

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

**“ESTUDO DO DESEMPENHO DE ELETRODOS DE DIÓXIDO  
DE CHUMBO DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES  
SUBSTRATOS PARA O TRATAMENTO ELETROQUÍMICO  
DE SOLUÇÕES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS”**

**KALLYNI IRIKURA\***

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

**Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi**

**\*Bolsista CNPq**

**São Carlos – SP**

**2013**

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

I682ed

Irikura, Kallyni.

Estudo do desempenho de eletrodos de dióxido de chumbo depositados sobre diferentes substratos para o tratamento eletroquímico de soluções contendo corantes têxteis / Kallyni Irikura. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
113 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

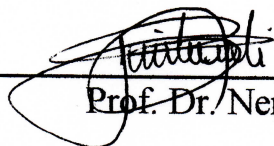
1. Eletroquímica. 2. Eletrooxidação de corantes. 3. Dióxido de chumbo. 4. Planejamento fatorial. I. Título.

CDD: 542 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

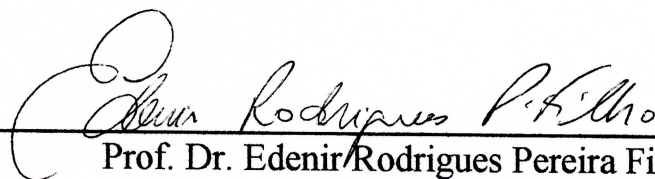
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata **Kallyni Irikura**, realizada em 19 de abril de 2013:*



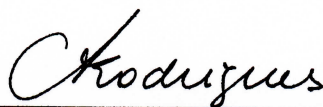
---

Prof. Dr. Nerilso Bocchi



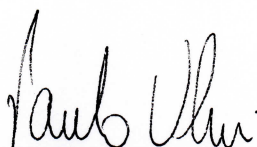
---

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho



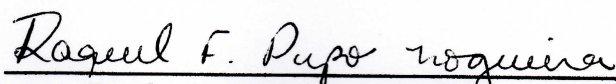
---

Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues



---

Prof. Dr. Paulo Olivi



---

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

“Pensar é o trabalho mais difícil que existe.  
Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele”.

*Henry Ford*

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original”.

*Albert Einstein*

Dedico este trabalho ao meu pai Isamu Irikura, a minha mãe Eunice Marques de S. Irikura e ao meu irmão Diego, por serem as razões da minha vida.

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram para minha formação acadêmica, pois sem elas provavelmente não seria possível completar esta importante etapa da minha vida. No entanto, gostaria de destacar minha gratidão a algumas pessoas:

À Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio e ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho do Departamento de Química pela oportunidade dada de fazer parte do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE – e pela minha formação científica, discussões e sugestões durante a realização deste trabalho;

Ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi, por acreditar em mim para fazer parte da “família lapeana”, pelo apoio, paciência, incentivo, amizade, sugestões, críticas e ensinamentos passados de maneira clara durante nossas discussões científicas;

Aos Profs. Drs. Luis Augusto Ruotolo e Orlando Fatibellho Filho (espectrofotômetro de UV/Vis), Edson Roberto Leite e Elson Longo (difratômetro de raios X), Edenir Rodrigues Pereira Filho (espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e discussões sobre a metodologia estatística de planejamento fatorial), Antonio Aparecido Mozeto e Pedro Sérgio Fadini (espectrofotômetro para leitura de DQO) por disponibilizarem equipamentos para a realização de medidas importantes deste trabalho;

Aos Profs. Drs. Vicente Montiel Leguey, Jesús Iniesta e Vicente Garcia-Garcia da Universidad de Alicante (Espanha) por toda a ajuda e importantes discussões durante o meu doutorado sanduíche. E a todos os amigos do Laboratorio de Electroquímica Aplicada (LEAQ).

Aos meus pais Isamu e Eunice e ao meu irmão Diego por todo o apoio, amor, amizade e por serem um exemplo de vida para mim.

Aos amigos do LaPE pelos bons momentos compartilhados. Em especial agradeço aos meus grandes amigos Rogério, Gabriel (Gibirú), João Pedro, Yves, Lucas (Mineiro) e Jonathan (Log).

Às amigas Lucíola, Natália, Nízia, Jennifer, Érica e Mayara pela amizade e bons momentos de descontração;

Aos amigos de graduação Giseli, Geiser e Fernando pelo incentivo e amizade verdadeira até os dias atuais;

Às secretárias Cristina, Luciani e Ariane, por toda disposição e ajuda;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

ABS – Absorbância

AD 12 – Amarelo direto 12

ADE – Anodo dimensionalmente estável

ANOVA – Análise de variância

$A_{rel}$  – Absorbância relativa

$c$  – Concentração

CG/EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CI – Carbono inorgânico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

CT – Carbono total

DDB – Diamante dopado com boro

DFZ – Durchsicht FarbZahl

$D_h$  – diâmetro equivalente

DQO – Demanda química de oxigênio

DRX – Difractometria de raios X

$E^0$  – Potencial padrão

ECS – Eletrodo de calomelano saturados

F – Constante de Faraday

FC – Fibra de Carbono

FCA – Fibra de carbono ativada

FF – AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama

$I$  – Corrente aplicada

$I_{lim}$  – Corrente limite



$j$  – Densidade de corrente

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

$j_{lim}$  – Densidade de corrente limite

$k_m$  – Coeficiente de transporte de massa

LSS – Lauril sulfato de sódio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

$MQ_{ep}$  – Média quadrática para o erro puro

$MQ_{faj}$  – Média quadrática para a falta de ajuste

$MQ_R$  – Média quadrática da regressão

$MQ_r$  – Média quadrática dos resíduos

$n$  – Número de elétrons

POA – Processos oxidativos avançados

$Q^{90}$  – Carga para atingir 90 % de descoloração

RDH – Reação de desprendimento de hidrogênio

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

Re – Reynolds

SDC – Society of Dyers and Colourists

$t$  – Tempo

Teste  $F$  – Teste de Fischer

Teste  $t$  – Teste de Student

Ti – Titânio

Ti-Pt – Titânio platinizado

$U$  – Potencial de célula

UV – Ultravioleta

$v$  – Velocidade de varredura

V – Volume

VA 28 – Verde ácido 28

VB 46 – Vermelho básico 46

$w$  – Consumo energético

$\theta$  – Temperatura

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\nu$  – Viscosidade cinemática do fluido

$u$  – Velocidade média do fluido

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Padrões de lançamento do parâmetro de cor (coeficiente DFZ*) para efluentes têxteis de indústrias alemãs.....	8
TABELA 1.2 – Poder oxidante de diferentes materiais de eletrodos utilizados em tratamentos eletroquímicos de mineralização em meio ácido (KAPALKA et al., 2008).....	17
TABELA 2.1 – Condições experimentais utilizadas na eletrodeposição dos filmes de PbO <sub>2</sub> sobre os substratos de Ti, Ti-Pt e FC.....	34
TABELA 2.2 – Planejamento experimental composto central completo 2 <sup>4</sup> e variáveis investigadas com seus respectivos níveis codificados.....	40
TABELA 3.1 – Valores de corrente limite ( $i_{lim}$ ) para a oxidação dos íons [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> , coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) para oxidação de um composto orgânico genérico, segundo KAPALKA et al. (2008), para diferentes eletrodos e temperaturas.....	57
TABELA 3.2 – Valores do coeficiente de Reynolds calculados com auxílio da equação (2.1) para os três eletrodos investigados.....	59
TABELA 3.3 – Carga consumida na remoção de 90 % da cor do corante VA 28 e consumo energético calculado após 3 h de eletrólise utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , DDB e ADE.....	83
TABELA 3.4 – Carga consumida na remoção de 90 % da cor do corante AD 12 e consumo energético calculado após 3 h de eletrólise utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , DDB e ADE.....	88

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Estruturas dos corantes antraquinona azul reativo 19 e azo vermelho reativo 2, destacando suas três partes: 1) cromóforo; 2) auxocromo e 3) estrutura que se liga à fibra (Figura extraída de SANTOS et al., 2007).....	6
FIGURA 1.2 – Principais métodos para o tratamento de corantes e outros compostos orgânicos (Figura adaptada de MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).....	9
FIGURA 1.3 – Diagrama ilustrando a dependência da atividade de espécies de cloro dissolvidas e da pressão parcial do ácido hipocloroso gasoso com o pH de uma solução aquosa de NaCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 25 °C; $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$ . (Figura adaptada de CHEN e KELSALL, 2007).....	19
FIGURA 1.4 – Estruturas de $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$ (Figura adaptada de LI et al., 2011).....	21
FIGURA 2.1 – Estrutura molecular dos corantes utilizados: a) verde ácido 28 (VA 28; antraquinônico) e b) amarelo direto 12 (AD 12; azo).....	32
FIGURA 2.2 – Fotografias que ilustram: a) o tecido de fibra de carbono (FC) e b) eletrodo de FC fixado em suporte de acrílico.....	33
FIGURA 2.3 – Representações esquemáticas: a) da célula eletroquímica utilizada na obtenção dos filmes de $\text{PbO}_2$ sobre os substratos de Ti e Ti-Pt, sendo 1) contra-eletrodos de aço inoxidável AISI 304, 2) termômetro, 3) eletrodo de referência (ECS) e 4) eletrodo de Ti ou Ti-Pt; b) do reator eletroquímico tipo filtro-prensa utilizado na obtenção do filme de $\text{PbO}_2$ sobre o substrato de FC, sendo: 1) placas de acrílico contendo o contra eletrodo de níquel (4), 2) placas de silicone para vedação, 3) placa de acrílico com o eletrodo de FC (5) e 6) e 7) entrada e saída da solução eletrolítica, respectivamente e; c) sistema eletroquímico utilizado na eletrodeposição do filme de $\text{PbO}_2$ sobre o substrato de FC, sendo: 1) bomba magnética, 2) válvulas, 3) rotâmetro, 4) reator filtro-prensa e 5) reservatório termostatizado. Figuras b e c extraídas de AQUINO (2011).....	35

- FIGURA 2.4 – Curva típica de corrente em função do potencial para a determinação da corrente limite. Curva obtida em 15 °C para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....38
- FIGURA 3.1 – Cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes de PbO<sub>2</sub> sobre os seguintes substratos: a) Ti-Pt ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ); b) Ti ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e c) FC ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).....46
- FIGURA 3.2 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para os filmes de PbO<sub>2</sub> eletrodepositados sobre os seguintes substratos: a) Ti-Pt ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e b) Ti ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ).....47
- FIGURA 3.3 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para: a) FC antes da eletrodeposição do filme de PbO<sub>2</sub>; b) filme de PbO<sub>2</sub> eletrodepositado sobre a FC ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e (c) e d) corte transversal do eletrodo de FC/PbO<sub>2</sub>.....48
- FIGURA 3.4 – Difrátogramas de raios X obtidos para os filmes de PbO<sub>2</sub> eletrodepositados sobre os seguintes substratos: a) Ti-Pt ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ); b) Ti ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e c) FC ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).....51
- FIGURA 3.5 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $3 \text{ mol L}^{-1}$  a 25 °C e  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  para: a) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e (b) FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....52
- FIGURA 3.6 – Varreduras lineares de potencial obtidas para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a 25 °C e  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .....53
- FIGURA 3.7 – a) Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a 25 °C; vazão de  $7,0 \text{ L min}^{-1}$ ; intervalo de potencial de 0 - 2,4 V; b) Voltamogramas em estado estacionário obtidos em diferentes temperaturas, a partir dos valores de  $i$  extraídos dos cronoamperogramas e; c) Valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) em função da temperatura calculados pela equação 1.23).....54

FIGURA 3.8 – a) Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C; vazão de 7,0 L min<sup>-1</sup>; intervalo de potencial de 0 - 2,4 V; b) Voltamogramas em estado estacionário obtidos em diferentes temperaturas, a partir dos valores de *I* extraídos dos cronoamperogramas e; c) Valores do coeficiente de transporte de massa (*k<sub>m</sub>*) em função da temperatura calculados pela equação (1.23).....55

FIGURA 3.9 – a) Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C; vazão de 3,5 L min<sup>-1</sup>; intervalo de potencial de 0 - 2,4 V; b) Voltamogramas em estado estacionário obtidos em diferentes temperaturas, a partir dos valores de *I* extraídos dos cronoamperogramas e; c) Valores do coeficiente de transporte de massa (*k<sub>m</sub>*) em função da temperatura calculados pela equação (1.23).....56

FIGURA 3.10 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para Q<sup>90</sup> em função das variáveis  $\theta$  e [NaCl] investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....62

FIGURA 3.11 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis [NaCl] e *j* investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....62

FIGURA 3.12 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para Q<sup>90</sup> em função das variáveis [NaCl] e  $\theta$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....67

FIGURA 3.13 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis [NaCl] e *j* investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....67

FIGURA 3.14 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para Q<sup>90</sup> em função das variáveis [NaCl] e pH investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.....71

- FIGURA 3.15 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[\text{NaCl}]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ .....71
- FIGURA 3.16 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis  $\theta$  e pH investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ .....75
- FIGURA 3.17 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[\text{NaCl}]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ .....75
- FIGURA 3.18 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis  $j$  e pH investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ .....78
- FIGURA 3.19 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[\text{NaCl}]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ .....78
- FIGURA 3.20 – Espectro UV-Vis da solução contendo o corante VA 28 na concentração de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  .....82
- FIGURA 3.21 – Curvas de decaimento da absorbância relativa em função da carga consumida por unidade de volume da solução durante as eletrooxidações do corante VA 28 sobre os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ , DDB e ADE.....82
- FIGURA 3.22 – Porcentagem de remoção de DQO após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante VA 28, utilizando os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ , DDB e ADE.....84

- FIGURA 3.23 – Porcentagem de remoção do COT após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante VA 28, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.....84
- FIGURA 3.24 – Espectro UV-Vis da solução contendo o corante AD 12 na concentração de 0,1 g L<sup>-1</sup> .....86
- FIGURA 3.25 – Curvas de decaimento da absorbância relativa em função da carga consumida por unidade de volume da solução durante eletrooxidações do corante AD 12 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.....87
- FIGURA 3.26 – Espectros de UV-Vis obtidos em diferentes tempos de eletrólise realizados da solução contendo o corante AD 12, utilizando os eletrodos de: (a) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e (b) Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> .....89
- FIGURA 3.27 – Porcentagem de remoção do COT após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante AD 12, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.....89
- FIGURA 3.28 – Porcentagem de remoção do COT após 3 horas de eletrooxidação do corante AD 12 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.....90



## RESUMO

ESTUDO DO DESEMPENHO DE ELETRODOS DE DIÓXIDO DE CHUMBO DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS PARA O TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE SOLUÇÕES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS. Filmes de  $\text{PbO}_2$  foram crescidos, galvanostaticamente, sobre diferentes substratos (titânio – Ti, titânio platinizado – Ti-Pt e fibra de carbono – FC) e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e varredura linear de potencial em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As micrografias de MEV revelaram o crescimento de filmes de  $\text{PbO}_2$  bem distribuídos, uniformes e compactos. Os difratogramas apresentaram a formação de filmes de  $\text{PbO}_2$  de uma única fase ( $\beta\text{-PbO}_2$ ). A partir das varreduras de potencial ( $30 \text{ mV s}^{-1}$ ) foram obtidos os valores de sobrepotencial para a RDO dos eletrodos de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$ : 2,15 V; 2,20 V e 2,33 V vs. ECS, respectivamente. O desempenho eletroquímico desses eletrodos foi investigado em eletrooxidações de soluções contendo os corantes verde ácido 28 (VA 28) e amarelo direto 12 (AD 12), empregando-se um reator do tipo filtro prensa e a metodologia de planejamento experimental variando-se os seguintes parâmetros experimentais: pH, densidade de corrente ( $j$ ), temperatura ( $\theta$ ) e concentração de NaCl ( $[\text{NaCl}]$ ). Para o corante VA 28, os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$  apresentaram os menores valores de carga para a remoção da cor ( $Q^{90} \sim 0,5 \text{ A h L}^{-1}$ ) e os maiores valores de % de remoção da DQO (87 – 99 %) nas seguintes condições experimentais: pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ , enquanto o eletrodo de  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$  apresentou o menor valor de  $Q^{90}$  ( $0,20 \text{ A h L}^{-1}$ ) e o maior valor de % DQO (86 %) nas seguintes condições experimentais: pH = 9,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Os filmes de  $\beta\text{-PbO}_2$  crescidos sobre Ti e Ti-Pt apresentaram estabilidade química ( $[\text{Pb}^{2+}] < 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em soluções de pH > 3, enquanto aqueles crescidos sobre FC mostraram estabilidade química apenas em solução de pH 9. Para o corante AD 12, os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$  apresentaram os menores valores de  $Q^{90}$  ( $0,57 - 0,68 \text{ A h L}^{-1}$ ) e os maiores valores de % DQO (96 – 100 %) nas seguintes condições experimentais: pH = 5,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Comparando-se o desempenho dos eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$  com aquele dos eletrodos comerciais de Nb/DDB e ADE, os primeiros apresentaram, para o corante VA 28, desempenho melhor que o de ADE e comparável ao de Nb/DDB. No caso do corante AD 12, os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$  apresentaram desempenho comparável ao de ADE e inferior ao de Nb/DDB.

