avaliação do desempenho do mesmo na presença ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) dos corantes VR 141, AB 62, PD 22 e LD 29. Devido à baixa carga orgânica advinda da adição dos corantes, procedeu-se a adição de extrato de levedura de modo a se atingir a concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

TABELA 2.4 – Solução em estoque de micro e macronutrientes utilizada nos ensaios biológicos com lodo proveniente de suinocultura<sup>73</sup>

Composto	Concentração / $\text{mg L}^{-1}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	62,5
$\text{NiSO}_4$	0,5
$\text{FeSO}_4$	2,5
$\text{FeCl}_3$	0,25
$\text{CaCl}_2$	23,5
$\text{CoCl}_2$	0,04
$\text{SeO}_2$	0,035
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	42,5
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	10,8
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	16,7

A terceira etapa dos ensaios biológicos foi focada no acoplamento com o método eletroquímico (MEQ). Desse modo, foram realizados dois ensaios: 1) tratamento biológico da solução de corantes, seguido da posterior eletrooxidação dos subprodutos, e 2) realização de uma pré-eletrooxidação da solução de corantes até um certo valor de  $Q_{\text{ap}}$ , seguida da sua disposição no meio biológico. Na pré-eletrooxidação, aplicou-se uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 4 h a 25

°C, para todos os corantes em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, no reator do tipo filtro-prensa com anodo de Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub>, a uma vazão de 360 L h<sup>-1</sup> (Figura 2.2). Nos ensaios dessa terceira etapa, a única fonte de carbono fornecida aos microrganismos foi a dos corantes, de modo a se atingir 600 mg L<sup>-1</sup> de carga orgânica para cada um. Para fins de comparação, também foram realizados ensaios biológico e eletroquímico separados, com o mesmo valor da carga orgânica anteriormente descrita. Isto teve como objetivo comparar a eficiência dos métodos sendo operados conjunta ou separadamente.

Para cada ensaio biológico na presença de sais, de corantes ou de ambos, um frasco controle contendo o lodo, solução nutriente e apenas extrato de levedura na concentração de 0,5 g L<sup>-1</sup> era ensaiado.

Antes de iniciar os ensaios em batelada, os frascos Duran<sup>®</sup> contendo as soluções de interesse eram submetidos a um fluxo de N<sub>2</sub> durante 1 min, apenas no *headspace* (região desde o gargalo do frasco até o limite superior da solução). Em seguida os frascos foram vedados com uma pré-tampa de borracha e uma tampa plástica com furo. Finalmente, os frascos foram colocados em agitadores comerciais e agitados constantemente a uma velocidade de 150 rpm. A temperatura no agitador foi mantida constante e em torno de 30 °C.

#### 2.2.4 - Análise das amostras dos ensaios biológicos

Amostras das soluções dos ensaios biológicos foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos de modo a não alterar significativamente o volume reacional. A fim de manter o caráter anaeróbio, as amostras eram retiradas por meio de seringas, furando-se a parte de borracha na tampa dos frascos Duran<sup>®</sup>. Logo em seguida o furo na borracha era suturado aspergindo-se a mesma com etanol e ateando-se fogo. Isto foi feito para minimizar o contato do meio com oxigênio atmosférico.

Depois de coletadas, as amostras eram submetidas a análise de pH e congeladas a -8 °C. Esta última etapa foi necessária para facilitar a etapa de filtração das amostras contendo o lodo. Depois de um dia congeladas, as amostras eram descongeladas à temperatura ambiente. Em seguida a parte sólida das amostras era sedimentada, submetendo os frascos de vidro a centrifugação (centrífuga Excelsia Baby II) por 1 min a 3000 rpm. O sobrenadante coletado foi

analisado em um espectrofotômetro UV-vis (modelo ULTROSPEC 2100pro, marca Amersham Pharmacia Biotech), na faixa de 200 a 800 nm. Essa etapa foi realizada rapidamente a fim de se evitar a possível reoxidação do corante em contato com o oxigênio atmosférico. Após a leitura, a solução sobrenadante era devolvida ao frasco inicial. A etapa posterior consistiu na filtração à vácuo das amostras, empregando membrana de filtração com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  (marca F. Maya). As amostras sem os corantes seguiram direto para esta etapa, após seu descongelamento. Em seguida, 2,5 mL de alíquota do filtrado foram submetidos à análise de DQO para a determinação da carga orgânica remanescente, conforme o método descrito anteriormente para a análise dos ensaios eletroquímicos.

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**



### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - Ensaio eletroquímicos

##### 3.1.1 - Eletrooxidação de soluções contendo corantes utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

A eletrooxidação de soluções contendo corantes foi realizada com o auxílio da metodologia do planejamento experimental, sendo os efeitos das variáveis visualizados por meio de superfícies de resposta. Devido à alta quantidade de informações, parte dos resultados será disponibilizada em apêndice desta tese, tais como: planilha com os níveis codificados, valores observados e previstos, consumo energético e análise de variância (ANOVA). Além disso, a análise dos resultados obtidos para cada corante será dividida em tópicos distintos.

##### 3.1.1.1 - Corante Vermelho Reativo 141

As equações matemáticas que melhor se ajustaram para descrever a remoção da cor (avaliada por meio da carga necessária para remoção de 90% da cor –  $Q^{90}$ ) e da DQO (avaliada por meio da percentagem de remoção da DQO após 30 min de eletrólise – remoção  $DQO^{30}$ ) estão representadas pelas equações 38 e 39. Os coeficientes não-significativos das equações matemáticas foram excluídos levando-se em consideração a análise de variância (ANOVA) e o teste  $t$  de Student (a 95 % de confiança), por meio do cálculo do valor do coeficiente crítico. Esses valores se encontram imediatamente sob os coeficientes do modelo calculados.

$$Q^{90} = \underset{\pm 0,015}{0,659} + \underset{\pm 0,018}{0,025} X_1 + \underset{\pm 0,018}{0,170} X_2 - \underset{\pm 0,018}{0,071} X_3 + \underset{\pm 0,018}{0,081} X_4 \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção } DQO^{30} = & \underset{\pm 13,13}{90,04} + \underset{\pm 1,64}{11,89} X_1 - \underset{\pm 1,64}{5,59} X_3 - \underset{\pm 1,64}{2,01} X_4 - \underset{\pm 1,85}{4,17} X_1^2 - \underset{\pm 1,85}{10,00} X_2^2 - \underset{\pm 1,85}{10,45} X_3^2 \\ & - \underset{\pm 1,85}{5,12} X_4^2 - \underset{\pm 2,46}{4,08} X_1 X_2 - \underset{\pm 2,46}{3,40} X_1 X_3 + \underset{\pm 2,46}{2,60} X_1 X_4 - \underset{\pm 2,46}{5,45} X_2 X_3 + \underset{\pm 2,46}{10,56} X_3 X_4 \quad (39) \end{aligned}$$

O modelo linear para  $Q^{90}$  apresentou falta de ajuste, de acordo com o teste  $F$ . Consequentemente, o modelo não é indicado para a previsão quantitativa da carga necessária para atingir 90 % de descoloração ( $Q^{90}$ ), já que valores negativos são obtidos. Contudo, é possível utilizar as superfícies de resposta para a escolha da melhor região de operação. O melhor modelo ajustado para  $DQO^{30}$  foi o quadrático. Uma boa correlação entre os valores previstos e observados foi obtida, sem falta de ajuste. A parte axial do modelo linear para  $Q^{90}$  não possui valores previstos; porém esses experimentos foram realizados e tais informações podem ser consultadas no Apêndice (seção 6.1).

Algumas superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  e  $DQO^{30}$  em função das variáveis pH, densidade de corrente e concentração de NaCl são mostradas nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente. Devido à importância do parâmetro pH, quando a eletrooxidação é efetuada na presença de NaCl (conforme mostrado na seção 1.3), esta variável terá prioridade na visualização dos efeitos para a remoção de cor e da DQO.

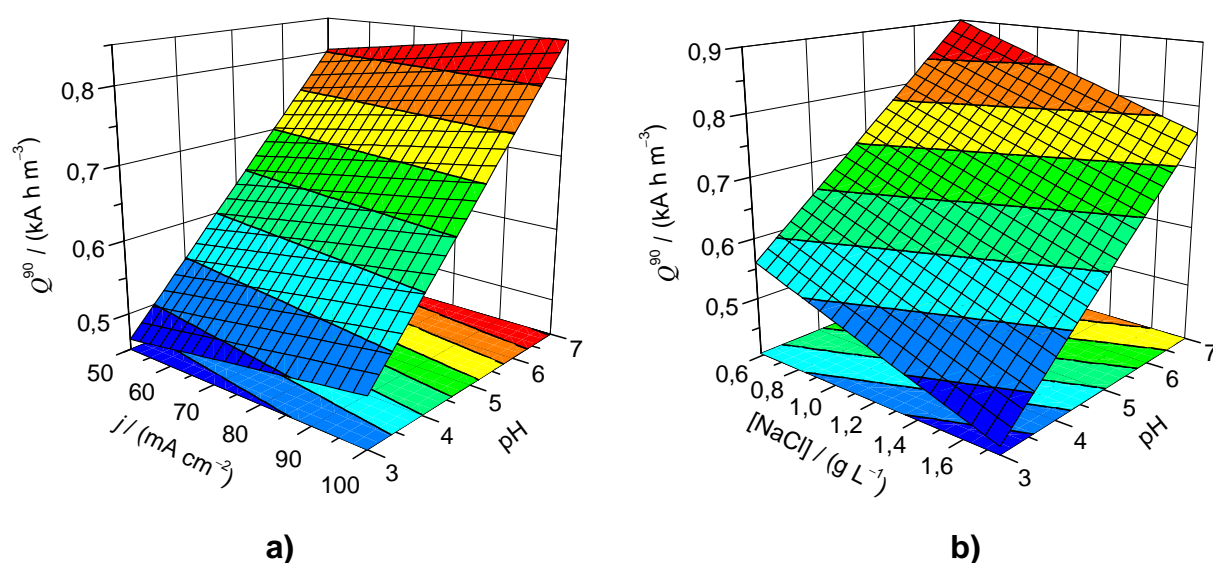


FIGURA 3.1 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: a) pH e densidade de corrente ( $[NaCl] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Percebe-se que a melhor condição para a remoção da cor, utilizando-se um baixo consumo de carga, é obtida em solução ácida na presença de NaCl. Isso ocorre devido à eletrogeração de espécies oxidantes de cloro do tipo  $Cl_2$

(predominante em  $\text{pH} < 3$ ) e majoritariamente do tipo  $\text{HClO}$  (predominante para  $3 < \text{pH} < 7,5$ ). Além disso, devido ao elevado potencial de oxidação desses oxidantes clorados<sup>8, 21</sup>, a quebra da ligação azo é facilitada neste meio ( $E^0(\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V/EPH}$  e  $E^0(\text{HOCl}) = 1,49\text{V/EPH}$ ). A espécie do tipo  $\text{ClO}^-$  é a predominante em  $\text{pH} > 7,5$ ; porém possui um potencial de oxidação inferior ao das demais espécies de cloro ativo ( $E^0(\text{ClO}^-) = 0,89 \text{ V/EPH}$ ). A diminuição da carga requerida para a descoloração com o aumento da concentração de  $\text{NaCl}$  se deve ao aumento da concentração dos oxidantes. Contudo, como as espécies  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HClO}$  são gasosas, altas temperaturas podem ocasionar a perda desses oxidantes com conseqüente perda de eficiência. Por outro lado, tal perda na remoção da cor pode não ser suficientemente significativa devido ao efeito do aumento do poder oxidante das espécies cloradas, e/ou ao efeito do aumento da cinética de reação entre as espécies de cloro e os compostos orgânicos. Segundo Deborde e von Gunten<sup>27</sup>, as reações entre as espécies de cloro e os compostos orgânicos podem ser de três tipos: i) reação de oxidação; ii) reação de adição a ligações insaturadas, e iii) reações de substituição eletrofilicas em sítios nucleofílicos. O aumento da densidade de corrente conduz a uma diminuição do tempo de eletrólise; contudo quando a análise é efetuada em termos de carga por unidade de volume de solução eletrolisada ( $Q_{\text{ap}}$ ), percebe-se um aumento gradativo de  $Q_{\text{ap}}$  para a remoção da mesma percentagem de cor. Isso decorre do fato de que o aumento da densidade de corrente implica em aumento do potencial de eletrodo, o que leva a um aumento da RDO, com conseqüente perda de eficiência de corrente.

Da Figura 3.2 depreende-se que soluções ligeiramente ácidas ( $\text{pH} \sim 6$ ) na presença de  $\text{NaCl}$  são propícias à remoção da DQO. Nesta faixa de  $\text{pH}$ , a espécie oxidante de cloro predominante é  $\text{HClO}$ , que é um agente oxidante forte. Percebe-se que a quantidade de  $\text{NaCl}$  máxima é atingida em torno de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ . Maiores concentrações de  $\text{NaCl}$  não favorecem a remoção da DQO, provavelmente devido às reações químicas de perda dos oxidantes clorados<sup>8, 21</sup>, com possível formação de espécies de cloro em estados de oxidação superiores, como  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  (reações 19 e 20), conforme mostrado na literatura<sup>26</sup> para o anodo de  $\text{Ti-Pt}$ . Essas últimas espécies não são eficazes para a oxidação da matéria orgânica<sup>24</sup>. O aumento da densidade de corrente resulta no aumento da remoção da DQO; porém o consumo energético associado a altas densidades de corrente pode tornar o processo inviável economicamente.



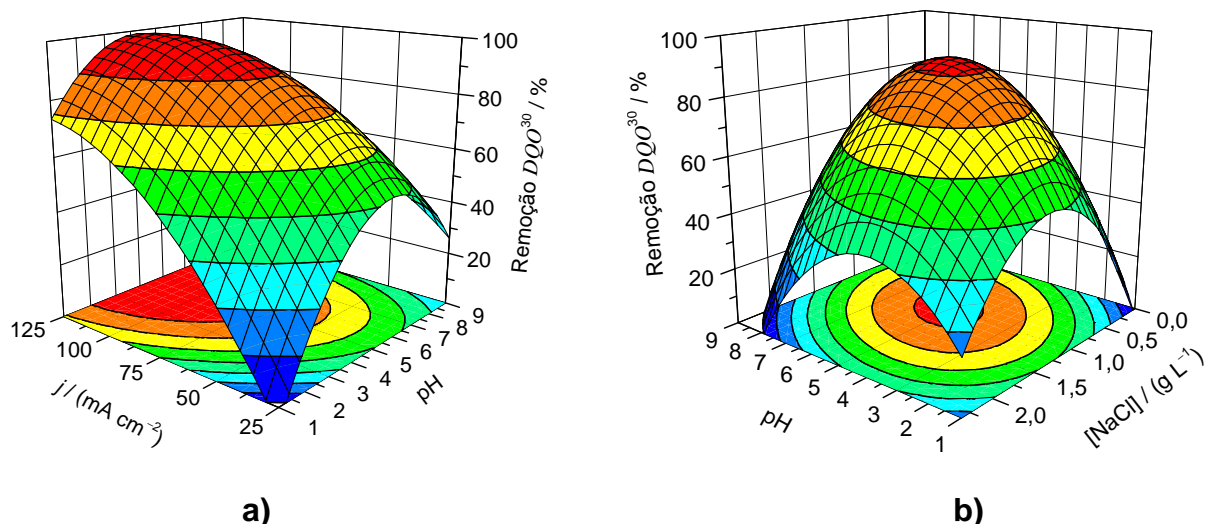


FIGURA 3.2 – Superfícies de resposta obtidas para  $DQO^{30}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: a) pH e densidade de corrente ( $[NaCl] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Com relação ao consumo energético por unidade de volume de solução eletrolisada ( $w$ ), é possível distinguir três condições operacionais que resultaram em valores mais baixos (Apêndice), conforme mostrado na Tabela 3.1. Além disso, esses valores foram comparados com aqueles relatados por Rajkumar & Kim<sup>74</sup> durante a eletrooxidação do corante VR 141 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando anodo dimensionalmente estável (ADE).

TABELA 3.1 – Comparativo das condições que levaram ao menor consumo energético por unidade de volume de solução eletrolisada ( $w$ ), para remoção de 90 % da cor do corante VR 141 utilizando anodo Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

$j / (\text{mA cm}^{-2})$	pH	$[NaCl] / (\text{g L}^{-1})$	$\theta / ^\circ\text{C}$	$w / (\text{kW h m}^{-3})$
75	1	1,17	35	0,78
50	3	1,75	25	1,66
50	3	1,75	45	1,57
36*	6,2-6,5*	1,5*	25*	3,45*

\*Valores obtidos da literatura<sup>74</sup> para 95 % de descoloração, usando um ADE.

Percebe-se que houve uma redução significativa no valor de  $w$  para a condição de eletrólise em pH 1 (~ 77 %) e pH 3 (~ 54 %), em comparação com o relatado por Rajkumar & Kim<sup>74</sup>. Essa redução ocorreu principalmente devido ao pH da solução (espécie predominante de cloro é  $\text{Cl}_2$  e menor potencial de célula) e ao tipo de material de anodo utilizado.

### 3.1.1.2 - Corante Azul Ácido 62

Os modelos matemáticos que melhor se ajustaram às respostas  $Q^{90}$  e  $DQO^{30}$  estão descritos pelas equações 40 e 41. Os coeficientes não-significativos foram excluídos de acordo com a ANOVA e o teste  $t$  de Student.

$$Q^{90} = 0,402 + 0,095 X_2 - 0,146 X_3 + 0,078 X_4 \quad (40)$$

$\pm 0,010$      $\pm 0,012$      $\pm 0,012$      $\pm 0,012$

$$\begin{aligned} \text{Remoção } DQO^{30} = & 55,22 + 8,76 X_1 + 3,27 X_2 + 6,44 X_3 + 4,76 X_4 - 3,00 X_1^2 - 4,48 X_2^2 \\ & - 4,19 X_3^2 + 1,73 X_1 X_2 - 3,04 X_1 X_4 + 2,10 X_2 X_3 + 2,48 X_3 X_4 \quad (41) \\ & \pm 8,86 \quad \pm 1,11 \quad \pm 1,11 \quad \pm 1,11 \quad \pm 1,11 \quad \pm 1,25 \quad \pm 1,25 \\ & \pm 1,25 \quad \pm 1,66 \quad \pm 1,66 \quad \pm 1,66 \quad \pm 1,66 \end{aligned}$$

Os modelos apresentados apresentaram uma boa correlação entre os dados previstos e os observados, ambos permanecendo sem falta de ajuste, de acordo com o teste  $F$ . A parte axial do modelo linear para  $Q^{90}$  não possui valores previstos; porém esses experimentos foram realizados e maiores informações podem ser consultadas no Apêndice (seção 6.2).

Algumas das superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas (pH, NaCl e temperatura) são mostradas na Figura 3.3. A importância do pH em soluções eletrolisadas na presença de NaCl foi destacado anteriormente. Soluções ácidas na presença de NaCl favorecem a descoloração (baixas cargas necessárias) devido a eletrogeração de espécies cloradas do tipo  $\text{Cl}_2$  e HOCl. Devido a essas espécies serem gasosas nas condições normais de temperatura e pressão, o aumento de temperatura não favorece a remoção de cor. Essas e outras características são semelhantes àquelas encontradas para a descoloração do corante VR141.

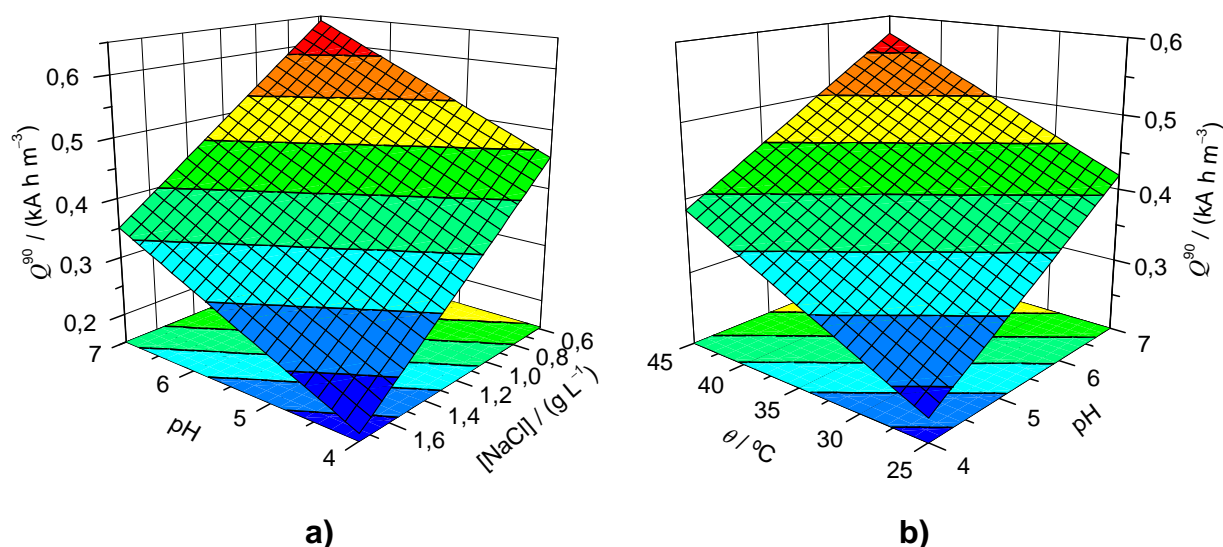


FIGURA 3.3 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Durante a eletrooxidação do corante AA 62, foi observado o aparecimento de um intermediário de coloração avermelhada ao longo da eletrólise, principalmente em condições ácidas. Não há relatos da eletrooxidação desse corante na literatura; contudo, Vanhulle *et al.*<sup>75</sup> observaram o aparecimento da mesma coloração quando realizaram a biodegradação deste corante, utilizando fungos. Esses autores concluíram, por meio de análise com espectrometria de massas, que se tratava de um dímero, em relação ao composto inicial, caracterizado pela perda do ciclo hexano e consequente formação de uma ligação azo com o grupo amino de outra molécula do corante. Por outro lado, Rajkumar *et al.*<sup>76</sup> propuseram uma rota mecanística de degradação eletroquímica para o corante Azul Reativo 19, cuja única diferença estrutural para o AA 62 é a substituição do grupo ciclohexano pelo benzenovinilsulfônico, onde havia o aparecimento de um intermediário vermelho, identificado como 1-amino antraquinona.

Algumas superfícies de resposta obtidas para a  $DQO^{30}$  em função das variáveis estudadas são mostradas na Figura 3.4. A melhor condição para a remoção da  $DQO^{30}$  é na faixa de pH entre 5 e 8, utilizando altas concentrações de NaCl. Para essa faixa de pH até 7,5, a espécie de cloro predominante é HOCl, conforme discutido anteriormente, e acima de pH 7,5 a espécie  $\text{ClO}^-$  é quem predomina. Apesar do baixo potencial de oxidação desta espécie, sua concentração

em solução aquosa é maior do que a das espécies gasosas  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HOCl}$ , por se tratar de um íon. Conseqüentemente, altas taxas de remoção da  $\text{DQO}^{30}$  podem ser atingidas na presença do íon  $\text{ClO}^-$ . Esses valores de pH estão de acordo com aqueles já descritos anteriormente durante a eletrooxidação do corante VR 141. Portanto, diferentes condições de pH são necessárias para a eficiente remoção da cor e da DQO. Além disso, temperaturas elevadas favoreceram a remoção da DQO. Essa característica pode ter sido ocasionada devido ao efeito do aumento do poder oxidante das espécies cloradas ( $\text{HOCl}$ ), apesar de sua perda para a atmosfera.

O consumo energético para a remoção da cor permaneceu em valores baixos, tais como 0,64 e 0,93  $\text{kW h m}^{-3}$ , para a condição de pH 4 e temperatura de 25 °C e 45 °C, respectivamente. Além disso, os valores de  $w$  permaneceram próximos aos obtidos para o corante VR 141.

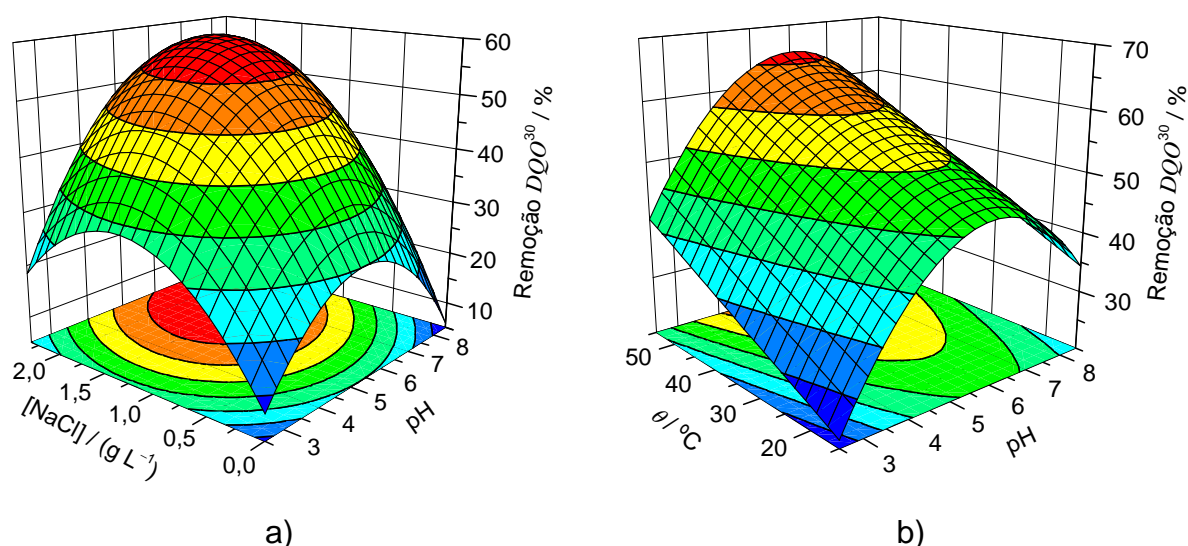


FIGURA 3.4 – Superfícies de resposta obtidas para  $\text{DQO}^{30}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ °C}$ ) e b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

A similaridade de condições das variáveis investigadas para a remoção de cor e DQO dos corantes VR 141 e AA 62 permitem concluir que o desempenho da eletrooxidação desses compostos em anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  não depende das suas estruturas químicas.

Outro ponto importante a destacar são as altas cargas e os altos consumos energéticos requeridos para a remoção de cor na ausência de NaCl

(experimento 24 na planilha do Apêndice). Isto sugere o papel fundamental das espécies de cloro na remoção da cor, já que os outros oxidantes eletrogerados ( $O_3$ ,  $S_2O_8^{2-}$  e radical hidroxila) estão em menor concentração ou são pouco eficientes.

### 3.1.1.3 - Corante Preto Direto 22

As equações matemáticas que resultaram no melhor ajuste entre os dados experimentais e teóricos, para  $Q^{90}$  e  $DQO^{30}$ , foram:

$$Q^{90} = 2,403 + 0,144 X_1 - 0,351 X_2 - 0,375 X_3 + 0,148 X_4 - 0,071 X_1^2 + 0,114 X_2^2 + 0,146 X_3^2 + 0,216 X_4^2 + 0,156 X_1 X_2 - 0,069 X_1 X_4 - 0,157 X_2 X_4 \quad (42)$$

$\pm 0,290$      $\pm 0,036$      $\pm 0,036$      $\pm 0,036$      $\pm 0,036$      $\pm 0,041$      $\pm 0,041$      $\pm 0,041$   
 $\pm 0,041$      $\pm 0,054$      $\pm 0,054$      $\pm 0,054$

$$\text{Remoção } DQO^{30} = 63,54 + 11,89 X_1 + 5,23 X_2 + 6,69 X_3 + 4,19 X_4 - 2,66 X_2^2 - 10,44 X_3^2 - 7,29 X_4^2 + 3,41 X_1 X_4 + 6,00 X_2 X_3 + 3,26 X_3 X_4 \quad (43)$$

$\pm 11,74$      $\pm 1,47$      $\pm 1,47$      $\pm 1,47$      $\pm 1,47$      $\pm 1,65$      $\pm 1,65$   
 $\pm 1,65$      $\pm 2,20$      $\pm 2,20$      $\pm 2,20$

Os coeficientes não-significativos foram excluídos de acordo com a ANOVA e o teste  $t$  de Student. Os dados teóricos e experimentais apresentaram boa correlação para  $Q^{90}$ . Contudo, o modelo para a  $DQO^{30}$  apresentou uma ligeira falta de ajuste, de acordo com o teste  $F$ . Maiores informações podem ser encontradas no Apêndice (seção 6.3).

Algumas das superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis pH, NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.5. Percebe-se que a região ótima de pH para a remoção da cor é deslocada no caso do corante PD 22, em relação aos corantes VR 141 e AA 62. Neste caso, soluções aquosas eletrolisadas na presença de NaCl apresentam uma menor carga ( $Q^{90}$ ) para a descoloração em soluções neutras a básicas ( $pH \geq 7$ ). A espécie de cloro predominante nesta região, acima de pH 7,5, é o íon  $ClO^-$ . Apesar do baixo potencial de oxidação desta espécie, sua concentração em solução aquosa deve ser superior às das outras espécies ( $Cl_2$  e  $HOCl$ ), que são gasosas. A mudança da faixa de pH ótima para a descoloração também pode estar relacionada ao comprimento de onda escolhido para análise (400 nm). Isto decorre do fato de que durante as eletrólises com o corante PD 22, a coloração escura rapidamente era eliminada gerando um

intermediário amarelo (somente na presença de NaCl), cujo comprimento de onda máximo era em torno de 400 nm. Este fato acarretou no aumento e conseqüente diminuição da remoção da cor em função do tempo de eletrólise. Além disso, conforme discutido na literatura<sup>77, 78</sup>, a formação de intermediários pode resultar em constantes cinéticas distintas para a eletrooxidação do composto inicial e do intermediário, com este último apresentando geralmente uma diminuição da constante cinética, com conseqüente aumento no tempo de eletrólise. No presente caso, o intermediário formado em torno de 400 nm também se mostrou mais recalcitrante para a oxidação mediada pelas espécies cloradas, em relação ao composto inicial. Desse modo, uma maior carga requerida para  $Q^{90}$  foi necessária. Aliado a isso, a mudança da faixa de pH está relacionado ao aumento na concentração dos oxidantes, já que dificilmente a concentração das espécies cloradas gasosas permanecerá constante com o tempo.

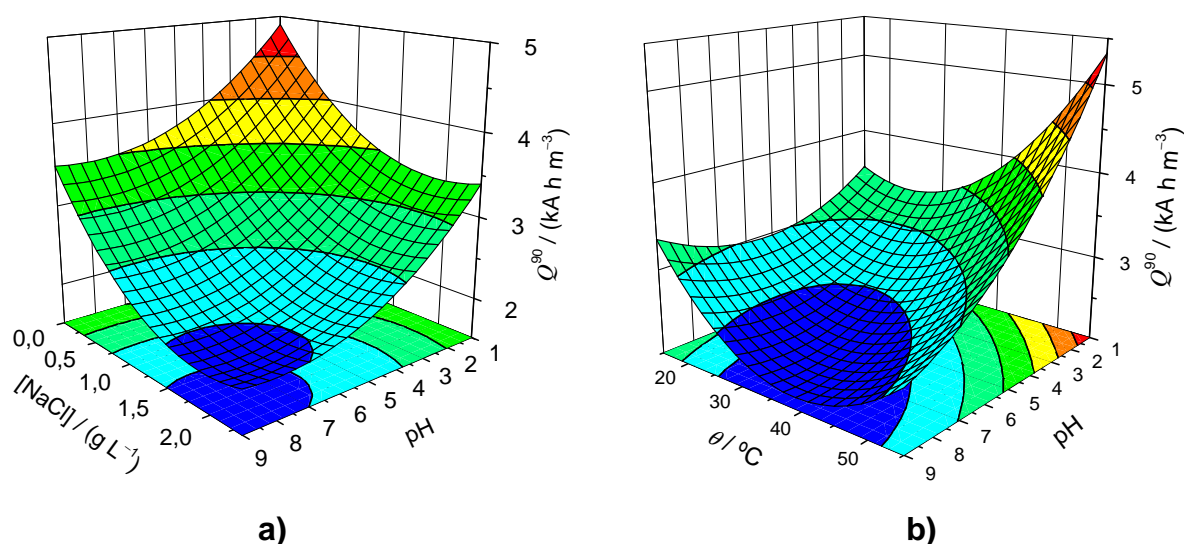


FIGURA 3.5 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

A concentração de cloro total (uma medida de todas as espécies oxidantes de cloro presentes em solução) é mostrada na Figura 3.6a em função do tempo de eletrólise e para três condições de pH. Claramente a solução ácida (pH 1) apresenta uma concentração de cloro total constante ao longo do tempo de eletrólise e inferior àquela apresentada pela solução básica (pH 9). Soluções

ligeiramente ácidas apresentam concentrações de cloro total crescentes, contudo inferiores aos valores apresentados para soluções básicas. No caso da solução de pH 1, claramente a concentração da espécie oxidante de cloro (cloro gasoso) já atingiu um valor limite após 20 min de eletrólise, nas condições operacionais utilizadas. Adicionalmente, esses dados confirmam a maior concentração da espécie oxidante de cloro ( $\text{ClO}^-$ ) em solução básica, devido ao seu caráter iônico. Comportamento similar também foi observado por Cañizares *et al.*<sup>22</sup>, durante a eletrooxidação de solução de NaCl 0,1 M a 35 °C, em anodo de Si/DDB. A determinação de cloro total foi realizada utilizando-se as mesmas condições que as dos experimentos do planejamento composto central. O método colorimétrico para a determinação de cloro total é chamado de DPD, sendo descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*<sup>67</sup>. O reagente utilizado foi adquirido comercialmente (marca Hach). A Figura 3.6b mostra que a concentração das espécies de cloro total aumenta mais significativamente com o tempo de eletrólise em temperaturas acima de 35 °C.

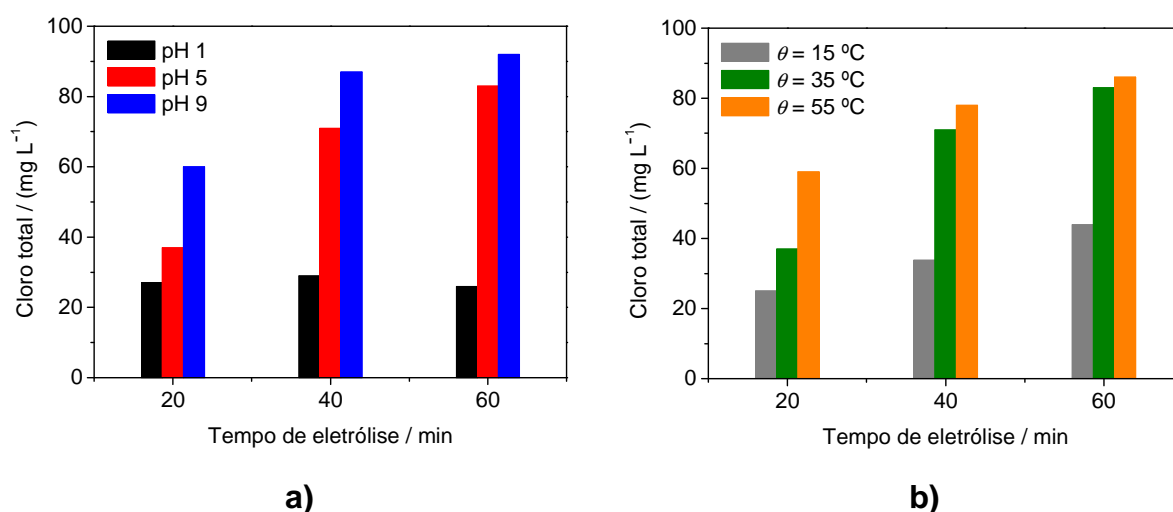


FIGURA 3.6 – Concentração de cloro total em função do tempo de eletrólise para três condições de pH ( $\theta = 35\text{ }^\circ\text{C}$ ) (a) e de temperatura (pH 5) (b) usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. A eletrólise foi conduzida nas seguintes condições:  $j = 75\text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{ M}$ ,  $[\text{NaCl}] = 1,17\text{ g L}^{-1}$  e vazão =  $360\text{ L h}^{-1}$ .

Os dados da Figura 3.6 ratificam as observações feitas para os corantes VR 141 e AA 62, no sentido de fornecerem as maiores taxas de remoção da DQO em pH entre 5 e 7. A rápida descoloração em pH ácido para aqueles

corantes, apesar da baixa concentração dos oxidantes clorados, sugere que o ataque ao grupo cromóforo é susceptível à espécie  $\text{Cl}_2$ .

Outro ponto importante com relação à Figura 3.5 é que, neste caso, temperaturas mais altas facilitam a remoção da cor, com conseqüente diminuição da carga ( $Q^{90}$ ). Isto ocorre devido à combinação entre o aumento do poder oxidante e da concentração das espécies oxidantes de cloro. No caso do corante PD 22, a descoloração total medida se refere ao intermediário.

Algumas das superfícies de resposta obtidas para a remoção da  $\text{DQO}^{30}$ , em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura, são mostradas na Figura 3.7. A condição de pH ótima para a remoção da DQO ocorre para valores superiores a 7, o que está de acordo com as observações realizadas para os corantes VR 141 e AA 62. Conforme discutido anteriormente, essa condição de pH possibilita a eletrogeração de uma grande quantidade de oxidantes que facilita a oxidação da molécula orgânica. Temperaturas entre 35 °C e 40 °C parecem ser as ótimas para a remoção da DQO, devido ao aumento do poder oxidante e da concentração das espécies cloradas. Altas temperaturas ou concentrações de NaCl prejudicam a oxidação, provavelmente devido às reações de perda de oxidantes, com conseqüente formação de espécies cloradas em estados de oxidação superiores ( $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ ), conforme discutido na seção 1.3.

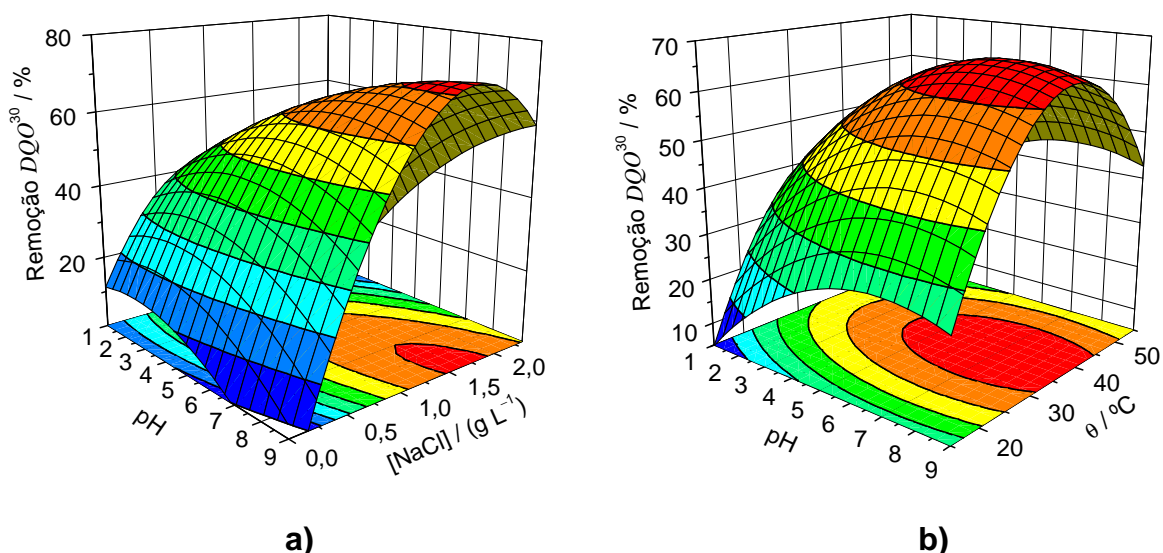


FIGURA 3.7 – Superfícies de resposta obtidas para  $\text{DQO}^{30}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ : a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).



O consumo energético associado à remoção da cor para o corante PD 22 é alto em comparação àqueles requeridos para a descoloração dos corantes VR 141 e AA 62. O menor valor neste caso foi em torno de 8 kW h m<sup>-3</sup>. Cabe lembrar que os valores de *w* estão associados à descoloração completa da solução, ou seja, do composto inicial e de eventual intermediário. Isso mostra que, neste caso, o intermediário formado apresentou-se recalcitrante à oxidação de seu grupo cromóforo do que o corante inicial.

Outro ponto importante foi que o experimento realizado na ausência de NaCl (nº 24 da planilha do Apêndice) apresentou uma carga (*Q*<sup>90</sup>) comparável aos demais experimentos com NaCl. Isso indica que os oxidantes clorados são pouco eficazes na oxidação do cromóforo e que outros oxidantes, como ·OH, O<sub>3</sub> e S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, apesar de serem eletrogerados em menor concentração, desempenham um papel importante no ataque ao grupo cromóforo e, conseqüentemente, na oxidação da matéria orgânica.

### 3.1.1.4 - Corante Laranja Disperso 29

As equações matemáticas resultantes do melhor ajuste entre os dados experimentais e teóricos, para *Q*<sup>90</sup> e *DQO*<sup>30</sup>, foram:

$$Q^{90} = 6,880 \pm 1,114 - 0,974 \pm 0,139 X_1 - 0,936 \pm 0,139 X_2 + 0,838 \pm 0,139 X_3 + 0,740 \pm 0,139 X_4 + 0,565 \pm 0,157 X_1^2 - 0,196 \pm 0,157 X_2^2 + 0,544 \pm 0,157 X_3^2 + 1,023 \pm 0,157 X_4^2 + 0,311 \pm 0,209 X_1 X_2 - 0,568 \pm 0,209 X_1 X_3 + 0,232 \pm 0,209 X_2 X_3 - 1,128 \pm 0,209 X_2 X_4 \quad (44)$$

$$\text{Remoção } DQO^{30} = 77,63 \pm 9,60 + 4,52 \pm 1,20 X_1 + 4,41 \pm 1,20 X_2 + 7,59 \pm 1,20 X_3 + 5,39 \pm 1,20 X_4 - 3,56 \pm 1,35 X_2^2 - 8,12 \pm 1,35 X_3^2 - 2,77 \pm 1,80 X_1 X_2 + 4,05 \pm 1,80 X_1 X_3 + 11,83 \pm 1,80 X_1 X_4 - 2,37 \pm 1,80 X_2 X_4 - 5,23 \pm 1,80 X_3 X_4 \quad (45)$$

Os coeficientes não significativos foram excluídos das equações, de acordo com a ANOVA e o teste *t* de Student. Não foi observada falta de ajuste para os modelos matemáticos desenvolvidos para *Q*<sup>90</sup> e *DQO*<sup>30</sup>, com base no teste *F*. Além disso, os dados previstos e observados apresentaram boa correlação. Maiores informações sobre os modelos podem ser consultadas no Apêndice (seção 6.4).