## ABSTRACT

STUDY ON THE PERFORMANCE OF LEAD DIOXIDE ELECTRODES DEPOSITED ON DIFFERENT SUBSTRATES FOR ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF SOLUTIONS CONTAINING TEXTILE DYES. PbO<sub>2</sub> films were grown galvanostatically on different substrates (titanium – Ti, platinized titanium – Ti-Pt and carbon fiber – CF) and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and linear potential sweep in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. SEM micrographs revealed the growth of PbO<sub>2</sub> films well distributed, uniform and compact. The diffractograms presented the formation of PbO<sub>2</sub> films of a single phase ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>). From the potential sweep (30 mV s<sup>-1</sup>), the overpotential values for the OER of Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and CF/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes were obtained, respectively: 2.15 V; 2.20 V and 2.33 V vs. SCE. The electrochemical performance of these electrodes was investigated in electrooxidations of solutions containing the dyes acid green 28 (AG 28) and yellow direct 12 (YD 12), employing a reactor filter-press type and the experimental design methodology by varying the following experimental parameters: pH, current density ( $j$ ), temperature ( $\theta$ ) and NaCl concentration ([NaCl]). For AG 28 dye, the Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes presented the lowest values of charge for color removal ( $Q^{90} \sim 0.5 \text{ A h L}^{-1}$ ) and the highest values of % COD removal (87 – 99 %) in the following experimental conditions: pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  and [NaCl] = 1.5 g L<sup>-1</sup>, while the CF/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrode presented the lowest  $Q^{90}$  value (0.20 A h L<sup>-1</sup>) and the highest % COD value (86%) in the following experimental conditions: pH = 9,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  and [NaCl] = 1.5 g L<sup>-1</sup>. The  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> films grown on Ti and Ti-Pt exhibited chemical stability ( $[\text{Pb}^{2+}] < 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) in solutions of pH > 3, while those grown on FC showed chemical stability only at pH 9. For the YD 12, the Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes presented the lowest  $Q^{90}$  values (0.57 – 0.68 A h L<sup>-1</sup>) and the highest % COD values (96 – 100 %) in the following experimental conditions: pH = 5,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  and [NaCl] = 1.5 g L<sup>-1</sup>. Comparing the performance of Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes with that of commercial ones of Nb/BDD and DSA, the first presented, for the AG 28 dye, better performance than the DSA and comparable to the Nb/BDD. In the case of the AD 12 dye, the Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes showed performance comparable to the DSA and lower than the Nb/BDD.

# SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 – ASPECTOS GERAIS.....	1
1.2 – CORANTES TÊXTEIS.....	3
1.3 – PRINCIPAIS MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE CORANTES E OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	8
1.3.1 – TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS, QUÍMICOS, OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) E MICROBIOLÓGICOS.....	10
1.3.2 – TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS.....	14
1.3.2.1 – ELETRODOS DE DIÓXIDO DE CHUMBO.....	21
1.3.2.2 – ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB).....	24
1.3.2.3 – ELETRODOS DE MATERIAL CARBONÁCEO.....	26
1.4 – METODOLOGIA ESTATÍSTICA DE PLANEJAMENTO FATORIAL.....	27
1.5 – OBJETIVOS.....	30
<b>2 – MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	31
2.1 – GRAUS DE PUREZA DOS REAGENTES UTILIZADOS.....	31
2.2 – PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS E ELETRODEPOSIÇÃO DOS FILMES DE PbO <sub>2</sub> .....	31

2.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE PbO <sub>2</sub> .....	36
2.4 – SISTEMA ELETROQUÍMICO UTILIZADO NA DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO CORANTE.....	36
2.5 – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	37
2.5.1 – COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE.....	37
2.5.2 – COEFICIENTE DE REYNOLDS.....	38
2.6 – METODOLOGIA ESTATÍSTICA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	39
2.7 – DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb <sup>2+</sup> EM SOLUÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO TUBULAR NA CHAMA – FF – AAS.....	42
2.8 – ELETROOXIDAÇÃO DOS CORANTES VA 28 E AD 12 UTILIZANDO ELETRODOS COMERCIAIS DE DDB E ADE.....	43
<b>3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
3.1 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Ti/PbO <sub>2</sub> , Ti-Pt/PbO <sub>2</sub> e FC/PbO <sub>2</sub> .....	45
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	54
3.2.1 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE.....	54
3.2.2 – COEFICIENTE DE REYNOLDS.....	58
3.3 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE VA 28 UTILIZANDO DISTINTOS ELETRODOS.....	60

3.3.1 – ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE VA 28 SOBRE O ELETRODO DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	60
3.3.2 – ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE VA 28 SOBRE O ELETRODO DE Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	65
3.3.3 – ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE VA 28 SOBRE FC/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	68
3.3.4 – CONCLUSÕES PARCIAIS.....	72
3.4 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 UTILIZANDO DISTINTOS ELETRODOS.....	73
3.4.1 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 SOBRE O ELETRODO DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	73
3.4.2 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 SOBRE O ELETRODO DE Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	76
3.4.3 – CONCLUSÕES PARCIAIS.....	80
3.5 – ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DOS ELETRODOS DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> E Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> COM OS COMERCIAIS DE Nb/DDB E ADE.....	81
3.5.1 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE VA 28 UTILIZANDO OS ELETRODOS DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , Nb/DDB e ADE.....	81
3.5.2 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 UTILIZANDO OS ELETRODOS DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , Ti/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , Nb/DDB e ADE.....	86
3.5.3 – CONCLUSÕES PARCIAIS.....	91

<b>4 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>95</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>102</b>

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 – ASPECTOS GERAIS

Durante muitos anos não se acreditava que pudesse haver falta de alguns dos recursos naturais essenciais para a sobrevivência humana. Este panorama é decorrente da ação do homem no meio ambiente, ocasionando alterações significativas na qualidade do solo, ar e água (KUNZ et al., 2002). Estas alterações são causadas principalmente devido ao descarte inadequado de resíduos de diferentes fontes poluidoras no meio ambiente. Mas, sem dúvida nenhuma, a contaminação dos corpos de águas naturais é um dos grandes problemas a ser enfrentado pela sociedade moderna. Assim, o planejamento do uso racional de recursos hídricos tem colocado grandes desafios às ciências aplicadas, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias, novos processos e novos materiais utilizados na prevenção da poluição (BERTAZOLLI, 1999). Prevendo-se uma possibilidade de escassez de água, um recurso tão fundamental para os diversos setores da sociedade, o campo das ciências ambientais tem alcançado progressos significativos.

Ademais, pressões de ordem legal estão forçando as empresas a responsabilizarem-se pelo tratamento ou armazenamento de seus efluentes com o objetivo de minimizar a poluição. Neste sentido, efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostas na Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2013). De acordo com esta resolução, os poluentes químicos são classificados em inorgânicos e orgânicos. Na classe dos poluentes inorgânicos encontram-se os metais tóxicos, dentre os quais se destacam mercúrio, cromo, cádmio, chumbo e cobre. Esses metais são muito utilizados por diversos setores industriais e, se descartados inadequadamente, podem causar sérios danos ao meio ambiente e aos seres humanos. Suas toxicidades são bem conhecidas e os sintomas clínicos, devido ao tempo prolongado e ao alto nível de dosagem e de exposição são bem determinados. Por apresentarem altas toxicidades, as concentrações destes metais tóxicos permitidas para descarte são de 0,01 mg L<sup>-1</sup> de mercúrio total, 0,2 mg L<sup>-1</sup> de cádmio total, 0,1

mg L<sup>-1</sup> de cromo hexavalente e 1,0 mg L<sup>-1</sup> de cromo trivalente, 0,5 mg L<sup>-1</sup> de chumbo total e 1,0 mg L<sup>-1</sup> de cobre dissolvido (BRASIL, 2013).

No caso dos poluentes orgânicos destacam-se os corantes, que são substâncias tóxicas e não biodegradáveis utilizadas extensivamente pelas indústrias têxteis (RAJKUMAR et al., 2007; AQUINO et al., 2010a; ANDRADE et al., 2007), alimentícias (SILVA et al., 2012), de curtume de couro (RAO et al., 2001), de cosméticos (KOPRIVANAC et al., 2005), de células solares (CAI et al., 2012), entre outras. Dentre as diferentes indústrias consumidoras destas substâncias, o setor têxtil apresenta destaque especial, pois utiliza grandes quantidades de água durante o processo de coloração das fibras dos tecidos, gerando grandes volumes de efluentes. Segundo AWAD e GALWA (2005), estes efluentes apresentam alta concentração de corantes, elevados valores de demanda química de oxigênio (DQO), grandes quantidades de sólidos em suspensão e variações nos valores de pH e temperatura. Além disso, os corantes apresentam alta estabilidade à luz solar e resistência à biodegradabilidade em condições aeróbias devido ao alto grau de aromaticidade presente nas estruturas químicas destas moléculas (RUIZ et al., 2011).

Diferentemente dos poluentes inorgânicos, a Resolução N° 430 do CONAMA não estabelece os valores máximos permitidos do parâmetro cor para o lançamento de efluentes. No entanto, determina que o descarte destes efluentes não deva modificar as características originais do corpo de água receptor, ou seja, visualmente não deve provocar alterações na cor destes corpos hídricos. Porém, devido à natureza dos corantes, concentrações de 1 mg L<sup>-1</sup> em alguns casos já são perceptíveis a olho humano e, no caso dos corantes reativos, concentrações ainda menores (em torno de 5 µg L<sup>-1</sup>) são detectadas (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002). Diante deste problema, cresce a preocupação dos empresários das indústrias têxteis em reduzir o volume de água utilizada no processo de tingimento. De acordo com MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS (2009), uma das alternativas viáveis para o tratamento de efluentes coloridos seria a diminuição da concentração do corante presente neles para o posterior reuso da água, o que pode ser realizado por diferentes métodos, tais como: físico-químicos, químicos, microbiológicos, processos oxidativos avançados (POA) e eletroquímicos.



## 1.2 – CORANTES TÊXTEIS

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações. Os primeiros indícios do uso desta substância foram encontrados em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. Até a metade do século XIX, só existiam pigmentos naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas formas de extração e aplicação eram guardadas secretamente. A grande revolução na história desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin descobriu, em 1856, o primeiro corante sintético (malva) derivado do coque. Surgiu, então, o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Atualmente, mais de 13 mil tipos de corantes orgânicos sintéticos estão registrados no “Colour Index” (Índice de Cores) da SDC – “Society of Dyers and Colourists” (Sociedade de Tintureiros e Coloristas). A grande diversidade destes produtos pode ser justificada, devido ao seu uso abundante em vários setores industriais (KOPRIVANAC et al., 2005). Além disso, os diferentes tons de cores conferem aos produtos uma aparência bastante atrativa, agradando os inúmeros consumidores dos diversos ramos industriais. A fim de atender a um mercado cada vez mais exigente, as indústrias têxteis vêm investindo no desenvolvimento de corantes com propriedades específicas, para obter boa fixação da coloração nos tecidos, oferecendo alta resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

A forma de fixação dos corantes nas fibras dos tecidos pode envolver quatro tipos de interações. Assim, a classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a forma como fixam as fibras de tecidos (GUARATINI e ZANONI, 2000; VERMA et al., 2012):

- *interações iônicas*: provenientes das interações mútuas entre o centro positivo dos grupos aminas e carboxilatos presentes nas fibras e a carga iônica das moléculas do corante ou vice-versa;
- *interações de van der Waals*: provenientes da aproximação máxima entre os orbitais  $\pi$  das moléculas do corante e da fibra, de tal modo que as moléculas do corante ficam ancoradas firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem a formação de uma ligação

propriamente dita. Estas interações são especialmente efetivas quando as moléculas do corante são lineares, longas e/ou achatadas, podendo assim se aproximar o máximo possível das moléculas da fibra;

- *interações de hidrogênio*: provenientes das ligações entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados nos corantes e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra e;
- *interações covalentes*: provenientes de ligações covalentes entre as moléculas do corante contendo grupos reativos (eletrofílicos) e resíduos nucleofílicos da fibra.

A classificação dos corantes também pode ser feita de acordo com a estrutura química de seus grupos cromóforos (antraquinona, azo etc.) (GUARATINI e ZANONI, 2000; VERMA et al., 2012):

- *corantes ácidos*: substâncias nas quais o grupo cromóforo é um ânion, normalmente sulfonatos orgânicos do tipo  $RSO_2O^-$ . Estes substituintes favorecem a solubilidade do corante em água e facilita sua aplicação em fibras proteicas (lã e seda) e poliamida sintética. A interação dos corantes ácidos com as fibras envolve o par de elétrons livres dos grupos aminas e carboxilatos das fibras proteicas na forma não protonada;
- *corantes básicos*: substâncias nas quais o grupo cromóforo é um cátion, normalmente um sal de amina ou um grupo imino ionizado. Embora apresentem moderada aderência, são usados para colorir fibras acrílicas e também lã e seda;
- *corantes diretos*: substâncias que possuem alta afinidade com algodão e outras fibras de celulose. São aplicados diretamente a partir de uma solução neutra contendo cloreto de sódio ou sulfato de sódio e se fixam as fibras por interações de van der Waals;
- *corantes dispersos*: substâncias insolúveis em água e, portanto, aplicadas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila;

- *corantes azoicos*: substâncias insolúveis em água sintetizadas diretamente sobre os tecidos durante o processo de tingimento. Este processo consiste em impregnar a fibra dos tecidos com um agente de acoplamento solúvel em água como, por exemplo, o naftol que apresenta uma grande afinidade por celulose. Em seguida, um sal de diazônio ( $RN_2^+$ ) é adicionado para reagir com o agente de acoplamento, produzindo o corante insolúvel em água. Este tingimento permite um alto padrão de fixação resistente à luz e umidade;
- *corantes a cuba*: substâncias praticamente insolúveis em água, sendo aplicadas através de redução por ditionito de sódio ( $Na_2S_2O_4$ ), em solução alcalina, que os transformam em compostos solúveis (forma leuco). Em seguida, são oxidados pelo ar, peróxido de hidrogênio ou outras substâncias oxidantes que os regeneram a forma original sobre a fibra. Pertencem à grande classe dos corantes índigos, tioindigóides e antraquinóides;
- *corantes de enxofre*: substâncias macromoleculares com pontes de polissulfetos ( $-S_n^-$ ) bastante insolúveis em água. Sua aplicação é realizada após uma pré-redução em banho de ditionito de sódio que os convertem em uma forma solúvel, que são, então, reoxidados em contato com o ar sobre a fibra. Estes corantes apresentam boa fixação, porém seus resíduos apresentam alta toxicidade;
- *corantes pré-metalizados*: caracterizados por apresentarem um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos de íons metálicos. O tingimento se processa por meio da interação entre o metal e os portadores de pares de elétrons livres presentes nos agrupamentos funcionais das fibras proteicas e poliamidas;
- *corantes branqueadores*: denominados de branqueadores ópticos ou fluorescentes são, geralmente, utilizados para diminuir a tonalidade amarelada das fibras têxteis no seu estado bruto e;
- *corantes reativos*: substâncias que contêm um grupo eletrofílico (reativo), geralmente clorotriazina e/ou vinil sulfona, capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com

grupos amina, hidroxila e tiol das fibras proteicas e também com grupos amina das poliamidas. São muito solúveis em água e os grupos cromóforos são, geralmente, azo e antraquinona.

Os corantes reativos azo e antraquinona são as duas maiores classes de corantes utilizadas pelas indústrias têxteis. Apresentam estruturas moleculares complexas, que podem ser divididas em três partes, conforme ilustrado na Figura 1.1 para dois corantes. Cada parte da estrutura molecular tem uma função definida, sendo: 1) grupo cromóforo - responsável pela cor; 2) auxocromos - substituintes doadores ou receptores de elétrons que causam ou intensificam a cor dos cromóforos e; 3) estrutura reativa - responsável pela fixação à fibra (SANTOS et al., 2007).

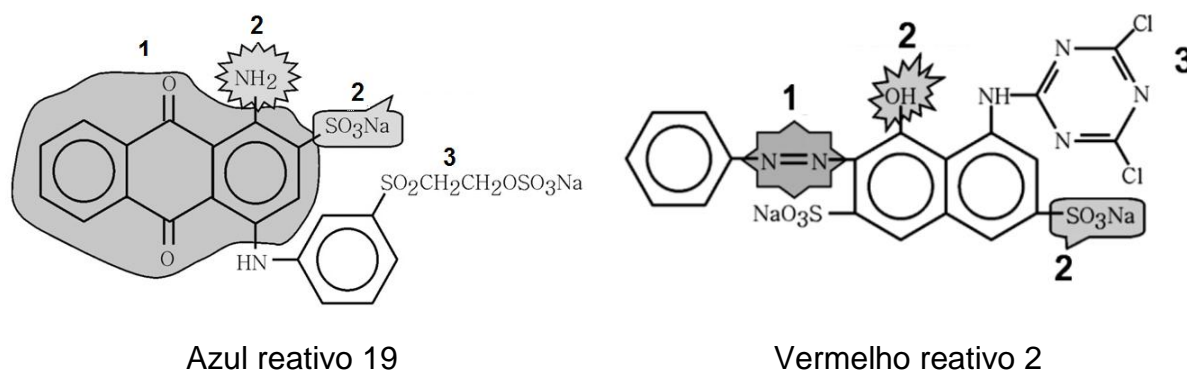


FIGURA 1.1 – Estruturas dos corantes antraquinona azul reativo 19 e azo vermelho reativo 2, destacando suas três partes: 1) cromóforo; 2) auxocromo e 3) estrutura que se liga à fibra (Figura extraída de SANTOS et al., 2007).

Do ponto de vista ambiental, os corantes apresentam um grande impacto, dados seus elevados consumos em processos de coloração juntamente com aditivos (ligantes, anti espumantes, espessantes, resina etc.) nas etapas de pré-coloração (ANDRADE et al., 2009). Além disso, segundo GUARATINI e ZANONI (2000), aproximadamente 15 % do total de corantes produzidos mundialmente são perdidos para o meio ambiente durante as etapas de síntese, processamento ou aplicação. Isso ocorre principalmente devido ao baixo grau de fixação dos corantes nas fibras dos tecidos, ocasionando a geração de grandes volumes de efluentes coloridos (CHATZISYMEON et al., 2006). Essa grande quantidade de efluentes acarreta problemas de descarte, o que vem chamando a atenção de pesquisadores e ambientalistas.

A contaminação de corpos de água por corantes têxteis, mesmo em pequenas concentrações, é perceptível a olho nu e prejudicial ao meio ambiente e aos seres humanos. A coloração impede a penetração de luz solar no meio aquático, comprometendo os processos biológicos como a fotossíntese de algas e plantas (MUTHUKUMAR et al., 2007), além de afetar a solubilidade dos gases (SANROMÁN et al., 2004). As moléculas dos corantes, pelo fato de serem estáveis e inertes quimicamente, permanecem no meio ambiente por longos períodos. De acordo com SANTOS et al. (2007), o tempo de meia vida do corante azul reativo 19 é de 46 anos em condições de pH neutro e a 25 °C, podendo ser inclusive cancerígeno e/ou mutagênico.

A falta de normas e leis vigentes no Brasil, no que diz respeito aos padrões de emissão de efluentes oriundos de indústrias têxteis, faz com que outros parâmetros propostos e utilizados por agências regulamentadoras e responsáveis pelo meio ambiente em outro (s) país (es) possam, então, ser adotados. Na Alemanha, o valor limite para o lançamento direto ou indireto de efluentes em corpos de água para o parâmetro da cor dos corantes é fixado em termos do coeficiente DFZ – “Durchsicht FarbZahl”. Os valores para este coeficiente são calculados através da equação:

$$DFZ = \frac{A}{m} \quad (1.1)$$

onde  $A$  é a absorvância do corante num dado comprimento de onda e  $m$  o caminho óptico em metro. Os valores máximos permitidos, na Alemanha, do coeficiente DFZ para lançamento de efluentes de indústrias têxteis estão relacionados na Tabela 1.1.

Do ponto de vista econômico, estima-se que a produção mundial de corantes gire em torno de 750 a 800 mil toneladas por ano (CATANHO et al., 2006). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2012), as exportações brasileiras de corantes e pigmentos cresceram, em 2011, 27 % somando US\$ 225 milhões. As importações somaram US\$ 936 milhões, resultando um incremento de 11 % em relação a 2010. Portanto, mundialmente a produção e o uso destas substâncias são de grande importância econômica e industrial, sendo

TABELA 1.1 – Padrões de lançamento do parâmetro de cor (coeficiente DFZ\*) para efluentes têxteis de indústrias alemãs.

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) / nm	Cor do Corante	Padrão de Lançamento / m <sup>-1</sup>
436	Amarelo	7
525	Vermelho	5
620	Azul	3

\*Coeficiente espectral de absorção calculado pela equação (1.1), de acordo com a norma DIN-38404/1.

indispensável o seu uso em alguns setores industriais. Com isto, diversos tipos de tratamento para soluções contendo corantes vêm sendo estudados e serão descritos na próxima seção.

### 1.3 – PRINCIPAIS MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE CORANTES E OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS

O aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de efluentes industriais tem impulsionado, de modo geral, uma busca constante por novas metodologias para o tratamento destes rejeitos. Atualmente, novos métodos têm sido empregados ou aperfeiçoados, com o intuito de degradar poluentes orgânicos a compostos menos poluentes ou tóxicos, ou seja, a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A Figura 1.2 abaixo ilustra os principais métodos para o tratamento de corantes e outros compostos orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

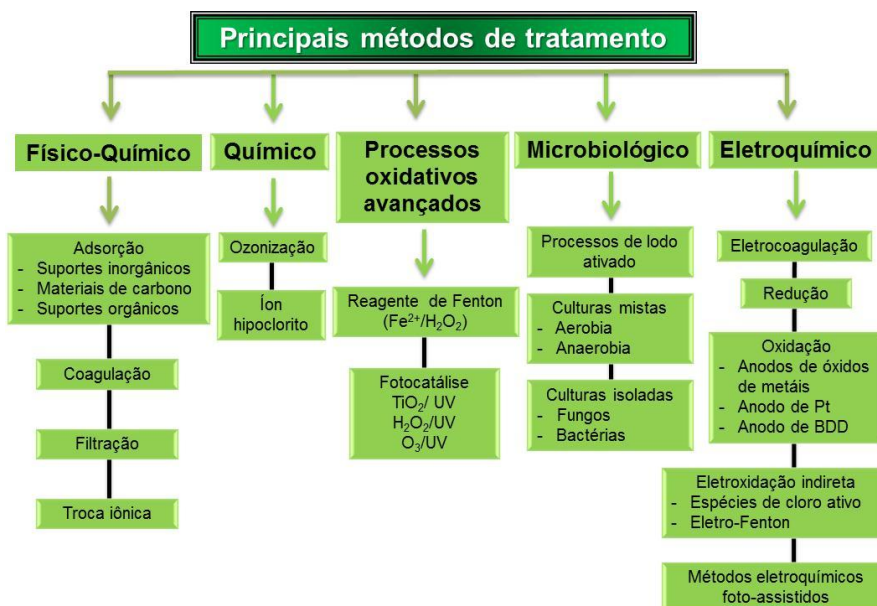


FIGURA 1.2 – Principais métodos para o tratamento de corantes e outros compostos orgânicos (Figura adaptada de MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

Os processos físico-químicos, químicos e oxidativos avançados (POA) levam a altas taxas de descoloração, porém não são completamente aceitos atualmente, pois apresentam problemas operacionais, tais como: uso de altas quantidades de reagentes, formação de lodo e subprodutos oriundos da oxidação incompleta e alto custo de implementação (ROBINSON et al., 2001; FORGACS e OROS, 2004). Além dos processos descritos anteriormente, existem também os processos biológicos, que são capazes de degradar um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Estes processos consistem em agitar o efluente na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (KUNZ et al., 2002). Alguns autores como KIRBY et al. (1995), COUTO et al. (2000), FORGACS et al. (2004) e SANTOS et al. (2007) relatam estudos empregando agentes biológicos na degradação de alguns corantes comerciais. Este método está baseado na utilização das moléculas dos corantes, pelos microrganismos, como fonte de carbono e energia. Porém, somente em condições anaeróbias se obtém uma efetiva degradação do corante por meio da quebra redutiva da ligação do cromóforo. Ademais, segundo KOPARAL et al. (2007) e FORGACS et al. (2004), este tipo de degradação gera aminas aromáticas que são mais tóxicas ao meio ambiente, que a molécula não tratada, além de gerar grandes quantidades de lodo como

subprodutos. Outro fator crítico, de acordo com MUTHUKUMAR et al. (2007) é a difícil sobrevivência dos microrganismos em meios concentrados de corantes. Neste contexto, os métodos eletroquímicos surgem como uma alternativa bastante viável, pois apresentam as seguintes vantagens: são limpos, pois utilizam apenas elétrons; são de fácil controle quanto à taxa de transferência de elétrons; operam em condições experimentais brandas de temperatura e pressão; requerem sistemas e equipamentos simples e baratos; são de fácil automação; em alguns casos, a degradação do corante pode ocorrer em minutos e podem ser operados em pequena e grande escala. A principal desvantagem diz respeito ao uso de eletricidade, que pode aumentar substancialmente os custos do processo (JUTTNER et al., 2000; WASH, 2001). Assim, a busca por materiais de eletrodo com bom desempenho na oxidação de poluentes têxteis e condições otimizadas de degradação podem conferir a estes métodos taxas de remoção de corantes que podem chegar a 100 %.

### **1.3.1 – TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS, QUÍMICOS, OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) E MICROBIOLÓGICOS**

Apesar dos problemas relatados anteriormente sobre os processos físico-químicos, químicos, POA e microbiológicos alguns trabalhos descritos na literatura utilizando estes processos apresentaram bons resultados em determinadas condições.

O tratamento de efluentes têxteis utilizando os métodos físico-químicos de coagulação, filtração e adsorção são técnicas mais práticas. No caso da coagulação, esta técnica vem sendo utilizada em países desenvolvidos e em desenvolvimento independentemente da considerável quantidade de lodo gerada. De acordo com VERMA et al. (2012), este processo ainda não está absolutamente esclarecido, podendo ser encontrado, para alguns corantes, valores elevados de eficiência de remoção da cor; entretanto, pode ser completamente ineficiente para outros corantes. Apesar disto, a coagulação de efluentes contendo corantes tem sido usada por muitos anos como tratamento ou pré-tratamento. As principais características deste método são o uso de um coagulante apropriado e condições experimentais otimizadas como, por exemplo, pH, quantidade de coagulante adicionada, tempo de mistura e tempo de estabilização.



ABOULHASSAN et al. (2006) estudaram o uso de  $\text{FeCl}_3$  como agente coagulante no tratamento de águas residuais de indústrias de tintas. Bons resultados foram obtidos em condições otimizadas (pH entre 8 e 9 e  $650 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$ ) com 82 % e 94 % de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e cor, respectivamente. Estes resultados foram melhorados com a adição sequencial de coagulantes poliméricos como Polysep 3000 (floculante catiônico) e Praestol 2515 TR (floculante aniônico) com remoção de 91 % da DQO, 98 % da cor e menor quantidade de resíduo decantado ( $128 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Além da coagulação, a filtração também vem sendo utilizada pelas indústrias têxteis para a remoção de corantes em efluentes têxteis. As técnicas de filtração como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa podem ser utilizadas na filtração, reciclagem de pigmentos e branqueamento de efluentes. A temperatura e o tipo de efluente são determinantes na escolha da porosidade e do tipo de filtro a ser aplicado. Atualmente, a utilização de membranas na remoção de corantes é bastante eficiente, porém a aquisição e manutenção destas membranas apresentam um elevado custo. Além disso, dependendo do tipo de efluente, é necessária a realização de diferentes pré-tratamentos antes da filtração pela membrana. No caso de banhos concentrados, assim como na remoção de compostos orgânicos dissolvidos a técnica é ineficiente (VERMA et al., 2012).

AKBARI et al. (2002) realizaram, separadamente, estudos da remoção de seis distintos tipos de corantes, utilizando uma membrana de nanofiltração de poliamida Desal 5DK. Todos os corantes foram dissolvidos na concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$  em água. Esta metodologia apresentou bons resultados para a remoção em pH 6, temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , escoamento turbulento, tempo de experimento de 1 h e pressão de 10 bar. Os valores de porcentagem de retenção foram de 100 % para os corantes diretos vermelho 80 e amarelo 8, 91 % para o azul básico 3 e próximo a 98 % para os corantes ácidos vermelho 4 e amarelo 10 e laranja reativo 16.

Outra técnica também utilizada no tratamento de corantes é a adsorção, que está baseada na afinidade entre o corante e o adsorvente. Os principais fatores que influenciam a escolha do adsorvente estão relacionados com a área superficial, tamanho de partículas, interação com o corante, temperatura, pH, tempo de contato e a possibilidade de regeneração do adsorvente. O carbono ativado é o material mais comumente utilizado neste método podendo ser muito eficiente para vários tipos de corantes. No entanto, este processo possui algumas

limitações como o alto custo para eliminação ambientalmente correta dos materiais adsorventes, custo de manutenção excessivo e necessidade de um pré-tratamento para reduzir, dependendo das condições do efluente, sólidos em suspensão a níveis aceitáveis antes de se iniciar o processo de adsorção (ROBINSON et al., 2001).