Algumas das superfícies de resposta obtidas para *Q*<sup>90</sup> em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.8. A

região de pH ótima para a remoção da cor (menor consumo de carga) é acima do valor 8. Como discutido anteriormente para o corante PD 22, essa região de pH é caracterizada pelo predomínio da espécie de cloro do tipo  $\text{ClO}^-$ , que, apesar de seu baixo poder oxidante, atinge uma concentração maior. Outra característica similar com relação ao corante PD 22 é a alta carga requerida ( $Q^{90}$ ) para a remoção da cor, o que sugere que o corante LD 29 é recalcitrante. Essa característica pode ser decorrente do composto se apresentar na forma dispersa, e não devido à sua estrutura molecular, já que o LD 29 possui uma das estruturas química menos complexas (menor peso molecular) dentre os corantes estudados. Os compostos dispersos são parcialmente solúveis em água, o que resulta em uma baixa eficiência de descoloração, já que o equilíbrio  $\text{LD 29(s)} \rightleftharpoons \text{LD 29(aq)}$  só é deslocado com a eliminação do composto na forma solubilizada. Além disso, como descrito por Muthukumar *et al.*<sup>65</sup>, que estudaram o efeito dos substituintes sulfônicos na descoloração de corantes por processos oxidativos avançados, o aumento desses substituintes conduz a uma maior solubilidade do corante em solução, o que resulta em maior descoloração devido à maior interação dos oxidantes com a molécula do corante. Como a molécula do LD 29 não possui nenhum grupamento do tipo sulfônico, sua solubilidade e consequente interação com os oxidantes são pequenas. Desse modo, soluções neutras a básicas são favorecidas para a descoloração devido à maior concentração de espécies oxidantes neste meio, em comparação com soluções ácidas (ver Figura 3.6).

Um outro ponto interessante a se destacar dos resultados apresentados na Figura 3.8 é a baixa dependência com relação à concentração de NaCl, ou seja, baixas concentrações de NaCl (0 - 1,0 g L<sup>-1</sup>) são requeridas para a descoloração do corante LD 29. Este comportamento é distinto daquele observado para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22, que são solúveis em água. Entretanto, comportamento similar com relação à concentração de NaCl foi observado por Bechtold *et al.*<sup>79</sup> durante a eletrooxidação de um corante disperso utilizando anodo de Si/DDB. Os autores observaram que adições sucessivas de NaCl (de 6,4 x 10<sup>-5</sup> a 0,14 g L<sup>-1</sup>) não resultaram em um aumento na taxa de descoloração, o que foi atribuído por eles a uma contribuição não significativa das espécies de cloro na eletrooxidação do composto. Outro fator importante para os baixos teores de descoloração atingidos, pode ter sido a combinação de baixas concentrações do

corante LD 29, com as altas concentrações de oxidantes clorados, o que resultou no aumento das taxas de perda desses oxidantes (seção 1.3).

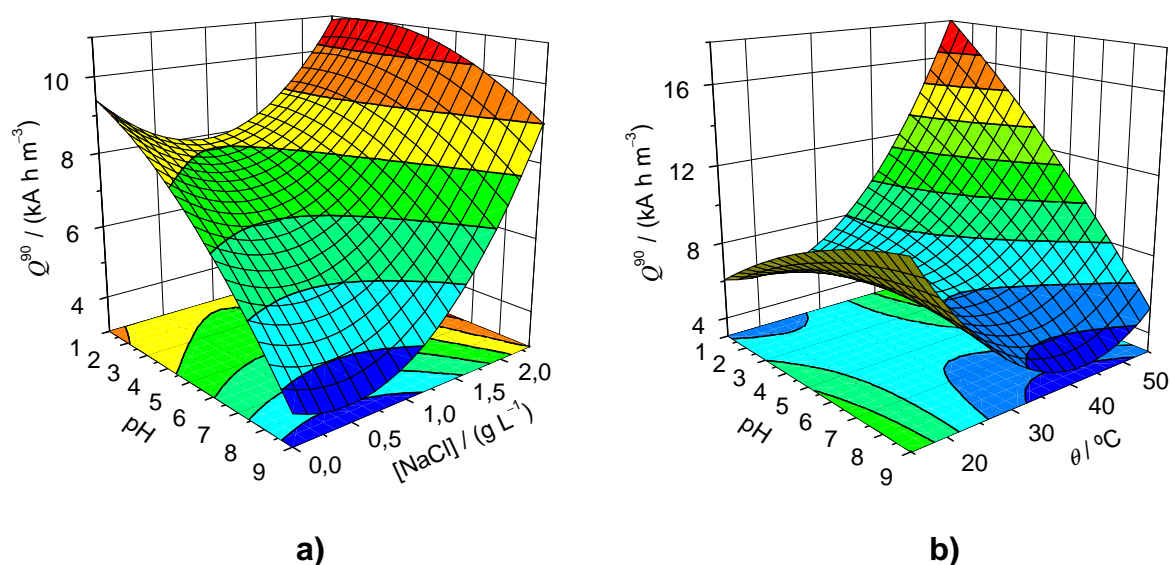


FIGURA 3.8 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Um indício adicional da pouquíssima influência do NaCl sobre a remoção da cor pode ser verificado nos experimentos 24 e 25 (ver planilha no Apêndice), realizados na ausência e presença ( $2,34 \text{ g L}^{-1}$ ) de NaCl, respectivamente. Percebe-se que a carga ( $Q^{90}$ ) e o tempo requerido para o experimento sem NaCl ( $9,49 \text{ kA h m}^{-3}$  e 258 min) são ligeiramente maiores do que os na presença deste sal ( $9,27 \text{ kA h m}^{-3}$  e 252 min).

Altas temperaturas (entre  $40$  e  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) levaram a uma melhor eficiência de descoloração, provavelmente devido ao aumento da solubilidade ou do poder oxidante das espécies eletrogeradas. Além disso, durante os experimentos de eletrooxidação, não foram observadas mudanças de coloração, advindas da formação de intermediários.

Uma outra possível explicação para a maior reatividade do composto LD 29 nas condições de pH básico em altas temperaturas pode ser a maior dissolução desta molécula, advinda da reação do grupo substituinte R-NO<sub>2</sub> com as espécies HOCl/CIO<sup>-</sup>, de modo a gerar um substituinte carregado do tipo R-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o

que aumentaria a solubilidade deste corante, conforme as reações descritas por Deborde & von Gunten<sup>27</sup> e Lahoutifard *et al.*<sup>80</sup>.

O alto consumo energético (valor médio em torno de 47 kW h m<sup>-3</sup>) requerido para a descoloração deste corante, inclusive em comparação com os demais estudados, sugere que a sua eletrooxidação em anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> não é indicada. Outros métodos para a remoção de cor e carga orgânica, como a eletrocoagulação, parecem ser os mais indicados para o corante LD 29, devido a seu caráter disperso. Phalakornkule *et al.*<sup>81</sup> constataram que o tempo necessário para a remoção da cor de solução do corante Vermelho Disperso 1 (100 mg L<sup>-1</sup>), por eletrocoagulação com anodos de Fe ou Al, varia de 3 – 5 min.

Algumas superfícies de resposta obtidas para a remoção da DQO<sup>120</sup> do corante LD 29 em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas Figura 3.9. Percebe-se que a região de pH ótima para a remoção da carga orgânica permaneceu entre os valores 5 e 7,5, que é a região de predominância da espécie clorada HOCl. Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22; contudo o tempo de eletrólise em que as alíquotas foram retiradas para se avaliar o valor da DQO foi de 120 min para o corante LD 29, e de 30 min para os demais corantes, devido à pouca variação na DQO até 30 min de eletrólise. Altas temperaturas também favoreceram a remoção da carga orgânica, conforme observado para os outros corantes estudados. Contudo, um ponto aparentemente incoerente é a alta concentração de NaCl (entre 1,25 e 1,50 g L<sup>-1</sup>) requerida para a remoção da DQO, em comparação àquela requerida para a descoloração. Isso decorre do fato de que se a matéria orgânica é degradada com altas concentrações de oxidantes clorados, era de se esperar a remoção da cor em condições similares, pois a oxidação da molécula orgânica acarreta em alterações estruturais com consequente alteração da cor (formação de intermediários), ou mesmo descoloração. Uma explicação razoável talvez pudesse ser a oxidação de impurezas contidas no corante, já que o mesmo é de grau industrial, ou mesmo determinações errôneas para a remoção da DQO, de modo que a eliminação dessa pudesse ocorrer antes da completa remoção da cor. A fim de investigar esse possível fenômeno, foi realizado um experimento em que a remoção da cor e da DQO foram monitorados ao longo do tempo de eletrólise. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.10.

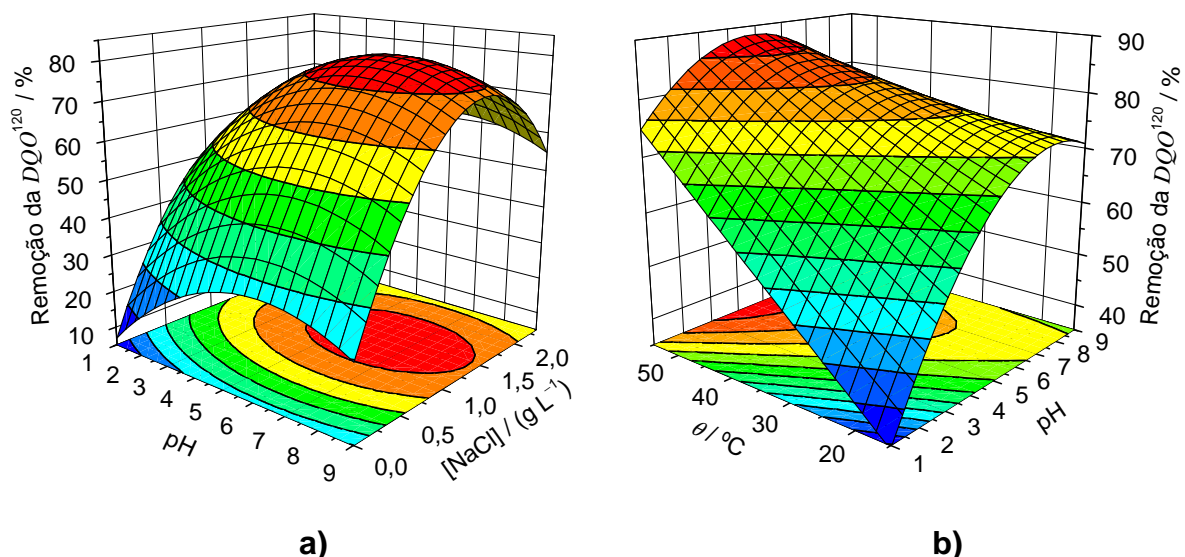


FIGURA 3.9 – Superfícies de resposta obtidas para  $DQO^{120}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

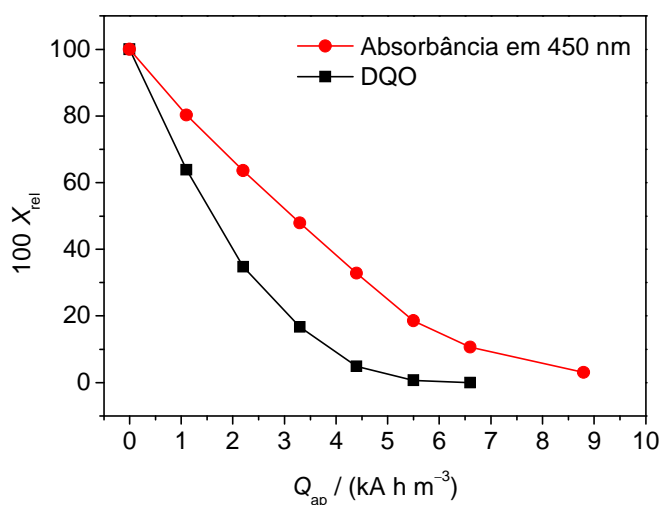


FIGURA 3.10 – Remoção da cor (em termos de absorvância,  $A_{rel}$  – em 450 nm) e da DQO ( $DQO_{rel}$ ) em função da carga aplicada na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Condições impostas para a eletrooxidação:  $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 9,  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Da análise desta figura, depreende-se uma característica ainda não relatada na literatura, tanto quanto pudemos constatar: a remoção total da DQO previamente à remoção da cor. Segundo a curva de decaimento obtida, a solução eletrolisada tem sua DQO removida totalmente após a passagem de  $Q_{ap} = 6,5 \text{ kA h m}^{-3}$ ; contudo, para este valor de  $Q_{ap}$  a solução ainda exibe uma certa coloração.

Como a presença de cor indica necessariamente a presença de matéria orgânica advinda do corante LD 29, é possível afirmar que parte dela não está sendo oxidada pela solução ácida digestora de  $K_2Cr_2O_7$  a 150 °C (durante os ensaios de DQO), ou que a matéria orgânica está sendo oxidada somente até certo estágio. Este fato pode estar relacionado às diferentes condições encontradas para a remoção de cor e de DQO na presença de NaCl. Tais características não foram observadas para os outros corantes estudados, ou seja, sempre foi observado o decaimento da cor previamente ao da DQO, ou seja, em tempos de eletrólise maiores.

### 3.1.2 - Eletrooxidação de soluções contendo corantes utilizando anodo de Si/DDB

Similarmente ao caso das eletrólises dos corantes realizadas com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, devido à alta quantidade de informação parte dos resultados está disponibilizada no Apêndice desta tese, tais como: planilha com os valores observados e previstos, consumo energético e análise de variância (ANOVA). Além disso, a análise dos resultados obtidos para cada corante será dividida em distintos tópicos.

#### 3.1.2.1 - Corante Vermelho Reativo 141

Neste caso, a remoção da cor continua sendo avaliada por meio de  $Q^{90}$ . Já a remoção da DQO é avaliada por meio da percentagem de remoção da DQO após 6 min de eletrólise – remoção  $DQO^6$ , pois esta remoção, em princípio ocorreu mais rapidamente. Por outro lado, a remoção de COT é avaliada por meio da percentagem de sua remoção após 90 min de eletrólise – remoção  $COT^{90}$ . As equações matemáticas que melhor se ajustaram aos dados observados e previstos para esses três parâmetros estão mostradas abaixo. Os coeficientes não significativos foram excluídos dos modelos de acordo com a análise de variância (ANOVA) e o teste  $t$  de Student (a 95 % de confiança). Maiores informações sobre os modelos podem ser consultadas no Apêndice (seção 6.5)

$$\begin{aligned}
 Q^{90} = & 1,337 \pm 0,244 - 0,127 \pm 0,030 X_1 + 0,297 \pm 0,030 X_2 + 0,101 \pm 0,030 X_3 + 0,080 \pm 0,030 X_4 - 0,165 \pm 0,034 X_1^2 - 0,048 \pm 0,034 X_2^2 - 0,092 \pm 0,034 X_3^2 \\
 & - 0,111 \pm 0,034 X_4^2 - 0,048 \pm 0,021 X_1 X_2 + 0,049 \pm 0,021 X_1 X_3 + 0,081 \pm 0,021 X_1 X_4 + 0,159 \pm 0,021 X_2 X_3 + 0,058 \pm 0,021 X_2 X_4 \\
 & - 0,120 \pm 0,021 X_3 X_4
 \end{aligned} \tag{46}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Remoção } DQO^6 = & 93,61 \pm 7,40 + 16,96 \pm 0,92 X_1 + 11,27 \pm 0,92 X_3 + 2,64 \pm 0,92 X_4 - 5,90 \pm 1,04 X_1^2 - 1,97 \pm 1,04 X_2^2 - 13,27 \pm 1,04 X_3^2 \\
 & - 4,53 \pm 1,04 X_4^2 + 1,53 \pm 1,39 X_1 X_3 + 7,45 \pm 1,39 X_1 X_4 - 2,74 \pm 1,39 X_2 X_3 - 2,37 \pm 1,39 X_3 X_4
 \end{aligned} \tag{47}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Remoção } COT^{90} = & 77,09 \pm 3,11 + 9,61 \pm 0,39 X_1 - 6,30 \pm 0,39 X_2 - 8,51 \pm 0,39 X_3 - 2,72 \pm 0,39 X_4 - 1,69 \pm 0,44 X_1^2 - 2,20 \pm 0,44 X_2^2 \\
 & - 2,11 \pm 0,44 X_3^2 - 1,19 \pm 0,44 X_4^2 - 1,34 \pm 0,58 X_1 X_2 + 4,84 \pm 0,58 X_1 X_4 + 3,95 \pm 0,58 X_2 X_4 + 3,96 \pm 0,58 X_3 X_4
 \end{aligned} \tag{48}$$

Os modelos quadráticos não apresentaram falta de ajuste, de acordo com o teste *F*, sendo que os dados previstos e observados obtiveram boa correlação. Apesar de não haver falta de ajuste, a região com alta concentração de NaCl e para pH na faixa 3 a 4 prevê valores de  $Q^{90}$  negativos.

Algumas das superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.11. Como enfatizado na seção 3.1.1, para os experimentos de eletrooxidação utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, a variável pH é uma das mais importantes quando o tratamento eletroquímico é conduzido na presença de NaCl, devido à especiação das espécies de cloro eletrogeradas. Analisando-se a Figura 3.11a, conclui-se que soluções ácidas (pH ~ 4) na presença de altas concentração de NaCl são as melhores condições para a remoção da cor (baixo consumo de  $Q^{90}$ ). Essa condição é decorrente da presença da espécie oxidante de cloro HOCl (3 < pH < 7,5), que possui um alto poder oxidante, conforme relatado anteriormente. Isso indica a susceptibilidade do grupo cromóforo azo do corante VR 141 ao ataque pelo HClO. Condições similares de pH, concentração de NaCl e  $Q^{90}$  foram encontradas durante o tratamento eletroquímico das soluções do corante VR 141 em anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Conforme pode ser visto na Figura 3.11b, uma característica interessante é que a descoloração do corante VR 141 parece não depender da temperatura da solução eletrolisada, pois cargas similares são obtidas abaixo de 20 °C e acima de 50 °C. Entretanto, era de se esperar uma queda do rendimento da

remoção da cor em altas temperaturas devido à natureza gasosa da espécie de cloro HOCl predominante em soluções ácidas. Provavelmente em temperaturas elevadas a contribuição dos radicais hidroxila é maior, devido ao seu maior poder oxidante, o que acarretou no aumento da eficiência de remoção da cor. Esse fator não é observado para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> devido ao seu menor poder oxidante em comparação ao do DDB. Por outro lado, soluções alcalinas eletrolisadas a altas temperaturas na presença de NaCl conduzem majoritariamente à eletrogeração de ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, conforme observado na literatura<sup>22, 26</sup>, o que leva a uma diminuição do rendimento da descoloração.

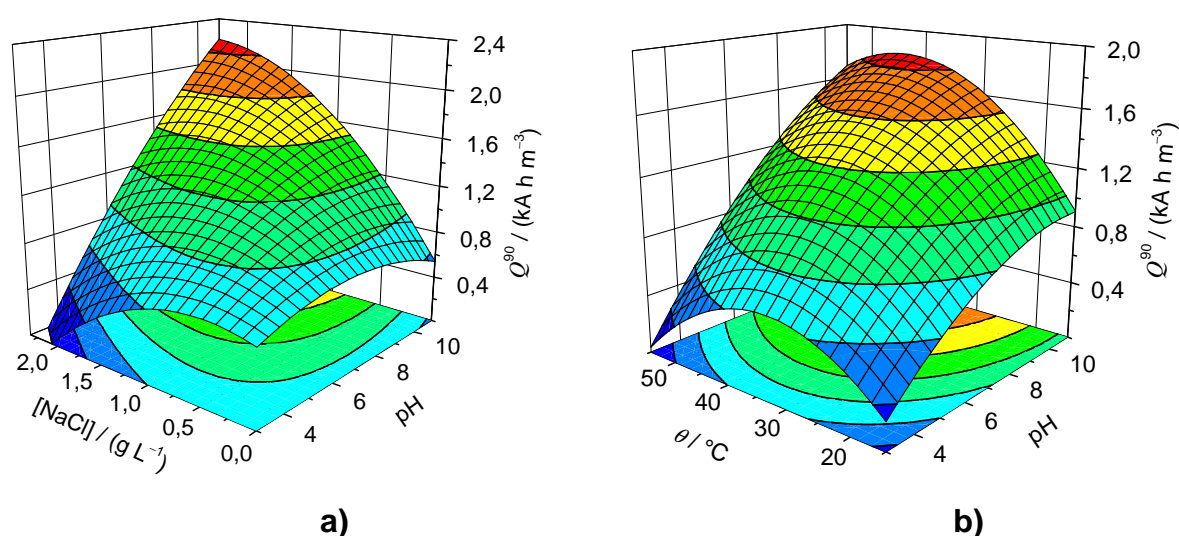


FIGURA 3.11 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ °C}$ ); b) pH e temperatura ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Algumas superfícies de respostas obtidas para a remoção de  $DQO^6$  em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.12. Analisando-se a Figura 3.12a, conclui-se que a oxidação do corante VR 141 é pouco dependente do pH da solução eletrolisada; contudo, apresenta um máximo de remoção para uma concentração de NaCl em torno de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ . Isso pode indicar a não especificidade das espécies de cloro em oxidar a molécula orgânica, devido ao auxílio dos radicais hidroxila, que para o anodo de DDB exercem um papel fundamental, podendo mascarar o efeito das espécies oxidantes de cloro. Concentrações muito elevadas de NaCl não favorecem a remoção da DQO



devido às reações de perda dos oxidantes proporcionada pelo radical hidroxila (equações 18 a 20), com conseqüente geração de espécies de cloro em estados de oxidação elevados, como  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ . Essas espécies por sua vez, não são eficientes para a oxidação da matéria orgânica, conforme observado por Cañizares *et al.*<sup>24</sup>, causando uma diminuição no rendimento. Por outro lado, analisando-se a Figura 3.12a, depreende-se que temperaturas elevadas causam um comportamento similar, com perda da eficiência de remoção; portanto, temperaturas em torno de 35 °C levam a melhores resultados.

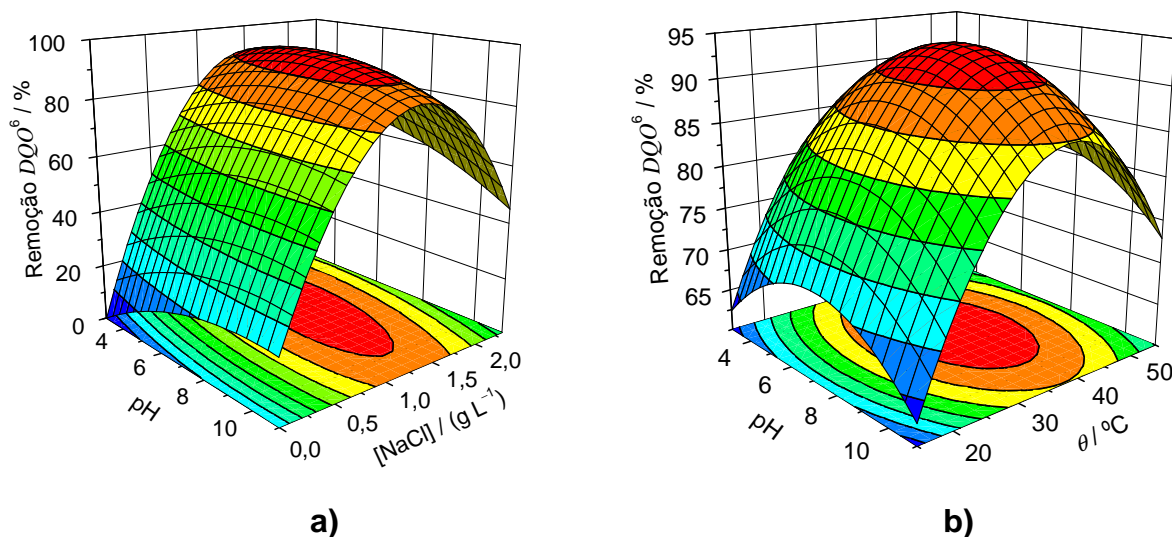


FIGURA 3.12 – Superfícies de resposta obtidas para  $DQO^6$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ °C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

Dois superfícies de resposta obtidas para a remoção de  $COT^{90}$  em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.13. Da análise da Figura 3.13a, fica claro que a concentração de NaCl tem um efeito negativo sobre a remoção do COT, visto que a máxima remoção é atingida para concentração nula de NaCl. Essa característica é decorrente do consumo de radicais hidroxila por reações com íons  $\text{Cl}^-$  ou com espécies oxidantes de cloro e da incapacidade das espécies oxidantes de cloro em mineralizar os compostos orgânicos (ou seja, transformá-los a  $\text{CO}_2$ ), conforme relatado por outros autores<sup>24, 35</sup>. Conforme já descrito, as principais reações das espécies oxidantes de cloro com os compostos orgânicos são reações de oxidação, adição e substituição<sup>27</sup>. Essas

reações dificilmente levam à mineralização do composto orgânico, devido ao baixo poder oxidante das espécies de cloro, em comparação com o dos radicais hidroxila, que por sua vez conseguem causar essa mineralização.

Cabe ressaltar que a mineralização do corante VR 141 demanda longos tempos de eletrólise (as superfícies de resposta foram obtidas após 90 min) e, conseqüentemente, envolve altas cargas aplicadas se comparadas às cargas necessárias para remoção de cor e DQO. Isso indica uma reação lenta, que leva o composto orgânico à quebra da cadeia carbônica e de anéis aromáticos, podendo gerar intermediários reacionais que causam um abatimento da DQO mas não do COT<sup>82, 83</sup>; então, somente posterior quebra destes intermediários conduz à geração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, com conseqüente diminuição do COT. Aliado a isso, a complexidade e estabilidade química dos corantes estudados também contribui para os altos tempos de tratamento eletroquímico e energia elétrica consumida para sua mineralização (maiores evidências serão dadas posteriormente). Sáez *et al.*<sup>83</sup>, usando anodo de Si/DDB, mostraram que a eletrooxidação de dois corantes distintos pode implicar a remoção concomitante da DQO e COT, dependendo do peso molecular e estrutura química dos corantes. Quanto maior o peso molecular, e correspondente estrutura química mais complexa com a presença de vários grupos funcionais, maior a geração de intermediários reacionais (abatimento de DQO) do que a formação de CO<sub>2</sub> (abatimento de COT). Desse modo, maior é a diferença entre as velocidades de remoção de DQO e de COT, sendo esta última mais lenta. Cañizares *et al.*<sup>82</sup> relataram um comportamento similar ao anterior quando a eletrooxidação comparativa de corantes, surfactantes e solventes foi realizada também usando anodo de Si/DDB. Observaram que a eletrooxidação de compostos de cadeia carbônica simples, como surfactantes e solventes, acarreta na diminuição concomitante da DQO e do COT. Isso indicou que a eletrooxidação em anodo de Si/DDB ocorria sem a geração de intermediários, ou seja, a eletrooxidação daqueles compostos orgânicos gerava diretamente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Além disso, foi constatado que a oxidação de compostos orgânicos de cadeia simples, como o etilenoglicol, mediada por espécies oxidantes cloradas não era efetiva. Por outro lado, a mineralização dos corantes era dificultada, havendo a geração de intermediários e, portanto, uma diferença entre as velocidades de remoção de DQO e de COT. Portanto, pode-se afirmar que a mineralização do corante VR 141 necessariamente passa pela formação de intermediários reacionais, antes da completa mineralização.

A partir de uma análise da Figura 3.13b, depreende-se que soluções ácidas conduzem a taxas de mineralização do corante significativamente maiores, possivelmente devido a não-polimerização de subprodutos do corante VR 141 sobre o anodo de Si/DDB, com conseqüente desativação da sua superfície<sup>40</sup>. Por outro lado, também depreende-se um resultado inesperado, isto é, favorecimento acentuado da mineralização a baixas temperaturas. Esse resultado se distingue dos demais, como será discutido posteriormente.

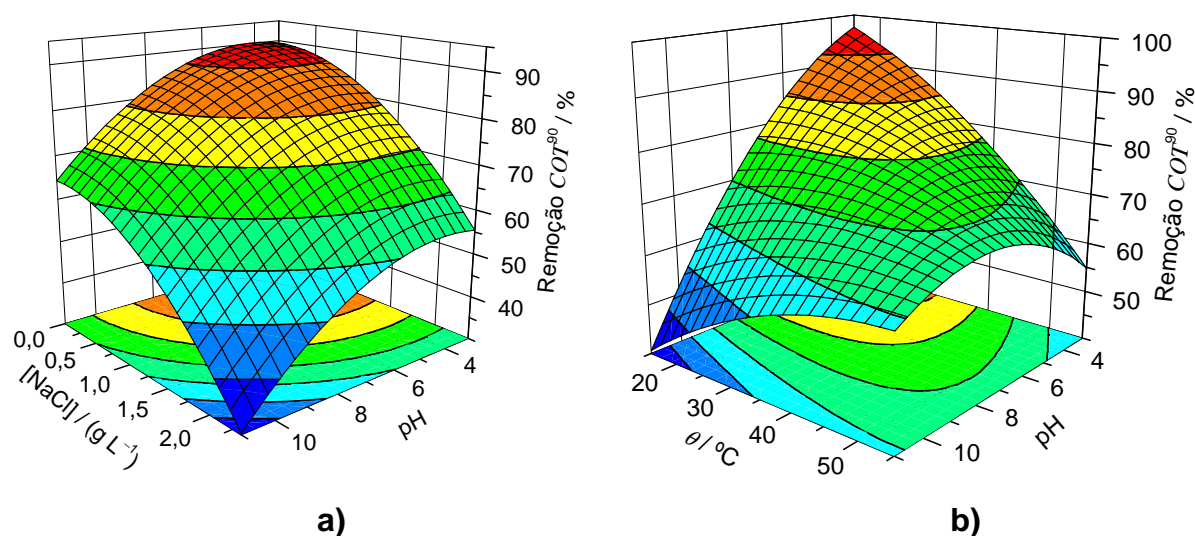


FIGURA 3.13 – Superfícies de resposta obtidas para  $COI^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

O consumo energético ( $w^{90}$ ) para a remoção da cor da solução do corante VR 141 utilizando o anodo de Si/DDB permaneceu acima daquele observado para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (ver Apêndice). O valor para a melhor condição utilizando anodo de Si/DDB foi de  $1,78 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3,  $1,17 \text{ g L}^{-1}$  NaCl e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), contra  $0,78 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 1,  $1,17 \text{ g L}^{-1}$  NaCl e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Neste caso, o grande diferencial pode ter sido devido a descoloração mediada pelas espécies cloradas em pH 1 (Cl<sub>2</sub>), cuja atividade é maior em pH 1 que em pH 3. De qualquer forma o desempenho do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> para a descoloração foi superior ao do anodo de Si/DDB, mostrando ser uma alternativa viável para o emprego na remoção de cor.

Informações à respeito do consumo energético associado à DQO e ao COT serão fornecidas no final desta seção.

De modo a poder comparar e mostrar algumas particularidades do sistema eletroquímico utilizado para a eletrooxidação do corante VR 141 (que podem ficar omitidas no planejamento experimental) sobre anodo de Si/DDB, foram obtidas curvas de decaimento relativo em função da carga aplicada para os parâmetros cor, DQO e COT, apenas para algumas condições de eletrólise variando-se a concentração de NaCl (experimentos 17, 24 e 25), conforme mostrado na Figura 3.14.

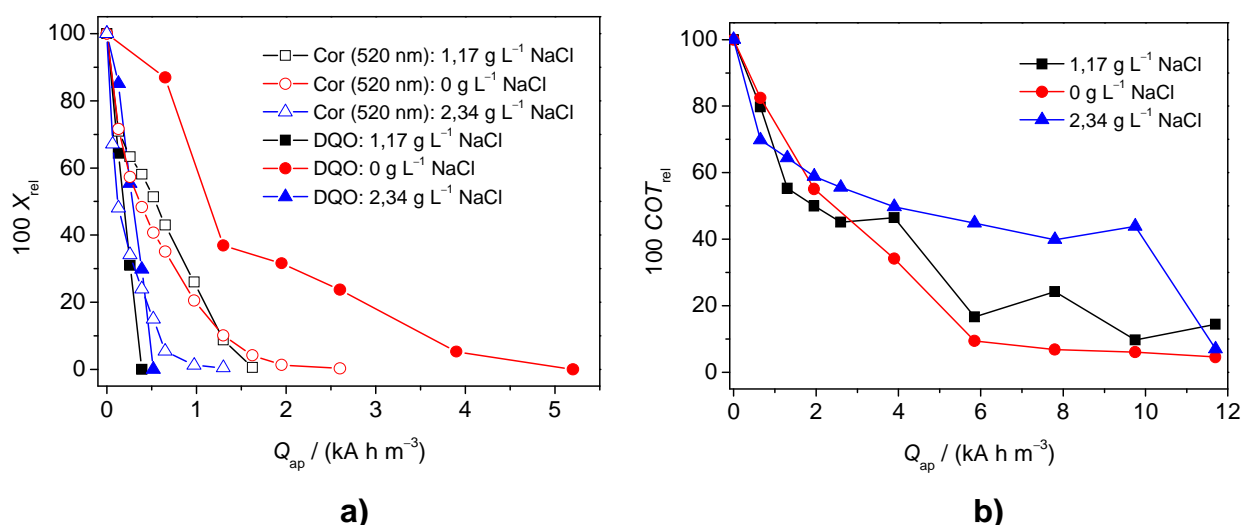


FIGURA 3.14 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor, DQO e COT em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante VR 141 usando anodo de Si/DDB: a) cor e DQO; b) COT. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Da análise dessa figura, fica claro que a carga necessária para a mineralização do corante VR 141 é muito maior do que a necessária para a sua oxidação, e que, além disso, a presença ou ausência de NaCl não contribui para a maior ou menor remoção do COT (ver Figura 3.14b), conforme havia sido descrito com as superfícies de resposta. Com base nessas informações, pode-se afirmar que a mineralização do corante é um processo que ocorre na superfície do anodo, por meio de radical hidroxila ou oxidação direta por transferência eletrônica. Por outro lado, nota-se que o aumento da concentração de NaCl é desejável para a remoção eficiente da cor, pois uma menor  $Q_{ap}$  é exigida. De qualquer modo, a descoloração

total pode ser alcançada na ausência de NaCl e com cargas aplicadas relativamente baixas ( $\sim 2,5 \text{ kA h m}^{-3}$ ). Esse comportamento é devido ao poder oxidante do radical hidroxila eletrogerado na superfície do anodo de DDB. Além disso, a descoloração pode ocorrer tanto no seio da solução (por meio das espécies de cloro ativo) como na superfície do anodo, sendo que a primeira exige uma menor carga aplicada.

Com relação à DQO (ver Figura 3.14a), percebe-se que a presença de NaCl faz com que a DQO vá a zero para cargas aplicadas muito baixas, em comparação com o experimento na ausência deste sal. Além disso, o decaimento da DQO na ausência de NaCl apresenta perfil comparável ao da remoção de COT, ou seja, cargas comparáveis são necessárias para a remoção da DQO e do COT. Esse comportamento pode indicar que a mineralização do corante VR 141 na ausência de NaCl segue uma rota sem a formação significativa de intermediários. Contudo, quando da oxidação mediada pelas espécies oxidantes de cloro, a DQO evolui rapidamente para zero, com uma carga aplicada menor do que a necessária para a descoloração. Tal comportamento já havia sido observado na eletrooxidação do corante LD 29 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (seção 3.1.1.4). Isso pode indicar que as espécies de cloro oxidam a molécula orgânica em certos pontos, que não causam a sua descoloração imediata, pois o sistema de conjugação dos elétrons  $\pi$  não é afetado diretamente. Sabe-se que os oxidantes à base de cloro podem reagir com substituintes (reações de oxidação) ou mesmo com os anéis aromáticos (reação de substituição), conforme descrito por Deborde & von Gunten<sup>27</sup>, de tal forma que o composto resultante se torna recalcitrante à oxidação química com reagente de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a 150 °C, para a análise da DQO. Compostos orgânicos que não sofrem oxidação na presença de solução digestora comercial à base de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> já foram descritos na literatura<sup>36</sup>, inclusive compostos halogenados. Desse modo, a queda acentuada da DQO pode estar relacionada à formação de compostos recalcitrantes, que resultará em queda no valor da DQO, mas não no do COT. Claramente, a queda acentuada da DQO, na presença de NaCl, não ocorre concomitantemente com a mineralização do corante, indicando que espécies “invisíveis” à determinação de DQO estão sendo geradas. Por outro lado, na ausência de NaCl, oxidação e mineralização decaem paralelamente, ou seja, a oxidação do corante conduz à formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Com base nessas informações, é possível afirmar que os subprodutos de degradação gerados durante

a eletrooxidação, na ausência e presença de NaCl são distintos, o que conduz a diferentes rotas de degradação.

O consumo energético ( $w$ ) e a eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) associados aos decaimentos da DQO e do COT são mostrados na Figura 3.15 para algumas condições de eletrólise, também na presença ou ausência de NaCl (experimentos 17, 24 e 25).

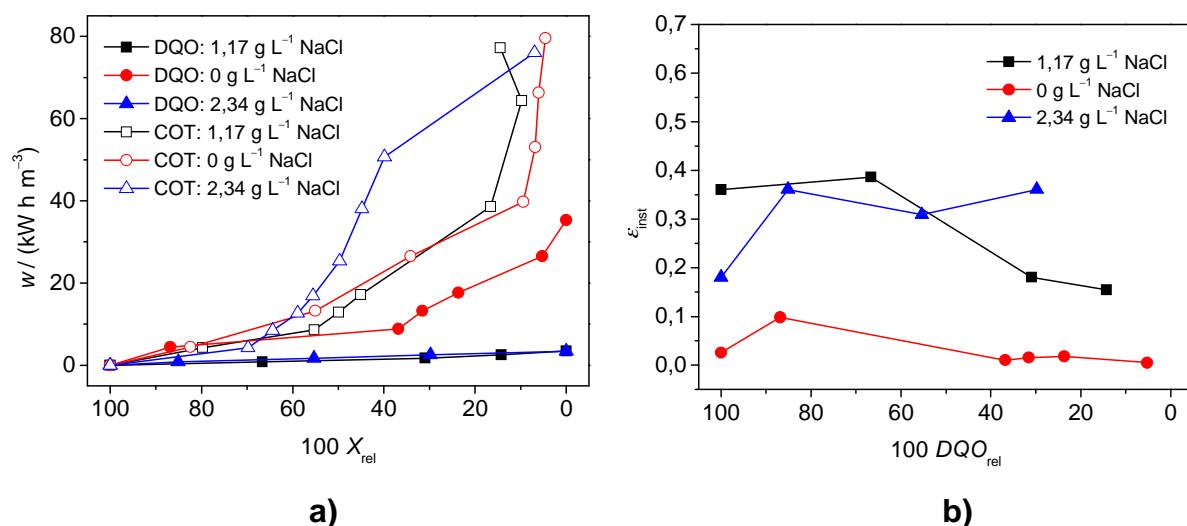


FIGURA 3.15 – a) consumo energético por unidade de volume ( $w$ ) em função do decaimento relativo da DQO ou do COT; b) eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) em função do decaimento relativo da DQO para algumas eletrólises do corante VR 141, usando anodo de Si/DDB. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 7$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Devido a dificuldade em mineralizar o corante, claramente o valor de  $w$  associado à remoção de COT é maior do que aquele associado à de DQO. O efeito da presença de NaCl é marcante para a remoção de DQO, atingindo-se níveis muito baixos de consumo energético. Caso o decréscimo de DQO na presença de NaCl fosse real, era de se esperar que à medida que o valor de DQO se aproximasse de zero o valor de  $w$  crescesse exponencialmente, devido à diminuição da carga orgânica e consequente aumento da RDO, como é observado para o COT e para a DQO na ausência de NaCl. Isso é mais um indício de que os valores obtidos de DQO não condizem com a DQO real presente na solução. Por outro lado, o valor de  $w$  associado à remoção de COT parece não depender da concentração de NaCl, uma vez que a mineralização é mediada pelo radical hidroxila (pode haver alguma dependência quando a concentração de NaCl é mais alta –  $2,34 \text{ g L}^{-1}$ ).

O valor de  $\varepsilon_{\text{inst}}$  também se mostrou dependente da concentração de NaCl, sendo que os maiores níveis foram observados na presença deste sal. Os baixos níveis de  $\varepsilon_{\text{inst}}$  na ausência de NaCl são decorrentes da condição hidrodinâmica do sistema eletroquímico estar sob controle de transporte de massa ( $j > j_{\text{lim}}$ ). Isso acarreta altas perdas de carga devido à reação parasita de desprendimento de oxigênio sobre o anodo de DDB. A rápida queda na DQO na presença de NaCl faz com que os valores de  $\varepsilon_{\text{inst}}$  sejam mais altos; entretanto, como discutido acima, isso não é real.

### 3.1.2.2 - Corante Azul Ácido 62

As equações matemáticas que melhor se ajustaram aos dados observados para os parâmetros  $Q^{90}$ ,  $DQO^6$  e  $COT^{90}$  estão mostradas abaixo. Os coeficientes não significativos foram excluídos com base na análise de variância (ANOVA) e no teste  $t$  de Student (a 95 % de confiança).

$$Q^{90} = 0,415 + 0,072 X_1 + 0,048 X_2 - 0,201 X_3 \quad (49)$$

$\pm 0,010 \quad \pm 0,011 \quad \pm 0,011 \quad \pm 0,011$

$$\begin{aligned} \text{Remoção } DQO^6 = & 59,45 + 12,28 X_1 + 1,57 X_2 + 9,52 X_3 + 1,58 X_4 - 0,99 X_1^2 - 3,22 X_2^2 \\ & - 5,92 X_3^2 - 1,51 X_4^2 + 2,01 X_1 X_2 + 4,65 X_1 X_3 - 1,57 X_2 X_4 - 0,78 X_3 X_4 \quad (50) \\ & \pm 3,67 \quad \pm 0,46 \quad \pm 0,46 \quad \pm 0,46 \quad \pm 0,46 \quad \pm 0,52 \quad \pm 0,52 \\ & \pm 0,52 \quad \pm 0,52 \quad \pm 0,69 \quad \pm 0,69 \quad \pm 0,69 \quad \pm 0,69 \end{aligned}$$

$$\text{Remoção } COT^{90} = 87,04 + 6,60 X_1 - 2,80 X_2 - 5,83 X_3 + 2,44 X_4 \quad (51)$$

$\pm 0,81 \quad \pm 0,96 \quad \pm 0,96 \quad \pm 0,96 \quad \pm 0,96$

Os modelos matemáticos desenvolvidos não apresentaram falta de ajuste, de acordo com o teste  $F$ , sendo que os dados previstos e observados apresentaram boa correlação. Maiores informações sobre os modelos podem ser consultadas no Apêndice (seção 6.6)

Na Figura 3.16 são mostradas duas superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis densidade de corrente, pH e concentração de NaCl. Assim como nos casos anteriores descritos para eletrólises dos corantes VR 141 e AA 62 com os anodos de Si/DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, condições ácidas (pH < 7) e com altas concentrações de NaCl favoreceram a remoção da cor (baixo consumo de

$Q^{90}$ ), devido à presença da espécie oxidante de cloro do tipo HOCl. A baixa carga requerida para a descoloração sugere que uma das primeiras etapas na oxidação do corante AA 62 é a quebra ou alteração do grupo cromóforo. Tal observação também é válida para o corante VR 141. Por outro lado, baixas densidades de corrente levam a melhores taxas de remoção da cor (também para valores de  $\text{pH} < 7$ ), devido à melhor eficiência do processo eletroquímico em gerar espécies oxidantes ao invés de gerar oxigênio (RDO).

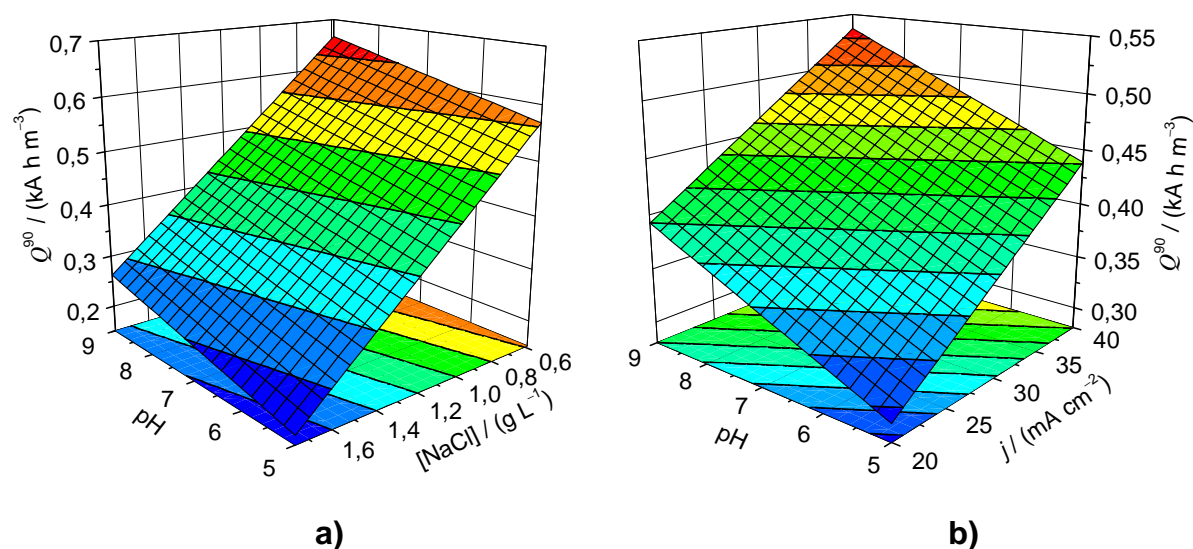


FIGURA 3.16 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e densidade de corrente ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Assim como observado para o corante VR 141, a descoloração do corante AA 62 não depende da temperatura da solução, já que este fator foi excluído das equações matemáticas ajustadas. Essa característica pode ser uma indicação de que radical hidroxilas estejam tendo um papel importante no processo de descoloração, junto com as espécies de cloro, pois se o processo fosse fortemente dependente destas era de se esperar uma diminuição da descoloração com o aumento da temperatura, devido à perda da espécie gasosa HClO, conforme observado durante a eletrooxidação desse corante usando-se anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (seção 3.1.1.2 – ver Figura 3.3). Por outro lado, dados os valores similares de  $Q^{90}$  para os corantes VR 141 e AA 62, com os anodos de Si/DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,



pode-se pensar que o processo de descoloração independe do grupo cromóforo e da estrutura do corante.

Durante a eletrooxidação do corante AA 62, foi observada uma mudança da coloração da solução (geração de intermediário), de azul para verde, cuja intensidade era maior quando os experimentos eram realizados em soluções ácidas e na presença de NaCl. Esse comportamento de mudança de coloração também foi observado durante a eletrooxidação deste corante utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>; contudo, a coloração da solução passou de azul para vermelha, também ocorrendo majoritariamente em soluções ácidas e na presença de NaCl. Não há relatos na literatura de tal comportamento com o corante AA 62 utilizando anodo de DDB ou alguma outra metodologia de tratamento. A partir dessas observações, pode-se afirmar que o processo de descoloração segue caminhos distintos, após a quebra ou alteração do grupo cromóforo, de acordo com o material de anodo utilizado, conforme descrito na literatura<sup>2, 84</sup>.

Duas superfícies de resposta obtidas para a remoção da DQO<sup>6</sup> em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.17. Analisando-se esta figura, conclui-se que a região de pH ótima para a remoção da DQO é na faixa de 5 a 8. Esse resultado diverge parcialmente daquele encontrado para o corante VR 141 (com anodo de Si/DDB), mas está de acordo com a faixa de pH encontrada para a remoção de DQO durante a eletrooxidação do corante AA 62 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. As espécies de cloro presentes naquela faixa de pH são majoritariamente HClO (predominante para pH < 7,5) e ClO<sup>-</sup> (predominante para pH > 7,5). Desse modo, não há dúvida de que as espécies de cloro oxidam o corante AA 62, e que o radical hidroxila também exerce um papel importante na oxidação, devido ao menor tempo de eletrólise necessário para a remoção da DQO, em comparação com os resultados obtidos para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Por outro lado, a remoção de DQO apresentou um máximo em função da concentração de NaCl (em torno de 1,5 g L<sup>-1</sup>), possivelmente devido à formação de espécies cloradas de número de oxidação superiores (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> e o ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) em concentrações mais elevadas deste sal, que não contribuem para a remoção da carga orgânica.

Temperaturas elevadas não prejudicaram a remoção de DQO, conforme já fora observado para o corante VR 141. Além disso, o comportamento do corante AA 62 em termos de remoção da DQO é muito similar ao comportamento

obtido com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Como o poder oxidante do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> é menor do que o do anodo de DDB, isso indica que, quando a eletrólise é efetuada na presença de NaCl, a oxidação mediada por radicais hidroxila não é majoritária, mas sim a oxidação mediada pelas espécies oxidantes de cloro. Com base nesta observação e no comportamento similar das condições de eletrólise com relação à remoção da DQO para os dois anodos, é possível afirmar que a oxidação mediada pelas espécies oxidantes de cloro é predominante.

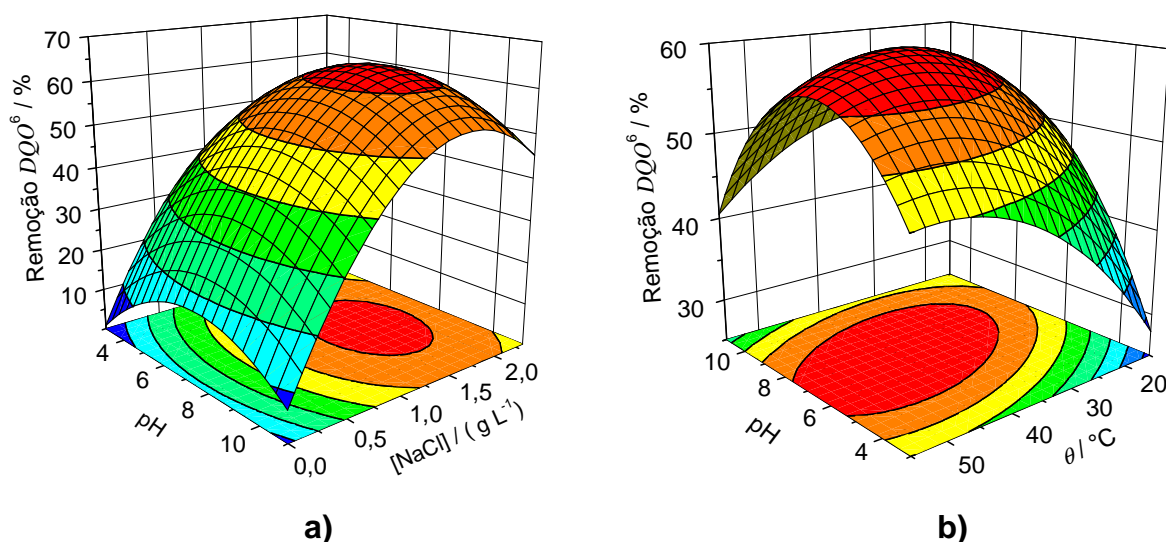


FIGURA 3.17 – Superfícies de resposta obtidas para DQO<sup>6</sup> em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ °C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

Na Figura 3.18 são mostradas duas superfícies de resposta obtidas para a remoção do COT após 90 min de eletrólise ( $\text{COT}^{90}$ ) em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura. Como observado e descrito para o corante VR 141, a remoção do COT mostrou-se pouco dependente da concentração de NaCl, devido à incapacidade das espécies oxidantes de cloro em mineralizar a matéria orgânica. Os altos tempos de eletrólise (e conseqüentemente de cargas) requeridos para a mineralização, em comparação com as análises de cor e DQO, indicam a dificuldade de se transformar estruturas complexas, como a antraquinona, em produtos finais de degradação como o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Além disso, somente o radical hidroxila é capaz de proporcionar tal mineralização. Com base nessa discussão, é possível afirmar que a remoção do COT ocorre na superfície do eletrodo. A possível

geração de intermediários é provável (e foi constatada pela mudança de coloração na solução eletrolisada na presença de NaCl), pois dificilmente uma estrutura complexa e de alto peso molecular irá ser oxidada diretamente a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

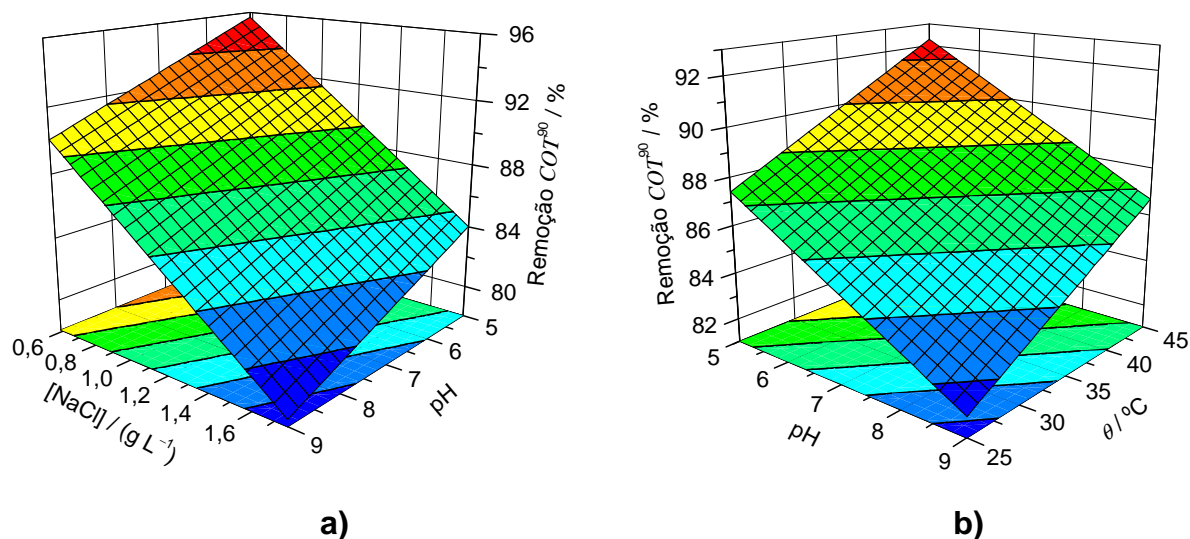


FIGURA 3.18 – Superfícies de resposta obtidas para  $\text{COT}^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

Analisando-se a Figura 3.18, fica claro que a variação do pH, na faixa 5 a 9, pouco influi na remoção da COT, pois esta varia cerca de 6 % a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Comportamento análogo ocorre com relação à temperatura, sendo que foi constatado um aumento de cerca de 5 % da remoção do COT com o aumento da temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esse comportamento era esperado, devido ao aumento do poder oxidante do radical hidroxila com o aumento da temperatura. Além disso, devido à complexidade e ao peso molecular menores para o corante AA 62, em comparação com o corante VR 141, é possível que efeitos ligados a polimerização sejam mais marcantes na eletrólise efetuada com o corante VR 141, do que na com o corante AA 62. Isso pode ter sido um dos fatores para o comportamento distinto entre os dois corantes com relação à temperatura.

O consumo energético associado à remoção da cor ( $Q^{90}$ ) utilizando o anodo de Si/DDB é superior àquele observado para o anodo de Ti-Pt/ $\beta\text{-PbO}_2$  em todos os experimentos realizados (ver Apêndice), confirmando seu melhor desempenho para a remoção de cor em comparação com o anodo de Si/DDB. O

valor de  $w$  para a melhor condição utilizando o anodo de DDB foi de  $1,09 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7, NaCl  $1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , ou  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7, NaCl  $2,34 \text{ g L}^{-1}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), contra  $0,64 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3, NaCl  $1,75 \text{ g L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Informações acerca do consumo energético e eficiência de corrente associados a DQO e ao COT serão descritas no final desta seção.

De forma similar ao efetuado para o caso do corante VR 141, algumas particularidades da eletrooxidação do corante AA 62 com anodo de Si/DDB serão mostradas, por meio da comparação dos decaimentos relativos da cor, DQO e COT em função da carga aplicada por unidade de volume, para algumas condições de eletrólise na presença e ausência de NaCl (experimentos 17, 24 e 25), conforme ilustrado na Figura 3.19.

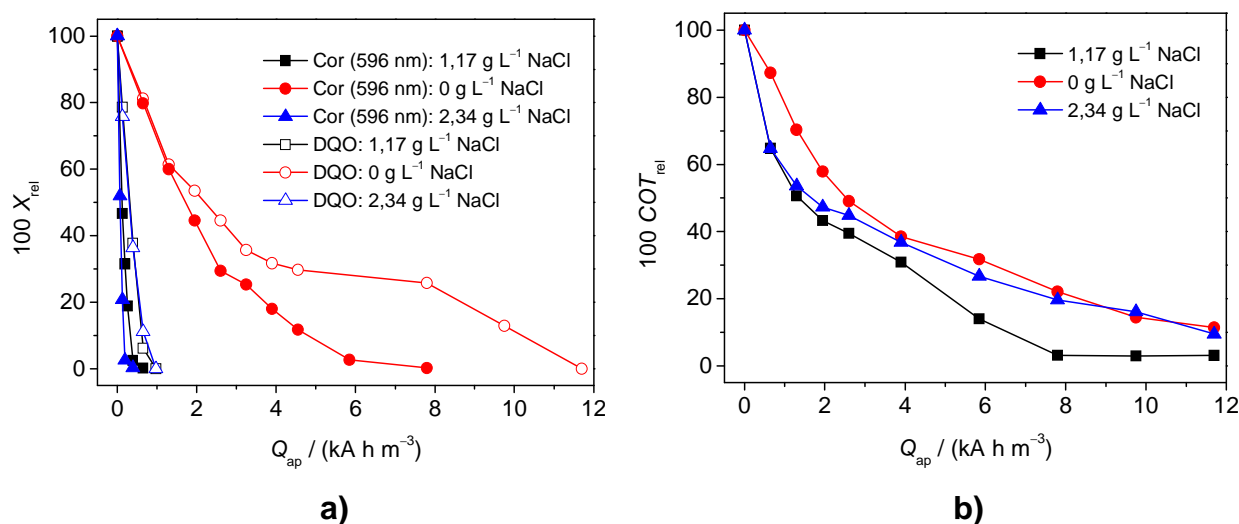


FIGURA 3.19 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor, DQO e COT em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB: a) cor e DQO; b) COT. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Assim como observado nas superfícies de resposta para a remoção do COT, as curvas de decaimento de  $COT_{rel}$  para três experimentos, em distintas concentrações de NaCl, revelaram que não há uma relação direta entre a concentração deste sal e este decaimento. Entretanto, é possível que concentrações intermediárias de NaCl ( $1,17 \text{ g L}^{-1}$ ) auxiliem na remoção de COT, conforme será discutido na próxima seção. De qualquer modo, com base nessas informações é

possível ratificar que a mineralização do corante AA 62 ocorre diretamente na superfície do anodo de DDB, assim como observado para o corante VR 141. As altas cargas requeridas para a mineralização, em comparação com aquelas necessárias para a remoção da cor e DQO, principalmente na presença de NaCl, indicam que a transformação do corante a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  é um processo lento e que ocorre em vários estágios. Por outro lado, a remoção da cor se mostrou a etapa mais rápida do processo de mineralização (menor carga consumida), devido à facilidade do ataque ao grupo cromóforo. Essa etapa é extremamente dependente da presença ou não de NaCl na solução, visto que a carga necessária para a completa descoloração salta de  $\sim 0,7 \text{ kA h m}^{-3}$  na presença de NaCl, para  $\sim 8 \text{ kA h m}^{-3}$  na sua ausência, ou seja, um aumento superior a 10 vezes. Desse modo, pode-se afirmar que o processo de descoloração quando NaCl está presente em solução é uma etapa mediada pelos oxidantes à base de cloro, ocorrendo principalmente no seio da solução eletrolisada. Cabe ressaltar que a descoloração mediada pelo radical hidroxila na superfície do anodo de DDB também ocorre; contudo a presença de NaCl faz com que o radical hidroxila oxide preferencialmente o íon  $\text{Cl}^-$  a outras espécies oxidantes, que por sua vez atacam o grupo cromóforo mais eficientemente.

Com relação à remoção da DQO, pode-se observar que o decaimento deste parâmetro é posterior ao da coloração (veja Figura 3.19a). Esta observação é distinta daquela descrita para o corante VR 141. Percebe-se ainda que o decaimento da DQO também é dependente da concentração de NaCl, devido à grande diminuição da carga necessária para a completa remoção da carga orgânica (em torno de 90 %). Na ausência deste sal, o decaimento da DQO é similar ao do COT, o que significa que a oxidação da matéria orgânica, ou do corante, é conduzida concomitantemente a mineralização, ou seja, geração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Isso significa que a oxidação sem NaCl gera poucos intermediários reacionais. A rápida remoção da DQO na presença de NaCl, sem remoção significativa de COT, implica que a oxidação do corante mediada por espécies oxidantes de cloro ocorre com geração de intermediários que são significativamente recalcitrantes à solução digestora da DQO. Posteriormente, esses intermediários são convertidos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , em altos tempos de eletrólise.

Os valores de  $w$  e  $\epsilon_{\text{inst}}$  associados aos decaimentos de DQO e COT são mostrados na Figura 3.20 para as mesmas condições de eletrólise investigadas anteriormente (experimentos 17, 24 e 25).

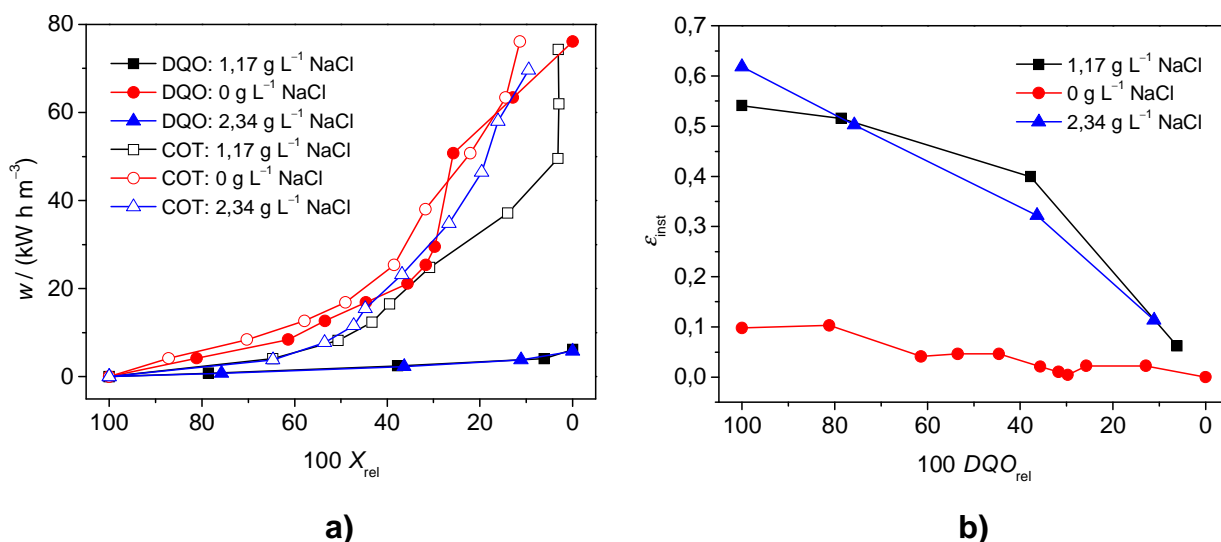


FIGURA 3.20 - Consumo energético (a) e eficiência instantânea de corrente (b) em função do decaimento relativo de DQO ou de COT, para eletrólises do corante AA 62 usando anodo de Si/DDB. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 7$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Analisando esta figura, pode-se fazer observações similares, em termos de consumo energético e eficiência de corrente, às feitas quando se analisou a Figura 3.15. Uma única diferença diz respeito ao consumo energético relacionado à DQO para a condição de eletrólise na ausência de NaCl, que é comparável àquele para a remoção de COT, o que pode ser um indício adicional de oxidação seguido de mineralização, conforme discutido anteriormente. Os consumos energéticos para a remoção de DQO na presença de NaCl mais uma vez podem indicar distinções entre os valores de DQO medidos e os reais. Finalmente, mais uma vez a rápida queda na DQO na presença de NaCl faz com que os valores de  $\epsilon_{\text{inst}}$  sejam mais altos; entretanto, como já ressaltado anteriormente, isso não deve ser real.

### 3.1.2.3 - Corante Preto Direto 22

As equações matemáticas dos modelos lineares que melhor se ajustaram aos dados observados e previstos para os parâmetros analisados de  $Q^{90}$ ,  $DQO^6$  e  $COT^{90}$  estão mostradas abaixo. Os coeficientes não significativos foram excluídos das equações, com base na análise de variância (ANOVA) e teste  $t$  de Student (a 95 % de confiança).

$$Q^{90} = 2,434 + 0,109 X_1 + 0,168 X_2 - 0,565 X_4 \quad (52)$$

$\pm 0,072$      $\pm 0,085$      $\pm 0,085$      $\pm 0,011$

$$\text{Remoção } DQO^6 = 68,66 + 9,72 X_1 + 9,52 X_3 \quad (53)$$

$\pm 1,49$      $\pm 1,77$      $\pm 1,77$

$$\text{Remoção } COT^{90} = 70,06 + 5,94 X_1 - 9,21 X_2 - 11,53 X_3 + 0,565 X_4 \quad (54)$$

$\pm 1,09$      $\pm 1,29$      $\pm 1,29$      $\pm 1,29$      $\pm 1,29$

Os modelos matemáticos desenvolvidos não apresentaram falta de ajuste, exceto para  $Q^{90}$ , onde foi observado um valor ligeiramente superior ao tabelado pela distribuição  $F$ , ao nível de 95 % de confiança. Apesar disso, o modelo para  $Q^{90}$  permitiu a análise qualitativa dos efeitos das variáveis. As demais equações apresentaram uma boa correlação entre os valores previstos e observados. Maiores informações sobre os modelos podem ser consultadas no Apêndice (seção 6.7)

Em primeiro lugar, cabe destacar que a influência da concentração de NaCl, na faixa investigada para o modelo linear, não altera significativamente o valor de  $Q^{90}$ ; por isso foi excluída do modelo matemático. Na Figura 3.21 são mostradas duas superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis densidade de corrente, pH e temperatura. Da análise desta figura depreende-se que, na presença de NaCl, a descoloração do corante PD 22 é favorecida em soluções ácidas, devido à eletrogeração da espécie de cloro do tipo HOCl, e em temperaturas mais elevadas. Tal comportamento também havia sido observado durante a eletrooxidação dos corantes VR 141 e AA 62, com anodo de Si/DDB ou de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>; além disso, a coloração escura era rapidamente mudada para amarela. Um efeito interessante é que a condição de pH, durante a eletrooxidação do PD 22 com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, é distinta da atual: pH > 7, contra pH entre 5 e 6 no presente caso. Naquela ocasião havia sido ressaltada a formação de um intermediário reacional de coloração amarela (também observado na eletrooxidação com anodo de Si/DDB na presença de NaCl), que por ser mais recalcitrante do que o composto inicial, fazia com que a oxidação mediada fosse deslocada para uma faixa de pH onde a espécie predominante de cloro era o íon ClO<sup>-</sup>, cuja concentração em solução aquosa é maior do que a das espécies gasosas de cloro ativo. Por outro lado, a utilização do anodo de DDB propiciando a remoção da cor do corante PD 22 em meio ácido, em conjunto com o fato da concentração de NaCl não ter influência significativa sobre  $Q^{90}$ , pode indicar que, nesse caso, a descoloração é auxiliada

pela presença do radical hidroxila. O favorecimento do processo de descoloração por altas temperaturas pode ser outro indício da participação do radical hidroxila. Uma outra evidência da participação deste radical é que as cargas requeridas para a descoloração do PD 22 são inferiores às requeridas para tal com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Cabe ressaltar que a análise do planejamento experimental foi realizada no comprimento de onda de 400 nm, para os dois anodos.

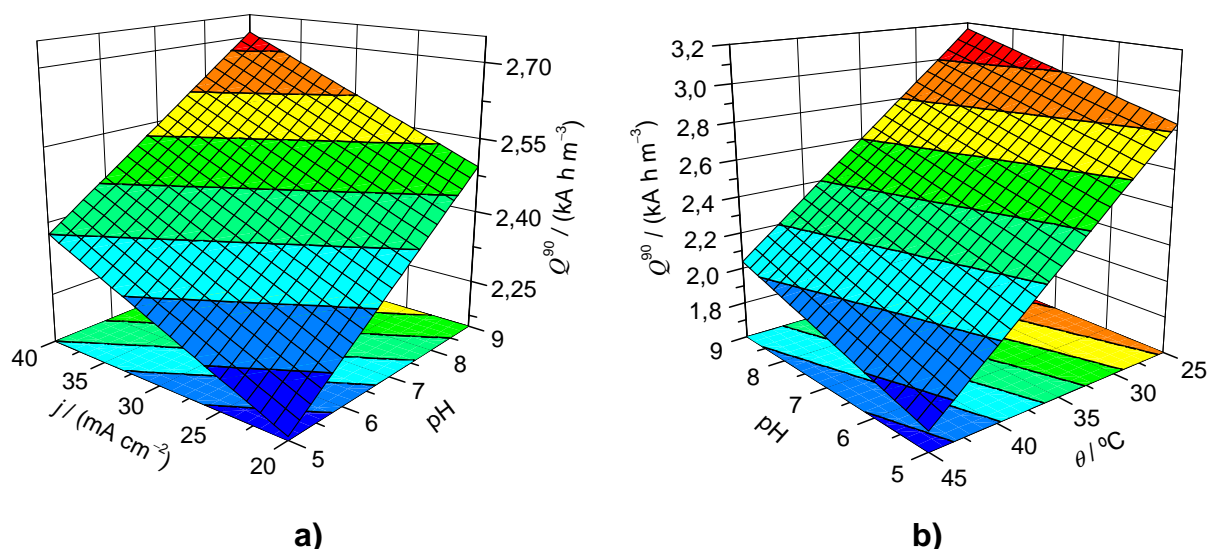


FIGURA 3.21 – Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB: a) pH e densidade de corrente ( $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

A Figura 3.22 mostra a superfície de resposta obtida para a remoção da  $DQO^6$  em função da densidade de corrente e da concentração de NaCl; as variáveis pH e temperatura não influenciaram o valor do parâmetro  $DQO^6$  para o modelo linear proposto. Da análise dessa figura, percebe-se que a remoção da DQO é facilitada em condições de altas concentrações de NaCl, indicando que a eletrogeração de oxidantes clorados ( $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ) auxilia na oxidação da matéria orgânica; esse tipo de comportamento também foi observado para os outros corantes investigados. Maiores evidências sobre o papel ou não da presença de NaCl na oxidação do corante PD 22 e sua descoloração serão discutidas mais adiante nesta seção. Por outro lado, altas densidades de corrente também resultaram em maior grau de remoção da DQO, devido ao aumento da cinética de



reação causado pela geração de oxidantes; contudo, há um aumento significativo da RDO, o que acarreta em perda de eficiência e aumento do consumo energético.

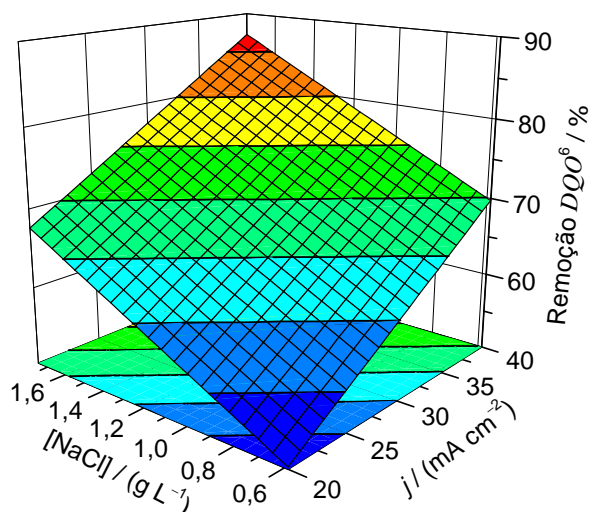


FIGURA 3.22 – Superfície de resposta obtida para  $DQO^6$  em função da concentração de NaCl e densidade de corrente na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB ( $\text{pH} = 7$  e  $\theta = 35$  °C).

Duas superfícies de resposta obtidas para a remoção de  $COT^{90}$  em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.23. Analisando-se esta figura, mais uma vez fica claro que a presença de NaCl não tem influência positiva sobre a remoção de COT, pois esta diminui à medida que a concentração de NaCl aumenta. Este comportamento, consistente para os três corantes já analisados, decorre de radicais hidroxila estarem sendo consumidos em reações com íons  $\text{Cl}^-$  ou com espécies oxidantes de cloro; conseqüentemente, uma quantidade menor desses radicais estará disponível para o processo de mineralização do corante<sup>20</sup>. Além disso, os níveis similares de remoção de  $COT^{90}$  obtidos para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22 (representativos de três classes distintas de corantes) sugerem que o processo de mineralização é independente da natureza do corante, ocorrendo na superfície do anodo via o radical hidroxila ou transferência eletrônica direta. As altas cargas necessárias para a remoção do COT decorrem da dificuldade em quebrar as ligações dos anéis aromáticos e das cadeias carbônicas, para gerar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ao final do processo. O fato de condições ácidas e temperaturas mais altas favorecerem a mineralização do corante está totalmente de acordo com as observações feitas para o corante AA 62, mas diverge das para o corante VR 141 em relação à temperatura. A justificativa da

possível polimerização do corante com alto peso molecular e estrutura química mais complexa, em altas temperaturas, talvez não se aplique, pois o corante PD 22 possui características estruturais similares às do corante VR 141. Conforme descrito para o corante AA 62, era de se esperar um aumento do poder oxidante com o aumento da temperatura. Desse modo, o efeito da temperatura não é totalmente compreendido na análise da remoção do COT.

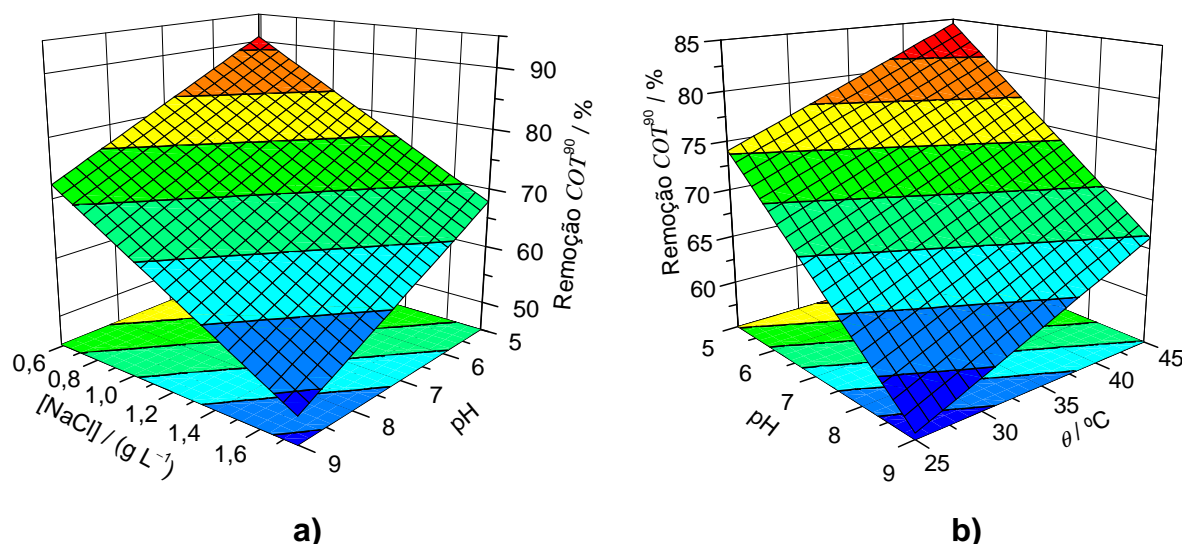


FIGURA 3.23 – Superfícies de resposta obtidas para  $COT^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

O consumo energético associado à remoção da cor ( $Q^{90}$ ), utilizando o anodo de Si/DDB, permaneceu inferior aos valores encontrados para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (ver Apêndice); contudo, percebe-se que houve um significativo aumento no consumo energético para a descoloração do corante PD 22, em comparação aos valores obtidos para os corantes VR 141 e AA 62. Essa característica também foi observada na eletrooxidação das soluções dos corantes utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Essas constatações indicam que o corante PD 22, e principalmente seus intermediários, são menos susceptíveis à oxidação do grupo cromóforo pelos oxidantes à base de cloro ou pelos radicais hidroxila. O valor de  $w$  para a melhor condição de eletrólise utilizando anodo de Si/DDB foi de  $6,23 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7, NaCl  $1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), contra  $8,51 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7, NaCl  $1,75 \text{ g L}^{-1}$  e  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Informações acerca do

consumo energético e eficiência de corrente associados à DQO e ao COT serão descritas no final desta seção.

Algumas particularidades do sistema eletroquímico com anodo de Si/DDB, na presença e ausência de NaCl, serão discutidas para a eletrooxidação do corante PD 22 por meio da comparação dos decaimentos relativos de cor, DQO e COT para condições de eletrólise específicas (experimentos 17, 24 e 25), conforme ilustrado na Figura 3.24.

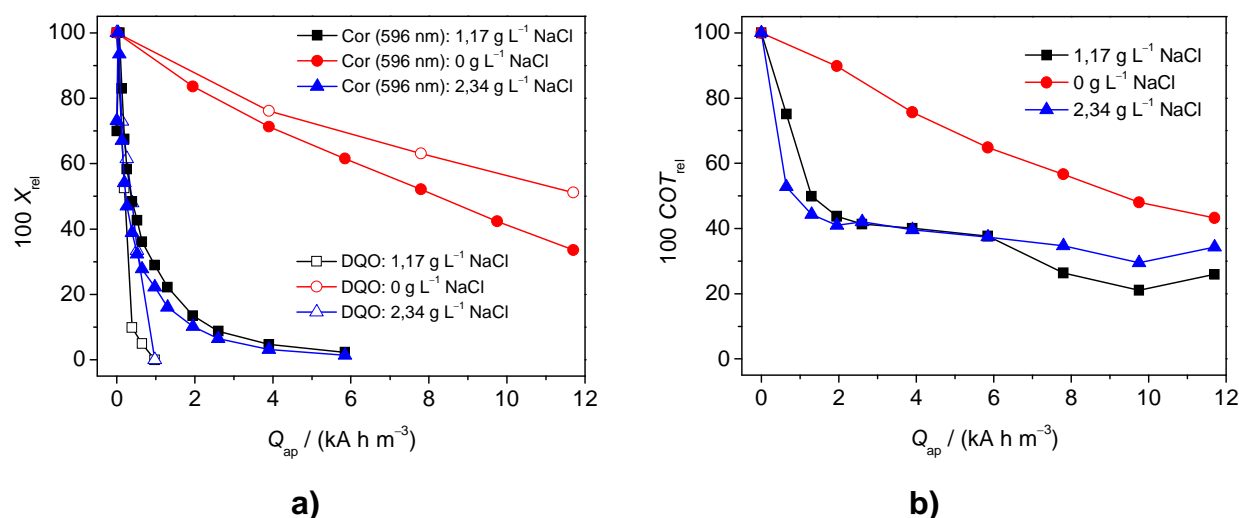


FIGURA 3.24 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor, DQO e COT em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) para eletrólises do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB: a) cor e DQO; b) COT. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Assim como observado para os corantes VR 141 e AA 62, a remoção de COT para o corante PD 22 (Figura 3.24b) parece não depender diretamente da concentração de NaCl, apesar das distintas taxas de decaimento na presença e ausência de NaCl. O aumento da taxa de remoção de COT, na presença de NaCl, pode estar vinculado aos diferentes subprodutos gerados mediante a oxidação na presença e ausência de NaCl, conforme discussão abaixo; contudo percebe-se que ao final de  $12 \text{ kA h m}^{-3}$  as taxas de remoção são bastante similares para as três condições escolhidas. Apesar disso, é possível que as espécies de cloro causem mineralização, devido à formação de radicais do tipo  $\text{Cl}\cdot$ , a partir da reação entre  $\text{Cl}^-$  e  $\cdot\text{OH}^{30}$ . Desse modo, assim como os radicais hidroxila, o radical  $\text{Cl}\cdot$  reage com a matéria orgânica por meio da abstração de um átomo de hidrogênio, ou reações de adição e oxidação, resultando em mineralização<sup>35</sup>. Comportamento similar com

relação à remoção de COT via espécies de cloro radicalar também foi observado por Costa *et al*<sup>35</sup>, na eletrooxidação de uma solução do corante Preto Ácido 210 com anodo de Si/DDB. Essas informações diferem parcialmente quanto às observações relatadas por meio das superfícies de resposta, com respeito à influência do NaCl na mineralização. Isso é decorrente do tipo de resposta que se utilizou para o tratamento dos dados no planejamento experimental, que foi a remoção de COT após certa carga fornecida. De qualquer forma, essas observações fornecem um indício a mais de que a mineralização é um processo que ocorre na superfície do anodo de DDB, já que a formação de  $\text{Cl}\cdot$  é mediada pela espécie radicalar  $\cdot\text{OH}$  presente na superfície. Por outro lado, os níveis finais de remoção de COT, atingidos com o corante PD 22 após  $12 \text{ kA h m}^{-3}$ , são inferiores aos obtidos para os corantes VR 141 e AA 62. Esse fato indica uma maior dificuldade de mineralização do corante PD 22 frente aos demais corantes.

Outro fator indicador da dificuldade de mineralização do corante PD 22 é a diferença de carga aplicada em comparação com aquela para remoção de cor e de DQO. Portanto, a transformação deste corante a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  é um processo dispendioso. Por outro lado, a remoção de cor se mostrou um processo com um menor consumo de carga e pouco dependente da concentração de NaCl, quando a eletrólise é efetuada na presença deste sal. Esta é uma das razões do modelo linear (para  $Q^{90}$ ) não levar em consideração a concentração de NaCl como variável significativa, dentro da faixa de análise do planejamento experimental ( $0,58 \text{ g L}^{-1}$  a  $1,75 \text{ g L}^{-1}$ ). Contudo, é inegável o aumento do rendimento da descoloração na presença de NaCl, em comparação à condição na sua ausência. Isto mais uma vez mostra que os grupos cromóforos são suscetíveis ao ataque por oxidantes clorados, já que o mesmo comportamento foi observado para os corantes do tipo reativo, ácido e direto. Consequentemente, pode-se afirmar que, quando o NaCl é utilizado na eletrólise, a quebra ou ataque do grupo cromóforo é um processo que ocorre principalmente no seio da solução, mediada pelos oxidantes à base de cloro.

Com relação a remoção de DQO (Figura 3.24a), observa-se que o decaimento relativo deste parâmetro é anterior ao decaimento da coloração na presença de NaCl, provavelmente devido a reações de substituição no anel aromático ou oxidação dos substituintes que tornam o composto ou seus intermediários recalcitrantes à oxidação por  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Tal fenômeno já havia sido observado com o corante VR 141, e certamente está ligado à presença de NaCl

durante a eletrólise. O rápido decaimento da DQO na presença de NaCl não é acompanhado pela mesma variação em COT, o que indica que a molécula está sendo oxidada a outros subprodutos que não  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , conforme discutido anteriormente. Por outro lado, a eletrooxidação conduzida na ausência de NaCl resulta em um decaimento paralelo de cor, DQO e COT, o que indica que a molécula está sendo ao mesmo tempo oxidada e mineralizada, provavelmente gerando muito pouco subprodutos. Cabe ressaltar ainda que a remoção de DQO na presença de NaCl é muito superior à condição na ausência deste sal, com uma redução de carga superior a 90 %. Entretanto, os subprodutos advindos da oxidação mediada pelas espécies cloradas provavelmente não são oxidados pelo reagente para determinação de DQO, o que pode causar um erro da medida real da carga orgânica presente no efluente, empregando esta metodologia. Com base nessas informações, pode-se afirmar que a rota de degradação destes corantes é distinta, devido aos diferentes produtos que são gerados quando a oxidação é efetuada na presença ou ausência de NaCl, ou que a cinética de formação desses compostos é alterada de tal forma que os produtos são gerados em tempos distintos. Essa diferença na cinética de degradação foi constatada na literatura por Song *et al.*<sup>34</sup> durante a eletrooxidação com anodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  do corante Vermelho Reativo 195. Os autores verificaram por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, que os mesmos produtos de degradação permaneceram em distintos tempos de eletrólise, quando a eletrooxidação foi efetuada na presença ou ausência de NaCl. Outro provável fator que pode alterar a rota mecanística é o pH, pois a espécie oxidante de cloro predominante pode mudar.

Na Figura 3.25 são mostrados o consumo energético e a eficiência instantânea de corrente associados à DQO e ao COT para as condições na presença ou ausência de NaCl (experimentos 17, 24 e 25). Os valores de  $w$  associados aos experimentos com NaCl são menores do que aqueles realizados sem o sal, devido a dois fatores: i) diminuição do potencial de cela, e ii) maior taxa de mineralização ou oxidação. Além disso, a remoção de DQO exigiu um consumo energético menor do que aquele necessário para a remoção de COT, sendo a única exceção para o experimento realizado na ausência de NaCl. O aumento exponencial esperado para a DQO remanescente nos experimentos realizados na presença de NaCl, e o comportamento observado na Figura 3.24, novamente parecem indicar uma possível discrepância entre os valores reais de DQO e os medidos, conforme já

observado para o corante VR 141. Os dados de consumo energético evidenciam que a presença de NaCl favoreceu parcialmente a remoção de COT para o corante PD 22, nos estágios iniciais de mineralização, visto que o  $w$  aumenta linearmente até cerca de 50 % de remoção, e depois segue um aumento exponencial. Tal comportamento não é observado para a condição sem NaCl, onde um aumento gradativo do valor de  $w$  ocorre desde os primeiros estágios de mineralização.