No trabalho realizado por DUC et al. (2012) foi estudado o uso de carbono ativado na remoção do corante vermelho básico 46 (VB 46) em solução aquosa. Os resultados mostraram boa eficiência deste material adsorvente na remoção de cerca de 100 % do corante VB 46 com capacidade máxima de adsorção de 714,28 mg g<sup>-1</sup>.

O tratamento de efluentes pelo método químico de ozonização é considerado bastante eficiente. O ozônio é um agente oxidante poderoso com potencial padrão,  $E^0$  de 2,08 V a 298 K. Normalmente, os cromóforos encontrados nos efluentes são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas que podem ser rompidas por moléculas de ozônio de forma direta ou indireta. Neste sentido, alguns estudos demonstraram a eficiência do ozônio na remoção da cor de efluentes têxteis (KUNZ et al., 2002).

LIN e LIU (1994) relataram o uso de ozônio como agente oxidante em um reator contínuo para a remoção da cor de vários corantes de efluentes da indústria têxtil. Completa descoloração do efluente foi obtida em um tempo de apenas 5 min.

SHU e HUANG (1995) estudaram, pelo método de ozonização, a degradação de uma mistura composta por oito corantes do tipo azo e observaram uma rápida degradação da mistura. De acordo com os autores, a descoloração do efluente ocorreu porque as duplas ligações conjugadas dos corantes foram rompidas pela ação do ozônio, formando moléculas menores.

PERALTA-ZAMORA et al. (1999) estudaram a descoloração de alguns corantes reativos e também observaram uma efetiva e rápida descoloração das amostras, utilizando ozônio. No entanto, o aumento da toxicidade da solução devido à formação de alguns intermediários de reação foram relatados nos estudos de degradação com ozônio (LANGLAIS et al., 1992 e KUNZ et al., 2002), exigindo que um monitoramento do processo fosse feito com o tempo por meio de testes de toxicidade.

Os processos oxidativos avançados (POA) também têm apresentado bom desempenho na descoloração e degradação de corantes. Dentre estes,

destaca-se o tratamento com ozônio e radiação ultravioleta ( $O_3/UV$ ), o uso da mistura de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com íons  $Fe^{2+}$  (reagente da reação de Fenton) e a fotocatalise heterogênea. Esses métodos baseiam-se na formação de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) para a oxidação de moléculas orgânicas.

KURBUS et al. (2002) estudaram o efeito de diversas variáveis na descoloração dos corantes azul reativo 19-VS e vermelho reativo 120 com um sistema do tipo  $H_2O_2/UV$ . As diferentes variáveis estudadas foram: intensidade da radiação UV, quantidade de  $H_2O_2$  adicionada, tempo de descoloração e concentração dos compostos presentes no banho (NaCl, NaOH e uréia). As maiores intensidades de radiação UV resultaram em uma maior degradação do corante; entretanto, o aumento do tempo de descoloração, além de aumentar a degradação do corante, também levou a um aumento da formação de intermediários.

SANTOS et al. (2003) relataram a oxidação do corante reativo vermelho brilhante 120 por meio da fotocatalise na presença de óxido semiconductor ( $TiO_2$ ) ou metal-óxido semiconductor ( $Ag/TiO_2$ ). Neste trabalho, catalisadores à base de prata foram sintetizados por impregnação e calcinados a 200 °C e 400 °C. Dos resultados obtidos os autores concluíram que a carga metálica de prata nos catalisadores não calcinados não exerceu influência na degradação do corante. Dentre os catalisadores estudados, o de  $Ag/TiO_2$  não calcinado apresentou os melhores resultados na degradação do corante investigado (97 % em média).

LIU e CHIOU (2005) e CHO e ZOH (2007) estudaram, por processo fotocatalítico, a degradação de azo corantes simulados, utilizando planejamento fatorial para obter a melhor condição entre os parâmetros e para sua otimização. Os resultados obtidos para a descoloração dos corantes investigados pelos autores foram de 99,82 % e 100 %, respectivamente.

O tratamento microbiológico é, economicamente, um dos mais eficientes na remoção de grandes volumes de efluentes contaminados com compostos orgânicos. A degradação destes compostos pode ser realizada na presença (condições aeróbias) ou ausência (condições anaeróbias) de oxigênio. Segundo SARATALE et al. (2011), a degradação anaeróbia de azo corantes é a mais estudada e eficaz, devido ao seu caráter não específico. Já em condições aeróbias, poucas bactérias são capazes de degradar os corantes. Além disso, a degradação dos corantes nem sempre é atingida devido ao seu caráter xenobiótico (resistente à biodegradação).

FONTENOT et al. (2003) estudaram a descoloração dos corantes azul reativo 19 (antraquinona), azul reativo 21 (complexo metálico) e vermelho reativo 198 (azo), utilizando lodo anaeróbio. Os resultados mostraram que a maior descoloração foi obtida para o corante vermelho reativo 198. Além disso, os produtos de degradação do corante azul reativo 19 mostraram-se mais tóxicos para os microrganismos do que o composto inicial.

### 1.3.2 – TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS

A oxidação é o processo eletroquímico mais amplamente difundido na remoção de poluentes orgânicos de efluentes. Esta técnica tem sido utilizada para descolorir e degradar corantes de soluções aquosas e pode ser realizada por meio de oxidação direta, oxidação indireta mediada por radicais hidroxila e oxidação indireta mediada por espécies oxidantes advindas de sais inorgânicos.

De acordo com PANIZZA e CERISOLLA (2009), a oxidação direta de compostos orgânicos ocorre quando a espécie a ser oxidada se adsorve na superfície do eletrodo ( $R_{ads}$ ) e troca elétrons diretamente com o mesmo, como mostra a equação:



Em geral a oxidação direta ocorre quando se utiliza como anodo metais nobres como platina, ouro etc. Este tipo de oxidação é normalmente realizada em potencial menor que o potencial da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e apresenta baixa velocidade de degradação, devido à perda da atividade catalítica por possível polimerização de moléculas e a consequente desativação da superfície do eletrodo. Esta desativação é dependente das propriedades de adsorção do material do anodo, da natureza e concentração do composto orgânico e de seus intermediários de degradação (PANIZZA e CERISOLLA, 2009)

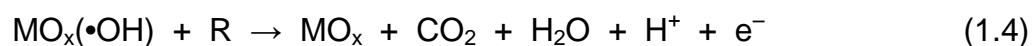
A oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer a partir da formação de espécies intermediárias da reação de oxidação da água. Para que este tipo de oxidação ocorra, é necessário que o potencial de eletrodo esteja próximo ao potencial da RDO. Este tipo de mecanismo é comum para muitos eletrodos de óxidos metálicos ( $PbO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $RuO_2$  e  $IrO_2$ ) e para eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; PANIZZA e CERISOLLA,

2009). Os eletrodos capazes de promover a oxidação da matéria orgânica por meio dos intermediários da reação de oxidação da água podem ser divididos em duas classes: os eletrodos não ativos e os ativos (MARSELLI et al., 2003; ALFARO et al., 2006).

Os eletrodos não ativos são aqueles que geram radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) adsorvidos fisicamente em sua superfície através da troca de apenas um elétron, conforme ilustra a equação:

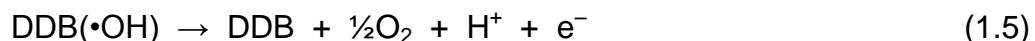


Os radicais adsorvidos atacam carbonos oxidáveis, podendo levar à mineralização completa do composto orgânico, como mostra a equação:



Os eletrodos não ativos mais comumente utilizados na oxidação de compostos orgânicos pelo mecanismo acima são os eletrodos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e DDB (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

Alguns trabalhos demonstraram que o uso de filmes finos de DDB para a formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) de alto poder oxidante promove uma completa mineralização da matéria orgânica em efluentes reais (PANIZZA e CERISOLLA, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006). Porém, uma fração dos radicais formados pode ser consumida por reações paralelas, sendo a principal delas a RDO:



Já nos eletrodos ativos ocorre a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) com posterior transferência do oxigênio do radical para o óxido do eletrodo através de uma ligação química, levando à formação do que se denomina de óxidos superiores:



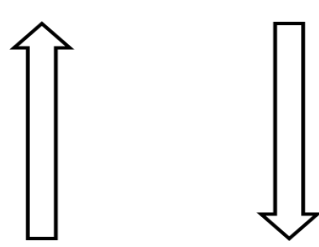
Estes óxidos superiores oxidam, por sua vez, a matéria orgânica, levando à formação de produtos de oxidação seletivos, de acordo com a equação:



Os eletrodos ativos mais comuns que possuem tais características são os anodos dimensionalmente estáveis (ADE) de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (usado na produção de  $\text{Cl}_2$ ) e  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (usado na geração de  $\text{O}_2$ ). No entanto, tais eletrodos ativos mostram um poder de oxidação limitado para a degradação de corantes, pois apresentam baixa capacidade de eletroformação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), como pode ser verificado na Tabela 1.2. A interação entre os radicais  $\bullet\text{OH}$  e o material do eletrodo durante a eletrooxidação de uma solução ácida permite classificar o poder oxidante do eletrodo como alto ou baixo. De acordo com KAPALKA et al. (2008), quanto menor a interação entre o radical  $\bullet\text{OH}$  e o material de eletrodo, maior a quantidade de radicais disponíveis para a oxidação dos compostos orgânicos, desfavorecendo a RDO, como ocorre com o eletrodo de DDB. Ao contrário, quanto maior a interação entre o radical  $\bullet\text{OH}$  e o material de eletrodo, maior a perda de radicais para a RDO, diminuindo, assim, o poder oxidante do material de eletrodo, como ocorre com os ADE. Além disso, o aumento do poder oxidante dos anodos está diretamente relacionado com os altos valores de sobrepotencial para a RDO e os baixos valores de entalpia de adsorção dos radicais  $\bullet\text{OH}$ . Desta forma, os eletrodos que possuem elevado poder oxidante são aqueles que apresentam em sua superfície radicais  $\bullet\text{OH}$  fracamente ligados (fisissorção) e, para que isso ocorra, elevados valores de sobrepotencial para a RDO são requeridos.

Há casos em que a oxidação de compostos orgânicos pode ser mediada por espécies oxidantes de pares redox metálicos como  $\text{Ag(I/II)}$ ,  $\text{Co(II/III)}$ ,  $\text{Fe(II/III)}$ ,  $\text{Mn (II/III)}$  e  $\text{Ce (III/IV)}$  ou por fortes oxidantes químicos formados eletroquimicamente *in situ*, tais como radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) (PANIZZA e CERISOLA, 2009), íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (CAÑIZARES et al., 2009) e espécies de cloro ativo como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$  (CHEN e KELSALL, 2007).

TABELA 1.2 – Poder oxidante de diferentes materiais de eletrodos utilizados em tratamentos eletroquímicos de mineralização em meio ácido (KAPALKA et al., 2008).

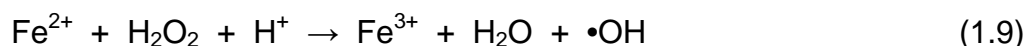
Anodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial para a RDO / V	Tipo de entalpia de adsorção para a espécie M(•OH)	Poder de oxidação do anodo
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,4-1,7	0,18	Quimissorção	
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5-1,8	0,25		
Ti-Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9-2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2-2,6	1,3	Fisissorção	

Como descrito por PANIZZA e CERISOLA (2009), na oxidação eletroquímica indireta por meio da eletrogeração de espécies oxidantes de pares redox metálicos, estes últimos atuam como intermediários na transferência de elétrons entre o material de eletrodo e o composto orgânico. Alguns requisitos são requeridos para se obter elevados valores de eficiência no processo de oxidação indireta, tais como:

- o potencial de formação da espécie oxidante não pode ser próximo ao potencial da RDO;
- a velocidade de formação da espécie oxidante deve ser alta;
- a velocidade da reação da espécie oxidante com o composto orgânico deve ser mais alta do que a de qualquer reação paralela e;
- a adsorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo deve ser mínima.

Os radicais hidroxilas (•OH) podem ser formados como descrito anteriormente (equação 1.3), mas também podem ser obtidos a partir do processo conhecido como eletroFenton. Neste processo, os radicais •OH são formados quando o gás oxigênio dissolvido é reduzido sobre eletrodos carbonáceos com grande área gerando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que na presença de íons Fe<sup>2+</sup> em solução ácida geram íons Fe<sup>3+</sup> e radicais •OH, conforme descrito nas seguintes equações:



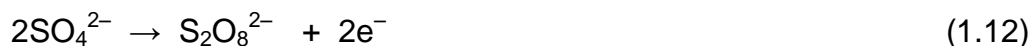


O processo eletroFenton é um processo auto-catalítico, como demonstrado pelas equações a seguir:



Além disso, os radicais hidroxila formados estão presentes no interior da solução aumentando a eficiência do processo eletroquímico, visto que oxidam a matéria orgânica sem que a mesma tenha a necessidade de chegar próximo ao eletrodo para serem oxidadas (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

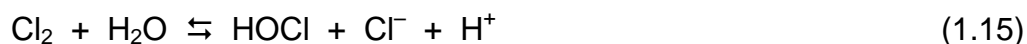
Outra forma de oxidação indireta é a geração eletroquímica de íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) a partir de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ou ainda de íons monohidrogenossulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ) originários do emprego de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito de suporte (SERRANO et al., 2002; CAÑIZARES et al., 2009). A geração de íons  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ocorre por meio da combinação dos íons sulfato ou monohidrogenossulfato, segundo as equações:



Os íons persulfatos formados também podem ser decompostos e formar radicais sulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\bullet\text{SO}_4^-$ ), que podem degradar a matéria orgânica presente no meio. Esta decomposição ocorre por meio de algum ativador como calor ou luz e, portanto, não apresenta efeito importante nas degradações realizadas em condições normais de temperatura.

Na literatura, muitos trabalhos também relatam a utilização de espécies de cloro ativo na oxidação de compostos orgânicos (WU et al., 2009; ANDRADE et al., 2009; AQUINO et al., 2010a; 2010b; 2010c; 2011; PEREIRA et al., 2012). Estas espécies são geradas eletroquimicamente a partir da oxidação direta dos íons cloreto no anodo, produzindo gás cloro dissolvido (equação 1.14). Este, por sua vez, é rapidamente hidrolisado e desproporcionado no interior da solução gerando ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ; equação 1.15) ou íons hipocloritos ( $\text{OCl}^-$ ; equação 1.16), dependendo do pH do meio (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).





A Figura 1.3 ilustra a dependência da atividade de espécies de cloro dissolvidas e da pressão parcial do ácido hipocloroso gasoso com o pH de uma solução aquosa de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  em equilíbrio com cloro gasoso a uma pressão de 1 atm. A partir desta figura, tem-se o intervalo de predominância de cada espécie de cloro, ou seja:  $\text{Cl}_2$  dissolvido  $\text{pH} < 3$ ;  $\text{HOCl}$  dissolvido  $3 < \text{pH} < 7,5$  e  $\text{OCl}^-$  dissolvido  $\text{pH} > 7,5$  (CHEN e KELSALL, 2007). Assim, espera-se que a oxidação de compostos orgânicos mediada por essas espécies de cloro seja mais eficiente em meio ácido do que em meio alcalino, devido ao maior potencial padrão das espécies  $\text{HOCl}$  ( $E^0 = 1,49 \text{ V vs. EPH}$ ) e  $\text{Cl}_2$  ( $E^0 = 1,36 \text{ V vs. EPH}$ ) em relação à espécie  $\text{OCl}^-$  ( $E^0 = 0,89 \text{ V vs. EPH}$ ).