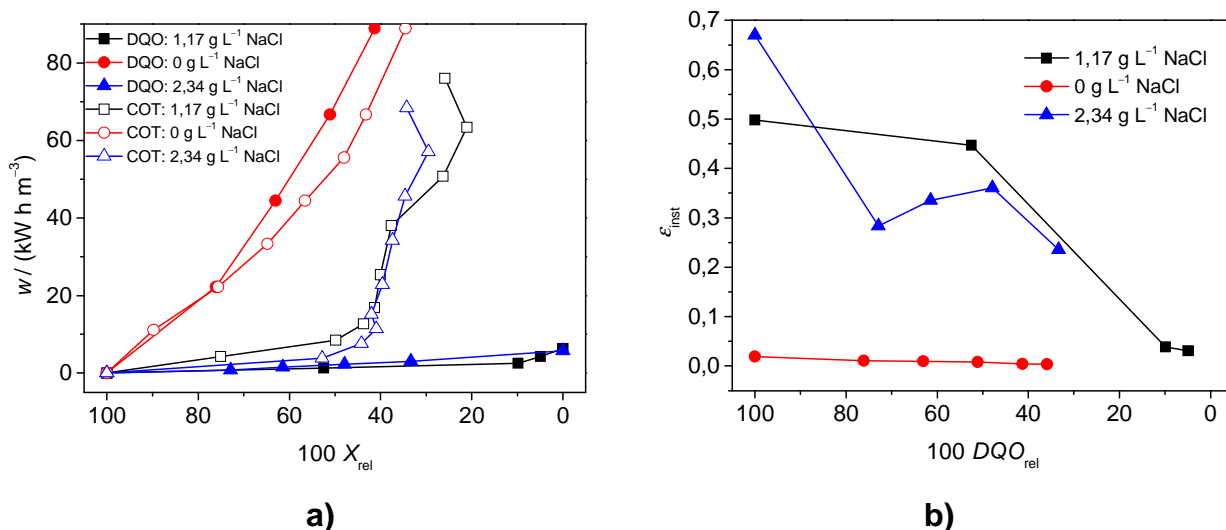


FIGURA 3.25 – Consumo energético (a) e eficiência instantânea de corrente (b) em função do decaimento relativo da DQO ou do COT, para eletrólises do corante PD 22 usando anodo de Si/DDB. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 7$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Quanto à eficiência instantânea de corrente em função do decaimento relativo de DQO (Figura 3.25b), que segue o mesmo perfil observado para os corantes VR 141 e AA 62, cabem as mesmas observações anteriormente feitas ao se analisar a Figura 3.20b, ou seja: a rápida queda da DQO na presença de NaCl faz com que os valores de  $\epsilon_{inst}$  sejam mais altos; entretanto, isso não deve ser real.

### 3.1.2.4 - Corante Laranja Disperso 29

Dada a natureza dispersa deste corante, não foi possível realizar medidas de COT. Entretanto, foram feitas determinações do potencial zeta ( $\zeta$ ), expressas por meio da percentagem de sua atenuação após 180 min de eletrólise – atenuação  $\zeta^{180}$ . As equações matemáticas dos modelos que melhor se ajustaram

aos dados observados e previstos para descrever os parâmetros analisados de  $Q^{90}$ ,  $DQO^6$  e  $\zeta^{180}$  estão mostrados abaixo. Os coeficientes não significativos foram excluídos de acordo com a análise de variância (ANOVA) e o teste  $t$  de Student (a 95 % de confiança).

$$Q^{90} = 12,45 + 1,24 X_1 - 4,61 X_3 - 3,38 X_4 + 4,99 X_3^2 - 0,85 X_1 X_2 - 0,70 X_1 X_4 + 0,69 X_2 X_3 - 1,31 X_2 X_4 + 1,42 X_3 X_4 \quad (55)$$

$\pm 3,63$     $\pm 0,45$     $\pm 0,45$     $\pm 0,45$     $\pm 0,51$     $\pm 0,68$     $\pm 0,68$     $\pm 0,68$     $\pm 0,68$

$$\text{Remoção } DQO^6 = 42,68 + 10,22 X_1 - 0,45 X_2 + 5,07 X_3 + 0,88 X_4 - 1,16 X_1^2 - 5,93 X_3^2 + 2,28 X_1 X_3 + 0,54 X_1 X_4 - 1,40 X_3 X_4 \quad (56)$$

$\pm 2,61$     $\pm 0,33$     $\pm 0,33$     $\pm 0,33$     $\pm 0,33$     $\pm 0,37$     $\pm 0,37$     $\pm 0,49$     $\pm 0,49$     $\pm 0,49$

$$\text{Atenuação } \zeta^{180} = 20,42 + 10,87 X_1 - 9,20 X_2 + 2,98 X_3 + 3,52 X_4 + 1,86 X_1^2 - 4,33 X_3^2 + 3,36 X_4^2 - 5,59 X_1 X_2 + 4,20 X_1 X_3 - 1,47 X_3 X_4 \quad (57)$$

$\pm 3,77$     $\pm 0,47$     $\pm 0,47$     $\pm 0,47$     $\pm 0,47$     $\pm 0,53$     $\pm 0,53$     $\pm 0,71$     $\pm 0,71$     $\pm 0,71$

Os modelos matemáticos desenvolvidos não apresentaram falta de ajuste (de acordo com o teste  $F$ ), com exceção do modelo para  $Q^{90}$ . Entretanto, foi possível a descrição qualitativa da influência das variáveis neste parâmetro. Os demais parâmetros apresentaram uma boa correlação entre os valores previstos e observados. Maiores informações sobre os modelos podem ser consultadas no Apêndice (6.8)

Duas superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.26. Da sua análise, conclui-se que, ao contrário da concentração de NaCl, a variável pH não tem qualquer influência sobre o valor de  $Q^{90}$ , para  $\theta = 35$  °C. A concentração de NaCl, por sua vez, apresenta um valor máximo para a remoção eficiente da descoloração: em torno de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Este valor é próximo ao observado para outros corantes, porém é superior àquele encontrado durante a eletrooxidação do corante LD 29 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Desse modo, pode-se afirmar que apesar da baixa concentração do corante disperso dissolvida em solução, a descoloração é mediada pelas espécies de cloro. Cabe ressaltar que Bechtold *et al.*<sup>79</sup> relataram que, para a eletrooxidação de um corante disperso do tipo índigo com anodo de Si/DDB ( $\theta$  na faixa 20 – 30 °C), a adição de NaCl não levou a um aumento da velocidade de

descoloração. Entretanto, a concentração de NaCl utilizada foi bastante baixa ( $0,144 \text{ g L}^{-1}$ ) e os resultados aqui apresentados indicam que concentrações muito baixas têm efeito pouco significativo sobre a velocidade de descoloração.

Analisando-se a Figura 3.26b, depreende-se dois aspectos: i) a temperaturas mais baixas ou mais altas que  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , a variável pH passa a ter alguma influência sobre o valor de  $Q^{90}$ ; ii) temperaturas elevadas em soluções básicas favorecem a remoção de cor. Isso ocorre devido ao aumento do poder oxidante das espécies do tipo  $\text{ClO}^-$  (ou mesmo  $\cdot\text{OH}$ ) presentes na faixa de pH acima de 7,5. Essas condições são similares às encontradas durante os experimentos com anodo de Ti-Pt/ $\beta\text{-PbO}_2$ . Uma outra possível explicação para o maior grau de descoloração em soluções básicas a altas temperaturas, conforme descrito anteriormente na seção 3.1.1.4, é o aumento de solubilidade do corante decorrente da oxidação do substituinte  $\text{R-NO}_2$  a  $\text{R-NO}_3^-$  (mediada pelas espécies  $\text{HOCl}/\text{ClO}^-$ ).

Os altos valores de  $Q^{90}$  requeridos para a descoloração do corante LD 29, assim como observado para a eletrooxidação utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta\text{-PbO}_2$ , sugerem que este composto seja tratado por outras técnicas de remoção, como a eletrocoagulação, já que a eficiência eletroquímica é baixa, decorrente da baixa solubilidade do composto.

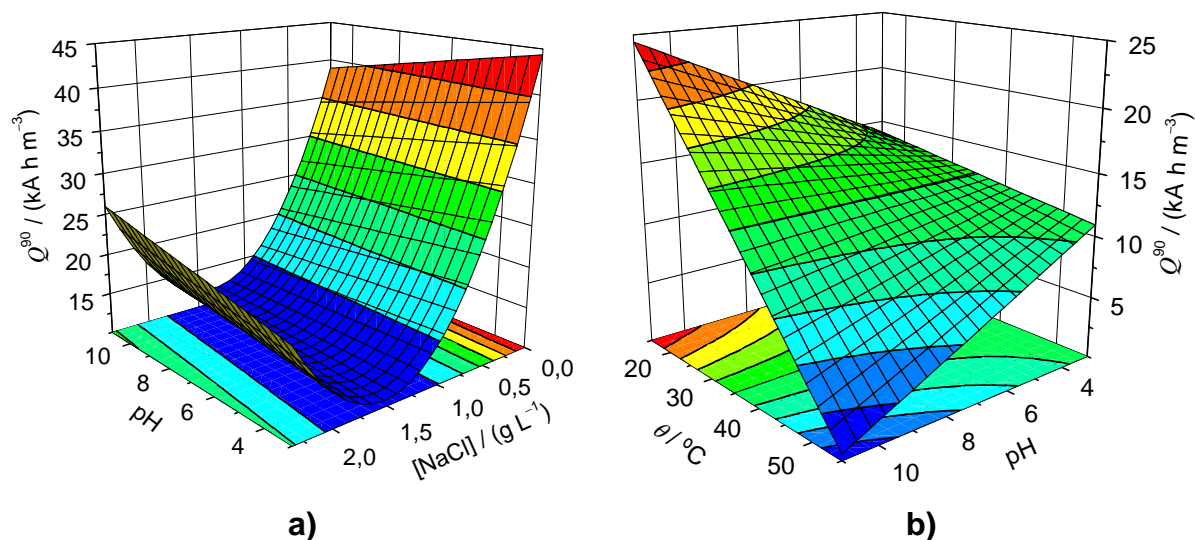


FIGURA 3.26 - Superfícies de resposta obtidas para  $Q^{90}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).



Na Figura 3.27 são mostradas duas superfícies de resposta para a remoção de DQO em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura. Uma análise desta figura permite concluir que a remoção da DQO apresenta comportamento similar ao da descoloração, em relação ao pH e à concentração de NaCl. Por outro lado, fazendo-se uma análise preliminar do comportamento da remoção da DQO em relação ao pH e à temperatura, concluir-se-ia que as melhores condições seriam pH em torno de 4 e altas temperaturas. Entretanto, na realidade não há uma influência significativa nem do pH nem da temperatura, pois a diferença dos níveis de remoção da  $DQO^6$ , entre as regiões de pH ácido (3-4) e de pH básico (8-10) é de apenas 2 %, ou entre as regiões de baixas e altas temperaturas é de pouco mais de 3 %. Desse modo, tanto as espécies HOCl como as  $ClO^-$  podem estar envolvidas na oxidação do corante.

Comparando-se os graus de remoção da  $DQO^6$  atingidos no mesmo tempo de eletrólise (6 min) para os corantes estudados, pode-se concluir que a oxidação do corante LD 29 requer maiores cargas aplicadas; por isso este corante pode se considerado como um composto recalcitrante ao tratamento por oxidação eletroquímica.

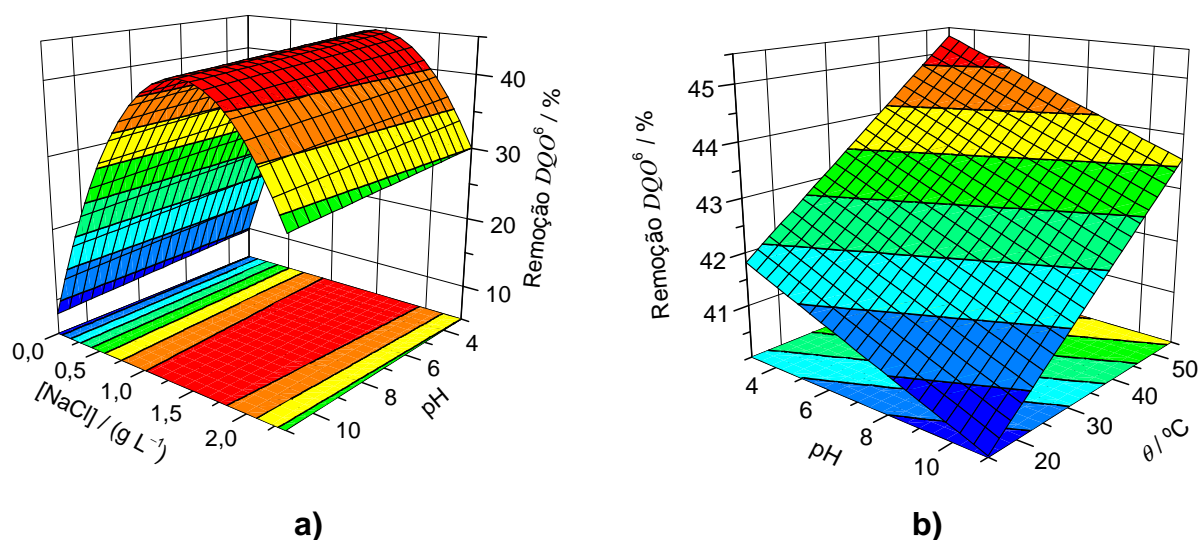


FIGURA 3.27 – Superfícies de resposta obtidas para  $DQO^6$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^{\circ}C$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[NaCl] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

Duas superfícies de resposta obtidas para a atenuação do potencial zeta após 180 min de eletrólise ( $\zeta^{180}$ ) em função das variáveis pH, concentração de NaCl e temperatura são mostradas na Figura 3.28. Apesar de não haver falta de ajuste, alguns valores negativos foram previstos pela equação. Analisando-se esta figura, percebe-se que as melhores condições para a atenuação do potencial zeta são similares às obtidas para a remoção da DQO, em termos de concentração de NaCl, pH e temperatura. Esse comportamento é coerente, uma vez que a oxidação do corante leva a modificações estruturais da sua molécula original, com consequente alteração de  $\zeta$ .

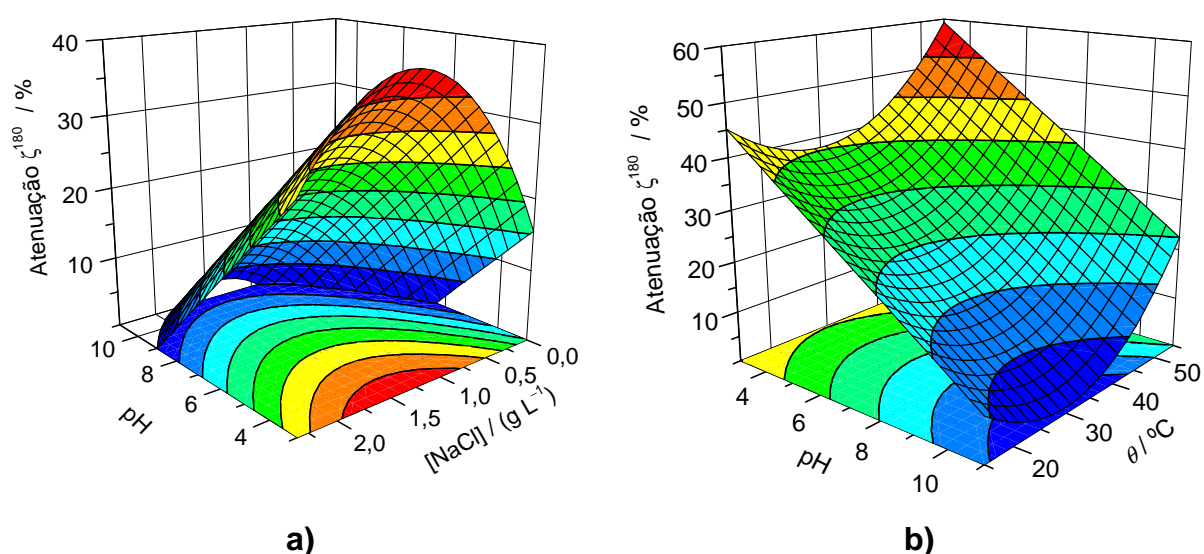


FIGURA 3.28 – Superfícies de resposta obtidas para  $\zeta^{180}$  em função das variáveis investigadas na eletrólise do corante LD 29 usando anodo de Si/DDB: a) pH e concentração de NaCl ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) pH e temperatura ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ ).

O valor do potencial zeta medido para todos os experimentos realizados permaneceu negativo, indicando que a molécula do corante, quando dissolvida em solução aquosa, possui uma carga efetiva negativa em sua superfície. Desse modo, a eletrólise em solução ácida contribui mais significativamente para o aumento deste potencial, em direção a zero, conforme observado nas superfícies de resposta do planejamento experimental. A medida do valor de  $\zeta$  pode ser utilizada para estimar a tendência de coagulação: quanto mais perto de zero  $\zeta$  estiver, mais susceptíveis à aglomeração as partículas estarão, aumentando a tendência à coagulação. Na Figura 3.29a é mostrado o efeito do pH no valor do potencial zeta

em função da carga aplicada, a 35 °C (experimentos 17, 22 e 23). Somente em condições ácidas ocorre um aumento do potencial zeta antes do início da eletrólise, além de resultar ao final de 15 kA h m<sup>-3</sup> na maior taxa de atenuação. A condição básica resultou em taxas de atenuação muito baixas, com praticamente nenhuma variação no valor do potencial zeta, ocasionada pelo excesso de cargas negativas da solução (OH<sup>-</sup>) e do corante. Esses resultados indicam que a coagulação do corante LD 29 pode ser atingida mais facilmente em soluções ácidas, e que provavelmente o potencial isoelétrico das moléculas do corante também se encontra próximo a essas condições de pH.

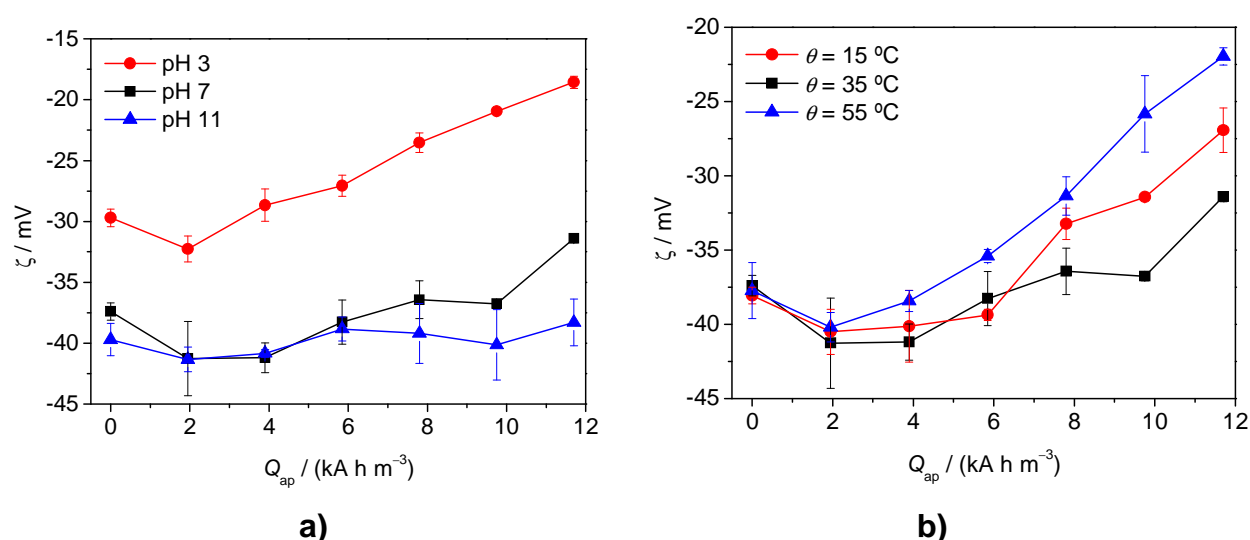


FIGURA 3.29 – Variação do potencial zeta ( $\zeta$ ) em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante LD 29: a) pH ( $\theta = 35^\circ\text{C}$ ); b) temperatura (pH 7). Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,17 \text{ g L}^{-1}$ .

Por outro lado, para pH = 7, altas temperaturas levaram a uma maior alteração do potencial zeta com  $Q_{ap}$  (vide Figura 3.29b), provavelmente devido à maior solubilidade do corante e, portanto, maior possibilidade de interação com os oxidantes eletrogerados.

O consumo energético associado à remoção da cor ( $Q^{90}$ ), utilizando o anodo de Si/DDB, permaneceu muito superior aos valores encontrados para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (ver Apêndice). Além disso, esses valores foram os maiores encontrados entre as quatro classes de corantes investigadas. Como o corante disperso se encontra parcialmente dissolvido, a concentração de matéria orgânica presente na solução aquosa também é baixa, o que acarreta em desperdício da

maior parte da carga elétrica fornecida durante a eletrólise. O valor para a melhor condição de eletrólise utilizando anodo de Si/DDB foi de  $149,5 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7, NaCl  $1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), contra  $28,1 \text{ kW h m}^{-3}$  ( $j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 1, NaCl  $1,17 \text{ g L}^{-1}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Informações acerca do consumo energético e eficiência de corrente associados à DQO serão fornecidas no final desta seção.

A seguir serão discutidas algumas particularidades das eletrólises (na presença e ausência de NaCl) do corante LD 29, sobre anodo de Si/DDB, por meio de comparações dos decaimentos relativos da cor e DQO, para condições de específicas (experimentos 17, 24 e 25), conforme ilustrado na Figura 3.30.

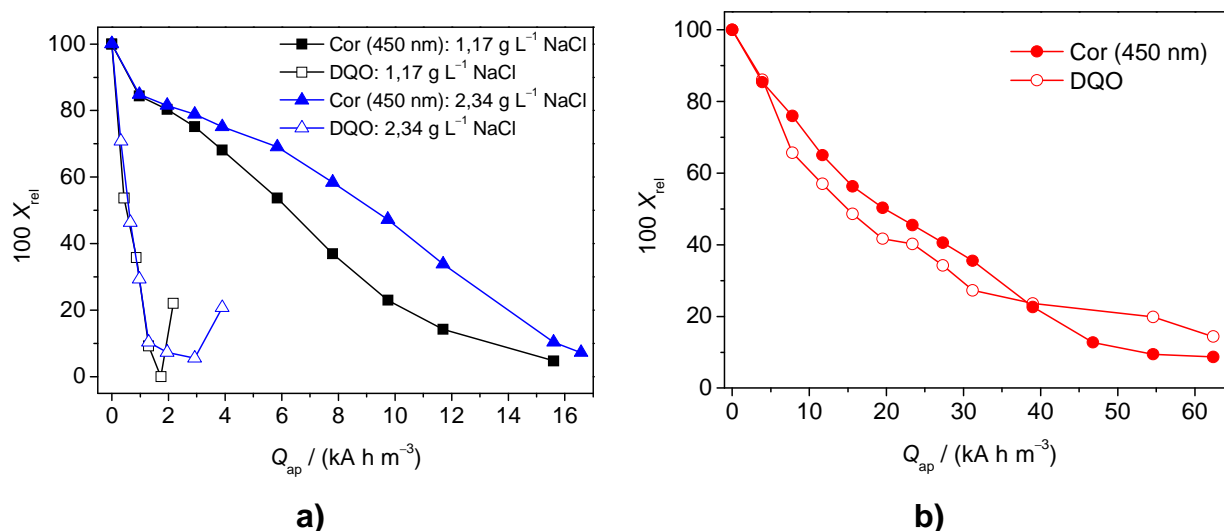


FIGURA 3.30 – Decaimento relativo ( $100 X_{rel}$ ) dos parâmetros cor e DQO em função da carga aplicada ( $Q_{ap}$ ) na eletrólise do corante LD 29: a) na presença de NaCl; b) na ausência de NaCl. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 7 e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Analisando-se esta figura, fica claro que a remoção da cor se mostrou um processo dependente da presença ou não de NaCl, visto que houve uma redução de carga de aproximadamente 75 % quando a eletrólise foi efetuada na presença de NaCl. Desse modo, pode-se afirmar que a descoloração deste corante é um processo facilitado pela mediação das espécies oxidantes de cloro e, portanto, ocorre majoritariamente no seio da solução. Além disso, o grupo cromóforo é susceptível ao ataque pelas espécies oxidantes, conforme observado para as outras classes de corantes. Por outro lado, o processo de descoloração em qualquer condição mostrada envolve um alto consumo energético, sendo, praticamente

inviável do ponto de vista econômico. Quanto à DQO, sua remoção apresentou vários pontos peculiares. Primeiro, ela é muito dependente da presença de NaCl, visto que o valor de  $Q_{ap}$  necessário na presença de NaCl é menos de 10 % daquele na ausência de NaCl. Em segundo lugar, também na presença de NaCl, o valor de  $Q_{ap}$  requerido para a remoção completa da DQO é muito menor (cerca de 10 %) do que aquele para a descoloração. Este fenômeno já havia sido observado para os corantes VR 141 e PD 22 utilizando anodo de Si/DDB, e para este mesmo corante utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Conforme discutido anteriormente, a oxidação mediada por oxidantes clorados pode estar ocorrendo em certos pontos da molécula (apenas nos substituintes e anéis aromáticos da molécula do corante), o que não causa descoloração imediata, pois não afeta o sistema de conjugação dos elétrons  $\pi$ . Ademais, isso pode tornar a molécula recalcitrante à oxidação por K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, fazendo com que a DQO real seja distinta da medida. Esse fenômeno não ocorre na ausência de NaCl, pois a oxidação é mediada pelos radicais hidroxila. Nessa condição, a remoção de DQO e provavelmente de COT estariam ocorrendo simultaneamente. Em terceiro lugar, cabe destacar que a DQO na presença de NaCl vai a zero e após certo intervalo de tempo volta a aumentar. Essa ocorrência pode estar relacionada à dissolução adicional do corante, ou mesmo à oxidação após certo tempo de subprodutos da molécula inicial, que assim passam a ser oxidáveis por K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

O consumo energético ( $w$ ) e a eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) associados à DQO estão mostrados na Figura 3.31, para algumas condições de eletrólise na presença e ausência de NaCl (experimentos 17, 24 e 25).

Pela análise desta figura, conclui-se que o consumo energético associado aos experimentos na presença de NaCl são muito menores do que aqueles realizados na ausência deste sal; contudo, cabe lembrar que é possível que a DQO real seja bastante distinta daquela medida. Um indício disso é que os valores de  $w$  não aumentam exponencialmente quando a DQO tende a zero. Observações similares foram feitas para todos os corantes eletrooxidados em anodo de Si/DDB, na presença de NaCl. Por outro lado, o consumo energético para a condição sem NaCl também seguiu o comportamento observado para os demais corantes, sendo que neste caso aumentou desde o início da eletrólise. Essa característica esta relacionada à alta perda de carga, conforme mencionado anteriormente, o que também leva a eficiências instantâneas de corrente desprezíveis. Ou seja,

praticamente toda a carga é desperdiçada na RDO. No caso das condições de eletrólise com NaCl, como comentado para outros corantes, a rápida queda da DQO na presença de NaCl faz com que os valores de  $\varepsilon_{\text{inst}}$  sejam irreais e mais altos.

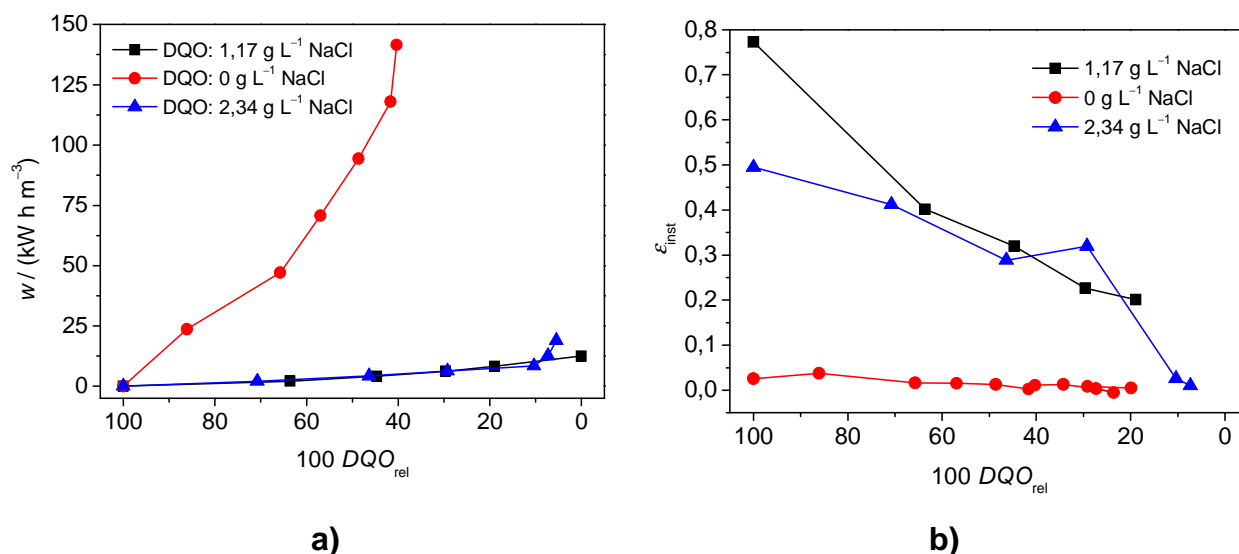


FIGURA 3.31 – Consumo energético (a) e eficiência instantânea de corrente (b) em função do decaimento relativo da DQO, para algumas eletrólises do corante LD 29. Condições utilizadas:  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 7$  e  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os ensaios de  $\text{DBO}_5$  realizados ao longo da eletrooxidação dos corantes VR 141, AA 62, PD 22 e DO 29, com anodo de Si/DDB, resultaram nulos. Isso mostra que a oxidação eletroquímica das moléculas orgânicas está gerando subprodutos que não são biodegradáveis ou que inibem a atividade dos microrganismos (tal inibição também pode decorrer de espécies oxidantes eletrogeradas).

### 3.1.3 - Ensaios de desgaste do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$

Na Figura 3.32 são mostradas as concentrações de  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras retiradas em distintos tempos de eletrólise e pHs. As maiores concentrações de  $\text{Pb}^{2+}$  foram encontradas nas soluções eletrolisadas em meio ácido, devido à menor estabilidade do  $\text{PbO}_2$  neste meio<sup>85</sup>, ficando acima do limite de descarte estipulado pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (chumbo total) de acordo com a resolução nº 357/2005 que dispõe sobre os padrões de

lançamento dos efluentes para compostos inorgânicos. A presença dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  pouco influencia a estabilidade do  $\text{PbO}_2$  frente ao pH, conforme mostrado no trabalho de Brandon *et al.*<sup>86</sup>

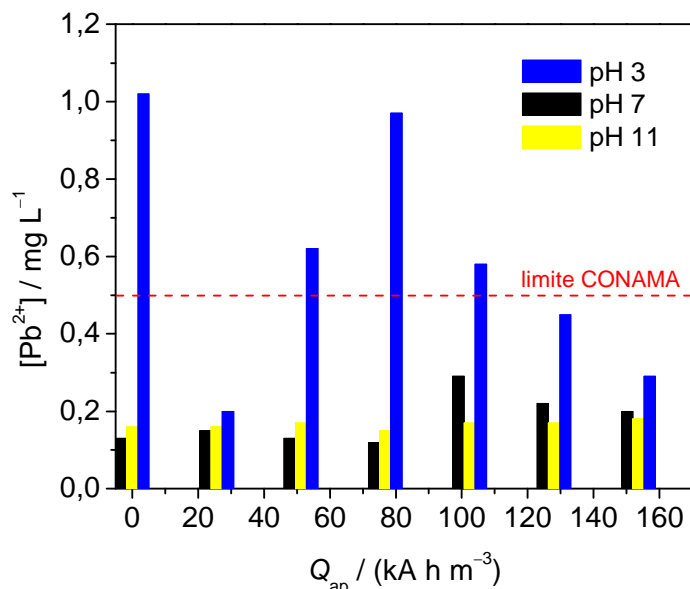


FIGURA 3.32 – Concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  nas alíquotas retiradas a diferentes valores de carga e pH. Condições da eletrólise: solução =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  3,0  $\text{g L}^{-1}$  (0,55 L),  $j=150 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$  e vazão =  $360 \text{ L h}^{-1}$  ( $u = 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ).

Os valores de  $[\text{Pb}^{2+}]$  encontrados durante a eletrólise para as outras condições de pH ficaram abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA. Os baixos valores de  $[\text{Pb}^{2+}]$  encontrados nas soluções eletrolisadas a pH 7 e 11 e a baixa perda de massa (conforme mostrado abaixo) atestam a estabilidade do anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  quando aplicado na eletrooxidação de efluentes contendo compostos orgânicos. Baixos níveis de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) também foram encontrados no trabalho de Ciríaco *et al.*<sup>49</sup>, após o tratamento eletroquímico com anodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  de soluções contendo o composto orgânico Ibuprofen, aplicando densidades de corrente na faixa  $10 - 30 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Um ponto pouco abordado na literatura diz respeito à quantificação do chumbo que eventualmente é eletrodepositado no catodo. Assim, isso foi feito e as concentrações de  $\text{Pb}^{2+}$  medidas após ataque químico dos contra-eletrodos de níquel (referente ao reator filtro-prensa) com solução concentrada de  $\text{HNO}_3$  são mostradas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Concentração de  $Pb^{2+}$  na solução de  $HNO_3$  10 M (5,0 mL) em que os contra-eletrodos de Ni foram atacados (a cada 48 h de eletrólise; total de 144 h), após eletrólise em distintos pHs, e correspondente massa de Pb

pH da solução eletrolisada	$[Pb^{2+}]$ retirada do contra-eletrodo / $mg L^{-1}$	Massa de Pb / $\mu g$
3	19,7	98,5
7	4,09	20,5
11	1,24	6,20

Percebe-se que a concentração de  $Pb^{2+}$  encontrada nos contra-eletrodos de Ni é superior àquela encontrada na solução que é eletrolisada. Isto indica que o anodo de  $PbO_2$  está sendo mais lixiviado do que o esperado. Dados com respeito a análise da quantidade de  $Pb^{2+}$  no contra eletrodo não é encontrado na literatura. Além disso, a solução eletrolisada em pH 3 possui tanto o maior teor de Pb no contra eletrodo, como na solução eletrolisada, devido a menor estabilidade do óxido em soluções ácidas.

Os teores de Pb no contra-eletrodo não representam um perigo para o meio ambiente, pois este se encontra no seu menor estado de oxidação, ou seja, na forma metálica e aderida ao contra-eletrodo. Mas cabe ressaltar que, idealmente, deve-se restringir o uso deste eletrodo na oxidação eletroquímica de efluentes a soluções neutras a básicas. Isto torna o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$  pouco aplicável, já que seu desempenho mostrou-se superior ao do Si/DDB apenas em soluções ácidas para a descoloração.

O ensaio de desgaste realizado com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$  resultou em uma perda de massa final de 0,09 % (já que a massa total dissolvida, baseando-se nas concentrações de  $Pb^{2+}$  obtidas por absorção atômica, foi de 0,501 mg enquanto que a massa depositada do óxido foi de 0,588 g) e sem a presença de pontos de ruptura do óxido. Andrade et al.<sup>48</sup> também relataram a estabilidade do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$ , em uma célula eletroquímica comum, após a aplicação de mais de 500  $kA h m^{-3}$  de carga (a 100  $mA cm^{-2}$ ) em uma solução ácida ( $H_2SO_4$  0,5 M) a 40 °C. A perda de massa obtida foi de 0,6 %.



### 3.1.4 - Eletrooxidação de um efluente têxtil real

A eletrooxidação do efluente têxtil real foi concebida levando-se em conta as condições hidrodinâmicas do sistema eletroquímico, de modo a se obter o menor consumo energético e maximizar a eficiência de corrente. Neste caso, além de um anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> utilizou-se um anodo de DDB sobre substrato de Nb.

O decaimento relativo da absorbância (em 400 nm) em função da carga aplicada é mostrado na Figura 3.33 para os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Nb/DDB, a distintas densidades de corrente e temperatura.

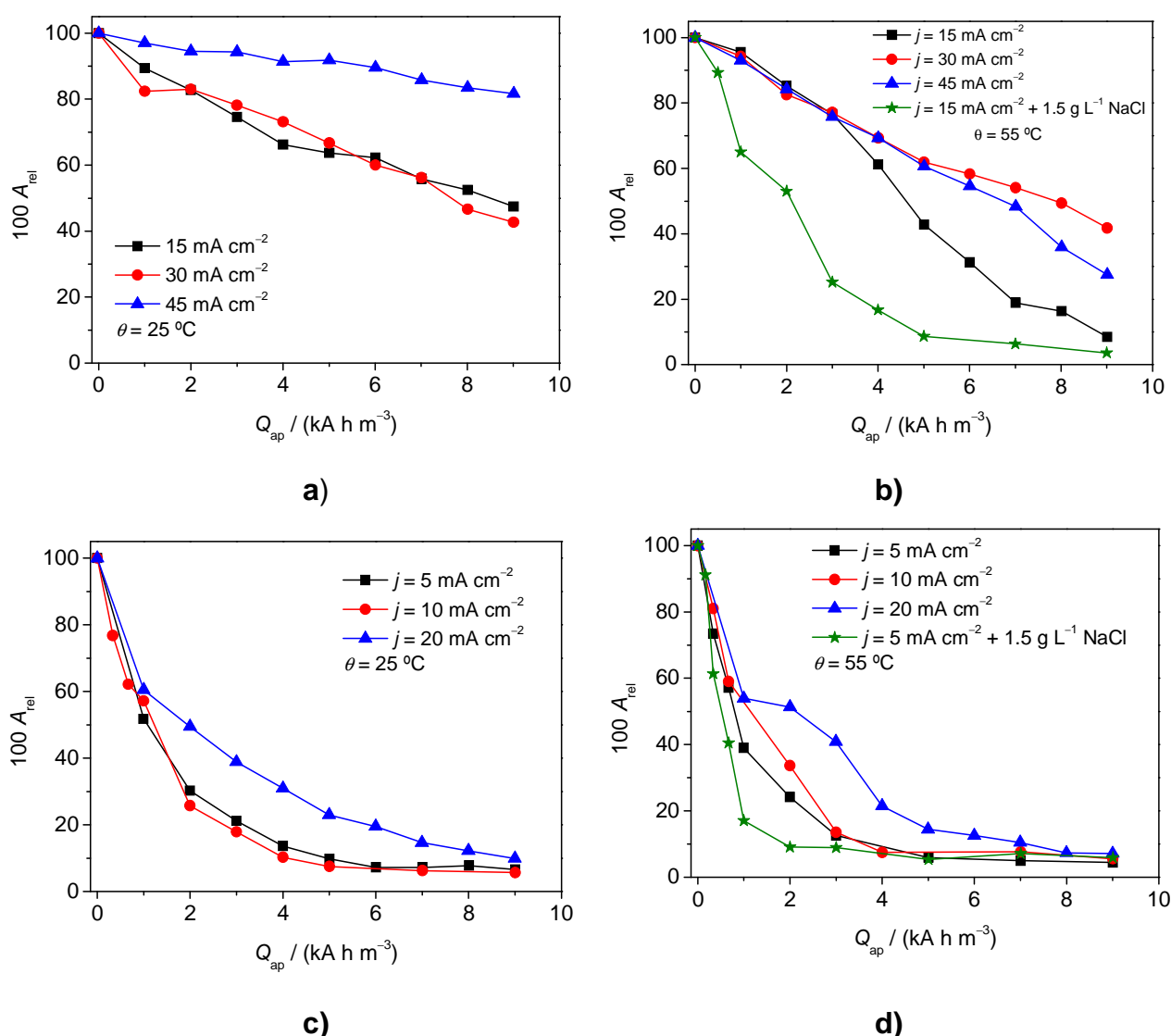


FIGURA 3.33 – Decaimento relativo da absorbância em 400 nm ( $100 A_{rel}$ ) em função da carga aplicada na eletrólise do efluente têxtil real em duas temperaturas distintas (25 e 55 °C), usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (a, b) ou Nb/DDB (c, d).

Analisando-se as Figuras 3.33a e 3.33b, conclui-se que, quando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> é empregado, altas cargas são necessárias para a descoloração parcial do efluente têxtil real. Contudo, baixas densidades de corrente (15 mA cm<sup>-2</sup>) resultam em melhores taxas de remoção da cor (regime de transferência de carga) quando altas temperaturas são empregadas. Isso ocorre devido ao aumento do poder oxidante das espécies eletrogeradas, que podem ser os radicais hidroxila ( $\cdot$ OH) ou íons persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). De modo a verificar um possível aumento na taxa de descoloração, como já foi observado anteriormente para os efluentes sintéticos contendo corantes, um experimento adicional foi realizado na presença de NaCl 1,5 g L<sup>-1</sup>, na temperatura de 55 °C. A densidade de corrente utilizada foi de 15 mA cm<sup>-2</sup>, a fim de diminuir o consumo energético e maximizar a eficiência. Percebe-se que houve um significativo aumento na taxa de descoloração, quando comparada às dos experimentos sem NaCl, devido à eletrogeração de espécies oxidantes cloradas, atingindo-se mais de 95 % de descoloração após aplicação de 9 kA h m<sup>-3</sup>.

Cabe destacar que durante os experimentos realizados, houve a mudança de coloração do filme de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> de cinza escuro para marrom. Essa característica se deve provavelmente à adsorção de compostos orgânicos presentes no efluente e a de seus produtos de oxidação, devido à alta característica de adsorção deste filme. De qualquer modo, mesmo após pré-tratamentos anódicos a 50 mA cm<sup>-2</sup> por 30 min em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M a coloração não desapareceu. Isso pode ter levado à baixa eficiência de descoloração atingida por esse eletrodo na ausência e também na presença de NaCl. Entretanto, percebeu-se que na presença de NaCl, a coloração marrom era amenizada.

Analisando-se as Figuras 3.33c e 3.33d, referentes a eletrólises com o anodo de Nb/DDB, conclui-se que as melhores condições em termos de carga aplicada para a descoloração do efluente real também são baixas densidades de corrente (5 mA cm<sup>-2</sup>). Isso ocorre devido à maior eficiência dos radicais hidroxila, presentes na superfície do eletrodo, em oxidar a matéria orgânica ao invés de gerar oxigênio e/ou peróxido de hidrogênio, como reações parasitas. Apesar do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ser um agente oxidante, seu potencial padrão de oxidação é menor que o do radical hidroxila. O aumento da temperatura resultou na melhora dos níveis de remoção da cor, devido ao aumento do poder oxidante dos radicais hidroxila ou também dos íons S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e, conseqüentemente, no aumento das constantes cinéticas. Um experimento

adicional também foi realizado na presença de NaCl  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  na temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , de modo a verificar um possível aumento na taxa de descoloração com concomitante redução do tempo de eletrólise. A densidade de corrente escolhida foi a de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , devido ao menor consumo energético e maior eficiência. Neste caso, observa-se uma diminuição da carga necessária (em torno de  $2 \text{ kA h m}^{-3}$ ) para atingir níveis de descoloração superiores a  $90 \%$ . Contudo, assim como nos experimentos sem a adição de NaCl, a descoloração total não foi obtida.

Os níveis de descoloração obtidos com o anodo de Nb/DDB, para qualquer condição de densidade de corrente, temperatura ou presença de NaCl, foram superiores àqueles obtidos para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Esses resultados se devem ao maior poder oxidante do anodo de Nb/DDB e a maneira com que o radical hidroxila (quase livre) é adsorvido na superfície deste eletrodo.

Durante a realização de alguns experimentos a  $5$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  na ausência de NaCl, utilizando o anodo de Nb/DDB, percebeu-se a desativação do mesmo provavelmente devido a adsorção de compostos orgânicos ou de seus produtos de oxidação com conseqüente formação de filmes poliméricos. Entretanto, não foram observadas mudanças visuais de coloração superficial para este anodo. A reativação do anodo de Nb/DDB foi conseguida realizando-se um pré-tratamento, antes de cada experimento com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,5 \text{ M}$  por  $30 \text{ min}$  a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Outro problema encontrado foi o desprendimento do filme de DDB do substrato de Nb, quando os experimentos foram realizados a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , principalmente na presença de NaCl. A estabilidade dos filmes de DDB é um dos grandes problemas no emprego deste eletrodo, conforme descrito por Panizza & Cerisola<sup>39</sup>. Assim, pequenas falhas no filme de DDB podem ter ocasionado o crescimento do óxido de Nb, com conseqüente desprendimento do filme. Uma foto do anodo de Nb/DDB após a eletrólise nas condições mencionadas é apresentada na Figura 3.34. Cabe ressaltar que as eletrólises posteriores foram efetuadas com um novo eletrodo de Nb/DDB.



FIGURA 3.34 – Superfície do anodo de Nb/DDB após eletrólise do efluente têxtil real na presença de NaCl a 55 °C.

Na Figura 3.35 são mostrados os decaimentos relativos de DQO em função da carga aplicada nas eletrooxidações do efluente têxtil real com os dois anodos. Da análise dos decaimentos de DQO em função da carga aplicada obtidos para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> nas duas temperaturas investigadas (Figuras 3.35a e 3.35b), percebe-se que a remoção da DQO é maior em baixas densidades de corrente (15 mA cm<sup>-2</sup>), já que o sistema se encontra no regime de transferência de carga (no qual a RDO está minimizada). Além disso, o aumento de temperatura de 25 °C a 55 °C também levou a uma melhora na velocidade e no nível de remoção da DQO, devido ao aumento do poder oxidante das espécies eletrogeradas. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos para a descoloração, porém o nível de remoção da DQO é menor. O experimento adicional realizado na presença de NaCl, e na melhor condição de densidade de corrente (15 mA cm<sup>-2</sup>) e temperatura (55 °C), resultou em um aumento no decaimento da DQO, alcançando o maior nível de remoção, assim como observado na descoloração, devido à eletrogeração de oxidantes clorados. Esse comportamento na presença de NaCl também foi observado por Malpass *et al.*<sup>87</sup>, durante a eletrooxidação de um efluente têxtil real com um anodo dimensionalmente estável (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

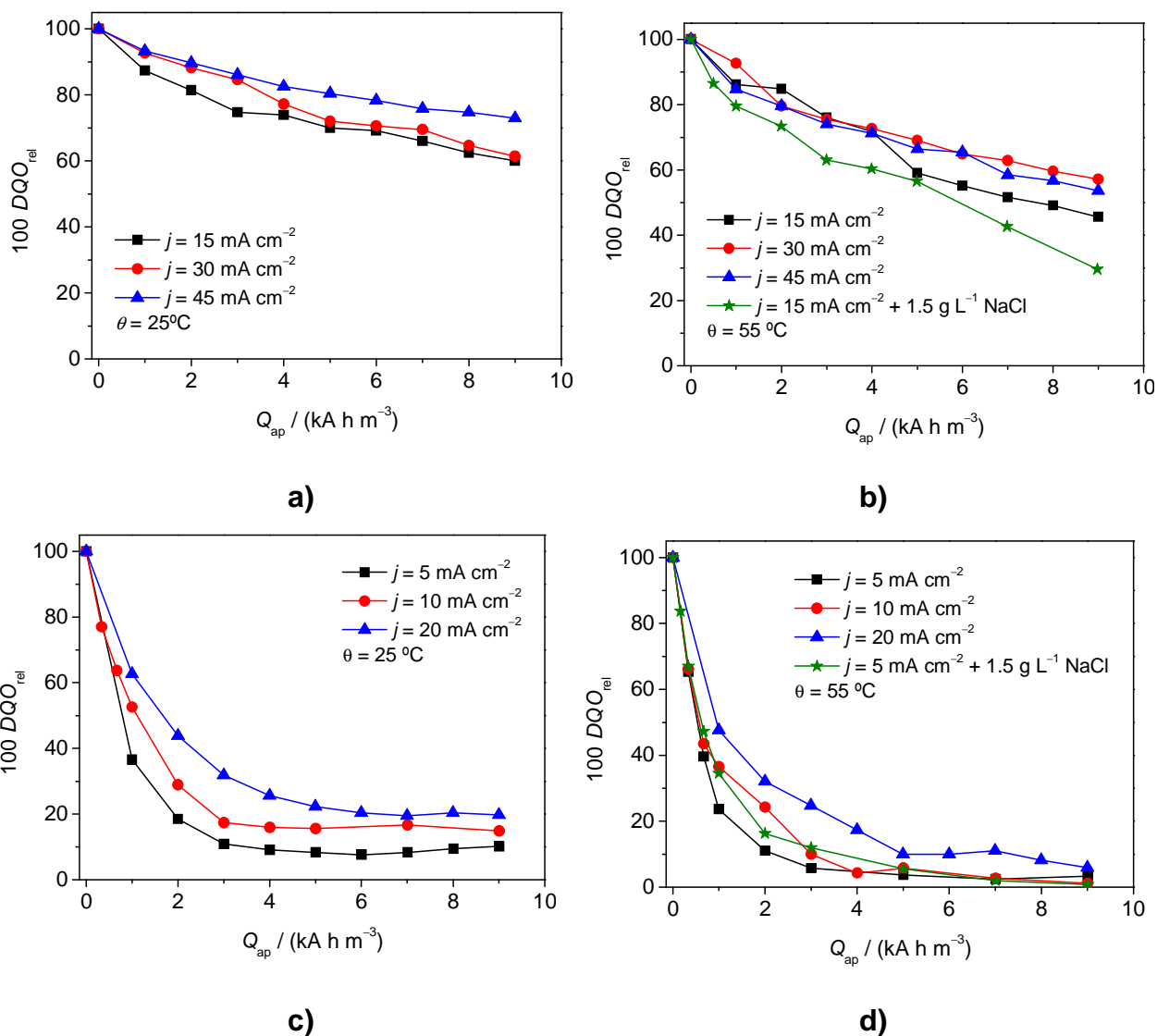


FIGURA 3.35 – Decaimento relativo da DQO ( $100 DQO_{rel}$ ) em função da carga aplicada na eletrólise do efluente têxtil real em duas temperaturas distintas ( $25$  e  $55$   $^\circ\text{C}$ ), usando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (a, b) ou Nb/DDB (c, d).

Por outro lado, da análise dos decaimentos de DQO em função da carga aplicada obtidos para o anodo de Nb/DDB nas duas temperaturas investigadas (Figuras 3.35c e 3.35d), conclui-se que, similarmente ao caso do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, os melhores níveis de remoção foram obtidos a baixas densidades de corrente ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Na temperatura de  $25$   $^\circ\text{C}$ , obteve-se menores níveis de remoção, em comparação com aqueles obtidos a  $55$   $^\circ\text{C}$ , provavelmente devido à presença de compostos recalcitrantes que somente são removidos em altas temperaturas, devido ao aumento do poder oxidante das espécies  $\cdot\text{OH}$ . As melhores condições encontradas para a remoção da DQO estão em concordância com aquelas obtidas para a descoloração. O experimento adicional realizado na

presença de NaCl  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ , e na melhor condição de densidade de corrente ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e temperatura ( $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ), resultou em um comportamento intrigante, pois, inesperadamente, não houve aumento da velocidade de remoção da DQO, como observado na descoloração. Percebe-se que a remoção da DQO para o experimento sem adição de NaCl, permaneceu com taxas de remoção ligeiramente maiores do que aquelas na presença do sal ao longo da eletrólise. Entretanto, ao final do experimento ( $9 \text{ kA h m}^{-3}$ ), as duas condições atingiram níveis de remoção similares.

O efeito do íon  $\text{Cl}^-$  na eletrooxidação de compostos orgânicos, utilizando o anodo de DDB, não é bem entendido na literatura. Diferentes trabalhos têm relatado aumento<sup>35, 88</sup> ou não<sup>89</sup> da velocidade de remoção da DQO na presença dos íons  $\text{Cl}^-$ . Esse comportamento parece estar relacionado a variáveis como a densidade de corrente, as condições hidrodinâmicas do sistema, o pH da solução sendo eletrolisada e a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$ , conforme descrição detalhada realizada por Anglada *et al.*<sup>90</sup> A não melhora da taxa de remoção da DQO pode estar relacionada à eletrogeração de espécies de cloro em estados de oxidação mais elevados<sup>23</sup>, do tipo  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  e possivelmente  $\text{ClO}_4^-$ <sup>24, 89</sup>, de acordo com as equações 18 a 20. Estas espécies de cloro são ineficientes na oxidação de compostos orgânicos, conforme observado por Cañizares *et al.*<sup>24</sup>, podendo ainda conduzir a uma baixa concentração superficial<sup>20</sup> de radicais  $\cdot\text{OH}$  que estão disponíveis para a oxidação química dos compostos orgânicos que chegam à superfície do anodo. Além disso, segundo Anglada *et al.*<sup>90</sup>, soluções alcalinas favorecem a formação de íons  $\text{ClO}_4^-$  em soluções eletrolisadas com anodos de DDB na presença de NaCl. Desse modo, como o pH final da solução eletrolisada na presença de NaCl foi ligeiramente básico (8,45), pode ocorrer a eletrogeração de compostos inorgânicos (à base de cloro, em elevados estados de oxidação), com a consequente diminuição da concentração de espécies do tipo  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ , além da dos radicais  $\cdot\text{OH}$ . Essas características podem ter contribuído para a baixa taxa de remoção da DQO obtida na presença de NaCl.

O comportamento observado para o anodo de Nb/DDB na presença de NaCl foi o oposto do observado para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , devido ao menor poder oxidante deste anodo em comparação ao Nb/DDB. Adicionalmente, como o poder oxidante do anodo de Nb/DDB é maior, as espécies oxidantes de cloro são oxidadas mais facilmente a estados superiores de oxidação do que no anodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Desse modo, o cloro ativo gerado neste último anodo é utilizado mais

eficientemente. Contudo, apesar das reações parasitas, o nível de remoção da DQO na presença de NaCl obtido para o Nb/DDB ainda foi superior ao obtido para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

De um modo geral, os resultados obtidos para a remoção da DQO, tanto na presença quanto na ausência de NaCl, foram superiores para o anodo de Nb/DDB, assim como observado nos experimentos de descoloração. Isso, mais uma vez, reflete o alto poder oxidante do anodo de DDB.

A alta quantidade de carga requerida tanto para a descoloração como para a oxidação da carga orgânica do efluente têxtil real, em comparação com as requeridas para as soluções de corantes em eletrólito suporte<sup>43, 48, 91-93</sup>, decorre da elevada variedade e complexidade dos compostos orgânicos presentes nesse tipo de efluente, apesar das cargas orgânicas iniciais serem distintas.

Na Figura 3.36 são mostradas as eficiências instantâneas de corrente em função do decaimento da DQO relativa para ambos anodos. Analisando-se esta figura, percebe-se que os valores de  $\epsilon_{inst}$  para os experimentos com anodo de Nb/DDB são muito maiores do que aqueles encontrados utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, nos estágios iniciais do processo de eletrooxidação.

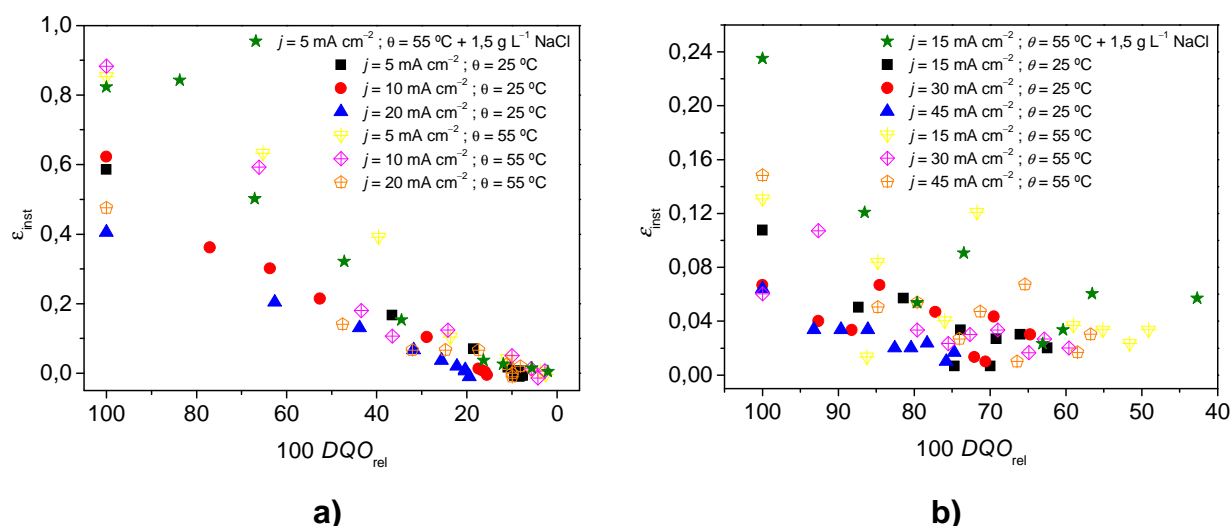


FIGURA 3.36 – Eficiência instantânea de corrente ( $\epsilon_{inst}$ ) em função da DQO na eletrólise do efluente têxtil real, em diferentes condições, usando anodo de Nb/DDB (a) ou de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (b).

A eletrooxidação realizada com o anodo de Nb/DDB (Figura 3.36a) resultou em valores de  $\epsilon_{inst}$  próximos de 1 (100 % de eficiência), para a condição de baixa densidade de corrente (5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>) e alta temperatura, em que o

processo é controlado por transferência de carga. Os experimentos realizados a 55 °C exibiram os maiores valores de  $\epsilon_{inst}$  devido ao aumento do poder oxidante das espécies eletrogeradas ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), o que leva a uma maior eficiência da carga fornecida. Com o aumento do tempo de eletrólise, e consequentemente a diminuição da DQO, o processo de eletrooxidação se torna controlado por transferência de massa. Desse modo,  $\epsilon_{inst}$  passa a decrescer devido ao aumento das reações parasitas, como a RDO. Altas densidades de corrente ( $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) já implicam em baixos valores de  $\epsilon_{inst}$  logo no início do processo de eletrooxidação, devido à significativa ocorrência da RDO, já que nesta condição de densidade de corrente o sistema se encontra controlado por transferência de massa. A presença de NaCl não afetou os valores de  $\epsilon_{inst}$  atingidos para o anodo de Nb/DDB na densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando-se a Figura 3.36b, percebe-se que os valores de  $\epsilon_{inst}$  para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> permaneceram muito baixos ao longo das eletrólises, inclusive em comparação com o anodo de Nb/DDB. Essa característica se deve ao menor poder oxidante do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, sendo possivelmente agravada pela perda de área ativa devido à adsorção de compostos orgânicos, conforme discutido anteriormente. Os melhores valores de  $\epsilon_{inst}$  foram atingidos nos experimentos realizados a 55 °C. Contudo, esses valores passavam rapidamente de 0,12 a 0,02. A presença de NaCl elevou consideravelmente o valor de  $\epsilon_{inst}$  (0,24 no início) devido à contribuição da oxidação mediada por oxidantes clorados. Esses valores de  $\epsilon_{inst}$  revelam que a carga fornecida para o anodo está sendo majoritariamente perdida para reações parasitas, possivelmente a RDO em grande parte, ao invés de oxidar os compostos orgânicos. Portanto, o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> não é adequado para oxidar esse efluente têxtil. Em contrapartida, o anodo de Nb/DDB é uma possibilidade interessante devido aos altos valores de  $\epsilon_{inst}$  (alta conversão da matéria orgânica), conduzindo a altas taxas de remoção e de eficiência de corrente, com custo energético razoável, como será mostrado a seguir.

Os consumos energéticos em função do decaimento relativo da DQO para o efluente têxtil tratado com ambos anodos é mostrado na Figura 3.37, de cuja análise conclui-se que os valores de  $w$  para o anodo de Nb/DDB são bem inferiores com relação àqueles para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. O consumo energético requerido para a eliminação completa da DQO do efluente têxtil, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, foi muito alto para qualquer condição estudada. Isto é uma



consequência dos baixos valores de  $\epsilon_{inst}$ , discutidos anteriormente, pois somente uma pequena parcela da carga fornecida é utilizada na eletrooxidação dos compostos orgânicos presentes no efluente. Por outro lado, dado o maior poder oxidante do Nb/DDB, e conseqüentemente os maiores valores de  $\epsilon_{inst}$  obtidos, usando este anodo foi possível a remoção de 90 % da DQO com um consumo energético pouco inferior a  $10 \text{ kW h m}^{-3}$ , na condição  $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, um valor de energia por unidade de volume do efluente de cerca de  $30 \text{ kW h m}^{-3}$  parece ser suficiente para a completa mineralização da matéria orgânica nele contida.

No gráfico da Figura 3.37a é possível distinguir duas regiões: i) uma de aumento linear de  $w$  até cerca de 80 % de remoção, que é caracterizada por altos valores de  $\epsilon_{inst}$ , e ii) outra, acima de 80 % de remoção, caracterizada pelo aumento exponencial de  $w$ . A diminuição da DQO após certo tempo de eletrólise leva a um aumento na RDO, o que acarreta na conseqüente perda de eficiência ( $\epsilon_{inst}$ ) do processo de eletrooxidação e aumento do valor de  $w$ . Esse comportamento de  $w$  também foi observado por Cañizares *et al.*<sup>94</sup> para a eletrooxidação de soluções contendo azocorantes sobre anodo de Si/DDB.

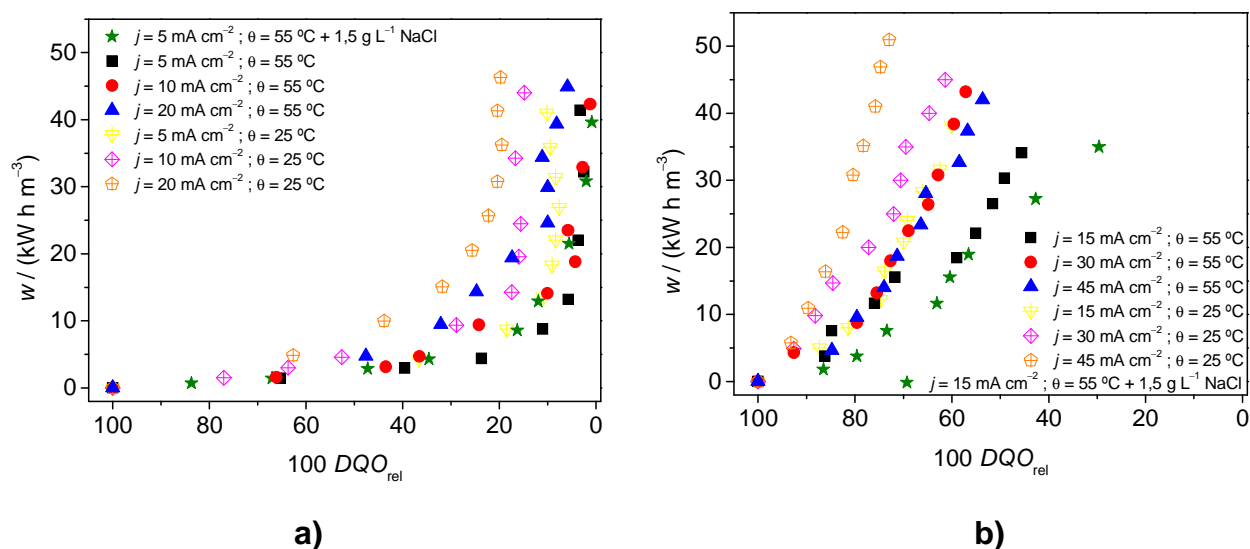


FIGURA 3.37 – Consumo energético ( $w$ ) em função do decaimento relativo da DQO ( $DQO_{rel}$ ) na eletrólise do efluente têxtil real, em diferentes condições, usando anodo de Nb/DDB (a) ou de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (b).

A empresa que forneceu a amostra de efluente têxtil gera uma quantidade deste efluente de cerca de  $800 \text{ m}^3$  por semana. Considerando-se apenas

o cálculo de  $w$  para o anodo de Nb/DDB e supondo estabilidade nas características deste efluente, o consumo energético mensal para seu tratamento (completa mineralização) seria de cerca de 96 MW h. Portanto, em termos de custo somente do processo eletroquímico, e considerando o preço médio da energia elétrica como igual ao residencial (1 kW h = R\$ 0,44), para o tratamento do efluente têxtil seria necessário gastar mensalmente em torno de R\$ 42 mil.

### 3.1.5 - Identificação de alguns intermediários reacionais na eletrooxidação do corante AA 62

Inicialmente, cabe ressaltar que a identificação dos intermediários reacionais foi realizada exclusivamente para o corante AA 62, devido à sua alta solubilidade em solução aquosa e estrutura química mais simples, em comparação com os outros corantes estudados.

O cromatograma inicial ( $t = 0$ ), obtido para solução do corante AA 62 como recebido (Figura 3.38), apresenta uma única banda bem definida e com alto tempo de retenção ( $t_r = 26$  min). Portanto, não há qualquer evidência da presença de impurezas no corante estudado, apesar do seu grau industrial.

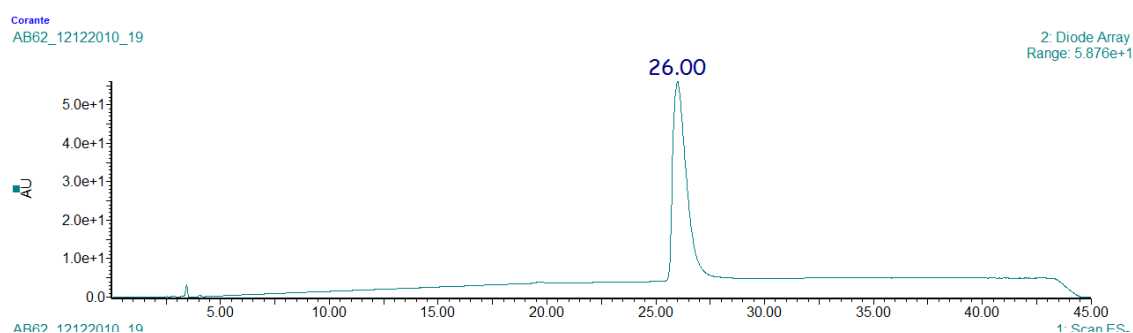
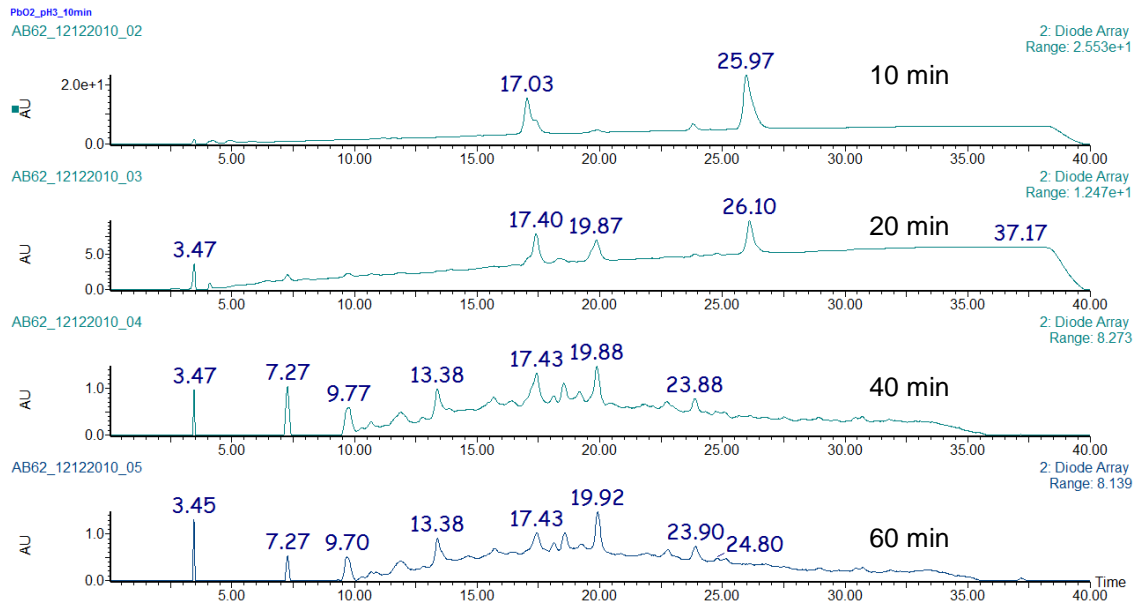


FIGURA 3.38 – Cromatograma obtido por UV-vis, com arranjo de diodos, para a solução do corante AA 62. Ensaio realizado com alíquota extraída da solução a ser eletrolisada em pH 3. Concentração do corante AA 62 =  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

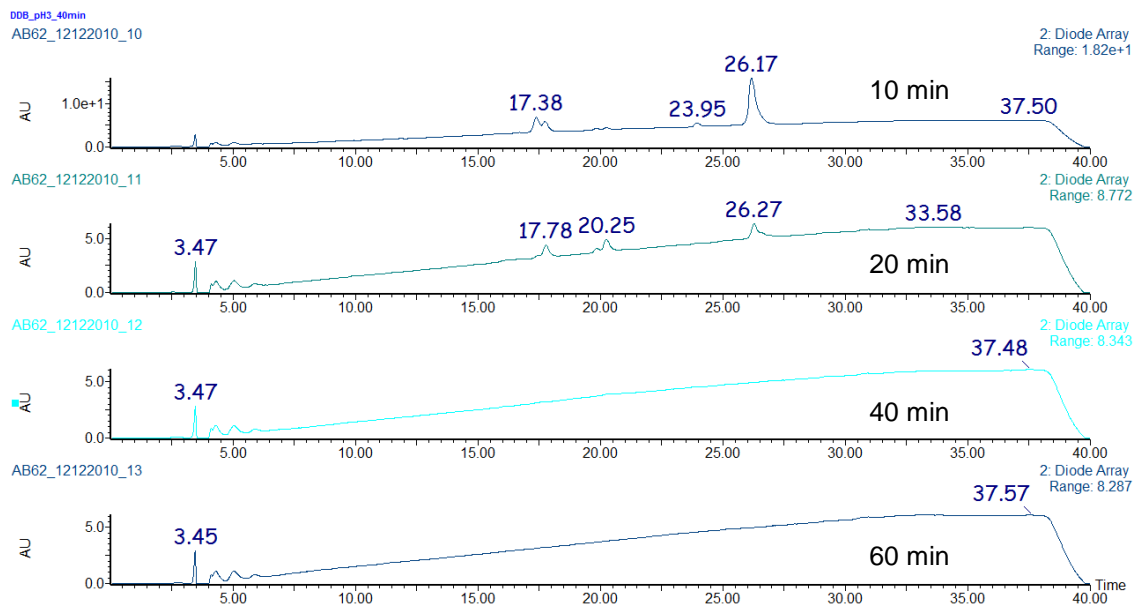
Na Figura 3.39 são apresentados os cromatogramas obtidos para solução de pH 3 do corante AA 62 após diferentes tempos de eletrólise utilizando os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Nb/DDB. Analisando-se esta figura, percebe-se que a eletrooxidação efetuada com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> leva à geração de um maior

número de intermediários reacionais, sendo estes mais persistentes, uma vez que continuam em solução mesmo após 60 min de eletrólise. No caso da eletrooxidação utilizando o anodo de Nb/DDB, após 40 min de eletrólise os intermediários não são mais detectados. Essas características se devem ao maior poder oxidante deste anodo. Com relação ao composto inicial, observa-se que sua remoção completa ocorre, para ambos os anodos, entre 20 min e 40 min de eletrólise, quando deixa de ser detectado. Uma outra característica interessante é que há a produção de alguns mesmos intermediários durante a eletrólise com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ou de Nb/DDB, conforme será discutido adiante, indicando similaridades nas rotas de degradação.

Ao longo das eletrólises foi constatado que a cor da solução eletrolisada mudava de azul para vermelha, e depois para incolor. Esta característica já havia sido mencionada durante a análise das eletrooxidações do corante AA 62 utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Todavia, o fato da eletrooxidação com o anodo de Nb/DDB ter seguido a mesma sequência de descoloração que a com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi inesperado, pois esta sequência é distinta daquela observada quando a eletrólise desse corante foi feita com anodo de Si/DDB. Neste caso, havia sido observada a formação de um intermediário de coloração verde. Provavelmente, as distintas rotas de degradação estão relacionadas aos distintos teores de boro presentes em cada filme de DDB, o que ocasiona uma mudança no sobrepotencial para a RDO, com consequente alteração no poder oxidante do DDB. Salazar-Banda *et al.*<sup>95</sup> relataram, por meio de voltametria cíclica em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, que a janela de potencial eletroquímico de filmes de DDB diminui com o aumento do conteúdo de boro no filme; em outras palavras, para filmes mais dopados a eletrólise ocorre em um potencial de eletrodo menos positivo. Para a eletrooxidação com os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e de Nb/DDB, o intermediário de coloração vermelha já é detectado após 10 min de eletrólise, com  $t_r$  em torno de 25 min.



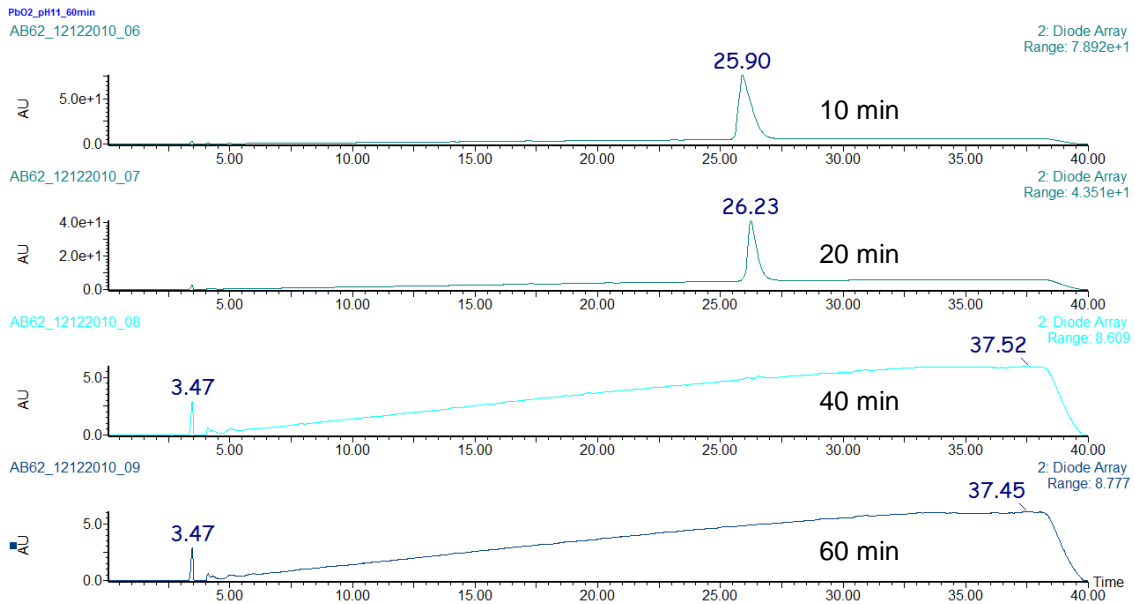
a)



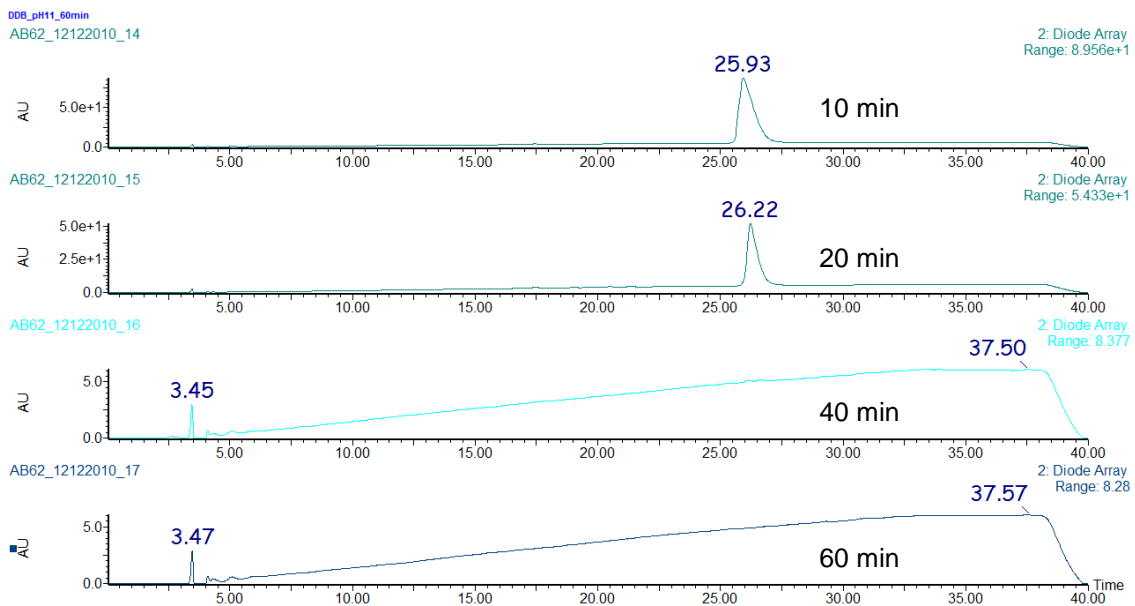
b)

FIGURA 3.39 – Cromatogramas obtidos por UV-vis, com arranjo de diodos, para solução de pH 3 do corante AA 62 após diferentes tempos de eletrólise, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (a) ou de Nb/DDB (b). Condições de eletrólise:  $I = 0,59$  A e  $\theta = 45$  °C. Solução inicial: [AA 62] = 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, contendo NaCl 1,75 g L<sup>-1</sup>.

Os cromatogramas obtidos para o conjunto de experimentos realizados para a solução de pH 11 do corante AA 62 estão exibidos na Figura 3.40. Analisando-se esta figura, depreende-se que não há formação significativa de intermediários de degradação durante a eletrooxidação do corante AA 62 em soluções básicas (pH 11), utilizando tanto o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> como o de Nb/DDB. Os picos correspondentes a  $t_r = 25,9$  min e 26,2 min são referentes ao composto inicial, que é completamente eliminado entre 20 e 40 min de eletrólise, quando não é mais detectado. Durante a eletrólise nessas condições, não foi observado o surgimento de intermediários coloridos, ou seja, a solução passou de azul para incolor. Entretanto, um tempo maior de eletrólise foi demandado para a total descoloração em comparação com aquele necessário para soluções ácidas.



a)



b)

FIGURA 3.40 – Cromatogramas obtidos por UV-vis, com arranjo de diodos, para solução de pH 11 do corante AA 62 após diferentes tempos de eletrólise, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (a) ou de Nb/DDB (b). Condições de eletrólise:  $I = 0,59$  A e  $\theta = 45$  °C. Solução inicial: [AA 62] = 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, contendo NaCl 1,75 g L<sup>-1</sup>.

Alguns exemplos de cromatogramas de íons selecionados, referentes à análise por CL-EM, estão mostrados na Figura 3.41. A análise dos demais íons selecionados está resumida na Tabela 3.3, a qual contém os correspondentes valores de  $t_r$  e da relação massa-carga ( $m/z$ ). Analisando-se esta tabela, percebe-se que há alguns intermediários (linhas destacadas em cinza na tabela) comuns às eletrólises de soluções de pH 3 e 11 utilizando os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e de Nb/DDB, assim como descrito e observado nos cromatogramas obtidos por UV-vis. Além disso, a quantidade de compostos gerada durante a eletrólise da solução ácida com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> é maior do que aquela presente quando utilizou-se o anodo de Nb/DDB. Os valores de  $t_r$  obtidos por meio dos espectros de íons selecionados variaram um pouco em relação àqueles obtidos por UV-vis. Três compostos com valor de  $t_r$  igual a 17,38 min foram obtidos durante a eletrólise com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>; entretanto, somente o composto com a relação  $m/z$  igual a 302 foi detectado durante a eletrólise com o anodo de Nb/DDB. Na eletrólise efetuada em solução alcalina, além do corante inicial, houve apenas o surgimento do composto com valor de  $t_r$  em torno de 29 min ( $m/z = 265$ ), que não havia sido

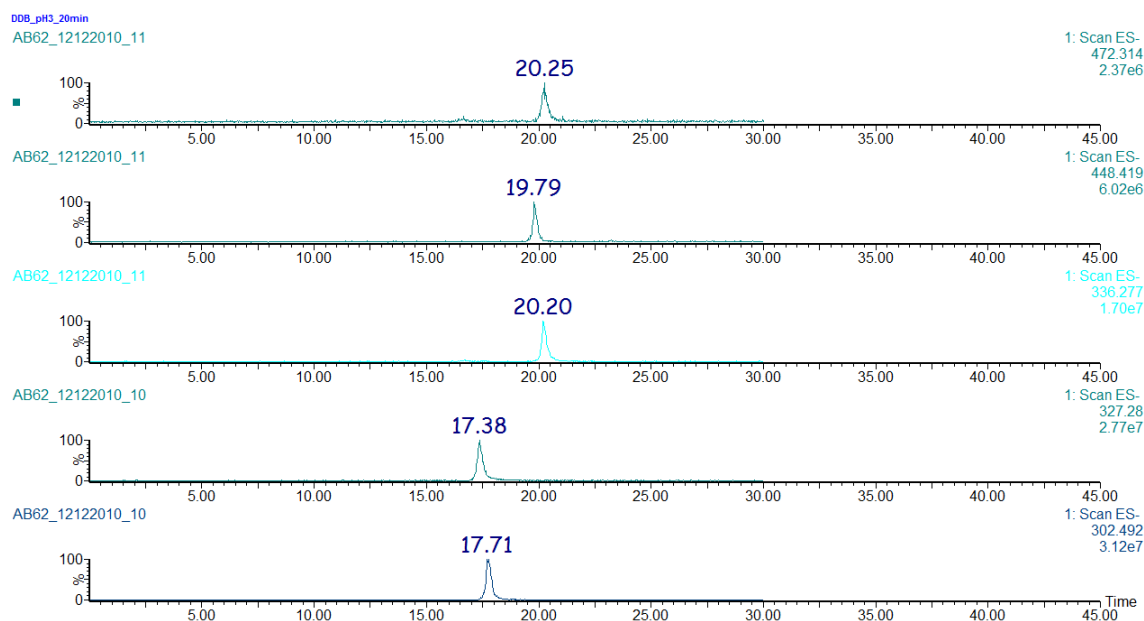


FIGURA 3.41 – Cromatogramas de íons selecionados obtidos por ionização com *electrospray* no modo negativo ( $IES^-$ ). Eletrólise efetuada em solução de pH 3 do corante AA 62, utilizando anodo de Nb/DDB.

TABELA 3.3 – Tempo de retenção ( $t_r$ ) e relação massa-carga ( $m/z$ ) extraídos a partir dos cromatogramas de íons selecionados obtidos com ionização por *electrospray* no modo negativo ( $IES^-$ ), para as distintas condições de eletrólise. As linhas destacadas em cinza referem-se a alguns intermediários comuns às eletrólises de soluções de pH 3 e 11, utilizando os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e de Nb/DDB

pH da solução	Tipo de anodo	$t_r$ / min	Relação $m/z$
3	Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	7,23	301
		13,38	446
		17,02	327
		17,38	302, 432, 334
		19,66	448
		19,87	472
		19,89	336
		23,89	409
		23,76	697
		25,94	418
		26,30	399
	Nb/DDB	17,38	327
		17,71	302
		19,79	448
		20,20	336
		20,25	472
		23,95	697
		25,90	418
11	Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	25,92	399
		29,86	265
	Nb/DDB	25,97	399
		29,90	265

observado no cromatograma analisado por UV-vis, já que este composto não apresentou absorção significativa nesta faixa do espectro. Essa característica é interessante do ponto de vista mecanístico, devido às distintas rotas de degradação decorrentes da presença de distintos oxidantes em soluções ácida e básica. De



modo a promover a sua identificação estrutural, os compostos isolados foram fragmentados e analisados por espectrometria de massas. Os espectros de fragmentação dos íons-produtos obtidos, juntamente com os dados de espectrometria na região UV-vis permitiram a proposição de algumas possíveis estruturas moleculares, mostradas na Tabela 3.4. Exemplos de espectros de fragmentação dos íons-produtos estão mostrados no Apêndice (seção 6.9).

Alguns dos produtos identificados possuem cloro em sua constituição. Essa constatação foi possível devido à intensidade do pico  $[(M+2)-H]^-$  estar em torno de 2/3 menor do que a intensidade do pico correspondente a  $[M-H]^-$ . Isto ocorre devido à presença do isótopo cloro-37 (que corresponde à cerca de 24 % da composição isotópica deste elemento). Os compostos organoclorados foram detectados durante a eletrólise com os dois tipos de anodos empregados, apenas em solução ácida, embora a eletrólise com o anodo de Nb/DDB produza menos desses produtos. Além disso, percebe-se que após 40 min de eletrólise nenhum intermediário permanece na solução eletrooxidada com o anodo de Nb/DDB. Por outro lado, a eletrólise do corante AA 62 por 60 min com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, além de produzir mais intermediários (inclusive clorados), não leva à completa eliminação dos mesmos. Essa característica reflete mais uma vez o menor poder oxidante do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> quando comparado ao do Nb/DDB. Costa *et al.*<sup>35</sup>, usando a técnica de AOX, também observaram a geração de menores quantidades de compostos organoclorados durante a eletrólise do corante Preto Ácido 210 (500 mg L<sup>-1</sup>) com anodo de Si/DDB. Além disso, a eliminação de tais compostos também foi mais acentuada em soluções alcalinas.

Até o momento não foi possível a determinação das estruturas químicas remanescentes, uma vez que ensaios adicionais de espectrometria de massas são necessários, e estão sendo efetuados, para a elucidação completa do mecanismo de degradação.