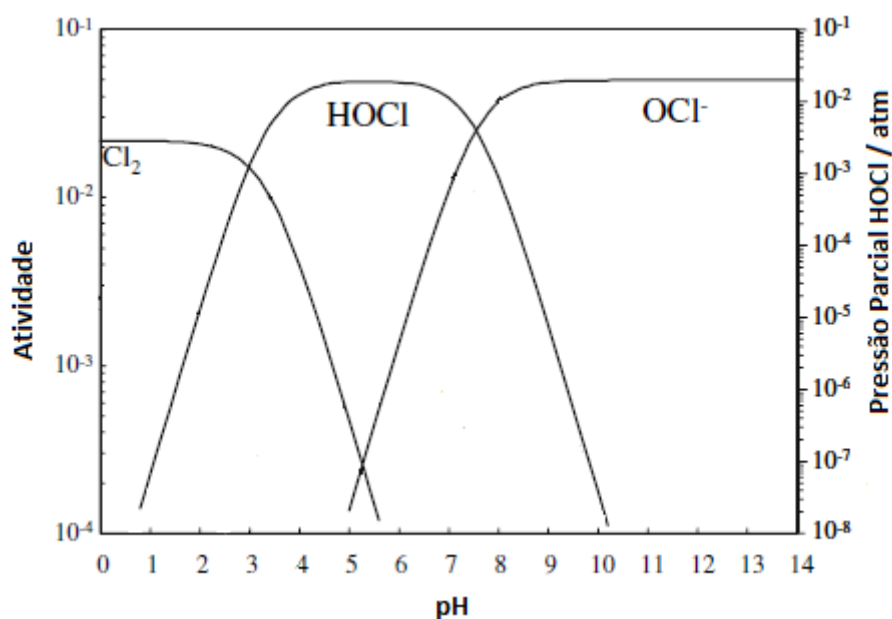


FIGURA 1.3 – Diagrama ilustrando a dependência da atividade de espécies de cloro dissolvidas e da pressão parcial do ácido hipocloroso gasoso com o pH de uma solução aquosa de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$ . (Figura adaptada de CHEN e KELSALL, 2007).

De acordo com diversos autores (FERNANDES et al., 2004; FAOUZI et al., 2006; GUTOWSKA et al., 2007; JÓZWIAK et al., 2007; KOPARAL et al., 2007; MUTHUKUMAR et al., 2007; RAJKUMAR et al.; 2007; DEBORNE e VON GUNTEN 2008), um dos primeiros passos na degradação de moléculas de corantes ocorre preferencialmente nos substituintes dos anéis aromáticos, seguido da posterior degradação destes anéis por reações de substituição. E o grupo que reage com as espécies de cloro é dependente do tipo de doadores ou receptores de elétrons e da posição dos substituintes. Porém, o uso de espécies de cloro na degradação de compostos orgânicos pode ocasionar a geração de compostos organoclorados, que são substâncias tóxicas e nocivas aos seres humanos e apresentam, muitas vezes, grau de toxicidade muito maior que o da molécula inicial. Neste sentido, MUTHUKUMAR et al. (2007) investigaram, por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), os produtos da eletrooxidação do laranja ácido 10 sobre um anodo de  $\text{Ti-IrO}_2/\text{TaO}_2/\text{RuO}_2$ , utilizando como eletrólito de suporte uma solução de NaCl. Encontraram que o início da degradação ocorre pela quebra redutora do grupo cromóforo azo, gerando aminas aromáticas, que podem formar dímeros ou serem oxidadas subseqüentemente. Houve ainda formação de intermediários clorados em estágio inicial, sendo oxidados para gases voláteis de baixa massa molar. RAJKUMAR et al. (2007) mostraram, utilizando a mesma técnica de CG/EM, a inexistência de espécies cloradas durante a degradação do corante azul reativo 19 sobre um eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  na presença de espécies de cloro ativo. AWAD e GALWA (2005) relataram a degradação de efluentes simulados contendo os corantes azul ácido ou marrom básico em distintos eletrólitos de suporte, usando um eletrodo de  $\text{Pb/PbO}_2$  produzido por anodização. Os melhores resultados foram obtidos na presença de  $\text{NaCl } 2 \text{ g L}^{-1}$  e foram atribuídos a oxidação indireta dos corantes pela eletrogeração de espécies oxidantes de cloro.

Outra informação relevante sobre a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, diz respeito à natureza do material de eletrodo empregado, que é, segundo KOPARAL et al. (2007) e MUTHUKUMAR et al. (2007), um dos parâmetros mais importantes, uma vez que influencia o mecanismo e, conseqüentemente, os produtos da reação. Dentre os inúmeros materiais utilizados na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, os eletrodos de filmes de  $\text{PbO}_2$  crescidos sobre diferentes substratos, DDB e materiais carbonáceos têm recebido especial atenção, devido às suas características, que serão descritas a seguir.

### 1.3.2.1 – ELETRODOS DE DIÓXIDO DE CHUMBO

O filme de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado sobre diferentes substratos tem se destacado como um material promissor para a oxidação de compostos orgânicos, pois apresenta características bastante atrativas, tais como: baixo custo de produção, boa estabilidade química em meios corrosivos e um alto valor de sobrepotencial para a RDO (DEVILLIERS et al., 2003).

Os filmes de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositados podem ser obtidos na forma ortorrômbica ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ) ou tetragonal ( $\beta\text{-PbO}_2$ ), cujas estruturas estão ilustradas na Figura 1.4 (LI et al., 2011). A primeira forma pode ser obtida a partir de soluções ácidas ou alcalinas, enquanto a segunda a partir de banhos eletrolíticos em meio ácido. Todavia, em soluções ácidas o crescimento da fase  $\alpha$  é desfavorecido com o aumento da temperatura; a 65 °C somente a fase  $\beta$  tem sido detectada (VELICHENKO et al., 2002). Em soluções alcalinas, além da formação da fase  $\alpha$  também pode ocorrer à formação de cristais vermelhos de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  nos eletrodos (RÜETSCHI et al., 1959).

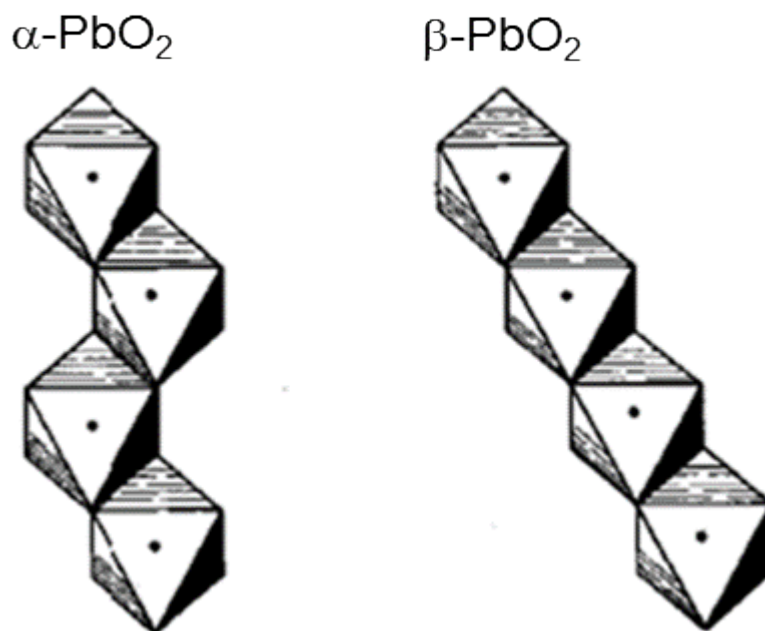
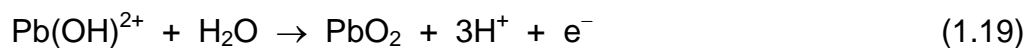


FIGURA 1.4 – Estruturas de  $\alpha\text{-PbO}_2$  e  $\beta\text{-PbO}_2$  (Figura adaptada de LI et al., 2011)

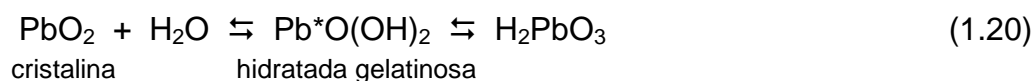
A fase  $\beta$  do filme de  $\text{PbO}_2$  é a mais utilizada, pois apresenta maior condutividade, atividade eletrocatalítica e área ativa decorrentes de sua estrutura cristalina (ABACI et al., 2005).

O primeiro estágio da formação do filme de  $\text{PbO}_2$  é a geração de espécies  $\text{OH}_{(\text{ads})}$  a partir da oxidação da água (equação 1.17). Em seguida, estas espécies interagem com os íons  $\text{Pb}^{2+}$  em solução, formando um produto intermediário de  $\text{Pb}^{3+}$  (equação 1.18), que é eletroquimicamente oxidado resultando no filme de  $\text{PbO}_2$  (equação 1.19) (VELICHENKO et al., 2003).

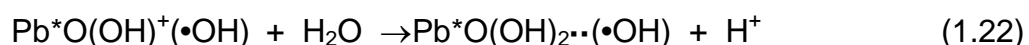
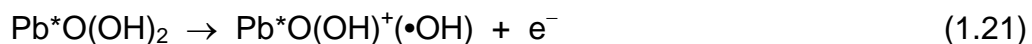


UEDA et al. (1995) produziram uma camada intermediária do filme ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ ) eletrodepositada sobre titânio por meio de um banho alcalino de íons chumbo. Esta camada livre de estresse serve para dar uma maior aderência para o filme de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , que é depositado a partir de uma solução ácida de íons chumbo contendo uma suspensão fina de partículas de pentóxido de tântalo. Estas partículas são incorporadas dentro da camada do filme de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , resultando em uma camada com baixo estresse interno. Este procedimento melhora a atividade eletrocatalítica do material de eletrodo em relação ao sobrepotencial da RDO comparado com os eletrodos de  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\text{Pt}$ . Entretanto, o método de preparo é longo, especialmente o da formação da camada intermediária. A condutividade é melhorada por um depósito de platina, mas a compactação deste filme não é suficiente para evitar a corrosão do substrato de  $\text{Ti}$ , que pode ocorrer em meios ácidos (DEVILLIERS et al., 2003).

PAVLOV e MONAHOV (1996) investigaram a RDO sobre filme de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  em solução de ácido sulfúrico e propuseram um mecanismo para esta reação. Neste mecanismo, propõe-se que o filme de óxido está segmentado em camadas, sendo uma não hidratada cristalina e a outra hidratada gelatinosa, como mostrado pela equação:



A camada hidratada gelatinosa é responsável pela troca de cátions, ânions e moléculas de água com a solução, atuando como um sítio ativo. Durante a polarização anódica, os elétrons dos ânions  $\text{OH}^-$  na espécie  $\text{Pb}^*\text{O}(\text{OH})_2$  passam pela cadeia linear da camada gelatinosa até atingir a camada cristalina. Desta forma, os sítios ativos ficam carregados positivamente (equação 1.21), que posteriormente são neutralizados pela reação com  $\text{H}_2\text{O}$  (equação 1.22).



No produto desta última equação, a notação “...” representa a ligação entre o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e o centro ativo. Portanto, os radicais  $\bullet\text{OH}$  adsorvidos na zona gelatinosa podem romper a ligação com o sítio ativo e reagir com os compostos orgânicos presentes na solução (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Inúmeros trabalhos descrevem o bom desempenho de filme de  $\beta\text{-PbO}_2$  crescidos sobre diferentes substratos para a oxidação de compostos orgânicos. A seguir, serão descritos alguns destes trabalhos.

ANDRADE et al. (2007) estudaram a oxidação do corante azul reativo 19 ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) com eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  puro ou dopado com Fe e F (juntos ou separados), utilizando um reator tipo filtro prensa e compararam seus resultados com eletrodos de Nb/DDB. Os resultados mostraram que os três eletrodos descoloriram a solução com eficiência próxima a 100 % em apenas 8 min de eletrólise, após a passagem de uma carga por unidade de volume de  $0,3 \text{ A h L}^{-1}$ . Com relação ao carbono orgânico total (COT), os maiores valores de porcentagem de remoção foram obtidos para o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\text{PbO}_2 - \text{Fe, F}$  e  $\text{Ti-Pt}/\text{PbO}_2$ , sendo de 95 % e 84 %, respectivamente, enquanto que para o eletrodo de Nb/DDB o valor da porcentagem de remoção foi de 82 %. A dopagem do filme de  $\text{PbO}_2$  com íons Fe e F melhoraram suas propriedades, aumentando seu poder oxidante.

AQUINO et al. (2010a) estudaram a influência do pH e da temperatura na degradação eletroquímica do corante amarelo direto 82 ( $100$  ou  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $1,5 \text{ g L}^{-1}$  e  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ), utilizando eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ . Para ambos os eletrodos, as melhores condições para a remoção da cor e da demanda química de oxigênio (DQO) foram obtidas para pH 7 e temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nestas condições, 90 % da cor foi removida aplicando-se uma

carga por unidade de volume de  $0,13 \text{ A h L}^{-1}$ ; a mineralização total foi atingida para um consumo energético de cerca de  $5 \text{ kW h m}^{-3}$ .

GABER et al. (2013) estudaram a eletrodegradação do corante amarelo reativo 160 em efluente real sobre os eletrodos modificados de C/PbO<sub>2</sub>, Sn/PbO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> e Pb/PbO<sub>2</sub>. As melhores condições experimentais encontradas para os três eletrodos foram: NaCl  $4 \text{ g L}^{-1}$ , temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de degradação de 15 min, concentração inicial do corante de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  e distância de 1 cm entre o anodo e o catodo. Nestas condições, os valores de porcentagem de remoção da cor foram de 98 % para C/PbO<sub>2</sub>, 97 % para Sn/PbO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> e 95 % para Pb/PbO<sub>2</sub>. O menor tempo requerido para a remoção de 100 % da DQO foi de 300 min, utilizando o eletrodo de C/PbO<sub>2</sub>.

### 1.3.2.2 – ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)

PANIZZA e CERISOLA (2005) relataram uma revisão ampla e crítica sobre a utilização de filmes de DDB como material de eletrodo nas áreas de eletroquímica e eletroanalítica. A ampla aplicação deste eletrodo se deve às suas boas propriedades eletroquímicas como alto sobrepotencial para a RDO, ampla janela de potencial que se estende desde o início da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) até o início da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e também a sua alta resistência em meios corrosivos.

Como discutido anteriormente, os eletrodos de DDB são eletrodos não ativos que promovem a mineralização dos compostos orgânicos por meio da geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) fracamente adsorvidos em sua superfície. Baseado nesta característica, KAPALKA et al. (2008) propuseram um modelo cinético de mineralização de compostos orgânicos sobre o eletrodo de DDB, considerando-se as seguintes suposições:

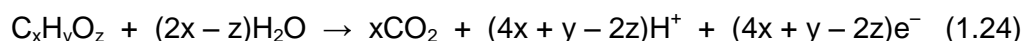
- i) a adsorção dos compostos orgânicos na superfície do eletrodo é negligenciada;
- ii) todos os compostos orgânicos têm o mesmo coeficiente de difusão e;
- iii) a velocidade da reação eletroquímica de mineralização dos compostos orgânicos com os radicais hidroxila é uma reação

rápida controlada pelo transporte de massa do composto até a superfície do eletrodo.