TABELA 3.4 – Algumas possíveis estruturas decorrentes da eletrooxidação do corante AA 62 com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ou Nb/DDB, em soluções ácida e básica, e sua presença (x) ou não (–) após diferentes tempos de eletrólise

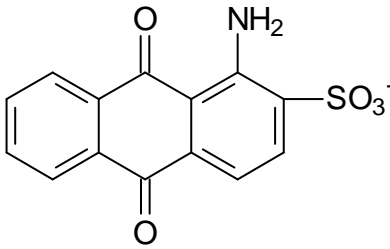
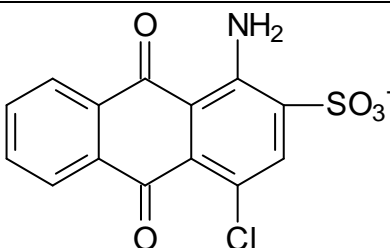
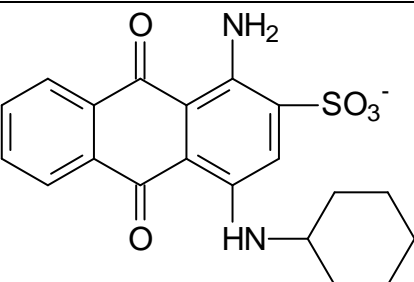
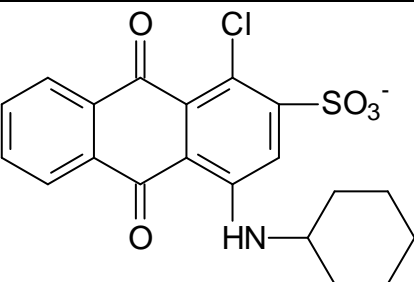
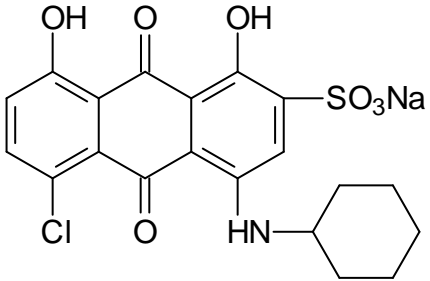
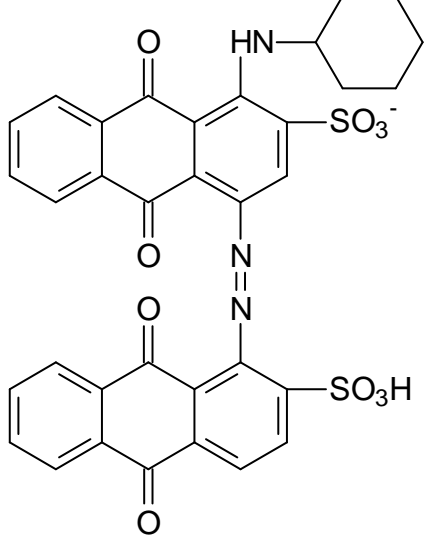
Estruturas químicas	Relação <i>m/z</i>	Tempo de eletrólise / min							
		Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub>				Nb/DDB			
		10	20	40	60	10	20	40	60
Não determinada (sem cloro)	265	x	x	x	x	x	x	x	x
Não determinada (sem cloro)	301	–	x	x	x	–	–	–	–
	302	x	x	x	–	x	x	–	–
Não determinada (sem cloro)	327	x	–	–	–	x	x	–	–
Não determinada (com cloro)	334	–	x	x	x	–	–	–	–
	336	x	x	x	x	x	x	x	–
	399	x	x	–	–	x	x	–	–
Não determinada (sem cloro)	409	x	–	–	–	–	–	–	–
	418	x	x	x	x	x	x	–	–
Não determinada (com cloro)	432	x	x	x	x	–	–	–	–

Tabela 3.4 – Continuação

Não determinada (com cloro)	446	–	x	x	x	–	–	–	–
Não determinada (com cloro)	448	x	x	–	–	x	x	–	–
	472	x	x	–	–	x	x	–	–
	697	x	x	–	–	x	x	–	–

A mudança de coloração da solução do corante AA 62 de azul para vermelha, durante a eletrooxidação com os anodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Nb/DDB, ocorreu devido à formação dos produtos com relação  $m/z$  igual a 418. Este produto apresentou regiões de absorção no espectro visível entre 500 e 600 nm (ver apêndice). Por outro lado, o intermediário verde produzido na eletrólise com o anodo de Si/DDB deve ter sido resultado da presença do composto com relação  $m/z$  igual a 697, já que seu perfil no espectro visível (ver apêndice – seção 6.10) assemelhou-se muito àquele obtido durante os ensaios realizados na Espanha. Provavelmente a predominância de um ou outro desses intermediários pode ter ocasionado a coloração vermelha ou verde, quando os ensaios de eletrooxidação foram realizados com o anodo de Nb/DDB ou de Si/DDB em solução ácida, respectivamente.

Outro ponto interessante a se destacar diz respeito à não geração de produtos clorados durante a eletrooxidação do corante AA 62 em soluções básicas. Claramente percebe-se uma distinção e dependência do pH nas rotas de

degradação empregando soluções ácidas ou básicas; contudo, o mesmo mecanismo de degradação parece atuar durante a eletrooxidação em meio básico, independentemente do anodo usado. O único produto de degradação identificado durante a eletrooxidação em solução básica (relação  $m/z = 265$ ) provavelmente não apresenta anéis aromáticos ou sistemas de conjugação de elétrons  $\pi$  em sua constituição, devido à ausência de bandas no espectro UV-vis. Entretanto, foi possível extrair pouca informação do espectro de massas desse composto. Desse modo, novos ensaios estão sendo realizados no espectrômetro de massas utilizando energias de colisão menores, a fim de fragmentar menos a molécula e obter íons-produtos com respostas mais intensas. Paralelamente estão sendo realizados ensaios de RMN desse mesmo composto.

### 3.2 - Ensaios Biológicos

Os ensaios biológicos utilizando lodo de suinocultura, e seu possível acoplamento com o método eletroquímico, tiveram como objetivo verificar a possível degradação dos corantes estudados, bem como a melhora na eficiência de remoção empregando-se os métodos conjuntamente.

#### 3.2.1 - Efeito dos sais $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaCl}$ no desempenho biológico

O desempenho biológico das arqueias metanogênicas na remoção da DQO de soluções contendo extrato de levedura ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ), na presença dos sais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$ , é mostrado na Figura 3.42. Durante os ensaios, o valor do pH foi monitorado e permaneceu na faixa de 6 a 8.

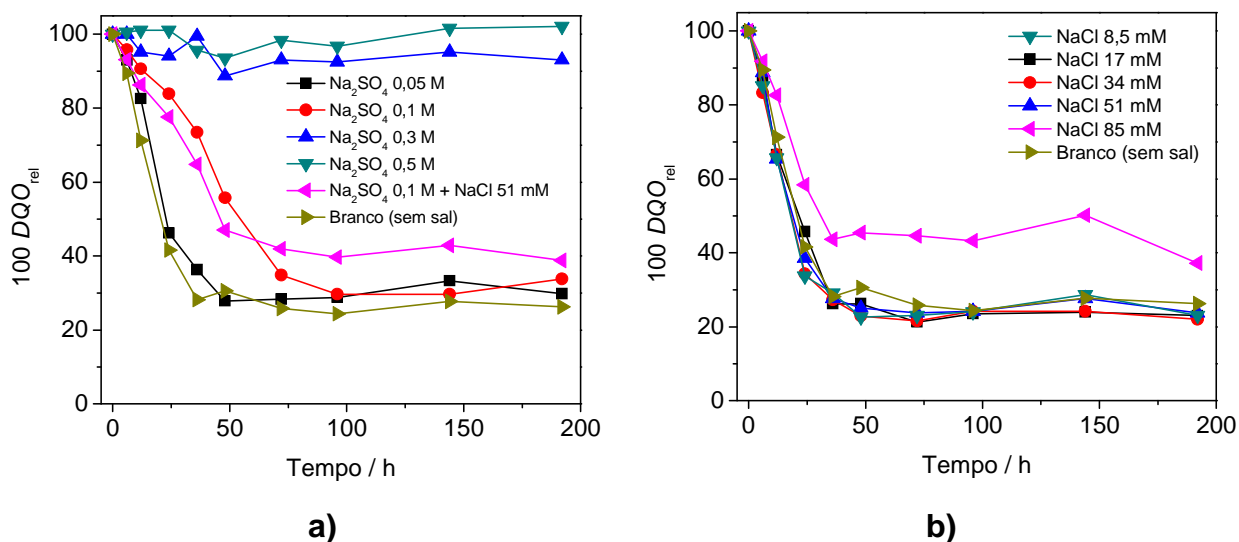


FIGURA 3.42 – Decaimento da DQO relativa em função do tempo de inoculação de soluções contendo extrato de levedura  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , na presença de distintas concentrações de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a) ou  $\text{NaCl}$  (b).

A remoção da DQO pelos microrganismos anaeróbios não foi alterada para soluções contendo concentrações de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  até  $0,05 \text{ M}$ , em comparação com o frasco controle (sem adição de sais) contendo apenas extrato de levedura (branco). O tempo de oxidação permaneceu em torno de  $48 \text{ h}$  e a biodegradação do extrato de levedura foi constatada devido à geração de metano ( $\text{CH}_4$ ). Além deste gás, foi constatado o odor característico de alguns sulfetos voláteis (cheiro de ovo podre) devido à redução de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{S}^{2-}$ , ocasionada pelas bactérias redutoras de sulfato presentes no lodo anaeróbio. Na concentração  $0,1 \text{ M}$ , a presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  já causou alguma inibição do meio anaeróbio. Acima deste valor ( $0,3 \text{ M}$  e  $0,5 \text{ M}$ ), a inibição dos microrganismos foi completa, não tendo havido remoção da DQO e geração de  $\text{CH}_4$ . Esta inibição pode ter sido causada pela formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , que segundo a literatura<sup>96, 97</sup> pode se difundir para o interior das células dos microrganismos, causando desnaturação das proteínas no citoplasma, com a consequente produção de ligações do tipo sulfeto e dissulfeto com as cadeias polipeptídicas. O pH do meio exerce uma importante função no processo de inibição<sup>98</sup>, assim como a quantidade de sulfeto<sup>96</sup> gerada. Além disso, a diminuição da quantidade de  $\text{CH}_4$  com o aumento da concentração de sulfato está de acordo com o relatado na literatura<sup>96, 97</sup>. Contudo, segundo alguns trabalhos<sup>99, 100</sup>, o efeito do sulfato na descoloração anaeróbia de corantes do tipo azo é benéfico, pois o sulfeto gerado serve como doador de elétrons para a ligação azo, reduzindo-a. Ou

seja, age como um par redox na redução química indireta do corante, conforme relatado na seção 1.4. O efeito dos íons  $\text{Na}^+$  também poderia ter contribuído para a inibição dos microrganismos, apesar da importante função que este íon desempenha (em baixas concentrações) na formação de trifosfato de adenosina (ATP) e na oxidação de  $\text{NADH}^{96}$ . Segundo descrito por Chen *et al.*<sup>96</sup>, concentrações dos íons  $\text{Na}^+$  na faixa 3500-5500  $\text{mg L}^{-1}$  causam inibição moderada, ao passo que concentrações em torno de 8000  $\text{mg L}^{-1}$  são altamente inibidoras para as bactérias metanogênicas. Provavelmente a inibição pode ter sido causada pela presença conjunta dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A remoção da DQO na presença de  $\text{NaCl}$  (Figura 3.42b) não sofreu alterações, em comparação com o frasco controle, exceto para a concentração de 85 mM (5  $\text{g L}^{-1}$ ). Apesar do menor nível de oxidação, após cerca de 200 h, constatou-se a produção de  $\text{CH}_4$ . Segundo Fontenot *et al.*<sup>57</sup>, consórcios de bactérias metanogênicas são capazes de tolerar concentrações de  $\text{NaCl}$  na faixa 27-30  $\text{g L}^{-1}$ . Por outro lado, o efeito conjunto dos sais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  (Figura 3.42a), mostrou-se pouco prejudicial para os microrganismos, apesar do aumento na quantidade de íons  $\text{Na}^+$ . Outro ponto importante observado é a não remoção completa da DQO (100 %). Isto ocorre devido à presença de produtos do lodo ou de subprodutos solúveis gerados pelos microrganismos.

O efeito das espécies eletrogeradas durante a eletrooxidação de soluções contendo apenas os sais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  sobre o desempenho do ensaio anaeróbio também foi investigado. Esta etapa teve como objetivo encontrar as condições ótimas para a inoculação e operação dos ensaios anaeróbios após a pré-oxidação eletroquímica, além de garantir e separar possíveis efeitos de inibição causados pelos sais ou corantes no desempenho biológico. Na Figura 3.43 é mostrado o decaimento relativo da DQO em função do tempo de inoculação para extrato de levedura 0,5  $\text{g L}^{-1}$  (fonte de carbono) em soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M previamente eletrooxidadas a distintos pHs e na presença de diferentes concentrações de  $\text{NaCl}$ . Durante os ensaios, o pH das soluções, que havia sido corrigido para 7 antes da inoculação, foi monitorado e permaneceu na faixa de 6 a 8.

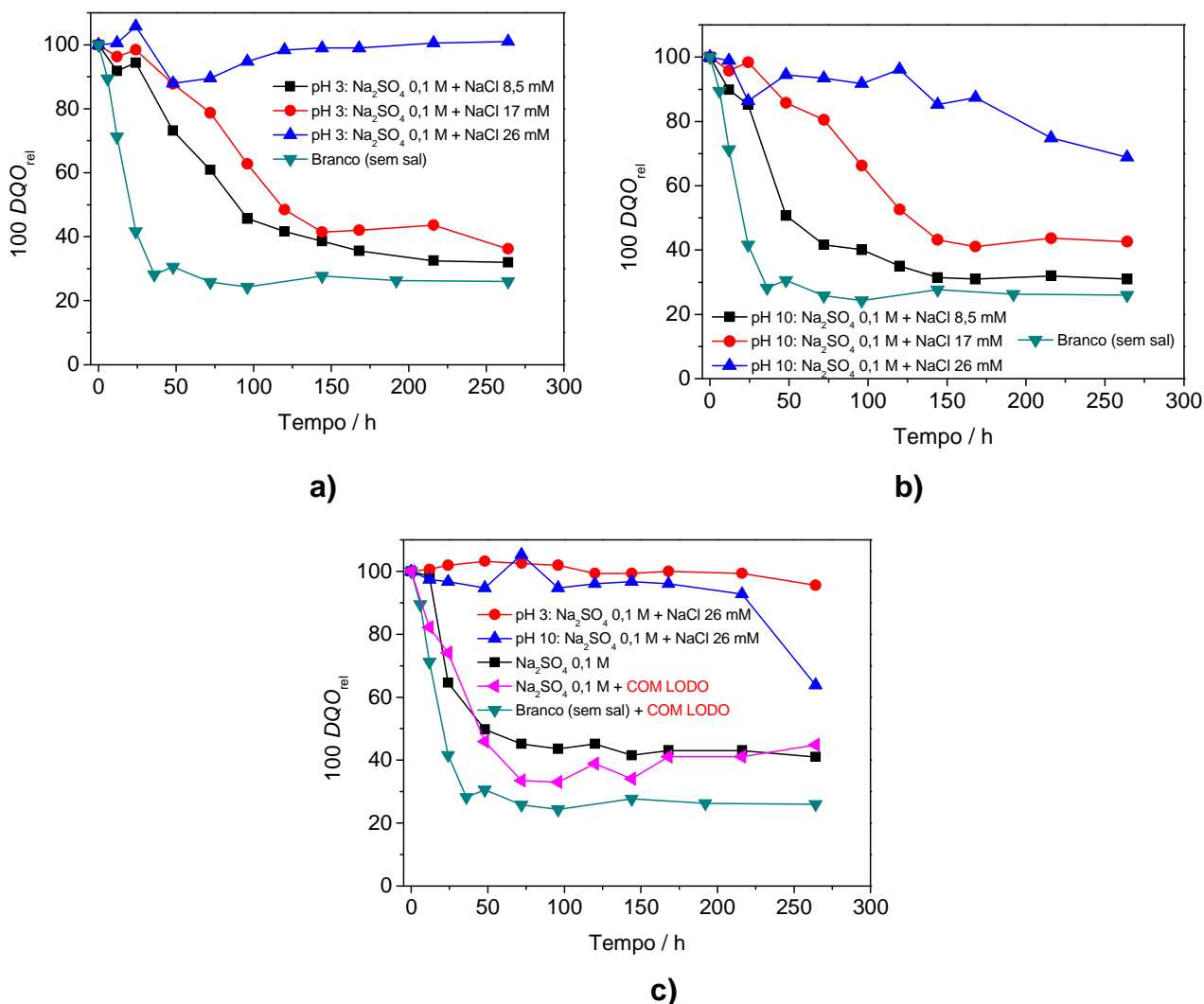


FIGURA 3.43 – Decaimento da DQO relativa em função do tempo de inoculação para extrato de levedura  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  (fonte de carbono) em soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  previamente eletrooxidadas a distintos pHs e na presença de diferentes concentrações de  $\text{NaCl}$  e na ausência de corantes: a) pH 3, na presença de lodo; b) pH 10, na presença de lodo; c) comparação do efeito da presença ou não de lodo. Antes da inoculação, as soluções foram neutralizadas até pH 7.

A partir de uma análise do decaimento da DQO das soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  pré-eletrolisadas a pH 3, na presença de distintas concentrações de  $\text{NaCl}$ , percebe-se que ocorre uma inibição gradativa dos microrganismos com o aumento da concentração de  $\text{NaCl}$  e, conseqüentemente, das espécies de cloro ativo eletrogeradas ( $\text{HClO}$  sendo a espécie predominante). Isto ocorre devido ao caráter bactericida do cloro ativo. O mesmo comportamento foi observado no caso de soluções básicas (pH 10) pré-eletrolisadas, conforme mostrado na Figura 3.43b, onde a espécie predominante do cloro ativo é o íon hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ). A presença de

NaCl 26 mM proporcionou inibição completa ou quase completa dos microrganismos quando a pré-eletrólise foi efetuada em ambos os pHs, conforme pode ser visto na Figura 3.43. O desempenho de soluções só de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M pré-eletrolisadas (Figura 3.43c – linha rosa) mostrou um rápido decaimento inicial, sendo que o nível da DQO residual é pouco maior do que aquele obtido para o frasco controle (branco). A rápida remoção da DQO pôde ocorrer porque a quantidade eletrogerada das espécies do tipo persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) é baixa; por outro lado, estas espécies têm baixo poder bactericida. Tendo em conta esses resultados, fica claro que investigações sobre a influência da pré-oxidação sobre o desempenho do método biológico (acoplamento do método eletroquímico com o biológico) devem ser efetuadas apenas com soluções pré-eletrolisadas na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para não prejudicar a eficiência das bactérias anaeróbias.

De modo a verificar se as espécies eletrogeradas (cloro ativo ou íon S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) não estavam degradando a matéria orgânica, ao invés dos microrganismos, realizou-se três ensaios inoculando as soluções pré-eletrolisadas na ausência de lodo (ensaio abiótico), mas contendo extrato de levedura 0,5 g L<sup>-1</sup> (Figura 3.43c – linhas vermelha, azul e preta). Percebe-se que não houve remoção da DQO para a solução pré-eletrolisada a pH 3 e na presença de NaCl, e que para a solução eletrolisada a pH 10 e na presença de NaCl somente houve remoção no final do período de inoculação. Entretanto, a solução só de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M pré-eletrolisada apresentou uma rápida remoção da DQO, provavelmente ocasionada pela oxidação da matéria orgânica mediada por íons S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Comparando-se as condições com e sem lodo anaeróbio na presença de solução só de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M pré-eletrolisada (Figura 3.43c – linhas preta e rosa), percebe-se que não há diferença entre as duas condições; portanto, a degradação do extrato de levedura ocorre por via química (mediada por íons S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) e não biológica, apesar do baixo poder oxidante da espécie S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Por outro lado, taxas de remoção comparáveis da DQO do extrato de levedura foram obtidas para as soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, pré-eletrolisada (Figura 3.43c) ou não (Figura 3.42a). Isto pode indicar uma cinética de degradação similar para a oxidação do extrato de levedura via química ou biológica.



## 3.2.2 - Remoção da cor nos ensaios anaeróbios com lodo de suinocultura

Nos ensaios de degradação dos corantes anaerobiamente com lodo de suinocultura não foi feito nenhum pré-condicionamento deste lodo. O pH das soluções foi monitorado durante os ensaios e permaneceu na faixa de 6 a 8. O decaimento relativo da absorbância em função do tempo de inoculação é mostrado na Figura 3.44a para os quatro corantes estudados. Em cada caso, é mostrada a curva do decaimento para o comprimento de onda de máxima absorção.

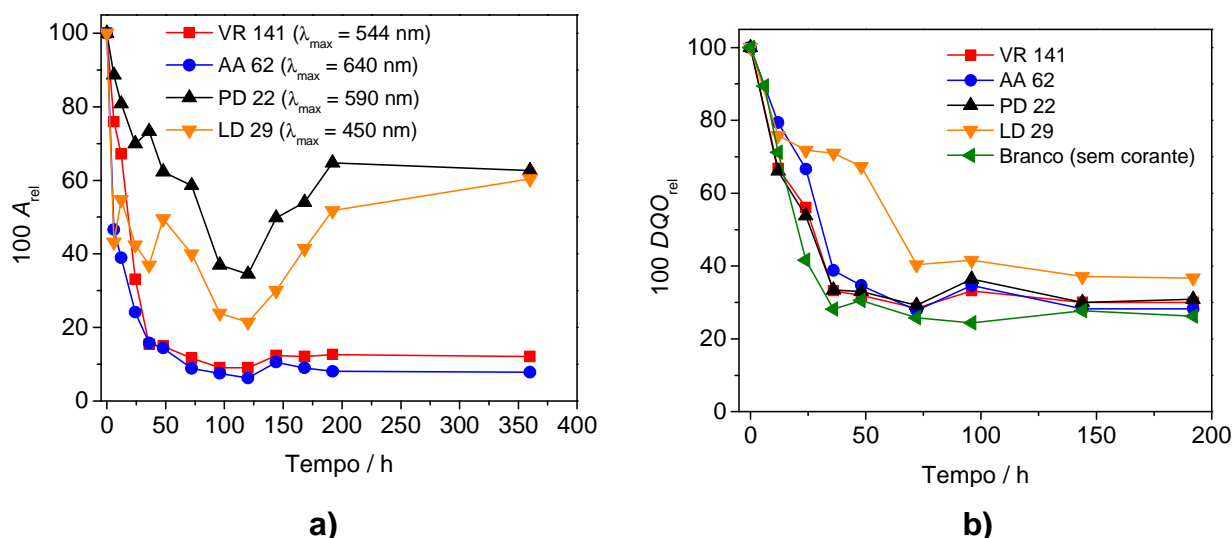


FIGURA 3.44 – Decaimento relativo em função do tempo de inoculação para os ensaios biológicos contendo extrato de levedura  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e um dos corantes na concentração  $100 \text{ mg L}^{-1}$ : a) remoção de cor; b) remoção da DQO.

Analisando-se esta figura, depreende-se que taxas de descoloração foram obtidas para os corantes VR 141 e AA 62, atingindo-se 90 % de remoção em 75 h. Cabe destacar que na solução do corante AA 62, após 12 h de inoculação, houve o aparecimento de um intermediário verde, cuja absorção máxima no espectro UV-vis ocorria em 450 nm. Intermediário similar foi observado durante a eletrooxidação deste corante com anodo de Si/DDB. Contudo, foi observado o completo desaparecimento dessa coloração após 350 h de tratamento. No caso do corante VR 141, houve um resquício de coloração amarela ao final do tratamento, provavelmente devido à biogeração de um intermediário, que posteriormente não foi degradado.

Telke *et al.*<sup>101</sup> obtiveram níveis de descoloração do corante VR 141 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) maiores que 90 % em 60 h de inoculação, utilizando bactérias pré-condicionadas com corantes em condições anóxicas. Concentrações superiores do corante (até  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) apresentaram taxas de remoção superiores a 80 % em 84 h de inoculação. Por outro lado, O'Neill *et al.*<sup>102</sup> utilizaram-se de um reator de manta de lodo combinado anaeróbio/aeróbio para a biodegradação desse mesmo corante. Constataram uma maior remoção de cor, DQO e DBO durante a fase anaeróbia; contudo, os subprodutos aromáticos (inclusive aminas aromáticas) somente foram degradados no meio aeróbio.

Não foram encontrados trabalhos na literatura de degradação do corante AA 62 utilizando-se de bactérias anaeróbias. Poucos trabalhos utilizando-se de corantes antraquinônicos com estruturas similares à do AA 62 são encontrados na literatura, conforme descrito por Fontenot *et al.*<sup>57</sup> A maioria dos trabalhos publicados descreve a descoloração de corantes do tipo azo, devido à maior produção e utilização deste tipo de corante pelas indústrias têxteis. Vanhulle *et al.*<sup>75</sup> estudaram a biotransformação do corante AA 62 por seis culturas de fungos e encontraram que completa remoção do corante ocorria entre 10 e 20 dias.

Voltando à análise da Figura 3.44a, depreende-se também que o decaimento da cor dos corantes PD 22 e LD 29 apresentou um comportamento distinto, caracterizado por uma queda inicial na absorbância (até 100 h), seguida de um aumento. Este fenômeno ocorreu provavelmente devido à oxidação espontânea do corante reduzido, pelo  $\text{O}_2$  atmosférico, somente com as amostras retiradas após 100 h de inoculação. Comportamento similar foi relatado por Fontenot *et al.*<sup>57</sup> e por Panswad & Luangdilok<sup>103</sup>, neste caso para corantes contendo grupamento cromóforo do tipo oxazina. Cabe comentar que limitações experimentais dificultaram a medição instantânea da absorbância desses corantes, a fim de se evitar tal oxidação.

Segundo relatado em vários trabalhos<sup>57, 103, 104</sup>, corantes contendo grupamentos do tipo azo são mais facilmente descoloridos sob condições anaeróbias do que outras classes de corantes, como a antraquinônica. Além disso, pouca informação é descrita acerca do mecanismo de biodegradação para esta classe. Segundo Chen *et al.*<sup>55</sup>, fatores como a presença de substituintes do tipo  $\text{R-SO}_3\text{H}$  causaram diminuição da descoloração, em condições anaeróbias contendo culturas puras ou isoladas, para os corantes VR 141 e PD 22. No caso do lodo de

suinocultura, fica evidente a não especificidade deste na biodescoloração dos corantes estudados, apesar do comportamento anormal dos compostos PD 22 e LD 29.

Cabe destacar que constatou-se também uma ligeira adsorção dos corantes no lodo de suinocultura, no início da inoculação. Contudo, ao final do tratamento o lodo voltou a apresentar sua cor verde característica. Esse fenômeno de adsorção é frequentemente observado na literatura<sup>57, 105</sup> com lodo proveniente do tratamento de outros efluentes.

Finalmente, analisando-se a Figura 3.44b, fica claro que a remoção da DQO advinda do extrato de levedura, para os frascos contendo os corantes, não apresentou nenhuma inibição significativa, sendo os níveis de remoção comparáveis ao do frasco controle (branco). Apenas o frasco contendo o corante LD 29 apresentou um ligeiro aumento no tempo de remoção da DQO, provavelmente devido ao seu caráter hidrofóbico, conforme descrito por Rajaguru *et al.*<sup>106</sup>, e maior adsorção no lodo de suinocultura, o que poderia ter afetado seu desempenho na remoção do extrato de levedura.

### 3.2.3 - Acoplamento dos métodos biológico e eletroquímico

Inicialmente, procedeu-se somente a realização da degradação dos corantes via eletrooxidação ou via biodegradação, de modo a comparar a eficiência das técnicas utilizadas separadamente e em conjunto.

Na Figura 3.45 é mostrada a remoção de cor e de DQO, em função da carga aplicada no método eletroquímico, para os corantes estudados. As condições de eletrooxidação, utilizando apenas o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, foram baseadas nos melhores resultados obtidos do planejamento experimental para a relação  $Q^{90}/DQO^x$  removida. Na Tabela 3.5 são mostradas as condições utilizadas nessas eletrooxidações (valores de densidade de corrente, pH, concentração de NaCl e temperatura). Cabe lembrar que a concentração dos corantes utilizada nessa última etapa, corresponde a uma DQO de 600 mg L<sup>-1</sup>.

TABELA 3.5 – Condições utilizadas na eletrooxidação dos corantes (DQO de 600 mg L<sup>-1</sup>) utilizando anodo de Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub>, visando os ensaios eletroquímicos de acoplamento

Corante	$j / \text{mA cm}^{-2}$	pH	$[\text{NaCl}] / \text{g L}^{-1}$	$\theta / ^\circ\text{C}$
VR 141	75	1	1,17	35
AA 62	50	4	1,75	45
PD 22	50	7	1,75	45
LD 29	75	9	1,17	35

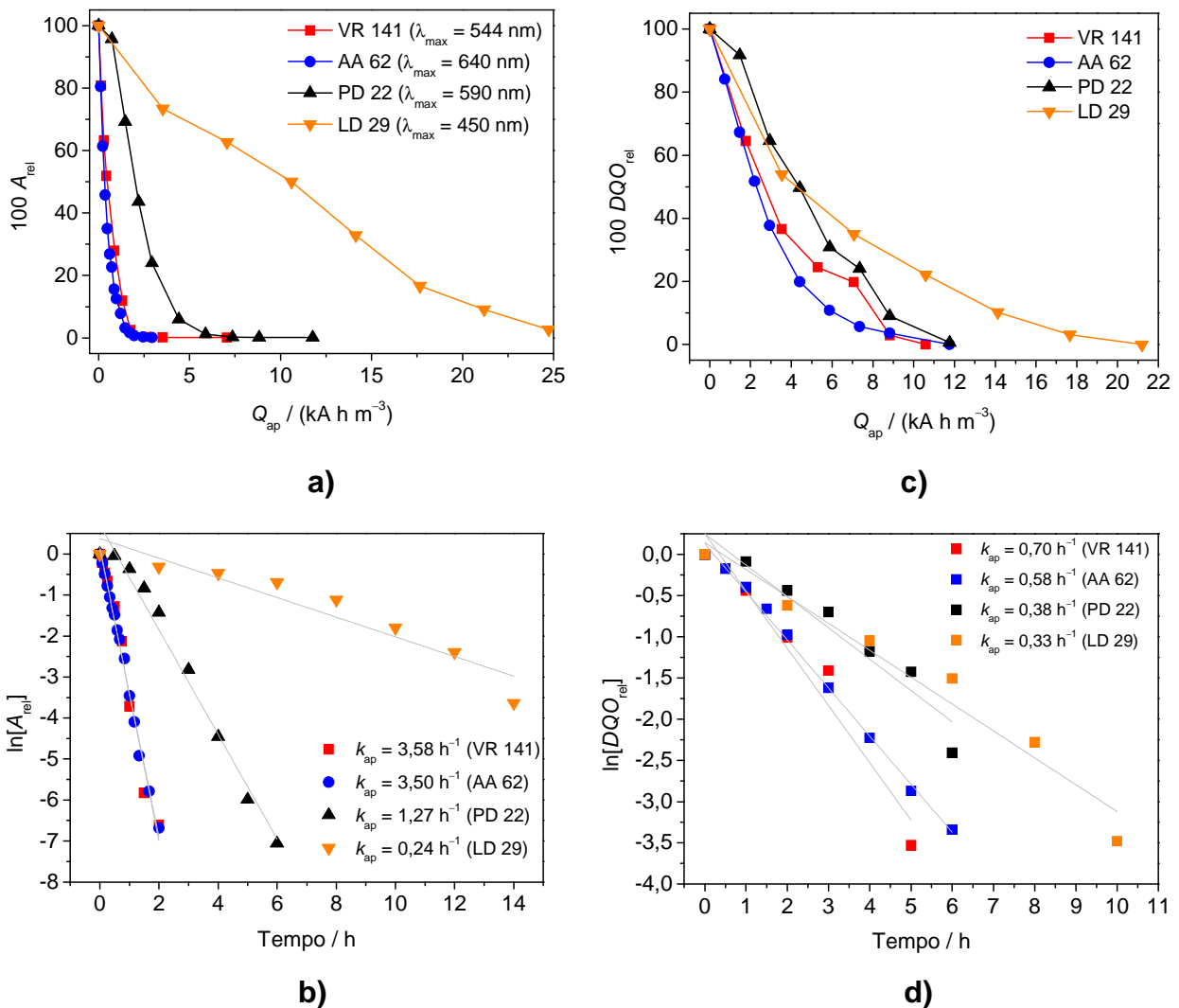


FIGURA 3.45 – Decaimento relativo da absorvância (a) e da DQO (c) em função da carga aplicada na eletrólise dos corantes VR 141, AA 62, PD 22 e LD 29. Para condições específicas de eletrólise, vide Tabela 3.5. Ajuste e constante cinética de primeira ordem para a absorvância (b) e DQO (d) relativos.

A equação cinética de 1ª ordem foi a que melhor ajustou-se aos dados para essa descoloração dos corantes pelo MEQ (vide Figura 3.45c). A constante de velocidade permaneceu próxima para os corantes VR 141 ( $3,58 \text{ h}^{-1}$ ) e AA 62 ( $3,50 \text{ h}^{-1}$ ) e foi diminuindo gradativamente para os corantes PD 22 ( $1,27 \text{ h}^{-1}$ ) e LD 29 ( $0,24 \text{ h}^{-1}$ ). Consequentemente, baixas cargas (em torno de  $2,5 \text{ kA h m}^{-3}$ ) foram necessárias para a total descoloração dos corantes VR 141 e AA 62, conforme mostra a Figura 3.45a. Já a descoloração do corante PD 22 exigiu o dobro de carga ( $5,0 \text{ kA h m}^{-3}$ ) e a do LD 29 aproximadamente dez vezes mais ( $25 \text{ kA h m}^{-3}$ ). Como pode ser visto na Figura 3.45d, a mesma tendência é observada para a remoção da DQO, sendo que novamente a equação cinética de 1ª ordem foi a que melhor ajustou-se aos dados. Nesse caso, os corantes VR 141 ( $0,70 \text{ h}^{-1}$ ) e AA 62 ( $0,60 \text{ h}^{-1}$ ) apresentaram constantes cinéticas próximas e maior do que as dos corantes PD 22 ( $0,38 \text{ h}^{-1}$ ) e LD 29 ( $0,33 \text{ h}^{-1}$ ). Como era de se esperar, esses valores de constante cinética são inferiores aos obtidos para a descoloração, devido à dificuldade em se oxidar as moléculas dos corantes como um todo (DQO) e não apenas uma única ligação que é a do cromóforo ou do sistema de conjugação de elétrons  $\pi$  (descoloração). Assim, a carga necessária para a remoção da DQO foi maior em todos os casos, exceto para o corante LD 29, conforme discutido nas seções anteriores do planejamento experimental (ver Figura 3.45c). Com relação ao processo eletrolítico, percebeu-se a formação de intermediários reacionais durante a eletrólise dos corantes VR 141, AA 62 e PD 22. As cores desses corantes seguiram as seguintes sequências: vermelha  $\rightarrow$  amarela  $\rightarrow$  incolor (VR 141); azul  $\rightarrow$  vermelha  $\rightarrow$  incolor (AA 62); preta  $\rightarrow$  amarela  $\rightarrow$  incolor (PD 22). Os valores de carga para a remoção total da DQO permaneceram em torno de  $12 \text{ kA h m}^{-3}$  para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22 e em torno de  $22 \text{ kA h m}^{-3}$  para o corante LD 29, mostrando ser este um composto bastante recalcitrante para o método eletroquímico.

Similarmente, o mesmo tipo de ensaio foi realizado inoculando-se os corantes apenas utilizando o método biológico (MB). Nenhuma fonte de carbono adicional foi empregada, de modo a forçar os microrganismos a degradar cada um dos corantes. O decaimento relativo da cor e da DQO observados nesse caso em função do tempo de inoculação são mostrados na Figura 3.46.

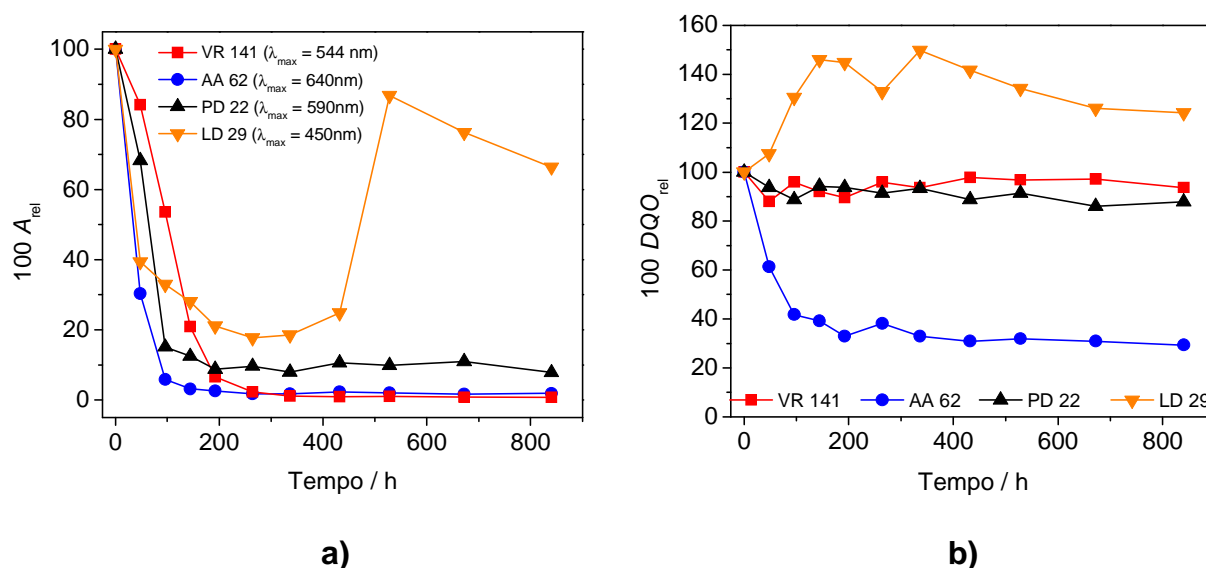


FIGURA 3.46 – Decaimento relativo da absorbância (a) e da DQO (b) em função do tempo de inoculação, para os corantes VR 141, AA 62, PD 22 e LD 29, utilizando somente o método biológico.

Conforme depreende-se da análise da Figura 3.46a, a remoção da cor para os corantes VR 141 e AA 62 foi completa em um tempo de inoculação pouco superior a 200 h (< 9 d). A presença do grupo triazina na molécula do corante VR 141 parece não ter causado inibição aos microrganismos. Já o corante PD 22 alcançou taxas de remoção da cor não superiores a 90 % também em 200 h. Por outro lado, a descoloração obtida para o composto LD 29 foi a menor delas, com taxa de remoção de cerca de 80 % até 200 h. Contudo, neste caso observou-se o aparecimento de um intermediário em 400 nm (não exibido nos gráficos), o que acarretou no aumento da absorbância em 450 nm e, portanto, no aumento da absorbância relativa após 300 h. Nesses experimentos não foi observada recoloração das amostras dos corantes PD 22 e LD 29 quando expostas ao ambiente atmosférico.

De modo a verificar se houve biodegradação ou apenas biotransformação dos corantes, a DQO foi monitorada paralelamente à descoloração (Figura 3.46b); cabe ressaltar que para isso os experimentos do acoplamento foram realizados para a mesma carga orgânica de corantes ( $DQO$  inicial em torno de  $600 \text{ mg L}^{-1}$ ). Conforme pode ser visto nesta figura, houve biodegradação apenas do corante antraquinônico AA 62, atingindo cerca de 70 % de remoção em 200 h e daí em diante permanecendo constante. O remanescente de DQO é devido a produtos

de biodegradação de baixo peso molecular ou a produtos<sup>107</sup> do consórcio bacteriano do lodo de suinocultura. Os corantes VR 141 e PD 22 apresentaram remoções desprezíveis da DQO, cerca de 10 %, o que indica que houve biotransformação dos compostos, devido à descoloração, provavelmente gerando aminas aromáticas que não são biodegradáveis pelo método anaeróbio, conforme relatado para outros azocorantes<sup>102, 108</sup>. O aumento da DQO para o corante LD 29 com o tempo de inoculação é devido ao processo de filtração com membrana, cujo diâmetro médio de poros é de 0,45 µm. No início da inoculação, a massa do corante LD 29 é praticamente toda retida no filtro, devido ao seu caráter dispersivo. Contudo, observou-se que ao longo da inoculação o corante vai sofrendo biotransformação e ficando cada vez mais solúvel; conseqüentemente, ocorre uma gradativa diminuição da retenção do corante no filtro (a membrana de filtração passa a não mais possuir a cor laranja característica do corante) e a carga orgânica do corante antes retida, é agora solubilizada e transferida para o filtrado. Apesar desses inconvenientes, a DQO do corante LD 29 sofre uma ligeira queda, se comparado com o máximo de DQO em torno de 150 %. Esses indicativos (biotransformação e perda não significativa da DQO) também sugerem a biogeração de aminas aromáticas, que não foram identificadas neste trabalho.

Outro ponto importante observado foi o surgimento de intermediários reacionais de coloração distinta da do composto inicial, assim como constatado durante a eletrooxidação dos corantes utilizando somente o MEQ. A solução do corante VR 141 passou a apresentar uma leve coloração amarela, o que pode indicar uma mesma rota de degradação que a do MEQ, que apresentou esta mesma coloração. O mesmo comportamento foi observado com a solução do corante PD 22, para a qual houve um aumento da absorbância em 400 nm, assim como observado no tratamento pelo MEQ. Contudo, para o corante AA 62 houve o surgimento de uma coloração esverdeada, diferente da observada no tratamento pelo MEQ com anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (coloração vermelha), indicando rotas de degradação distintas pelos dois métodos. Entretanto, o intermediário de cor verde encontrado no MB é similar (quanto ao espectro de UV-vis) ao formado durante o tratamento da solução contendo o corante AA 62 em anodo de Si/DDB. Outro ponto a se destacar foi que a descoloração proporcionada pelo lodo de suinocultura não foi seletiva ao tipo de composto, grupo cromóforo ou substituintes presentes nos corantes, o que pode indicar que a descoloração nesse caso foi extracelular,

conforme descrito por Chen *et al.*<sup>55</sup>. Além disso, a descoloração ocorreu tendo o corante como única fonte de carbono.