De acordo com as condições descritas acima, a densidade de corrente limite do sistema ( $j_{lim}$  em  $A\ m^{-2}$ ) é independente da natureza do composto orgânico presente na solução, podendo ser expressa pela equação:

$$j_{lim} = nFk_m c \quad (1.23)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  a constante de Faraday ( $C\ mol^{-1}$ ),  $k_m$  o coeficiente de transporte de massa ( $m\ s^{-1}$ ) e  $c$  a concentração do composto orgânico ( $mol\ m^{-3}$ ). Para a degradação de um composto orgânico genérico, o número de elétrons envolvidos no processo pode ser obtido pela seguinte equação:



Como a demanda química de oxigênio (DQO) é dada pela quantidade de oxigênio necessária para decompor totalmente a molécula orgânica a  $CO_2$  e  $H_2O$ , de acordo com a seguinte equação:



então  $c$  da equação (1.23) pode ser expressa da função da DQO para um dado tempo de eletrólise ( $t$ ), que substituída na equação (1.23) resulta na equação:

$$j_{lim} = 4Fk_m DQO(t) \quad (1.26)$$

Esta equação permite identificar dois diferentes regimes de operação para mineralizações de compostos orgânicos realizadas em condições galvanostáticas (corrente constante): i)  $j < j_{lim}$  para processos controlados pela corrente aplicada e ii)  $j > j_{lim}$  para processos controlados por transporte de massa.

Os eletrodos de DDB também são amplamente utilizados em estudos relacionados com a degradação de corantes têxteis, apresentando excelentes resultados na remoção da cor e da DQO, como pode ser constatado em alguns trabalhos descritos a seguir.

PANIZZA et al. (2007) realizaram a degradação eletroquímica do corante azul de metileno, utilizando uma célula em fluxo de um único compartimento com eletrodo de DDB. Na ausência de NaCl a total mineralização da molécula foi

mediada por radicais hidroxilas gerados pela oxidação da água nas seguintes condições experimentais: densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , fluxo de  $180 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  e temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O eletrodo de DDB também foi empregado por CHEN et al. (2003 e 2005) para a oxidação eletroquímica de diferentes tipos de corantes. Para um dos corantes estudados por esses autores (azul reativo 19), foi encontrado que cerca de 90 % da DQO foi eliminada após a passagem de uma carga por unidade de volume de  $2,9 \text{ A h L}^{-1}$  para uma concentração inicial do corante de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

AQUINO et al. (2011) investigaram o uso do eletrodo de Nb/DDB na oxidação de um efluente real, tendo encontrado as seguintes condições experimentais para a degradação: densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  e concentração de NaCl de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Nestas condições, mais de 90 % da cor do efluente foi removida com a aplicação de apenas  $2 \text{ kA h m}^{-3}$  de carga por unidade de volume. Com a aplicação de uma carga por unidade de volume de  $7 \text{ kA h m}^{-3}$  foi possível obter quase 100 % do abatimento da DQO com um consumo energético de cerca de  $30 \text{ kW h m}^{-3}$ .

### 1.3.2.3 – ELETRODOS DE MATERIAL CARBONÁCEO

Alguns eletrodos constituídos de carbono, tais como: carbono ativado granular, fibra de carbono ativada (FCA), carbono vítreo e grafite também têm sido utilizados no tratamento eletroquímico de compostos orgânicos, demonstrando bons resultados.

CAMESELLE et al. (2005) investigaram a influência de vários eletrólitos (NaCl, KBr e KI) na eletrooxidação da solução do corante índigo na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , usando um eletrodo de grafite em uma célula eletroquímica de um único compartimento. O eletrólito de NaCl foi o que propiciou o melhor resultado chegando a descolorir 98 % do corante em um tempo de 30 min. Tais resultados foram atribuídos à formação de espécies oxidantes de cloro, que estariam, por sua vez, estimulando a degradação do corante.

FAN et al. (2006) investigaram a degradação do corante Amaranth (um tipo de azo corante), utilizando como eletrodo apenas uma fibra de carbono ativada (FCA). A descoloração foi de 99 % para uma densidade de corrente de  $0,50 \text{ mA cm}^{-2}$  com remoção da DQO de 52 %; para uma densidade de corrente de  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  a



remoção da cor foi de 100 % com redução da DQO de 62 %. Para ambos os valores de densidade de corrente, o custo energético foi bastante alto, visto que o tempo gasto nas eletrólises foi de 8 h. A fibra de carbono ativada como material de eletrodo tem merecido uma atenção especial por diversos grupos de pesquisas principalmente em medidas eletroquímicas, devido a algumas características peculiares como alta área superficial, resistência a alguns meios corrosivos e a possibilidade de modificação de sua superfície.

COSTA e DA SILVA (2012) estudaram a eletrodeposição do filme de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  sobre um tecido de carbono com a finalidade de se obter eletrodos porosos para a evolução de gás. Os resultados de raios X mostraram a alta cristalinidade da fase  $\beta$  do filme de  $\text{PbO}_2$  e as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação de um depósito preferencial na superfície do substrato com cristais de aproximadamente 24 nm e espessura média do filme de  $20,05 \pm 4,02 \mu\text{m}$ . A estabilidade deste material foi testada durante 48 h, aplicando-se uma densidade de corrente de  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e utilizando como eletrólito um sólido polimérico. Ao fim deste teste, o material não apresentou mudanças significativas em sua superfície mostrando boa eficiência na geração de gás  $\text{O}_2$ .

## 1.4 – METODOLOGIA ESTATÍSTICA DE PLANEJAMENTO FATORIAL

O uso da metodologia estatística de planejamento fatorial é de grande utilidade na otimização de processos, apresentando as seguintes vantagens:

- realização de um número reduzido de ensaios sem prejuízo na qualidade das informações;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- seleção das variáveis que influenciam um dado processo;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas e;
- elaboração de conclusões a partir de modelos matemáticos que descrevem quantitativa ou qualitativamente as regiões onde não foram realizados experimentos, mas fazem parte do sistema investigado.

Além disso, os modelos matemáticos possibilitam a construção de superfícies tridimensionais ou de contorno que facilitam a visualização das respostas em função das variáveis investigadas.

AQUINO et al. (2010b) investigaram por meio da metodologia estatística de superfície de respostas a degradação eletroquímica do corante vermelho reativo 141, utilizando um reator do tipo filtro prensa com eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. As variáveis investigadas foram densidade de corrente, pH, concentração de NaCl e temperatura. Os menores valores de carga por unidade de volume requerida para 90 % de descoloração (0,2 – 0,3 A h L<sup>-1</sup>) foram obtidos em condições ácidas (pH 1 – 3) e em altas concentrações de NaCl (1,0 – 2,0 g L<sup>-1</sup>), devido à presença das espécies oxidantes de Cl<sub>2</sub> e HClO. Os menores valores de DQO após 30 min de eletrólise foram obtidos para altos valores de densidade de corrente e em soluções eletrolíticas ácidas a neutras. Porém, de acordo com os autores, o consumo energético resultante torna o processo economicamente inviável.

A degradação eletroquímica do corante azul ácido 62 também foi estudada por AQUINO et al. (2010c) num reator do tipo filtro prensa, utilizando um eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e a metodologia estatística de superfície de respostas. As variáveis investigadas foram densidade de corrente, pH, concentração de NaCl e temperatura. As melhores condições encontradas para a remoção da cor foram atingidas em solução ácida, concentrações de NaCl entre 1,0 e 2,0 g L<sup>-1</sup> e temperatura de 25 °C. A melhor condição para a remoção da DQO após 30 min de eletrólise foi solução ácida, altos valores de densidades de corrente e de concentração de NaCl. Como no trabalho anterior, a presença das espécies oxidantes de Cl<sub>2</sub> e HClO favoreceram a remoção da cor e da DQO.

ALMEIDA et al. (2011) também utilizaram a metodologia de superfície de resposta para investigar as melhores condições para a remoção de íons Pb<sup>2+</sup> de soluções diluídas, usando uma célula em fluxo sem membrana com eletrodos de esponja de aço inoxidável. As variáveis investigadas foram corrente elétrica e vazão. A partir das superfícies de respostas a variável vazão não apresentou uma influência significativa no processo de remoção dos íons Pb<sup>2+</sup>, enquanto que o aumento da corrente elétrica levou a uma maior remoção de íons Pb<sup>2+</sup>. Valores de porcentagem de remoção de íons Pb<sup>2+</sup> próximos a 100 % foram obtidos, utilizando uma corrente elétrica de 70 mA e uma vazão de 200 L h<sup>-1</sup>.

VICENTINI et al. (2011) realizaram a otimização do método de voltametria para a determinação de íons  $\text{Ag}^+$ , empregando um eletrodo de pasta de nanotubo de carbono e um planejamento fatorial completo  $2^2$ . As variáveis investigadas foram tempo de pré-concentração e velocidade de varredura. Os maiores valores de corrente ( $\mu\text{A}$ ) foram obtidos para um tempo de pré-concentração de 146 s e uma velocidade de varredura de  $140 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 1.5 – OBJETIVOS

- produzir e caracterizar eletrodos de filmes de  $\text{PbO}_2$  crescidos sobre substratos de titânio (Ti), titânio platinizado (Ti-Pt) e fibra de carbono (FC); este último substrato foi escolhido por apresentar boas características, tais como: grande área superficial, baixo custo, resistência a altas temperaturas e não ser tóxico ao meio ambiente;
- avaliar o desempenho destes materiais de eletrodo na degradação dos corantes VA 28 e AD 12, utilizando um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa com auxílio da metodologia estatística de planejamento fatorial, a fim de encontrar as condições ótimas para a degradação destes compostos orgânicos;
- comparar o desempenho destes materiais de eletrodo com eletrodos comerciais de DDB e ADE.

## 2 – MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 – GRAUS DE PUREZA DOS REAGENTES UTILIZADOS

As soluções foram sempre preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada e desionizada num sistema Milli-Q (Millipore® - 18,2 MΩ cm).

Para o preparo das soluções foram utilizados os seguintes reagentes: ácidos hexacloroplatínico  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (99 % Aldrich), clorídrico  $\text{HCl}$  (36,5 % JT Baker), nítrico  $\text{HNO}_3$  (69 – 70 % J.T. Baker) e sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98,5 % Mallinckrodt); os sais nitrato de chumbo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Acros), lauril sulfato de sódio (LSS) (99 % Fischer Scientific), sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (P.A. Qhemis), cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$  (J.T. Baker), ftalato ácido de potássio  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KOH}$  (Merck), carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Synth), ferrocianeto de potássio  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (99 % Ecibra), ferricianeto de potássio  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (98,5 % Vetec) e monohidrogeno carbonato de sódio  $\text{NaHCO}_3$  (Merck); base hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  (Qhemis); solvente orgânico álcool isopropílico  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (99 % J.T. Baker), para determinação da DQO (mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HgSO}_4$ ), utilizou-se reagente comercial (Hach).

As soluções simuladas foram preparadas, separadamente, com um corante antraquinônico verde ácido 28 (VA 28) e um azo corante amarelo direto 12 (AD 12), cujas estruturas moleculares estão representadas na Figura 2.1. Nenhum tratamento de purificação foi efetuado, ou seja, os corantes foram utilizados como recebidos da empresa Quimanil.

### 2.2 – PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS E ELETRODEPOSIÇÃO DOS FILMES DE $\text{PbO}_2$

Os substratos de titânio (Ti), titânio platinizado (Ti-Pt), e fibra de carbono (FC) foram empregados para a eletrodeposição do filme de  $\text{PbO}_2$ . Cada um destes eletrodos foi submetido a um pré-tratamento inicial, conforme será descrito adiante.

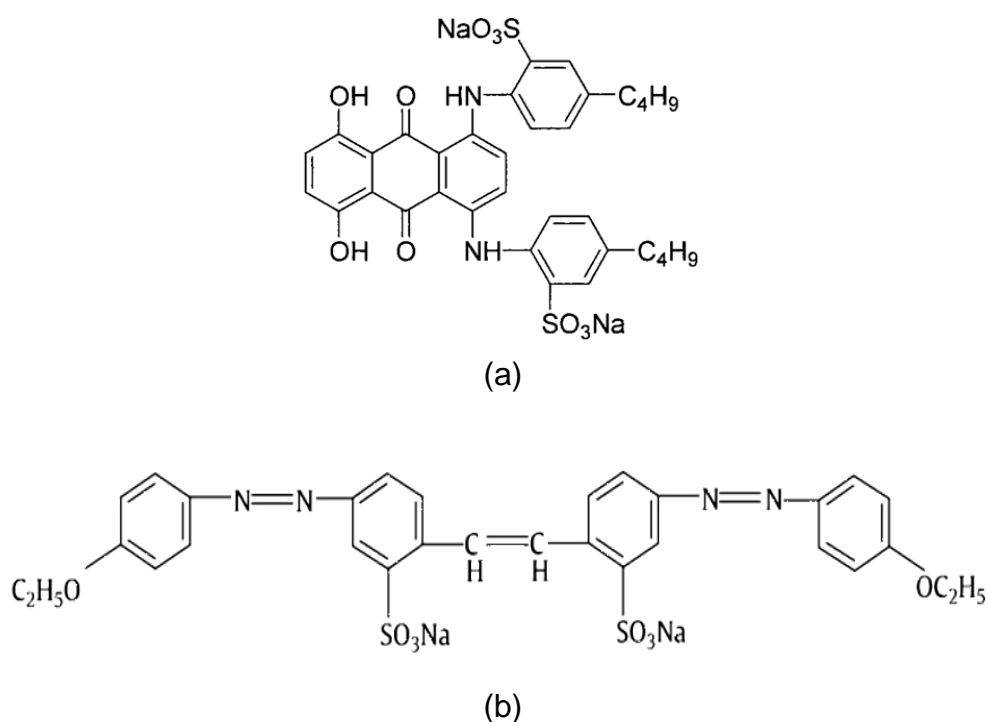


FIGURA 2.1 – Estrutura molecular dos corantes utilizados: a) verde ácido 28 (VA 28; antraquinônico) e b) amarelo direto 12 (AD 12; azo).

Uma lâmina de titânio (Ti 99,9 % Sigma-Aldrich) de 1 mm de espessura foi cortada em peças de 3,1 cm x 2,7 cm. Em seguida, para aumentar a rugosidade, suas duas faces foram jateadas com microesferas de vidro (60 – 70  $\mu\text{m}$ ) no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC – USP). As peças de Ti foram, então, desengraxadas em álcool isopropílico por 20 min, sob agitação ultrassônica. Posteriormente, algumas peças de Ti foram submetidas ao processo de eletrodeposição do filme de Pt, utilizando-se uma célula eletroquímica composta por duas placas de Pt como contra eletrodo e o eletrodo de trabalho de Ti. Uma solução constituída por  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  20 g  $\text{L}^{-1}$  em HCl 8,2 mol  $\text{L}^{-1}$  mantida a 65 °C foi utilizada sob agitação magnética. Previamente ao processo de eletrodeposição, os substratos de Ti eram decapados por 30 s em HCl concentrado em ebulição. O processo de eletrodeposição foi realizado, aplicando-se uma densidade de corrente de 118 mA  $\text{cm}^{-2}$  durante 10 min, tempo necessário para a formação de 36 mg  $\text{cm}^{-2}$  de massa eletrodepositada, considerando-se 100 % de eficiência faradaica. Após, os eletrodos de Ti-Pt foram imersos em água desionizada a 65 °C, onde permaneceram até atingir a temperatura ambiente, sendo submetidos, imediatamente, ao processo de eletrodeposição dos filmes de  $\text{PbO}_2$ . Algumas outras peças de Ti jateadas e

desengraxadas também foram decapadas nas mesmas condições descritas acima e, logo em seguida, submetidas ao processo de eletrodeposição dos filmes de  $\text{PbO}_2$ .