O acoplamento entre os métodos biológico e eletroquímico se deu, inicialmente, com a eletrooxidação das soluções contendo corantes advindas da aplicação do método biológico após 800 h de inoculação, conforme anteriormente descrito (ver Figura 3.46). Como observado anteriormente, no MB a DQO e a cor atingiram patamares máximos de remoção; assim, aplicou-se o MEQ para degradar a DQO e possível cor remanescentes. Para tal, com papel de filtro comum para a eliminação do lodo, procedeu-se uma filtração de cada solução advinda do MB, seguida de sua eletrooxidação em anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. As condições utilizadas nessas eletrólises estão mostradas na Tabela 3.5; previamente, a cada solução adicionou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até uma concentração de 0,1 M, a fim de proporcionar condutividade adequada e de comparar aos ensaios realizados somente utilizando o MEQ. Na Figura 3.47 são mostrados os resultados obtidos em termos dos decaimentos da absorbância e da DQO relativas em função da carga aplicada. Analisando-se esta figura comparativamente à Figura 3.45, observa-se que a remoção da cor para o efluente advindo do processo biológico demandou um valor de carga aplicada maior do que aquele quando se eletrolizou diretamente a solução do corante, sem a passagem pelo MB. Isso provavelmente ocorreu devido a uma combinação de fatores, como biotransformação do composto original, geração de intermediários e carga orgânica adicional advinda do lodo.



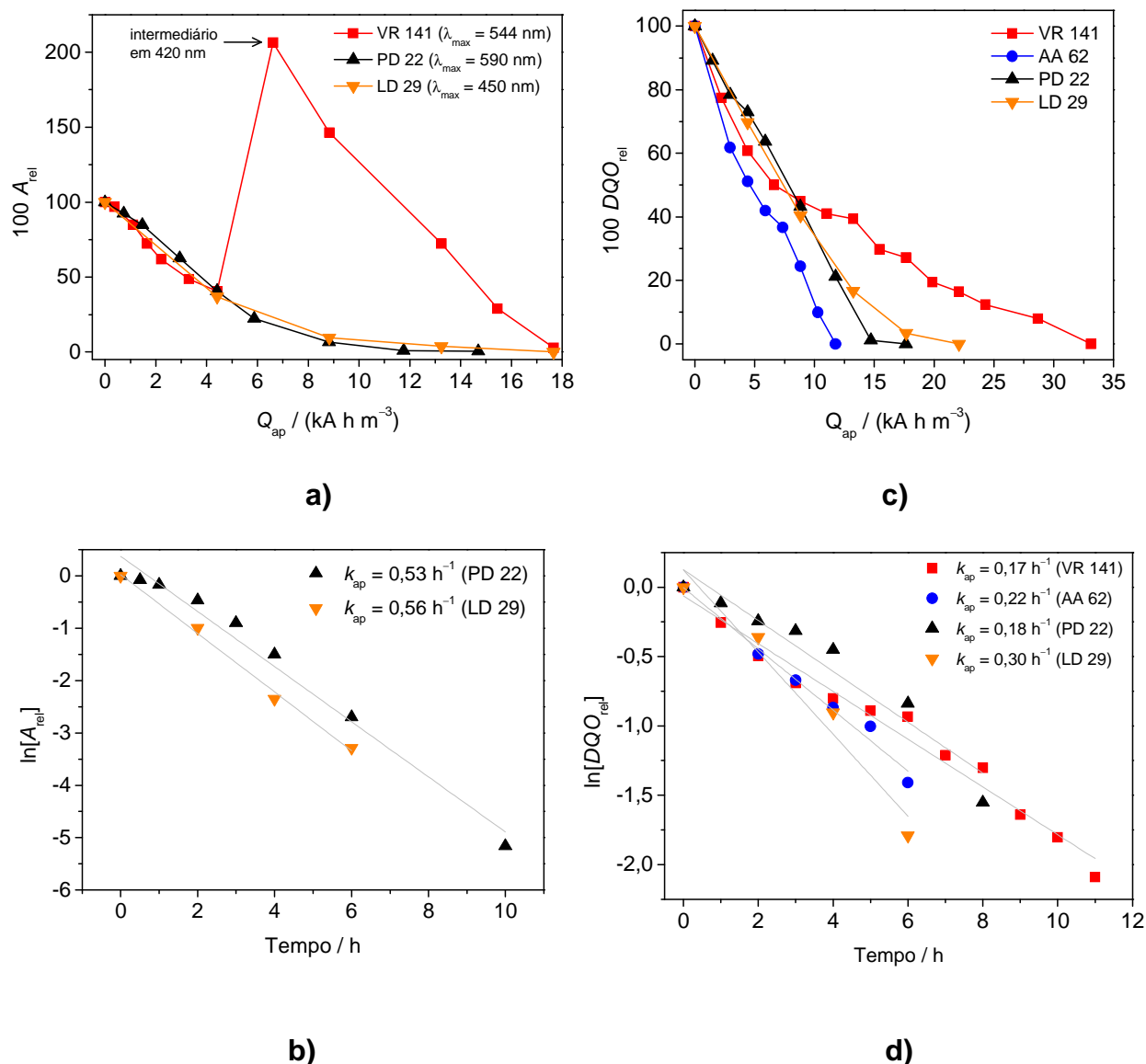


FIGURA 3.47 – Decaimento relativo da cor (a) e da DQO (c) em função da carga aplicada na eletrólise das soluções advindas do processo biológico (acoplamento biológico-eletróquímico). Para condições de eletrólise, vide Tabela 3.5. Ajuste e constante cinética de primeira ordem para a absorvância (b) e DQO (d) relativos.

A descoloração do corante VR 141 ocorreu com a eletrogeração de um intermediário (absorvância máxima em 420 nm) que culminou com a interferência no comprimento de onda de 544 nm, resultando no aumento da absorvância relativa após  $6 \text{ kA h m}^{-3}$ . Tal comportamento não foi observado na solução somente tratada eletroquimicamente, apesar da coloração amarelada obtida ao final da eletrólise, como observado anteriormente. Além disso, a carga requerida para a completa remoção da cor aumentou significativamente passando de  $\sim 7 \text{ A h L}^{-1}$  para  $18 \text{ A h L}^{-1}$ . O efluente do corante AA 62 apresentou-se incolor; daí que os ensaios de

descoloração não foram realizados. A exceção de comportamento ocorreu na descoloração do corante LD 29, para a qual foi necessária uma carga menor ( $18 \text{ A h L}^{-1}$ ) do que a demandada para o tratamento eletroquímico somente ( $25 \text{ A h L}^{-1}$ ). Esse fato ocorreu devido à combinação de dois fatores: geração de um intermediário de coloração roxa-azulada (após contato da solução com o ar) e concomitante solubilização completa do composto. Além disso, o valor da constante cinética (de 1ª ordem) para a descoloração dos subprodutos do LD 29 aumentou, passando de  $0,29 \text{ h}^{-1}$  (puramente EQ) para  $0,56 \text{ h}^{-1}$  (MB-EQ). O valor desta constante cinética ficou muito próximo ao encontrado para o corante PD 22 ( $0,53 \text{ h}^{-1}$ ), que por sua vez diminuiu para menos da metade em relação àquele encontrado para o MEQ ( $1,27 \text{ h}^{-1}$ ). Percebe-se também que as curvas de decaimento relativo da absorbância ficaram muito próximas para os corantes VR 141, PD 22 e LD 29, apesar do aumento observado para o composto VR 141.

Por outro lado, analisando-se a Figura 3.47b comparativamente à Figura 3.45b, conclui-se que a carga necessária para a remoção da DQO não variou significativamente entre MEQ e MB-MEQ para os corantes AA 62, PD 22 e LD 29. Contudo, houve um aumento significativo da carga (cerca de 3 vezes) para a completa remoção da DQO do corante VR 141, passando de  $\sim 11 \text{ A h L}^{-1}$  (MEQ) para  $\sim 33 \text{ A h L}^{-1}$  (MB-MEQ). Esse significativo aumento pode estar relacionado aos intermediários gerados durante o tratamento biológico. Por outro lado, o papel dos subprodutos do lodo de suinocultura afetou o valor das constantes cinéticas de 1ª ordem para todos os corantes, diminuindo-as, conforme mostrado na Tabela 3.6.

TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de 1ª ordem da DQO obtidas nas eletrólises de soluções dos corantes não tratadas (NT) e tratadas (T) com o método biológico, utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Corante	$k \text{ (NT)} / \text{h}^{-1}$	$k \text{ (T)} / \text{h}^{-1}$
VR 141	0,70	0,17
AA 62	0,58	0,22
PD 22	0,38	0,18
LD 29	0,33	0,30

Concluindo-se a análise dos resultados obtidos para o acoplamento MB-MEQ, pode-se concluir que este acoplamento mostrou-se eficaz para o corante AA 62, uma vez que ele sofreu completa descoloração com concomitante remoção de DQO no MB. No caso do corante LD 29, a passagem pelo MB resultou em um composto menos recalcitrante para a descoloração pelo MEQ, evidenciando sua biotransformação pelo lodo anaeróbio. Para os corantes VR 141 e PD 22, o acoplamento BIO-EQ resultou em dificuldades de descoloração e/ou remoção de DQO. Cabe ressaltar que a etapa eletroquímica do acoplamento MB-MEQ foi realizada após mais de 800 h de inoculação. Esse tempo dispendido não é necessário em termos práticos, cabendo uma investigação sobre sua influência no MEQ aplicado em sequência.

Finalmente, a seguir será abordado o processo contrário, ou seja, o acoplamento entre os métodos eletroquímico e biológico (MEQ-MB). Como descrito na parte experimental (seção 2.2.3), aplicou-se uma certa carga na etapa eletroquímica de pré-oxidação, seguida da inoculação no MB. O objetivo da pré-eletrólise foi o de degradar o corante a fim de obter compostos menos recalcitrantes ao MB. A Tabela 3.7 mostra os valores de remoção de cor e de DQO obtidos após a aplicação do MEQ.

TABELA 3.7 – Percentagem de remoção da cor e da DQO na etapa de pré-oxidação eletroquímica utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, antes da inoculação no método biológico

Corante	Remoção da cor* / %	Remoção da DQO / %
VR 141	65	34
AA 62	66	29
PD 22	30	33
LD 29	0	16

\*Comprimentos de onda utilizados: 544 nm (VR 141), 640 nm (AA 62), 590 nm (PD 22) e 450 nm (LD 29).

Na Figura 3.48 são mostrados os decaimentos relativos da absorbância e da DQO em função do tempo de inoculação para as soluções dos corantes pré-eletrolisadas.

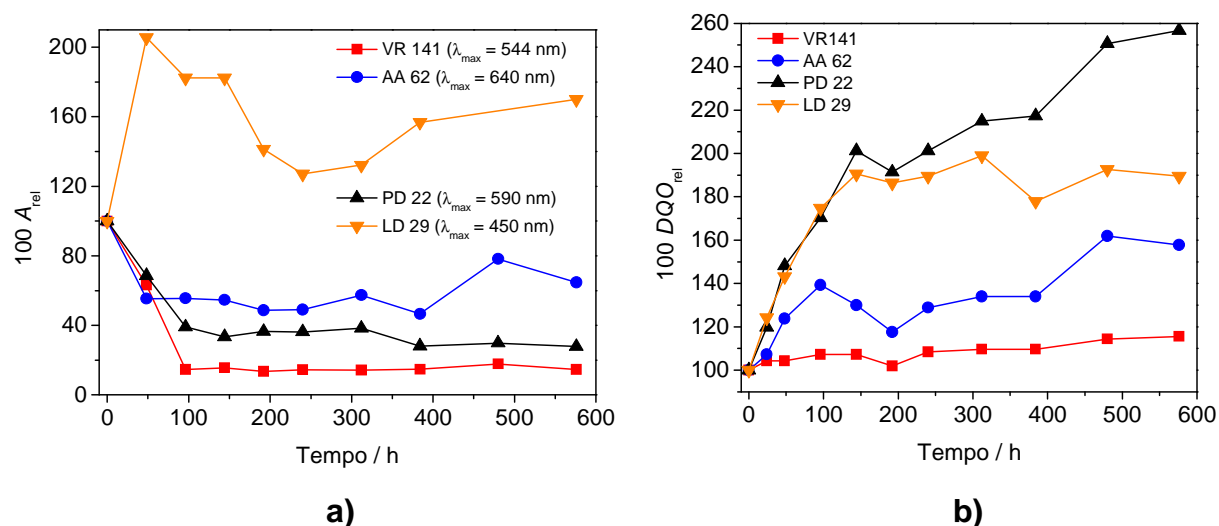


FIGURA 3.48 – Decaimento relativo da absorbância (a) e da DQO (b) em função do tempo de inoculação de soluções pré-eletrolisadas de cada corante.

Analisando-se a Figura 3.48a, percebe-se que houve um decaimento da absorbância para os corantes VR 141, AA 62 e PD 22. Contudo, os níveis de descoloração atingidos são inferiores àqueles obtidos quando somente o MB foi usado. A menor descoloração pode ter sido causada pela inibição das bactérias anaeróbias do lodo de suinocultura decorrente da combinação entre alta concentração dos corantes e a presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , conforme destacado no trabalho de Chen *et al.*<sup>96</sup>, ou, ainda, da presença dos oxidantes eletrogerados ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\text{O}_3$ , este último em menor concentração). A redução dos íons sulfato a íons sulfeto, pelas bactérias redutoras de sulfato presentes no lodo anaeróbio, também pode causar inibição. Esse comportamento fica evidente para o corante AA 62, que após sofrer completa descoloração no MB (durante o acoplamento MB-MEQ), não passou de 40 % de remoção no acoplamento eletroquímico-biológico (EQ-BIO). O corante VR 141 sofreu pequena alteração na descoloração e o PD 22 quase nenhuma. O corante LD 29 não apresentou diminuição na absorbância relativa devido à biogeração de um intermediário em 400 nm (amarelo), que culminou em interferência na absorbância em 450 nm, em que os dados foram coletados. Apesar da variação na absorbância (em 450 nm), esta apresentou uma queda em altos

tempos de inoculação. Além disso, intermediários para os outros corantes também foram identificados após a inoculação, sendo estes os mesmos descritos anteriormente para o MB: amarelo (VR 141), verde (AA 62) e amarelo (PD 22).

Analisando-se a Figura 3.48b, conclui-se que nenhuma remoção da DQO foi observada para os corantes inoculados após pré-tratamento eletroquímico. Ao contrário, constata-se um aumento da DQO. Isto pode ter como causa produtos microbianos advindos de células mortas ou polímeros extracelulares<sup>107, 109</sup>, decorrentes da presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{S}^{2-}$  e dos oxidantes eletrogerados. A provável inibição dos microrganismos é claramente exemplificada pelo corante AA 62, para o qual nas amostras inoculadas sem o pré-tratamento eletroquímico foi observada sua biodegradação, devido à diminuição da DQO. No caso do corante LD 29, um efeito adicional diz respeito à solubilização do composto disperso inicial pela formação de intermediários, conforme discutido anteriormente. Por outro lado, o menor aumento da DQO, observado para o corante VR 141, pode ter sido ocasionado pela adsorção deste corante no lodo.

Finalmente, da análise dos resultados obtidos para o acoplamento MEQ-MB, fica claro que este acoplamento não foi benéfico para a remoção de nenhum dos corantes, acarretando, ao contrário, uma inibição adicional para o meio anaeróbio, decorrente da presença de sais e oxidantes químicos. Nesse sentido, é interessante aprofundar-se no acoplamento BIO-EQ, a fim de investigar outras variáveis de modo a otimizar o processo de tratamento.

## **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSÕES**



## 4 - CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho são:

### *Processo eletrolítico*

- A presença de NaCl auxilia na remoção eletrolítica de cor e de DQO dos corantes, por meio da eletrogeração das espécies  $\text{Cl}_2$ , HOCl e  $\text{ClO}^-$ , cada uma delas predominante em uma determinada faixa de pH.
- A oxidação mediada pelas espécies oxidantes de cloro ocorre no seio da solução.
- A eletrooxidação na presença de NaCl pode ter causado alterações na estrutura dos corantes, tornando-os recalcitrantes à oxidação química pelo reagente de DQO.
- Na remoção da DQO, nas condições com e sem NaCl, diferentes subprodutos de degradação são gerados e, portanto, distintas rotas de degradação são seguidas. Dos resultados de DQO e COT, também pode-se concluir que oxidação e mineralização ocorrem concomitantemente na condição sem NaCl, com a geração de poucos intermediários; já na condição com NaCl, uma geração maior de intermediários é esperada, visto que a oxidação não conduz diretamente à mineralização.
- A mineralização das moléculas dos corantes é um processo que demanda altas cargas por unidade de volume e que ocorre na superfície do eletrodo, independentemente se é mediada pelos radicais  $\cdot\text{OH}$  ou  $\text{Cl}\cdot$ . Além disso, a estrutura química dos corantes não exerceu influência no valor de carga requerido para a mineralização.
- A remoção da cor e da DQO foi mais eficaz para os corantes VR 141 e AA 62, exigindo um menor consumo de carga para os dois anodos utilizados.
- O tratamento de oxidação eletroquímico não se mostrou eficaz para a remoção do corante LD 29, devido à sua baixa solubilidade.
- O anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> parece ser uma alternativa viável para a remoção da cor dos corantes, com relação ao anodo de Si/DDB. Entretanto, o uso do anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> deve ser em soluções neutras a básicas.
- A metodologia do planejamento experimental e da superfície de resposta mostrou ser uma ferramenta importante para a visualização dos efeitos das variáveis sobre



as respostas, demandando poucos experimentos para se obter uma visão global do sistema, em relação à metodologia de análise univariacional.

- Os resultados obtidos pelo planejamento experimental são consistentes com aqueles encontradas na literatura. Apenas o efeito da temperatura na taxa de mineralização não ficou esclarecido.
- O efluente têxtil real investigado mostrou-se mais recalcitrante à oxidação eletroquímica, devido à presença de uma DQO inicial elevada e de outros compostos orgânicos advindos do banho de tingimento.
- A eletrooxidação com o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> mostrou-se mais sensível à presença de NaCl, tanto para a descoloração como para a remoção da DQO do efluente têxtil real, do que com o eletrodo de Nb/DDB. O maior poder oxidante deste último fez com que a geração de oxidantes clorados fosse significativa, comprometendo em parte a remoção da DQO.
- O eletrodo de Nb/DDB mostrou-se mais apropriado para o tratamento do efluente têxtil real, devido às altas taxas de oxidação obtidas, com alta eficiência de corrente e baixo consumo energético.
- A estabilidade mecânica do filme de DDB sobre o substrato é um fator que necessita ser melhorado para a sua aplicação. Em contrapartida, o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> mostrou alta estabilidade mecânica e baixa perda de massa em ensaios de desgaste.
- A aplicação do tratamento eletroquímico de modo adequado, levando-se em conta as condições hidrodinâmicas do sistema, é fundamental para se obter altos rendimentos com custo reduzido.
- Finalmente, a oxidação eletroquímica mostrou ser capaz de tratar eficientemente soluções contendo compostos orgânicos dissolvidos, sem a geração de subprodutos ao final do tratamento

#### *Identificação de intermediários*

- A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas mostrou-se uma técnica eficiente para a separação e identificação de produtos resultantes da eletrólise do corante AA 62.

- A eletrooxidação do corante AA 62 em meio ácido levou à produção de mais intermediários do que a em meio básico, devido aos distintos oxidantes eletrogerados nessas soluções.
- A produção de compostos organoclorados, durante a eletrooxidação do corante AA 62, mostrou-se dependente do pH da solução, indicando que a utilização de soluções básicas pode evitar a formação de tais compostos, independentemente do tipo de anodo usado.
- A eletrooxidação do corante AA 62 com o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> levou à produção de uma maior quantidade de intermediários, inclusive organoclorados, do que a com o anodo de Nb/DDB, devido ao menor poder oxidante daquele anodo, o que lhe confere um baixo poder de mineralização.

#### *Processo biológico*

- O método biológico empregando lodo de suinocultura mostrou-se uma alternativa eficaz para a descoloração dos corantes, já que não apresentou dependência da estrutura e dos substituintes das moléculas dos corantes.
- A biodegradação dos corantes contendo o grupo cromóforo azo mostrou-se ineficaz, provavelmente devido à geração de aminas aromáticas. Por outro lado, o corante do tipo antraquinônico (AA 62) mostrou-se biodegradável.
- Apesar do pré-tratamento anaeróbio melhorar o rendimento da oxidação eletroquímica do corante LD 29, a melhor alternativa para a remoção dos azocorantes ainda seria o emprego direto do método eletroquímico.



## **CAPÍTULO 5**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. & MOULIN, P. "Guidelines and legislation for dye house effluents". *J. Environ. Manage.*, **83**: 171, 2007.
2. MUTHUKUMAR, M.; KARUPPIAH, M. T. & RAJU, G. B. "Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions". *Sep. Purif. Technol.*, **55**: 198, 2007.
3. DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J. & LIER, J. B. V. "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology". *Bioresour. Technol.*, **98**: 2369, 2007.
4. OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CHEQUER, F. M. D.; GRANDO, M. D.; ANGELI, J. P. F.; TSUBOY, M. S.; MARCARINI, J. C.; MANTOVANI, M. S.; OSUGI, M. E.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. & OLIVEIRA, D. P. "Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1". *Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, **703**: 200, 2010.
5. GUARATINI, C. C. I. & ZANONI, M. V. B. "Corantes têxteis". *Quim. Nova*, **23**: 71, 1999.
6. HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. 1ª ed. Darmstadt, Wiley-VCH, 2003.
7. MONDAL, S. "Methods of dye removal from dye house effluent: An overview". *Environ. Eng. Sci.*, **25**: 383, 2008.
8. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & BRILLAS, E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review". *Appl. Catal., B* **87**: 105, 2009.
9. PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R. & GUTHRIE, J. T. "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review". *Dyes Pigm.*, **58**: 179, 2003.
10. COSTA, M. C.; MOTA, S.; NASCIMENTO, R. F. & DOS SANTOS, A. B. "Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions". *Bioresour. Technol.*, **101**: 105, 2010.
11. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organics pollutants". *Chem. Rev.*, **109**: 6541, 2009.
12. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes". *Appl. Catal., B*, **75**: 95, 2007.
13. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. & DE BATTISTI, A. "Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material". *Electrochim. Acta*, **49**: 4027, 2004.
14. GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A. & COMNINELLIS, C. "Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **30**: 1345, 2000.
15. KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7, 2008.
16. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A. & COMNINELLIS, C. "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: D79, 2003.

17. ZHU, X.; TONG, M.; SHI, S.; ZHAO, H. & NI, J. "Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes". *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 4914, 2008.
18. ZHAO, G.; ZHANG, Y.; LEI, Y.; LV, B.; GAO, J.; ZHANG, Y. & LI, D. "Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, high oxygen evolution potential, and oxidation capability". *Environ. Sci. Technol.*, **44**: 1754, 2010.
19. SIMOND, O.; SCHALLER, V. & COMNINELLIS, C. "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes". *Electrochim. Acta*, **42**: 2009, 1997.
20. POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S. & RUIZ, J. R. "Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2083, 2009.
21. CHENG, C. Y. & KELSALL, G. H. "Models of hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203, 2007.
22. SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. & RODRIGO, M. A. "Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses". *Chem. Eng. J.*, **166**: 710, 2011.
23. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A. & RODRIGO, M. A. "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2143, 2009.
24. CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, L.; PAZ, R.; SÁEZ, C.; LOBATO, J. & RODRIGO, M. A. "Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**: 1331, 2006.
25. BERGMANN, M. E. H. & ROLLIN, J. "Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes". *Catal. Today*, **124**: 198, 2007.
26. JUNG, Y. J.; BAEK, K. W.; OH, B. S. & KANG, J. W. "An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies". *Wat. Res.*, **44**: 5345, 2010.
27. DEBORDE, M. & VON GUNTEN, U. "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review". *Wat. Res.*, **42**: 13, 2008.
28. ZHOU, M.; DAI, Q.; LEI, L.; MA, C. & WANG, D. "Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism". *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 363, 2005.
29. JIANG, Y.; ZHU, X.; LI, H. & NI, J. "Effect of nitro substituent on electrochemical oxidation of phenols at boron-doped diamond anodes". *Chemosphere*, **78**: 1093, 2010.
30. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E. & MACKAY, A. "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **36**: 1, 2006.
31. NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ, L.; DE FAVERI, M. D. & ZILIO-GRANDI, F. "Electrochemical treatment of tannery wastewater containing high strength pollutants". *Process Saf. Environ. Prot.*, **74**: 59, 1996.
32. DONALDSON, J. D.; GRIMES, S. M.; YASRI, N. G.; WHEALS, B.; PARRICK, J. & ERRINGTON, W. E. "Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, Acid Blue 25, Reactive Blue 2 and Reactive Blue 15 and the characterisation of novel

- intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**: 756, 2002.
33. SZPYRKOWICZ, L.; RADAELLI, M.; DANIELE, S.; BALDACCI, A. & KAU, S. "Application of electro-catalytic mediated oxidation for the treatment of a spent textile bath in a membrane reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 6732, 2007.
34. SONG, S.; FAN, J.; HE, Z.; ZHAN, L.; LIU, Z.; CHEN, J. & XU, X. "Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes". *Electrochim. Acta*, **55**: 3606, 2010.
35. COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E. & OLIVI, P. "Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions". *Electrochim. Acta*, **54**: 7048, 2010.
36. BAKER, J. R.; MILKE, M. W. & MIHELICIC, J. R. "Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals". *Wat. Res.*, **33**: 327, 1999.
37. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Removal of colour and COD from wastewater containing Acid Blue 22 by electrochemical oxidation". *J. Hazard. Mat.*, **153**: 83, 2008.
38. CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A. & SÁEZ, C. "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes". *Wat. Res.*, **39**: 2687, 2005.
39. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**: 191, 2005.
40. COMNINELLIS, C. & CHEN, G. *Electrochemistry for the Environment*. 1<sup>a</sup> ed. New York, Springer, 2010.
41. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; DE MARCOS, I. F.; RODRIGO, M. A. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.*, **83**: 1204, 2006.
42. PANIZZA, M.; KAPALKA, A. & COMNINELLIS, C. "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis". *Electrochim. Acta*, **53**: 2289, 2008.
43. ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye". *Electrochim. Acta*, **54**: 2024, 2009.
44. PALMA-GOYES, R. E.; GUZMÁN-DUQUE, F. L.; PEÑUELA, G.; GONZÁLEZ, I.; NAVA, J. L. & TORRES-PALMA, R. A. "Electrochemical degradation of Crystal Violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products". *Chemosphere*, **81**: 26, 2010.
45. RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A. & SÁEZ, C. "Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment". *Catal. Today*, **151**: 173, 2010.
46. VELICHENKO, A. B.; AMADELLI, R.; BENEDETTI, A.; GIRENKO, D. V.; KOVALYOV, S. V. & DANILOV, F. I. "Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO<sub>2</sub> films". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: C445, 2002.
47. ABACI, S.; TAMER, U.; PEKMEZ, K. & YILDIZ, A. "Performance of different crystal structures of PbO<sub>2</sub> on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution". *Appl. Surf. Sci.*, **240**: 112, 2005.
48. ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCÍA-GARCIA, V. & MONTIEL, V. "On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of



- the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater". *Chemosphere*, **66**: 2035, 2007.
49. CIRÍACO, L.; ANJO, C.; CORREIA, J.; PACHECO, M. J. & LOPES, A. "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **54**: 1464, 2009.
50. PAVLOV, D. & MONAHOV, B. "Mechanism of the elementary electrochemical processes taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 3616, 1996.
51. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electrochemical degradation of Methyl Red using BDD and PbO<sub>2</sub> anodes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 6816, 2008.
52. ZHOU, M. & HE, J. "Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO<sub>2</sub> electrode". *J. Hazard. Mat.*, **153**: 357, 2008.
53. SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S. & GOVINDWAR, S. P. "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**: 138, 2011.
54. PANDEY, A.; SINGH, P. & IYENGAR, L. "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes". *Int. Biodeter. Biodegrad.*, **59**: 73, 2007.
55. CHEN, B. Y.; ZHANG, M. M.; CHANG, C. T.; DING, Y.; CHEN, W. M. & HSUEH, C. C. "Deciphering azo dye decolorization characteristics by indigenous *Proteus hauseri*: Chemical structure". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**: 327, 2011.
56. CHANG, J. S.; CHOU, C.; LIN, Y. C.; LIN, P. J.; HO, J. Y. & HU, T. L. "Kinetic characteristics of bacterial azo-dye decolorization by *Pseudomonas luteola*". *Wat. Res.*, **35**: 2841, 2001.
57. FONTENOT, E. J.; LEE, Y. H.; MATTHEWS, R. D.; ZHU, G. & PAVLOSTATHIS, S. G. "Reductive decolorization of a textile reactive dyebath under methanogenic conditions". *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **109**: 207, 2003.
58. FERNANDES, A.; MORÃO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A. & GONÇALVES, I. "Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7". *Dyes Pigm.*, **61**: 287, 2004.
59. ZAYAS, T.; RÓMERO, V.; SALGADO, L.; MERAZ, M. & MORALES, U. "Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent". *Sep. Purif. Technol.*, **57**: 270, 2007.
60. TORRES, R. A.; SARRIA, V.; TORRES, W.; PERINGER, P. & PULGARIN, C. "Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical–biological coupling". *Wat. Res.*, **37**: 3118, 2003.
61. CAÑIZARES, P.; BETETA, A.; SÁEZ, C.; RODRÍGUEZ, L. & RODRIGO, M. A. "Use of electrochemical technology to increase the quality of the effluents of bio-oxidation processes. A case studied". *Chemosphere*, **72**: 1080, 2008.
62. SZPYRKOWICZ, L.; KAUL, S. N. & NETI, R. N. "Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process". *J. Appl. Electrochem.*, **35**: 381, 2005.
63. FÉRNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S. & CALLAO, M. P. "An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents". *Trends Anal. Chem.*, **29**: 1202, 2010.
64. ZHANG, C.; WANG, J.; ZHOU, H.; FU, D. & GU, Z. "Anodic treatment of acrylic fiber manufacturing wastewater with boron-doped diamond electrode: A statistical approach". *Chem. Eng. J.*, **161**: 93, 2010.
65. MUTHUKUMAR, M.; SARGUNAMANI, D. & SELVAKUMAR, N. "Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes". *Dyes Pigm.*, **65**: 151, 2005.

66. RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M. & BOAVENTURA, R. A. R. "Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation". *J. Hazard. Mat.*, **172**: 1551, 2009.
67. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W. & GREENBERG, A. E. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>a</sup> ed. Baltimore, Port City Press, 2005.
68. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 3<sup>a</sup> ed. Campinas, Editora Unicamp, 2007.
69. BRETT, C. M. A. & BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 2<sup>a</sup> ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
70. MORAES, M. C. B. & LAGO, C. L. "Espectrometria de massas com ionização por "electrospray" aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas". *Quim. Nova*, **26**: 556, 2003.
71. CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R.; LOPES, J. L. C. & LOPES, N. P. "Espectrometria de massas com ionização por "electrospray": processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular". *Quim. Nova*, **29**: 287, 2006.
72. OLIVEIRA, L. L.; COSTA, R. B.; OKADA, D. Y.; VICH, D. V.; DUARTE, I. C. S.; E.L.SILVA & VARESCHE, M. B. A. "Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in fluidized bed reactor by microbial consortia in different support materials". *Bioresour. Technol.*, **101**: 5112, 2010.
73. DEL NERY, V. *Utilizacao de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento - USP, 1987. Tese de Doutorado, 187p.
74. RAJKUMAR, D. & KIM, J. G. "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment". *J. Hazard. Mat.*, **B136**: 203, 2006.
75. VANHULLE, S.; ENAUD, E.; TROVASLET, M.; BILLOTTET, L.; KNEIPE, L.; JIWAN, J. L. H.; CORBISIER, A. M. & MARCHAND-BRYNAERT, J. "Coupling occurs before breakdown during biotransformation of Acid Blue 62 by white rot fungi". *Chemosphere*, **70**: 1097, 2008.
76. RAJKUMAR, D.; SONG, B. J. & KIM, J. G. "Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds". *Dyes Pigm.*, **72**: 1, 2007.
77. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated fenton's reagent". *Wat. Res.*, **35**: 3987, 2001.
78. PARSA, J. B.; REZAEI, M. & SOLEYMANI, A. R. "Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics". *J. Hazard. Mat.*, **168**: 997, 2009.
79. BECHTOLD, T.; TURCANU, A. & SCHROTT, W. "Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes". *Diamond Relat. Mater.*, **15**: 1513, 2006.
80. LAHOUTIFARD, N.; LAGRANGE, P. & LAGRANGE, J. "Kinetics and mechanism of nitrite oxidation by hypochlorous acid in the aqueous phase". *Chemosphere*, **50**: 1349, 2003.
81. PHALAKORNKULE, C.; POLGUMHANG, S.; TONGDAUNG, W.; KARAKAT, B. & NUYUT, T. "Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent". *J. Environ. Manage.*, **91**: 918, 2010.

82. CAÑIZARES, P.; LOUHICHI, B.; GADRI, A.; NASR, B.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A. & SÁEZ, C. "Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process". *J. Hazard. Mat.*, **146**: 552, 2007.
83. SÁEZ, C.; PANIZZA, M.; RODRIGO, M. A. & CERISOLA, G. "Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**: 575, 2007.
84. KOPARAL, A. S.; YAVUZ, Y.; GÜREL, C. & ÖGÜTVEREN, U. B. "Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode". *J. Hazard. Mat.*, **145**: 100, 2007.
85. POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 2<sup>a</sup> ed. Houston, NACE, 1974.
86. BRANDON, N. P.; PILONE, D.; KELSALL, G. H. & YIN, Q. "Simultaneous recovery of Pb and PbO<sub>2</sub> from battery plant effluents. Part II". *J. Appl. Electrochem.*, **33**: 853, 2003.
87. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S. & MOTHEO, A. J. "Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration". *Water Res.*, **41**: 2969, 2007.
88. WU, M.; ZHAO, G.; LI, M.; LIU, L. & LI, D. "Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters". *J. Hazard. Mat.*, **163**: 26, 2009.
89. CABEZA, A.; URTIAGA, A. M. & ORTIZ, I. "Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 1439, 2007.
90. ANGLADA, A.; URTIAGA, A. & ORTIZ, I. "Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes". *Environ. Sci. Technol.*, **43**: 2035, 2009.
91. AQUINO, J. M.; IRIKURA, K.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "A comparison of electrodeposited Ti/β-PbO<sub>2</sub> and Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> anodes in the electrochemical degradation of the Direct Yellow 86 dye". *Quim. Nova*, **33**: 2124, 2010.
92. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a b-PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology". *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 324, 2010.
93. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the Acid Blue 62 dye on a b-PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology". *J. Appl. Electrochem.*, **40**: 1751, 2010.
94. CAÑIZARES, P.; GADRI, A.; LOBATO, J.; NASR, B.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A. & SÁEZ, C. "Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**: 3468, 2006.
95. SALAZAR-BANDA, G. R.; DE CARVALHO, A. E.; ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C. & AVACA, L. A. "On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments". *J. Appl. Electrochem.*, **40**: 1817, 2010.
96. CHEN, Y.; CHENG, J. J. & CREAMER, K. S. "Inhibition of anaerobic digestion process: A review". *Bioresour. Technol.*, **99**: 4044, 2008.
97. SILES, J. A.; BREKELMANS, J.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F. & MARTÍN, A. "Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion". *Bioresour. Technol.*, **101**: 9040, 2010.
98. MIZUNO, O.; LI, Y. Y. & NOIKE, T. "The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion". *Wat. Res.*, **32**: 1626, 1998.

99. ALBUQUERQUE, M. G. E.; LOPES, A. T.; SERRALHEIRO, M. L.; NOVAIS, J. M. & PINHEIRO, H. M. "Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors". *Enzyme Microb. Technol.*, **36**: 790, 2005.
100. COSTA, M. C.; DOS SANTOS, A. B.; MOTA, F. S. B.; MENDONÇA, G. L. F. & NASCIMENTO, R. F. "Descoloração redutiva de corantes azo e o efeito de mediadores redox na presença do aceptor de elétrons sulfato". *Quim. Nova*, **33**: 1514, 2010.
101. TELKE, A.; KALYANI, D.; JADHAV, J. & GOVINDWAR, S. "Kinetics and mechanism of Reactive Red 141 degradation by a bacterial isolate *Rhizobium Radiobacter* MTCC 8161". *Acta Chim. Slov.*, **55**: 320, 2008.
102. O'NEILL, C.; LOPEZ, A.; ESTEVES, S.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. & WILCOX, S. "Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent". *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **53**: 249, 2000.
103. PANSWAD, T. & LUANGDILOK, W. "Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions". *Wat. Res.*, **34**: 4177, 2000.
104. MALPEI, F.; ANDREONI, V.; DAFFONCHIO, D. & ROZZIA, A. "Anaerobic digestion of print pastes: a preliminary screening of inhibition by dyes and biodegradability of thickeners". *Bioresour. Technol.*, **63**: 49, 1998.
105. MANU, B. & CHAUDHARI, S. "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes". *Bioresour. Technol.*, **82**: 225, 2002.
106. RAJAGURU, P.; KALAISELVI, K.; PALANIVEL, M. & SUBBURAM, V. "Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **54**: 268, 2000.
107. AQUINO, S. F. & STUCKEY, D. C. "Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds". *Wat. Res.*, **38**: 255, 2004.
108. YEMASHOVA, N.; TELEGINA, A.; KOTOVA, I.; NETRUSOV, A. & KALYUZHNYI, S. "Decolorization and partial degradation of selected azo dyes by methanogenic sludge". *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **119**: 31, 2004.
109. SHENG, G. P.; YU, H. Q. & LI, X. Y. "Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review". *Biotechnol. Adv.*, **28**: 882, 2010.



## **CAPÍTULO 6**

### **APÊNDICE**



## 6 - APÊNDICE

### 6.1 - Dados sobre a eletrooxidação do corante VR 141 utilizando anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Exp	j	pH	[NaCl]	$\theta$	Q <sup>90</sup> / (kA h m <sup>-3</sup> )		Remoção DQO <sup>30</sup> / %		w* / (kW h m <sup>-3</sup> )
					Previsão	Observado	Previsão	Observado	
1	-1	-1	-1	-1	0,45	0,54	56,2	69,4	2,83
2	-1	-1	-1	1	0,62	0,67	25,9	23,1	3,16
3	-1	-1	1	-1	0,31	0,32	41,7	32,7	1,66
4	-1	-1	1	1	0,47	0,34	53,5	41,8	1,57
5	-1	1	-1	-1	0,79	0,64	75,3	71,4	3,31
6	-1	1	-1	1	0,96	1,05	45,0	46,0	4,88
7	-1	1	1	-1	0,65	0,72	38,9	28,3	3,68
8	-1	1	1	1	0,81	0,96	50,8	58,1	4,35
9	1	-1	-1	-1	0,50	0,69	89,8	86,7	4,78
10	1	-1	-1	1	0,67	0,72	69,8	68,9	4,30
11	1	-1	1	-1	0,36	0,39	61,6	40,9	2,60
12	1	-1	1	1	0,52	0,40	83,9	100,0	2,43
13	1	1	-1	-1	0,84	0,80	92,5	92,7	5,61
14	1	1	-1	1	1,01	0,91	72,6	85,7	5,57
15	1	1	1	-1	0,70	0,70	42,5	57,6	4,73
16	1	1	1	1	0,86	1,03	64,8	32,0	5,95
17	0	0	0	0	0,66	0,56	90,0	70,1	3,10
18	0	0	0	0	0,66	0,53	90,0	100,0	3,00
19	0	0	0	0	0,66	0,54	90,0	100,0	3,09
20	-2	0	0	0		0,63	49,6	54,1	2,62
21	2	0	0	0		0,47	97,1	100,0	3,23
22	0	-2	0	0		0,20	50,0	48,7	0,78
23	0	2	0	0		0,45	50,0	58,8	2,46
24	0	0	-2	0		1,54	59,4	47,3	8,89
25	0	0	2	0		0,44	37,1	56,6	2,36
26	0	0	0	-2		0,56	73,6	79,3	3,58
27	0	0	0	2		0,92	65,6	67,2	4,55

\*Consumo energético associado a Q<sup>90</sup>



ANOVA – modelo linear (VR 141) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	0,657	4	0,164	Regressão	10,63
Resíduo	0,216	14	0,015	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	0,216	12	0,018	Falta de ajuste	91,40
Erro puro	3,94E-4	2	1,97E-4	Tabelado (12,2)	19,41
Total	0,874	18			
$R^2$	0,752				
$R^2$ máx	1,000				

O número em vermelho indica que o valor da falta de ajuste encontrado está acima do valor tabelado, o que indica que o modelo sofre falta de ajuste.

ANOVA – modelo quadrático (VR 141) – $DQO^{30}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	10527,30	14	751,95	Regressão	2,30
Resíduo	3921,85	12	326,82	Tabelado (14,12)	3,48
Falta de ajuste	3327,03	10	332,70	Falta de ajuste	1,12
Erro puro	594,82	2	297,41	Tabelado (10,2)	19,4
Total	14449,14	26			
$R^2$	0,73				
$R^2$ máx	0,96				

O número em vermelho indica que o valor da regressão encontrado está abaixo do valor tabelado, o que indica que a regressão é não significativa.

SQ: Soma quadrática

GL: Graus de liberdade

Total:  $SQ_{\text{regressão}} + SQ_{\text{resíduo}}$  ( $GL_{\text{regressão}} + GL_{\text{resíduo}}$ )

MQ: Média quadrática ( $MQ = SQ/GL$ )

Teste  $F$ : Teste de Fischer (indica por meio de valores tabelados, se o modelo matemático sofre falta de ajuste ou se é significativo). Para o modelo ser significativo

$F_{\text{regressão}} > F_{\text{tabelado}}$  e para não haver falta de ajuste  $F_{\text{falta de ajuste}} < F_{\text{tabelado}}$ . Onde

$F_{\text{regressão}} = (MQ_{\text{regressão}}/MQ_{\text{resíduo}})$  e  $F_{\text{falta de ajuste}} = (MQ_{\text{falta de ajuste}}/MQ_{\text{erro puro}})$ .

6.2 - Dados sobre a eletrooxidação do corante AA 62 utilizando anodo de  
Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Exp	$j$	pH	[NaCl]	$\theta$	$Q^{90} / (\text{kA h m}^{-3})$		Remoção DQO <sup>30</sup> / %		$w^* / (\text{kW h m}^{-3})$
					Previsão	Observado	Previsão	Observado	
1	-1	-1	-1	-1	0,38	0,34	23,6	15,8	1,85
2	-1	-1	-1	1	0,53	0,61	34,2	45,6	3,15
3	-1	-1	1	-1	0,08	0,12	27,3	24,5	0,64
4	-1	-1	1	1	0,24	0,20	47,9	60,3	0,93
5	-1	1	-1	-1	0,56	0,55	22,5	27,9	3,05
6	-1	1	-1	1	0,72	0,68	33,1	33,3	3,36
7	-1	1	1	-1	0,27	0,25	34,6	39,3	1,31
8	-1	1	1	1	0,43	0,42	55,1	58,6	1,90
9	1	-1	-1	-1	0,38	0,23	43,7	39,8	1,60
10	1	-1	-1	1	0,53	0,50	42,2	41,6	3,04
11	1	-1	1	-1	0,08	0,15	47,5	51,3	1,03
12	1	-1	1	1	0,24	0,37	55,9	46,6	2,16
13	1	1	-1	-1	0,56	0,70	49,5	41,1	5,20
14	1	1	-1	1	0,72	0,83	48,0	50,4	5,18
15	1	1	1	-1	0,27	0,32	61,7	46,5	2,23
16	1	1	1	1	0,43	0,28	70,1	81,9	1,60
17	0	0	0	0	0,40	0,36	55,2	49,6	2,09
18	0	0	0	0	0,40	0,38	55,2	63,8	2,22
19	0	0	0	0	0,40	0,34	55,2	52,3	1,93
20	-2	0	0	0		0,43	25,7	12,6	1,69
21	2	0	0	0		0,29	60,7	70,9	2,10
22	0	-2	0	0		0,18	30,8	29,6	1,05
23	0	2	0	0		0,36	43,9	42,1	2,12
24	0	0	-2	0		2,95	25,6	26,7	18,32
25	0	0	2	0		0,20	51,3	47,2	1,12
26	0	0	0	-2		0,28	45,7	57,1	1,87
27	0	0	0	2		0,49	64,7	48,2	2,53

\* Consumo energético associado a  $Q^{90}$

ANOVA – modelo linear (AA 62) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	0,581	4	1,45E-01	Regressão	17,60
Resíduo	0,116	14	8,25E-03	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	0,115	12	9,54E-03	Falta de ajuste	19,41
Erro puro	9,84E-04	2	4,92E-04	Tabelado (12,2)	19,41
Total	0,696	18			
$R^2$	0,834				
$R^2$ máx	0,999				

ANOVA – modelo quadrático (AA 62) – $DQO^{30}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	4741,02	14	338,64	Regressão	<b>2,27</b>
Resíduo	1787,49	12	148,96	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	1673,29	10	167,33	Falta de ajuste	2,93
Erro puro	114,20	2	57,10	Tabelado (10,2)	19,4
Total	6528,51	26			
$R^2$	0,73				
$R^2$ máx	0,98				

O número em vermelho indica que o valor da regressão encontrado está abaixo do valor tabelado, o que indica que a regressão é não significativa.

6.3 - Dados sobre a eletrooxidação do corante PD 22 utilizando anodo de  
Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Exp	j	pH	[NaCl]	$\theta$	Q <sup>90</sup> / (kA h m <sup>-3</sup> )		Remoção DQO <sup>30</sup> / %		w* / (kW h m <sup>-3</sup> )
					Previsão	Observado	Previsão	Observado	
1	-1	-1	-1	-1	3,17	3,06	27,8	34,2	16,26
2	-1	-1	-1	1	3,92	4,24	22,9	28,3	20,26
3	-1	-1	1	-1	2,42	2,57	22,7	17,5	13,56
4	-1	-1	1	1	3,17	2,57	30,8	13,7	12,17
5	-1	1	-1	-1	2,47	2,33	26,3	26,6	12,48
6	-1	1	-1	1	2,59	2,08	21,3	12,0	9,83
7	-1	1	1	-1	1,72	1,84	45,1	45,1	9,67
8	-1	1	1	1	1,84	1,84	53,2	70,0	8,51
9	1	-1	-1	-1	3,29	3,33	44,8	23,7	23,18
10	1	-1	-1	1	3,76	3,33	53,4	52,5	20,11
11	1	-1	1	-1	2,54	2,84	39,6	49,4	19,77
12	1	-1	1	1	3,01	3,29	61,4	48,4	19,98
13	1	1	-1	-1	3,21	3,43	43,2	61,7	24,75
14	1	1	-1	1	3,05	2,94	51,9	55,3	17,92
15	1	1	1	-1	2,46	2,35	62,1	46,6	16,01
16	1	1	1	1	2,30	2,21	83,8	80,4	13,33
17	0	0	0	0	2,40	2,13	63,5	66,7	12,16
18	0	0	0	0	2,40	2,58	63,5	61,8	14,76
19	0	0	0	0	2,40	2,50	63,5	62,1	14,36
20	-2	0	0	0	1,83	2,14	39,8	35,6	9,24
21	2	0	0	0	2,41	2,27	87,3	92,9	16,27
22	0	-2	0	0	3,56	3,50	42,4	56,3	16,53
23	0	2	0	0	2,16	2,39	63,4	54,1	14,35
24	0	0	-2	0	3,73	4,01	8,4	3,1	23,46
25	0	0	2	0	2,24	2,13	35,1	45,0	11,97
26	0	0	0	-2	2,97	2,65	26,0	25,5	17,54
27	0	0	0	2	3,56	4,05	42,7	47,8	21,61

\* Consumo energético associado a Q<sup>90</sup>

ANOVA – modelo quadrático (PD 22) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	10,10	14	0,72	Regressão	4,52
Resíduo	1,91	12	0,16	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	1,80	10	0,18	Falta de ajuste	3,22
Erro puro	0,112	2	0,06	Tabelado (10,2)	19,4
Total	12,01	26			
$R^2$	0,84				
$R^2$ máx	0,99				

ANOVA – modelo quadrático (PD 22) – $DQO^{30}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	9631,32	14	687,95	Regressão	3,29
Resíduo	2512,12	12	209,34	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	2497,36	10	249,74	Falta de ajuste	<b>33,85</b>
Erro puro	14,75	2	7,38	Tabelado (10,2)	19,4
Total	12143,44	26			
$R^2$	0,79				
$R^2$ máx	1,00				

O número em vermelho indica que o valor da falta de ajuste encontrado está acima do valor tabelado, o que indica que o modelo sofre falta de ajuste.

6.4 - Dados sobre a eletrooxidação do corante LD 29 utilizando anodo de  
Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Exp	j	pH	[NaCl]	$\theta$	Q <sup>90</sup> / (kA h m <sup>-3</sup> )		Remoção DQO <sup>30</sup> / %		w* (kW h m <sup>-3</sup> )
					Previsão	Observado	Previsão	Observado	
1	-1	-1	-1	-1	7,99	7,89	49,6	48,5	41,81
2	-1	-1	-1	1	11,73	10,88	51,9	68,0	50,58
3	-1	-1	1	-1	10,34	10,90	67,1	80,7	54,95
4	-1	-1	1	1	14,08	14,09	48,5	51,1	65,08
5	-1	1	-1	-1	7,29	5,46	68,7	67,6	28,79
6	-1	1	-1	1	6,52	5,54	61,5	60,3	25,80
7	-1	1	1	-1	10,57	11,29	86,2	88,3	57,04
8	-1	1	1	1	9,79	8,31	58,1	55,8	37,79
9	1	-1	-1	-1	6,56	6,67	32,4	33,3	42,55
10	1	-1	-1	1	10,30	10,30	82,0	82,6	60,45
11	1	-1	1	-1	6,64	7,60	66,1	70,8	51,08
12	1	-1	1	1	10,37	11,57	94,8	94,4	67,71
13	1	1	-1	-1	7,10	6,67	40,4	41,3	42,69
14	1	1	-1	1	6,33	5,54	80,5	66,5	33,31
15	1	1	1	-1	8,11	7,99	74,1	56,6	55,72
16	1	1	1	1	7,33	7,75	93,4	97,1	45,41
17	0	0	0	0	6,88	7,10	77,6	66,7	38,42
18	0	0	0	0	6,88	6,11	77,6	82,1	32,49
19	0	0	0	0	6,88	7,43	77,6	84,1	41,77
20	-2	0	0	0	11,09	12,74	68,6	54,3	51,21
21	2	0	0	0	7,19	6,19	86,7	97,9	42,07
22	0	-2	0	0	7,97	6,70	54,6	36,3	28,12
23	0	2	0	0	4,22	6,14	72,2	86,6	34,71
24	0	0	-2	0	7,38	9,49	30,0	29,1	53,73
25	0	0	2	0	10,73	9,27	60,3	57,3	50,90
26	0	0	0	-2	9,49	9,23	66,9	63,2	57,81
27	0	0	0	2	12,45	13,36	88,4	84,0	65,17

\* Consumo energético associado a Q<sup>90</sup>

ANOVA – modelo quadrático (LD 29) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	136,84	14	9,77	Regressão	4,16
Resíduo	28,23	12	2,35	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	27,28	10	2,73	Falta de ajuste	5,74
Erro puro	0,95	2	0,48	Tabelado (10,2)	19,4
Total	165,07	26			
$R^2$	0,83				
$R^2$ máx	0,99				

ANOVA – modelo quadrático (LD 29) – $DQO^{30}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	7929,47	14	566,39	Regressão	3,25
Resíduo	2094,36	12	174,53	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	1912,41	10	191,24	Falta de ajuste	2,10
Erro puro	181,95	2	90,98	Tabelado (10,2)	19,4
Total	10023,83	26	566,39		
$R^2$	0,79				
$R^2$ máx	0,98				

## 6.5 - Dados sobre a eletrooxidação do corante VR 141 utilizando anodo de Si/DDB

Exp	$Q^{90} / (\text{kA h m}^{-3})$		$w / (\text{kW h m}^{-3})^*$	Remoção $DQO^6 / \%$		Remoção $COT^{90} / \%$	
	Previsão	Observado		Previsão	Observado	Previsão	Observado
1	0,75	0,72	4,31	40,9	37,4	89,2	88,6
2	0,87	0,79	4,06	36,1	42,6	58,3	57,6
3	0,78	0,96	5,44	70,6	64,4	64,3	54,9
4	0,42	0,67	3,49	56,3	55,6	49,2	45,7
5	1,01	0,67	4,09	46,4	63,7	71,4	65,0
6	1,36	1,33	7,23	41,5	30,4	56,3	54,0
7	1,67	1,95	11,11	65,2	58,4	46,5	46,7
8	1,54	1,46	8,11	50,8	56,3	47,2	51,9
9	0,33	0,27	2,16	56,9	60,3	101,5	86,0
10	0,78	0,70	4,93	81,8	85,0	89,9	88,6
11	0,55	0,79	5,83	92,7	100,0	76,5	81,1
12	0,52	0,72	4,85	108,1	100,0	80,8	79,8
13	0,40	0,35	2,67	62,4	57,1	78,3	84,4
14	1,07	0,75	5,47	87,3	100,0	82,5	84,7
15	1,25	1,19	8,87	87,2	87,5	53,3	42,9
16	1,45	1,68	11,60	102,7	100,0	73,4	72,7
17	1,34	1,26	8,33	93,6	100,0	77,1	83,4
18	1,34	1,28	8,45	93,6	95,1	77,1	66,5
19	1,34	1,47	9,69	93,6	85,7	77,1	81,4
20	0,93	0,89	4,30	36,1	37,1	51,1	55,9
21	0,42	0,41	3,34	103,9	100,0	89,6	93,3
22	0,55	0,27	1,78	85,7	84,1	80,9	90,3
23	1,74	1,96	13,13	85,7	84,4	55,7	54,8
24	0,77	1,29	8,79	18,0	7,9	85,7	90,6
25	1,17	0,58	3,80	63,1	70,2	51,7	55,2
26	0,73	0,68	5,08	70,2	68,4	77,8	89,3
27	1,05	1,04	6,26	80,8	79,6	66,9	63,9

\*Consumo energético associado a  $Q^{90}$

A planilha codificada dos experimentos é a mesma do que a utilizada para o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>



ANOVA – modelo quadrático (VR 141) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	4,46	14	0,32	Regressão	2,83
Resíduo	1,35	12	0,11	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	1,32	10	0,13	Falta de ajuste	10,13
Erro puro	0,03	2	0,01	Tabelado (10,2)	19,4
Total	5,81	26			
$R^2$	0,77				
$R^2$ máx	1,00				

ANOVA – modelo quadrático (VR 141) – $DQO^6$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	15169,89	14	1083,56	Regressão	10,45
Resíduo	1243,96	12	103,66	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	1138,50	10	113,85	Falta de ajuste	2,16
Erro puro	105,46	2	52,73	Tabelado (10,2)	19,4
Total	16413,85	26			
$R^2$	0,92				
$R^2$ máx	0,99				

ANOVA – modelo quadrático (VR 141) – $COT^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	6158,50	14	439,89	Regressão	5,05
Resíduo	1045,32	12	87,11	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	874,19	10	87,42	Falta de ajuste	1,02
Erro puro	171,13	2	85,57	Tabelado (10,2)	19,4
Total	7203,82	26			
$R^2$	0,85				
$R^2$ máx	0,98				

## 6.6 - Dados sobre a eletrooxidação do corante AA 62 utilizando anodo de Si/DDB

Exp	$Q^{90} / (\text{kA h m}^{-3})$		$w /$ $(\text{kW h m}^{-3})^*$	Remoção $DQO^6 / \%$		Remoção $COT^{90} / \%$	
	Previsão	Observado		Previsão	Observado	Previsão	Observado
1	0,49	0,51	4,18	27,2	25,2	86,6	98,1
2	0,50	0,47	3,27	35,0	39,0	91,5	94,3
3	0,09	0,18	1,35	38,5	38,2	75,0	73,7
4	0,10	0,19	1,24	43,2	42,9	79,9	79,0
5	0,59	0,62	5,02	29,4	32,1	81,0	81,7
6	0,60	0,53	3,57	31,0	32,7	85,9	86,4
7	0,19	0,20	1,38	40,7	37,8	69,4	59,5
8	0,19	0,24	1,53	39,2	35,1	74,2	80,3
9	0,64	0,64	6,13	38,4	39,0	99,8	98,5
10	0,64	0,67	5,77	46,3	47,3	104,7	97,7
11	0,23	0,23	2,03	68,3	66,0	88,2	96,3
12	0,24	0,24	1,87	73,0	69,3	93,0	90,7
13	0,73	0,83	8,14	48,7	48,5	94,2	96,4
14	0,74	0,87	6,67	50,3	49,5	99,1	99,5
15	0,33	0,29	2,81	78,6	71,2	82,6	82,1
16	0,34	0,33	2,47	77,1	77,1	87,4	97,5
17	0,42	0,32	2,27	59,5	62,2	87,0	86,0
18	0,42	0,26	1,85	59,5	56,7	87,0	83,6
19	0,42	0,30	2,19	59,5	59,4	87,0	72,7
20		0,19	1,09	30,9	29,8		71,4
21		0,42	3,42	80,0	84,7		97,2
22		0,20	1,63	43,4	43,2		93,4
23		0,48	3,69	49,7	53,5		88,6
24		4,75	35,29	16,7	11,4		68,2
25		0,16	1,09	54,8	63,6		73,3
26		0,30	2,39	50,2	54,4		72,8
27		0,31	1,94	56,5	55,9		78,6

\*Consumo energético associado a  $Q^{90}$

ANOVA – modelo linear (AA 62) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	0,767	4	0,1918	Regressão	26,22
Resíduo	0,102	14	0,0073	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	0,101	12	0,0084	Falta de ajuste	9,88
Erro puro	0,002	2	0,0008	Tabelado (12,2)	19,41
Total	0,870	18			
$R^2$	0,88				
$R^2$ máx	1,00				

ANOVA – modelo quadrático (AA 62) – $DQO^6$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	7209,96	14	515,00	Regressão	20,19
Resíduo	306,05	12	25,50	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	290,68	10	29,07	Falta de ajuste	3,78
Erro puro	15,37	2	7,69	Tabelado (10,2)	19,4
Total	7516,01	26			
$R^2$	0,96				
$R^2$ máx	1,00				

ANOVA – modelo linear (AA 62) – $COT^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	1461,60	4	365,40	Regressão	7,08
Resíduo	722,39	14	51,60	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	621,81	12	51,82	Falta de ajuste	1,03
Erro puro	100,58	2	50,29	Tabelado (12,2)	19,41
Total	2183,99	18			
$R^2$	0,85				
$R^2$ máx	0,98				

## 6.7 - Dados sobre a eletrooxidação do corante PD 22 utilizando anodo de Si/DDB

Exp	$Q^{90} / (\text{kA h m}^{-3})$		$w / (\text{kW h m}^{-3})^*$	Remoção $DQO^6 / \%$		Remoção $COT^{90} / \%$	
	Previsão	Observado		Previsão	Observado	Previsão	Observado
1	2,72	3,44	19,45	50,3	55,4	79,6	77,5
2	1,59	1,61	8,23	50,3	55,8	90,1	89,3
3	2,72	2,46	13,39	67,6	71,4	56,5	62,0
4	1,59	1,19	6,35	67,6	52,9	67,1	69,0
5	3,06	1,95	11,09	50,3	51,9	61,2	56,1
6	1,93	2,04	10,72	50,3	63,2	71,7	72,7
7	3,06	4,43	24,37	67,6	61,7	38,1	24,2
8	1,93	1,65	9,33	67,6	54,8	48,6	67,4
9	2,94	2,40	16,69	69,7	72,2	91,5	97,5
10	1,81	2,40	15,51	69,7	46,2	102,0	91,0
11	2,94	3,07	21,80	87,0	100,0	68,4	81,2
12	1,81	1,72	10,86	87,0	100,0	78,9	72,0
13	3,28	2,99	22,00	69,7	52,9	73,1	79,6
14	2,15	2,26	15,03	69,7	77,9	83,6	94,3
15	3,28	3,42	24,31	87,0	87,3	50,0	45,7
16	2,15	2,24	13,56	87,0	86,0	60,5	52,1
17	2,43	2,41	15,67	68,7	90,2	70,1	62,4
18	2,43	2,38	14,63	68,7	66,7	70,1	71,6
19	2,43	2,16	13,85	68,7	58,0	70,1	65,6
20		1,35	6,23		22,0		60,9
21		2,22	16,63		72,7		86,6
22		2,58	15,98		54,9		78,4
23		3,49	21,82		46,4		56,3
24		18,31	104,35		2,5		35,2
25		1,99	11,67		52,1		62,6
26		3,45	24,14		44,0		64,5
27		1,50	8,41		50,5		65,5

\*Consumo energético associado a  $Q^{90}$

ANOVA – modelo linear (PD 22) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	5,82	4	1,45	Regressão	4,28
Resíduo	4,76	14	0,34	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	4,72	12	0,39	Falta de ajuste	22,00
Erro puro	0,04	2	0,02	Tabelado (12,2)	19,41
Total	10,58	18			
$R^2$	0,55				
$R^2$ máx	1,00				

ANOVA – modelo linear (PD 22) – $DQO^6$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	2750,13	4	687,53	Regressão	3,95
Resíduo	2438,89	14	174,21	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	1885,64	12	157,14	Falta de ajuste	0,57
Erro puro	553,25	2	276,62	Tabelado (12,2)	19,41
Total	5189,02	18			
$R^2$	0,53				
$R^2$ máx	0,89				

ANOVA – modelo linear (PD 22) – $COT^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	4491,22	4	1122,81	Regressão	12,04
Resíduo	1305,60	14	93,26	Tabelado (4,14)	3,11
Falta de ajuste	946,09	12	78,84	Falta de ajuste	0,44
Erro puro	359,51	2	179,76	Tabelado (12,2)	19,41
Total	5796,82	18			
$R^2$	0,77				
$R^2$ máx	0,94				

O número em vermelho indica que o valor da falta de ajuste encontrado está acima do valor tabelado, o que indica que o modelo sofre falta de ajuste.

## 6.8 - Dados sobre a eletrooxidação do corante LD 29 utilizando anodo de Si/DDB

Exp	$Q^{90}$ / (kA h m <sup>-3</sup> )		w / * (kW h m <sup>-3</sup> )	Remoção $DQO^6$ / %		Atenuação $\zeta^{180}$ / %	
	Previsão	Observado		Previsão	Observado	Previsão	Observado
1	23,45	19,26	410,28	21,3	21,3	10,3	11,0
2	17,87	18,02	446,31	24,8	27,8	20,3	21,0
3	10,02	12,82	380,39	29,7	29,1	10,8	10,1
4	10,12	12,40	341,63	27,6	25,5	14,9	17,0
5	26,38	27,66	564,39	20,4	24,1	3,1	0,9
6	15,57	10,55	251,89	23,9	25,6	13,1	12,3
7	15,70	17,95	516,61	28,8	27,7	3,6	8,5
8	10,57	11,70	312,02	26,7	26,4	7,7	5,8
9	29,02	30,00	1082,89	36,1	37,3	34,8	29,1
10	20,62	17,21	718,03	41,7	44,2	44,8	40,9
11	15,59	19,09	1022,83	53,6	52,6	52,1	53,1
12	12,88	13,36	716,61	53,6	53,4	56,2	55,0
13	28,57	25,12	884,35	35,2	38,5	5,2	3,8
14	14,94	14,25	581,97	40,8	42,1	15,2	12,1
15	17,89	19,50	1027,33	52,7	51,0	22,5	14,6
16	9,94	12,60	664,79	52,7	51,5	26,6	26,6
17	12,45	12,72	542,70	42,7	40,3	20,4	16,0
18	12,45	11,80	503,53	42,7	43,1	20,4	26,2
19	12,45	12,85	548,25	42,7	44,7	20,4	19,0
20	9,98	8,48	149,47	17,6	16,3	6,2	1,4
21	14,93	12,93	756,21	58,5	57,4	49,6	57,6
22	12,45	15,94	694,40	43,6	42,1	38,8	37,5
23	12,45	12,94	540,52	41,8	38,8	2,0	3,5
24	41,64	49,41	436,44	8,8	1,4	-2,8	1,8
25	23,21	15,46	450,13	29,1	34,1	9,1	7,8
26	19,22	17,83	729,78	40,9	40,6	26,8	29,2
27	5,69	7,89	350,49	44,4	43,7	40,9	41,8

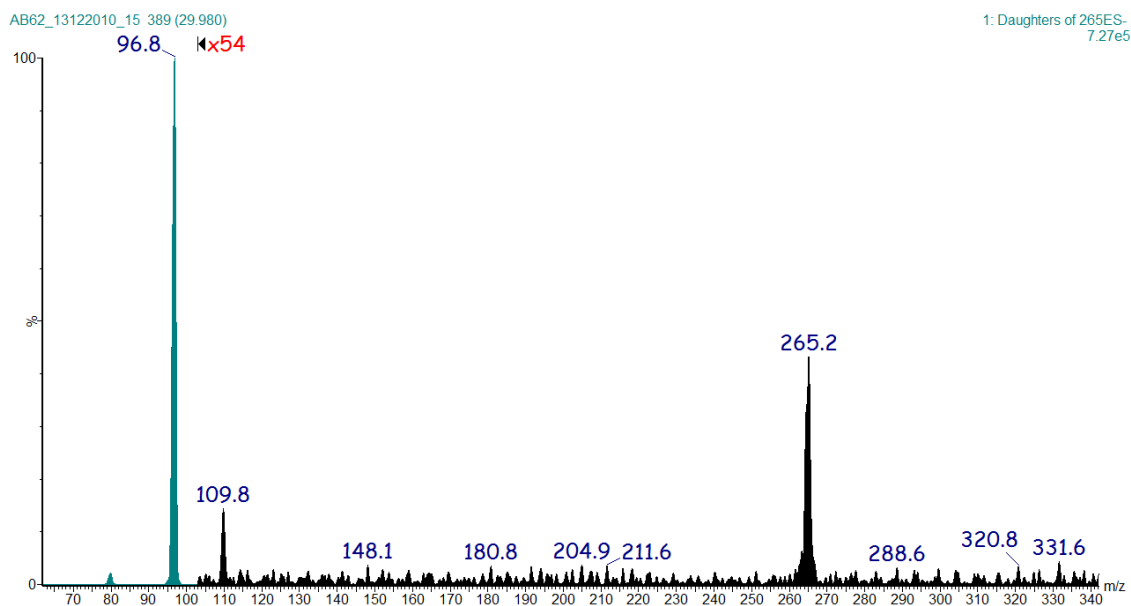
\*Consumo energético associado a  $Q^{90}$

ANOVA – modelo quadrático (LD 29) – $Q^{90}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	1581,19	14	112,94	Regressão	5,67
Resíduo	239,24	12	19,94	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	238,58	10	23,86	Falta de ajuste	73,14
Erro puro	0,65	2	0,33	Tabelado (10,2)	19,4
Total	1820,43	26			
$R^2$	0,87				
$R^2$ máx	1,00				

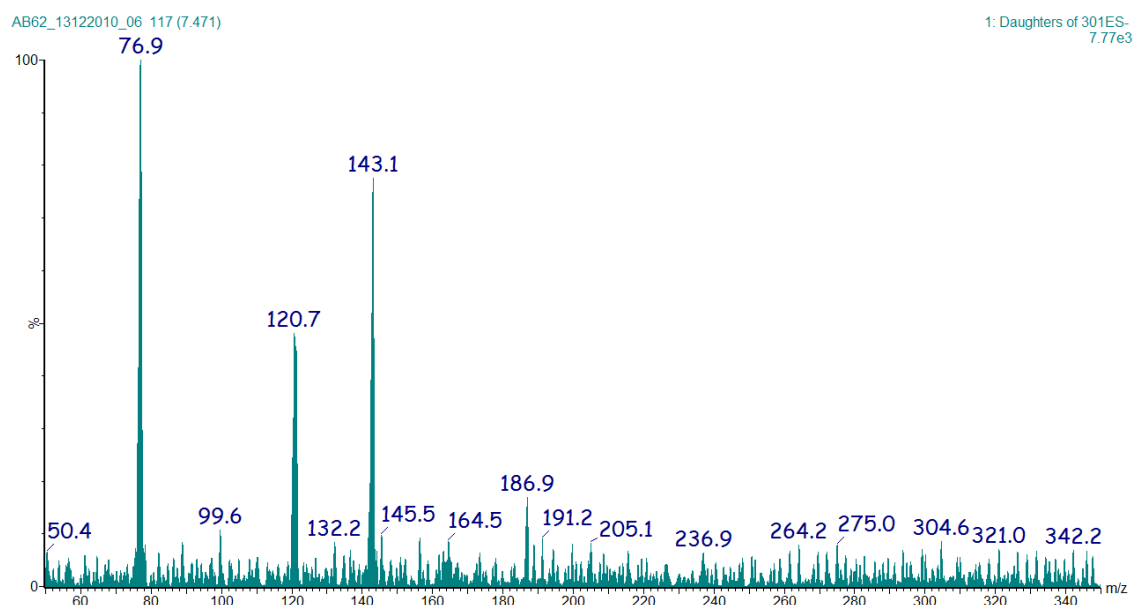
ANOVA – modelo quadrático (LD 29) – $DQO^6$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	4165,25	14	297,52	Regressão	23,00
Resíduo	155,22	12	12,94	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	145,22	10	14,52	Falta de ajuste	2,90
Erro puro	10,00	2	5,00	Tabelado (10,2)	19,4
Total	4320,48	26			
$R^2$	0,96				
$R^2$ máx	1,00				

ANOVA – modelo quadrático (LD 29) – $\zeta^{180}$					
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste $F$ (95%)	Valor
Regressão	7275,22	14	519,66	Regressão	19,25
Resíduo	323,86	12	26,99	Tabelado (14,12)	2,62
Falta de ajuste	268,83	10	26,88	Falta de ajuste	0,98
Erro puro	55,04	2	27,52	Tabelado (10,2)	19,4
Total	7599,09	26			
$R^2$	0,96				
$R^2$ máx	0,99				

## 6.9 - Espectros de massas de íons-produtos



Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 265$ , obtido por IES<sup>-</sup>.

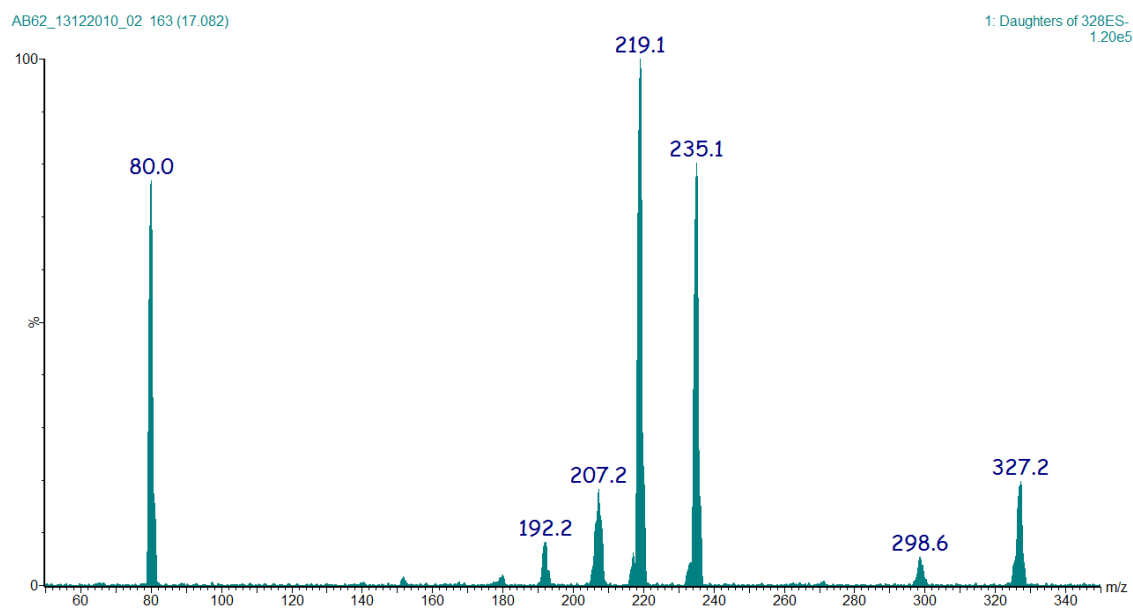


Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 301$ , obtido por IES<sup>-</sup>.

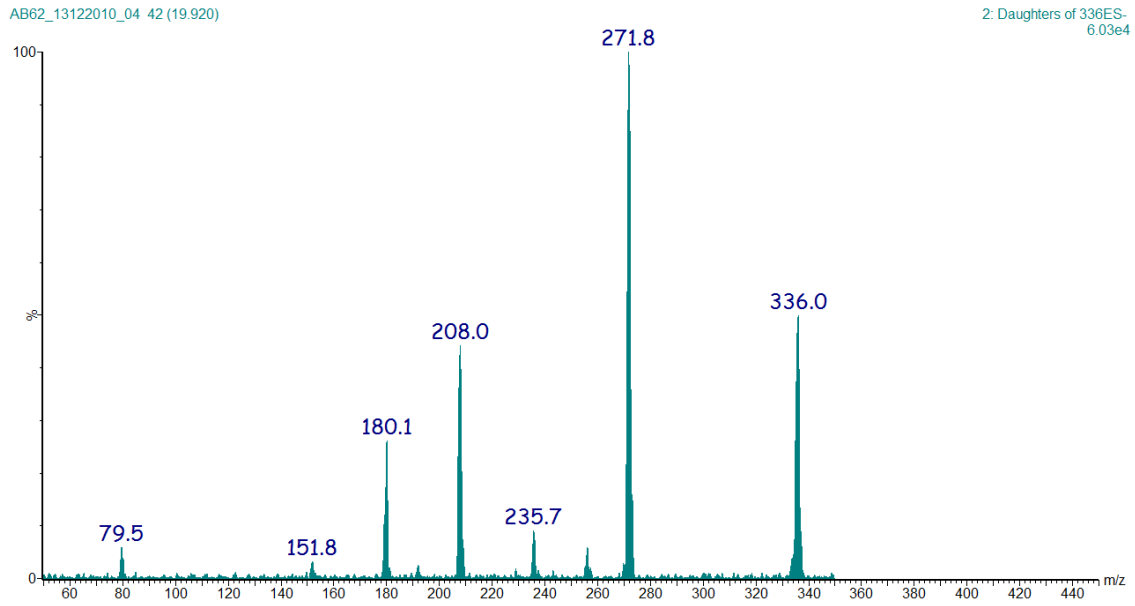




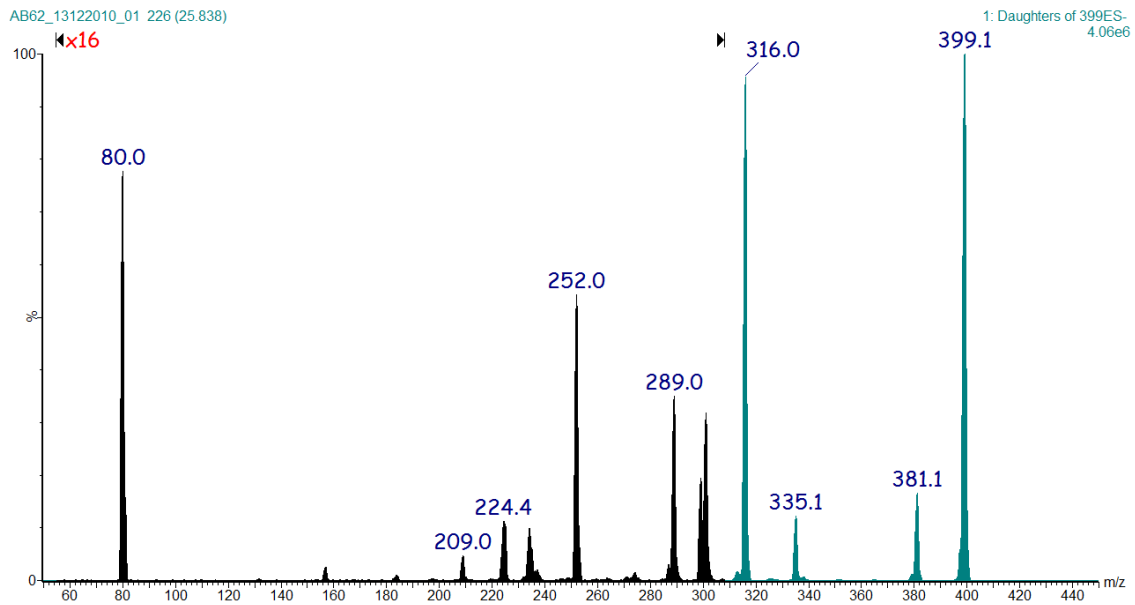
Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 302$ , obtido por IES<sup>-</sup>.



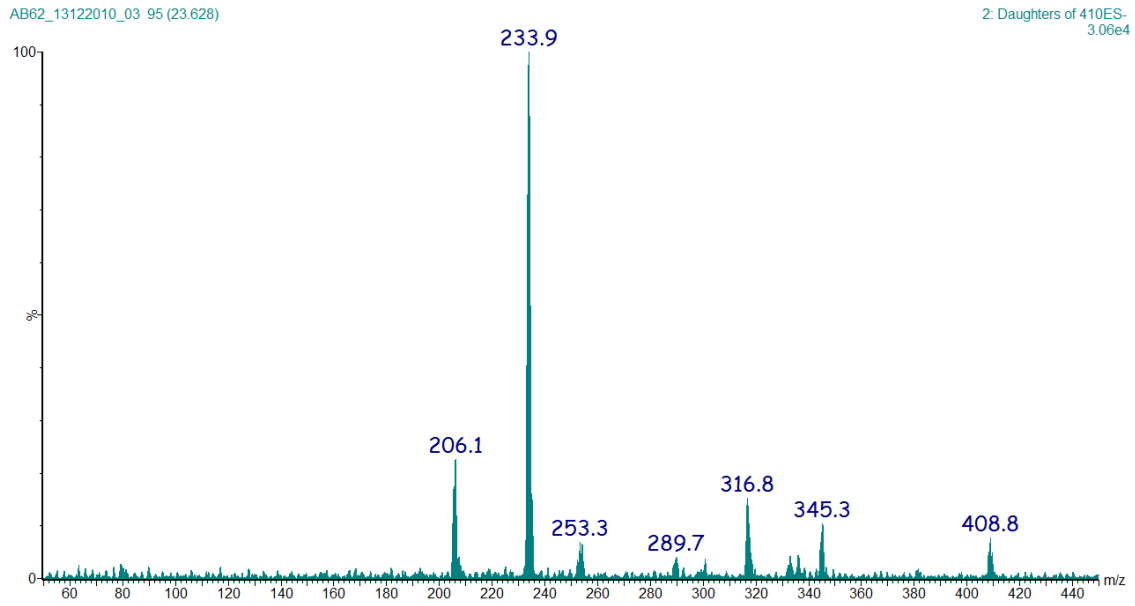
Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 327$ , obtido por IES<sup>-</sup>.



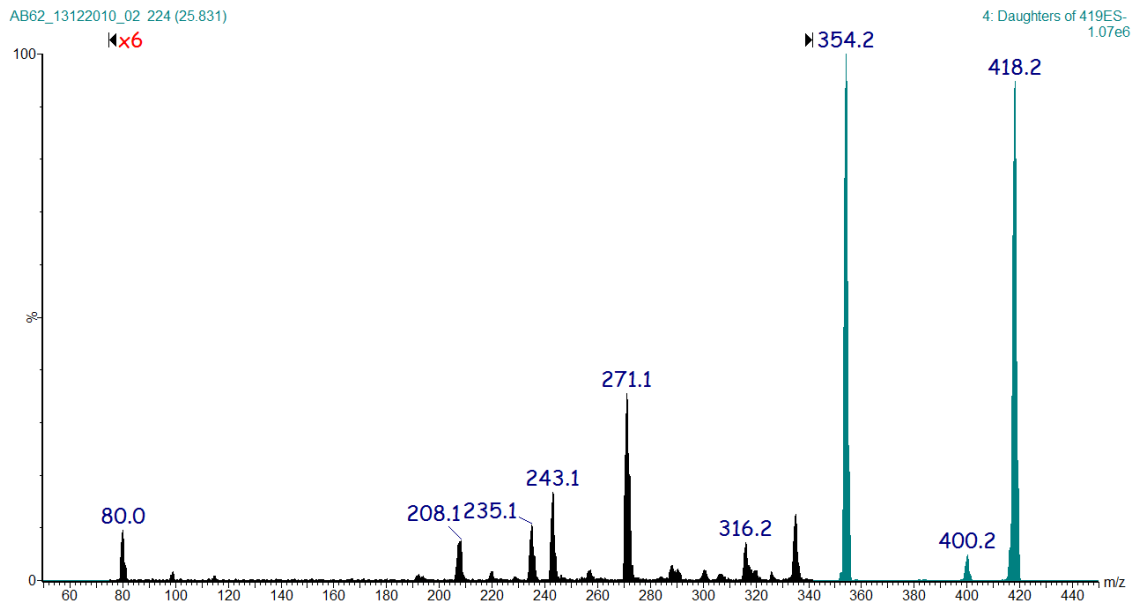
Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 336$ , obtido por IES<sup>-</sup>.



Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 399$ , obtido por IES<sup>-</sup>.

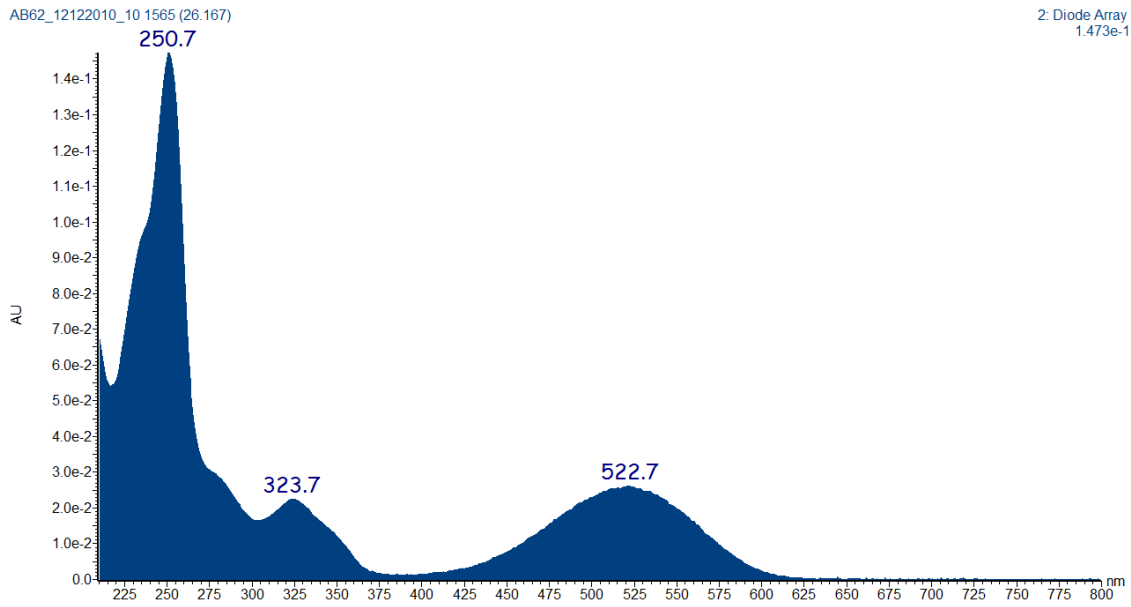


Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 408$ , obtido por IES<sup>-</sup>.

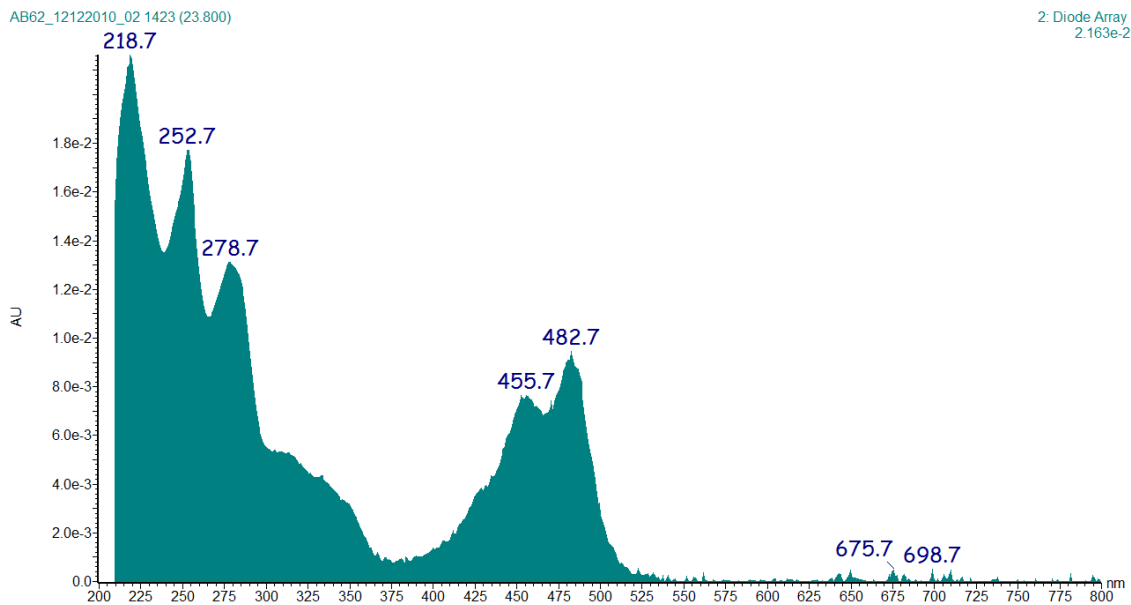


Espectro de massas de íons-produtos do composto com relação  $m/z = 418$ , obtido por IES<sup>-</sup>.

6.10 - Espectros de UV-vis de alguns intermediários



Espectro UV-vis referente ao composto com relação  $m/z = 418$ .



Espectro UV-vis referente ao composto com relação  $m/z = 697$ .