Os substratos de fibra de carbono (FC) utilizados foram cortados, inicialmente num tamanho maior, de um tecido de FC (PWB-3/Stackpole), conforme mostra a fotografia da Figura 2.2a. Como este material apresenta baixa molhabilidade em água, vários tratamentos descritos na literatura foram realizados, selecionando-se aquele que apresentou a melhor resposta eletroquímica. Este tratamento consistiu em tratar termicamente o pedaço de FC em forno à temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h em atmosfera de  $\text{O}_2$  (ar). Em seguida, o pedaço de FC foi retirado do forno e, após atingir a temperatura ambiente imerso, em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 % V/V) previamente aquecida ( $50\text{ }^\circ\text{C} - 70\text{ }^\circ\text{C}$ ) por mais 1 h e, posteriormente, lavado com água desionizada. Após ser enxaguado abundantemente, o pedaço de FC foi armazenado em água desionizada para evitar a adsorção de impurezas na sua superfície (DAVOGLIO, 2009). O pedaço de FC foi então cortado em peças na forma de bandeiras (eletrodos) com dimensões de 3,1 cm x 2,7 cm, sendo cada uma delas fixada em suporte de acrílico, como ilustrado na Figura 2.2b. O contato elétrico foi realizado pela colocação, sob pressão, de uma lâmina de cobre sobre a haste do eletrodo de FC, a fim de evitar que o tecido de FC se desfiasse (vide Figura 2.2 b).

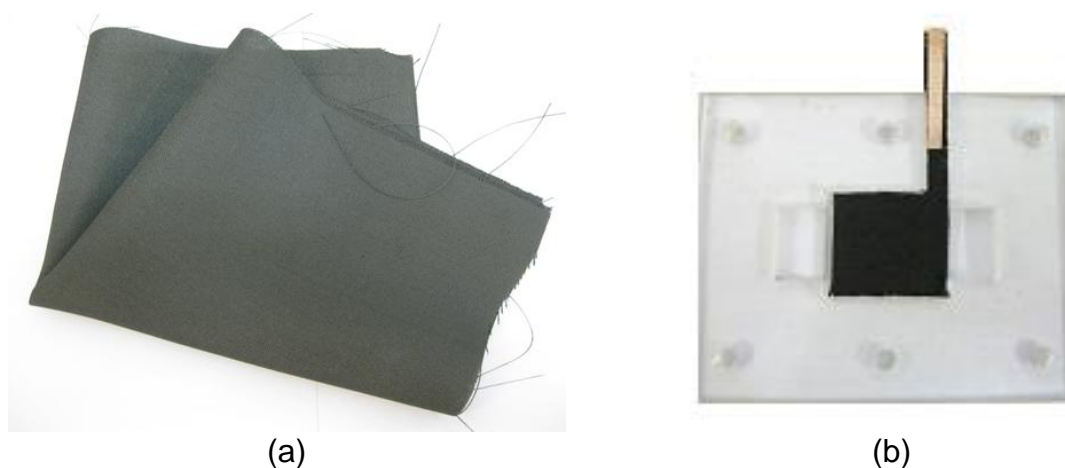


FIGURA 2.2 – Fotografias que ilustram: a) o tecido de fibra de carbono (FC) e b) eletrodo de FC fixado em suporte de acrílico.

O crescimento dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sobre os substratos de Ti, Ti-Pt e FC foram conduzidos a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  e de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 2.1. As eletrólises foram realizadas por um tempo tal, que resultassem numa quantidade de material depositado de  $50\text{ mg cm}^{-2}$ , supondo 100 % de eficiência faradaica. Para isto, foi empregada uma célula eletroquímica termostatzada composta por um termômetro e quatro eletrodos, sendo dois contra eletrodos de aço inoxidável, um eletrodo de trabalho (Ti ou Ti-Pt) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), como ilustrada na Figura 2.3a. No caso do substrato de FC, o filme de  $\text{PbO}_2$  foi obtido em um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa constituído por placas de acrílico intercaladas por placas de silicone para vedação. Nas placas de acrílico foram embutidos três eletrodos, um em cada placa, sendo dois contra eletrodos de níquel e um eletrodo de trabalho (FC), como mostra a Figura 2.3b. A solução eletrolítica contendo os íons  $\text{Pb}^{2+}$  foi utilizada em fluxo no reator (Figura 2.3c) com a finalidade de melhorar o transporte das espécies de  $\text{Pb}^{2+}$  para as regiões mais internas da FC, evitando-se assim apenas um crescimento superficial do filme de dióxido de chumbo.

TABELA 2.1 – Condições experimentais utilizadas na eletrodeposição dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sobre os substratos de Ti, Ti-Pt e FC.

Substrato	Solução	Densidade de corrente	Tempo	Sistema eletroquímico
Ti	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ LSS $1,0\text{ g L}^{-1}$	$5\text{ mA cm}^{-2}$	2 h e 16 min	Célula eletroquímica sob agitação magnética
Ti-Pt	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ LSS $0,5\text{ g L}^{-1}$	$20\text{ mA cm}^{-2}$	34 min	Célula eletroquímica sob agitação magnética
FC	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ LSS $0,5\text{ g L}^{-1}$	$5\text{ mA cm}^{-2}$	2 h e 16 min	Reator eletroquímico tipo filtro-prensa; vazão de $1,0\text{ L min}^{-1}$



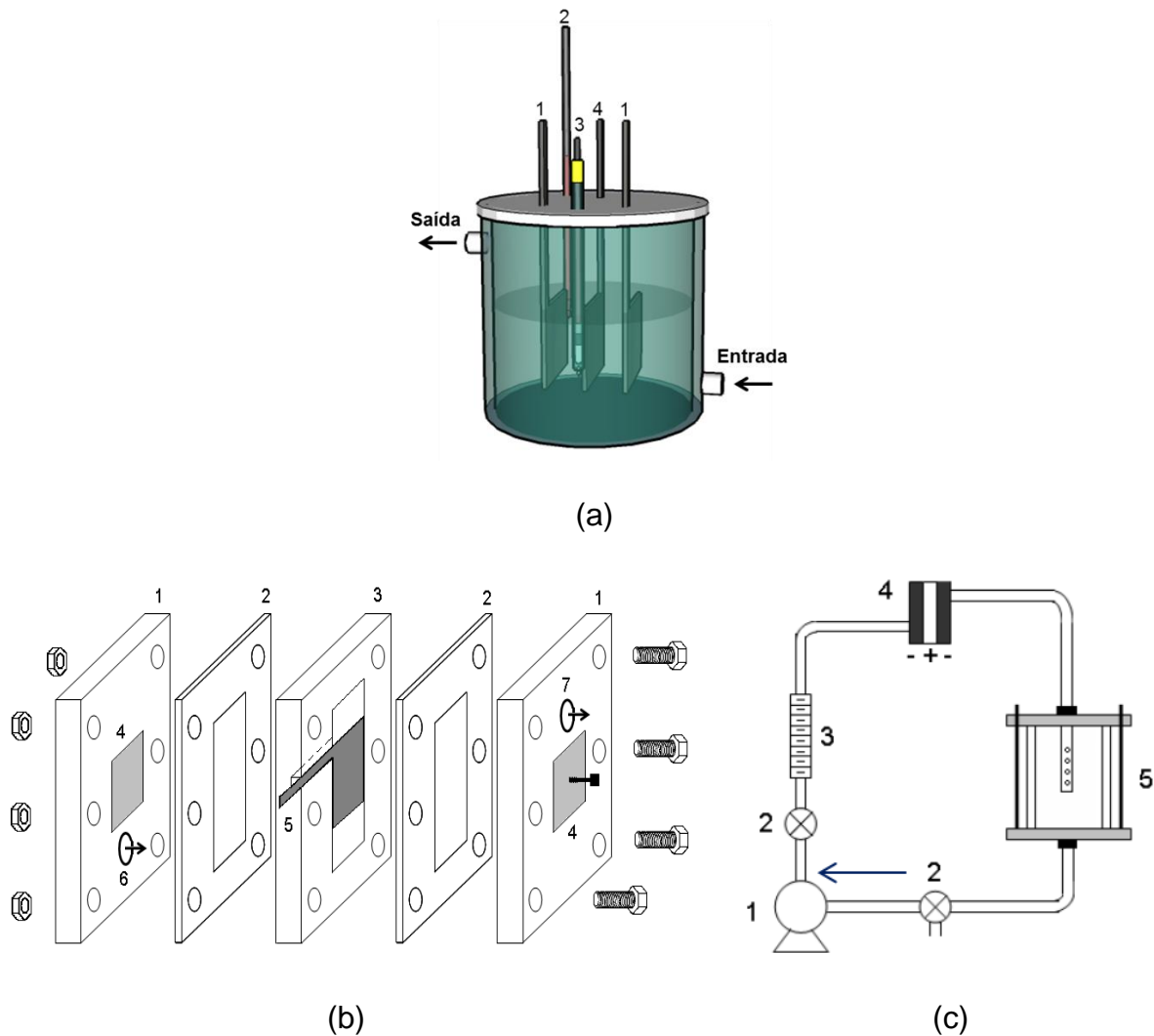


FIGURA 2.3 – Representações esquemáticas: a) da célula eletroquímica utilizada na obtenção dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sobre os substratos de Ti e Ti-Pt, sendo 1) contra-eletrodos de aço inoxidável AISI 304, 2) termômetro, 3) eletrodo de referência (ECS) e 4) eletrodo de Ti ou Ti-Pt; b) do reator eletroquímico tipo filtro-prensa utilizado na obtenção do filme de  $\text{PbO}_2$  sobre o substrato de FC, sendo: 1) placas de acrílico contendo o contra eletrodo de níquel (4), 2) placas de silicone para vedação, 3) placa de acrílico com o eletrodo de FC (5) e 6) e 7) entrada e saída da solução eletrolítica, respectivamente e; c) sistema eletroquímico utilizado na eletrodeposição do filme de  $\text{PbO}_2$  sobre o substrato de FC, sendo: 1) bomba magnética, 2) válvulas, 3) rotâmetro, 4) reator filtro-prensa e 5) reservatório termostaticado. Figuras b e c extraídas de AQUINO (2011).

## 2.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE PbO<sub>2</sub>

A caracterização física dos eletrodos foi feita através de técnicas usuais de caracterização de superfícies, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio de um microscópio Philips XL – 30 FEG, alocado no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa da UFSCar e difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Siemens, modelo D5000, alocado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC do Departamento de Química – DQ também da UFSCar. Os difratogramas de raios X foram realizados com radiação CuK $\alpha$  e filtro de Ni e velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup> num intervalo de 20° a 80°. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para se conhecer a morfologia dos filmes de PbO<sub>2</sub> obtidos e a técnica de difração de raios X para identificar as fases cristalinas presentes nestes óxidos, de acordo com o banco de dados do *Joint Committee of Diffraction Standards* – JCPDS.

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi feita pela técnica de voltametria cíclica em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C, no intervalo de potencial de 0,5 a 2,5 V (vs. ECS) e a uma velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>. A varredura linear de potencial foi utilizada para estudar o comportamento dos distintos eletrodos frente à reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Para tal, os eletrodos de PbO<sub>2</sub> foram submetidos a varreduras lineares de potencial em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C, no intervalo de 1,5 a 3,0 V (vs. ECS) e a uma velocidade de varredura de 30 mV s<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional, semelhante àquela da Figura 2.3a, constituída do eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de Pt e um eletrodo de referência (ECS).

## 2.4 – SISTEMA ELETROQUÍMICO UTILIZADO NA DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO CORANTE

A eletrooxidação de 0,5 L de solução contendo o corante VA 28 ou AD 12 foi conduzida sobre os diferentes materiais de eletrodos, utilizando o mesmo sistema eletroquímico empregado para a eletrodeposição do filme de PbO<sub>2</sub> sobre o

eletrodo de FC ilustrado nas Figuras 2.3b e c. Os eletrodos de  $\text{PbO}_2$  foram fixados no suporte de acrílico com cola de silicone, deixando-se uma área exposta de  $11,78 \text{ cm}^2$  para os eletrodos de  $\text{Ti/PbO}_2$  e  $\text{Ti-Pt/PbO}_2$  e de  $6,72 \text{ cm}^2$  para o eletrodo de  $\text{FC/PbO}_2$ . Além disso, antes de cada experimento os eletrodos eram submetidos a um pré-tratamento anódico em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 10 min, aplicando-se a mesma densidade de corrente a ser utilizada no experimento subsequente. Este tratamento era feito para a remoção superficial de qualquer impureza orgânica adsorvida no filme de  $\text{PbO}_2$ .

## 2.5 – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

### 2.5.1 – COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE

O sistema eletroquímico utilizado foi caracterizado determinando-se o efeito da temperatura no coeficiente de transporte de massa, por meio da técnica da densidade de corrente limite (CAÑIZARES et al., 2006). Para o cálculo do coeficiente de transporte de massa, realizaram-se curvas de polarização em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55 °C), mantendo-se fixa uma vazão de  $7,0 \text{ L min}^{-1}$  para os eletrodos de  $\text{Ti/PbO}_2$  e  $\text{Ti-Pt/PbO}_2$  e de  $3,5 \text{ L min}^{-1}$  para o eletrodo de  $\text{FC/PbO}_2$ . A solução utilizada neste estudo era composta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (eletrólito suporte),  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (composto a ser oxidado) e  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (composto a ser reduzido), previamente desaerada com  $\text{N}_2$  por 10 min. A concentração duas vezes maior da espécie  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em relação à  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  foi empregada visando evitar que a corrente do sistema fosse limitada pelo processo catódico. As curvas de polarização foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ecochemie/Autolab, modelo PGSTAT 3, interfaciado a um computador e gerenciado pelo software GPES Autolab, variando-se o potencial em saltos de 0,1 e/ou 0,2 mV desde 0 V até 2,4 V. Após cada salto de potencial, esperava-se por 60 s para que a corrente se estabilizasse. Desta forma, foram obtidas curvas de corrente em função do potencial semelhantes a do gráfico da Figura 2.4, que permitiram identificar um patamar típico de corrente limite.

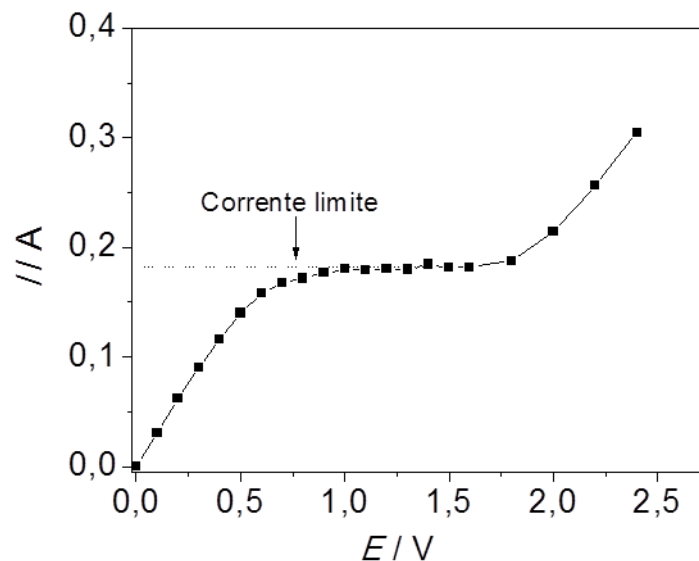


FIGURA 2.4 – Curva típica de corrente em função do potencial para a determinação da corrente limite. Curva obtida em 15 °C para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Com os valores de corrente limite obtidos pelos gráficos de  $I$  vs.  $E$  para cada temperatura investigada foi determinado o coeficiente de transporte de massa  $k_m$  para os diferentes materiais de eletrodo com auxílio da equação (1.23). Adicionalmente, com a equação 1.26, determinou-se a densidade de corrente limite inicial ( $j_{lim}$ ), utilizando-se os valores de DQO inicial ( $\text{mol m}^{-3}$ ) e o coeficiente de transporte de massa  $k_m$ . Supondo que o coeficiente de difusão do corante é semelhante ao do íon  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ , ao utilizar valores de densidade de corrente acima da  $j_{lim}$  o processo de oxidação será então, controlado por transporte de massa, onde a velocidade do processo de degradação dependerá da difusão das espécies orgânicas até a superfície do eletrodo, e abaixo da  $j_{lim}$  a velocidade do processo de degradação será controlada pela transferência de carga.

## 2.5.2 – COEFICIENTE DE REYNOLDS

O coeficiente de Reynolds, embora introduzido conceitualmente em 1851 por um cientista da época, tornou-se popularizado na mecânica dos fluidos pelo engenheiro hidráulico e físico irlandês, Osborne Reynolds em 1883. Em seus estudos teóricos e experiências práticas de laboratório demonstrou a existência de três tipos de escoamento: laminar, transitório e turbulento. O escoamento laminar se

caracteriza por um escoamento em camadas planas onde as moléculas do fluido estão aderentes umas as outras, fluindo em camadas paralelas e de maneira organizada. No escoamento turbulento as moléculas do fluido oscilam em torno de seu próprio eixo com trajetórias não bem definidas que promovem uma mistura intensa do líquido devido a movimentos desordenados. Já o escoamento transitório ocorre quando ainda existem moléculas fluindo aderentes entre si e oscilação das moléculas em torno de seu próprio eixo. Como seu próprio nome diz, o escoamento transitório ocorre entre a transição do escoamento laminar para o escoamento turbulento.

O coeficiente de Reynolds pode ser determinado pela equação (ANGLADA et al., 2010):

$$Re = \frac{v Dh}{\nu} \quad (2.1)$$

onde,  $v$  é a velocidade média do fluido ( $m\ s^{-1}$ ),  $Dh$  o diâmetro equivalente (m) (determinado multiplicando-se a área da seção transversal do reator por dois e dividindo-se pelo semi-perímetro do reator) e  $\nu$  a viscosidade cinemática do fluido ( $m^2\ s^{-1}$ ).

Portanto, o tipo de escoamento de um dado fluido pode ser caracterizado pelo valor calculado de  $Re$ , sendo: laminar quando o valor de  $Re$  está entre 0 e 2000, transitório quando o valor de  $Re$  está entre 2000 e 4000 e turbulento quando o valor de  $Re$  é maior ou igual a 4000.

## 2.6 – METODOLOGIA ESTATÍSTICA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A otimização do processo de degradação dos corantes VA 28 e AD 12 utilizando os distintos eletrodos de  $PbO_2$  foi realizada empregando-se um planejamento experimental completo do tipo composto central  $2^4$ , sendo investigadas as seguintes variáveis independentes: pH, densidade de corrente ( $j$ ), temperatura ( $\theta$ ) e concentração de NaCl ( $[NaCl]$ ). A Tabela 2.1 ilustra as variáveis e os níveis codificados investigados no planejamento experimental empregado. Para melhor visualização dos efeitos das variáveis no desempenho do sistema foram

construídas superfícies de resposta e gráficos de contorno. Além disso, tendo como base estudos prévios realizados por nosso grupo de pesquisa (ANDRADE et al., 2009 e AQUINO et al., 2010b), algumas variáveis foram mantidas constantes durante os experimentos, sendo elas: concentração de eletrólito suporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , concentração de corante de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , volume de solução de  $0,5 \text{ L}$  e vazão de  $7 \text{ L min}^{-1}$  ( $v = 0,678 \text{ m s}^{-1}$ ) para os eletrodos de  $\text{Ti/PbO}_2$  e  $\text{Ti-Pt/PbO}_2$ . No caso do eletrodo de  $\text{FC/PbO}_2$ , a vazão utilizada foi de  $3,5 \text{ L min}^{-1}$  ( $v = 0,339 \text{ m s}^{-1}$ ), a fim de se evitar uma possível exposição do substrato por rupturas do filme de óxido, uma vez que, este eletrodo é constituído de um tecido flexível de FC com um filme rígido depositado em sua superfície.

TABELA 2.2 – Planejamento experimental composto central completo  $2^4$  e variáveis investigadas com seus respectivos níveis codificados.

Variáveis independentes	Ponto Central	Parte Cúbica		Parte Axial	
	Níveis codificados				
	0	-1	1	-2	2
pH	7	5	9	3	11
$j / \text{mA cm}^{-2}$	40	30	50	20	60
$\theta / ^\circ\text{C}$	35	25	45	15	55
$[\text{NaCl}] / \text{g L}^{-1}$	1	0,5	1,5	0	2,0

Os experimentos foram feitos em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. Os ensaios foram realizados de acordo com os dados da Tabela 2.2, sendo 4 experimentos no ponto central, 16 na parte cúbica e 8 na parte axial, totalizando 28 experimentos. Em todos eles, a temperatura foi mantida constante com auxílio de um banho e o pH da solução constantemente monitorado e ajustado com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$ .

O desempenho dos eletrodos de  $\text{PbO}_2$  na eletrooxidação dos corantes VA 28 e AD 12 foi analisado a partir da remoção de 90 % da cor ( $Q^{90}$ ) e da porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio [ $DQO$  (%)], após 3 h de eletrólise. A análise da descoloração foi monitorada em diferentes tempos no

decorrer das eletrólises por meio de um espectrofotômetro UV-Vis da Amersham Pharmacia Biotech, modelo Ultrospec 2100 pro, no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. Para tal, um volume de amostra de 3,0 mL da solução eletrolisada era analisada e, logo em seguida, devolvida ao reservatório do sistema.

Os valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada ( $A \text{ h L}^{-1}$ ) para atingir 90 % de descoloração ( $Q^{90}$ ) foram calculados com a equação:

$$Q^{90} = \frac{I (t/60)}{V} \quad (2.2)$$

onde  $I$  é a corrente aplicada (A),  $t$  o tempo de eletrólise (min),  $V$  o volume da solução eletrolisada (L) e 60 o fator de conversão de min para h.

Para o cálculo da absorbância relativa ( $A_{rel}$ ), utilizou-se a equação 2.3 conhecendo-se os valores de absorbância inicial no tempo  $t = 0$  ( $ABS_{t0}$ ) e no tempo  $t$  ( $ABS_t$ ) nos comprimentos de onda de 695 nm e 400 nm para os corantes VA 28 e AD 12, respectivamente.

$$100 A_{rel} = \frac{ABS_t}{ABS_{t0}} \quad (2.3)$$

O abatimento da demanda química de oxigênio ( $DQO$ ) foi monitorado ao longo das eletrólises, em intervalos de tempo pré-definidos. As medidas foram realizadas utilizando-se 2,0 mL de solução eletrolisada e reagente da marca Hach para  $DQO$  na faixa de 0 a 150  $\text{mg L}^{-1}$ . Logo após a coleta, as amostras foram transferidas para frascos contendo a solução digestora comercial, agitadas e colocadas em um bloco digestor Hach, onde eram mantidas por 2 h a 148 °C, para a completa digestão da matéria orgânica. Ao término da digestão, as amostras foram deixadas ao ar até a temperatura ambiente ser atingida. Em seguida, foi determinada a concentração de  $DQO$  em  $\text{mg L}^{-1}$  das amostras, utilizando um espectrofotômetro Hach, modelo DR/2010 no comprimento de onda de 420 nm. Cabe ressaltar que a concentração de NaCl utilizada nos diferentes ensaios estava abaixo do valor estipulado pelo fabricante, não interferindo no resultado deste método analítico para a determinação da  $DQO$ .

A eficiência do processo de eletrooxidação das soluções dos corantes também foi avaliada por meio do consumo energético ( $w$ ), calculado de acordo com a equação:

$$W = \frac{UIt}{V} \quad (2.4)$$

onde  $U$  é o potencial de célula,  $I$  a corrente aplicada,  $t$  o tempo de eletrólise e  $V$  o volume da solução eletrolisada.

Utilizando como respostas os valores de  $Q^{90}$  e  $DQO$ , o modelo matemático foi ajustado por meio 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  $Y$  é a resposta observada,  $b_0$  um coeficiente constante,  $b_i$ ,  $b_{ii}$  e  $b_{ij}$  os coeficientes do modelo e  $X_i$  e  $X_j$  as variáveis independentes. Ademais, os valores dos coeficientes podem ser calculados, empregando-se uma equação matricial e o método dos mínimos quadrados. Este método baseia-se na localização do ajuste que fornece a menor soma possível dos quadrados dos erros; daí o nome de método dos mínimos quadrados, que também é conhecido como análise de regressão, sendo definido pela equação (BARROS NETO *et al.*, 2007):

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (2.5)$$

onde  $(X^t X)^{-1}$  é a matriz inversa do produto da matriz  $X$  pela sua transposta e  $y$  o vetor resposta.

O erro puro e a falta de ajuste foram analisados mediante os resultados obtidos pelas 4 réplicas do ponto central (nível 0, para as 4 variáveis).

A escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi feita com auxílio da análise de variância da tabela ANOVA e de acordo com testes estatísticos de *Student* (teste  $t$ ) e *Fischer* (teste  $F$ ) (MYERS *et al.*, 2009). Além disso, os modelos matemáticos, as superfícies de resposta e os gráficos de contorno foram construídos com auxílio dos softwares Microsoft Excel 2010 e Origin 8.0.

## 2.7 – DETERMINAÇÃO DE ÍONS $Pb^{2+}$ EM SOLUÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO TUBULAR NA CHAMA – FF – AAS

Após cada eletrólise, 10 mL de solução foram coletadas e armazenadas para a determinação da concentração de íons  $Pb^{2+}$  por espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama.



As determinações de  $Pb^{2+}$  foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da Varian, modelo AA240FS equipado com lâmpada de deutério para correção da radiação de fundo e alocado no DQ – UFSCar. A quantificação da concentração de íons  $Pb^{2+}$  nas amostras foi efetuada no comprimento de onda de 283,3 nm com chama de ar-acetileno com vazões de 13,5 L  $min^{-1}$  e 2,0 L  $min^{-1}$  respectivamente. Com a finalidade de aumentar a sensibilidade desta técnica, um tubo de Ni 99 % (10 cm de comprimento, 1,0 cm de diâmetro interno e 1,2 cm de diâmetro externo) foi posicionado sobre a chama ar-acetileno funcionando como uma célula de atomização que prolonga o tempo de residência da nuvem atômica no caminho ótico, permitindo que o feixe proveniente da lâmpada de catodo oco passasse por seu interior melhorando, assim, a determinação da concentração dos íons  $Pb^{2+}$  nas soluções (MIRANDA et al., 2009 e MIRANDA, 2012). Antes das análises foram preparadas curvas de calibração a partir de uma solução padrão de íons  $Pb^{2+}$  de concentração 1000 mg  $L^{-1}$ . As diluições foram efetuadas a partir da solução padrão de íons  $Pb^{2+}$  com a adição de 1 mL de  $HNO_3$ . Os valores de concentração escolhidos para a confecção das curvas foram os seguintes: 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5 e 0, 2,5, 5,0, 10, 15, 20 mg  $L^{-1}$ .

## **2.8 – ELETROOXIDAÇÃO DOS CORANTES VA 28 E AD 12 UTILIZANDO ELETRODOS COMERCIAIS DE DDB E ADE**

Após otimizar o processo de eletrooxidação dos corantes VA 28 e AD 12 pela metodologia estatística de planejamento fatorial, as melhores condições experimentais encontradas para os eletrodos de  $\beta$ - $PbO_2$  foram empregadas, para efeito de comparação, com eletrodos comerciais de Nb/DDB e ADE (Ti/ $RuO_2$ ).

O eletrodo de DDB (2000 – 4500 ppm) utilizado apresentava área total exposta igual a 11,52  $cm^2$  e foi adquirido da empresa Condias GmbH Conductive Diamond Products (Itzehoe, Alemanha). Os filmes de DDB, com cerca de 5  $\mu m$  de espessura, foram depositados pelo método da deposição de vapor químico (CVD) sobre um substrato de nióbio de 2 mm de espessura. O eletrodo de ADE de Ti/ $RuO_2$  tipo malha estendida com área geométrica de 11,78  $cm^2$  foi adquirido da empresa De Nora do Brasil (Sorocaba, SP). Cabe ressaltar que este estudo foi realizado apenas nas melhores condições experimentais encontradas para os eletrodos de Ti/ $\beta$ - $PbO_2$

e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, tendo sido conduzido, sob a supervisão do Prof. Dr. Vicente Montiel Leguey, na Faculdade de Ciências (Departamento de Química Física) da Universidade de Alicante, Espanha.

Para tal estudo, um sistema eletroquímico semelhante ao das Figuras 2.3b e c foi montado. As análises da remoção da cor da solução para determinação dos valores de  $Q^{90}$  foram realizadas num espectrofotômetro CECIL modelo CE 1011 em um único comprimento de onda (695 nm para o corante VA 28 e 400 nm para o corante AD 12). As medidas de *DQO* foram efetuadas utilizando o reagente da marca Hach Lange LCK 314 para *DQO* na faixa de 15 a 150 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram digeridas por 2 h em um bloco digestor Hach Lange LT 200 a 148 °C. Após atingirem a temperatura ambiente, a leitura da *DQO* foi realizada em um espectrofotômetro Hach Lange, modelo DR 3800 no comprimento de onda de 448 nm.

Além disso, a mineralização dos corantes foi acompanhada por meio da diminuição do carbono orgânico total (COT) da solução, utilizando-se um analisador Shimadzu, modelo TOC-VCSH. Esta técnica é baseada na conversão completa de todos os átomos de carbono presentes na amostra em CO<sub>2</sub>, permitindo, assim, avaliar o grau de mineralização das moléculas dos corantes ao longo do processo eletroquímico de degradação com os diferentes materiais de eletrodo. Antes de cada medida, o equipamento era calibrado com padrões de carbono total (CT), a partir de ftalato ácido de potássio 50 mg L<sup>-1</sup> e de carbono inorgânico (CI), a partir de uma mistura de monohidrogeno carbonato (44,25 %) e carbonato de sódio (55,75 %), ambos 25 mg L<sup>-1</sup>. Para a determinação do CT, a amostra era injetada na câmara de reação do analisador, mantida a 680 °C na presença de catalisadores de platina, sofrendo oxidação catalítica e transformando-se em CO<sub>2</sub>. Para o caso do CI, a amostra injetada reagia com ácido fosfórico 25 %, sendo convertida a CO<sub>2</sub>.

Desta forma, o cálculo do carbono orgânico total foi determinado em mg L<sup>-1</sup> com auxílio da equação (FONSECA et al., 2006):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (2.6)$$

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Ti/PbO<sub>2</sub>, Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> e FC/PbO<sub>2</sub>

O crescimento dos filmes de PbO<sub>2</sub> sobre os diferentes substratos foi conduzido tendo como base o estudo realizado por ANDRADE et al. (2007). Neste trabalho os autores avaliaram o desempenho de filmes PbO<sub>2</sub> sobre Ti-Pt com e sem a presença de dopantes, na degradação do corante têxtil azul reativo 19. Por apresentar boa estabilidade e os bons resultados na oxidação do corante com o eletrodo de Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> sem a presença de dopantes, as mesmas condições experimentais empregadas na produção do filme de PbO<sub>2</sub> foram utilizadas no presente trabalho. Estas condições encontram-se descritas na Tabela 2.1, como também as condições empregadas na eletrodeposição dos filmes de PbO<sub>2</sub> sobre os substratos de Ti e FC. No caso dos substratos de Ti e FC, algumas modificações em relação às condições experimentais utilizadas para o substrato de Ti-Pt foram efetuadas na deposição dos filmes de PbO<sub>2</sub>. Estas mudanças experimentais foram necessárias devido às características de cada substrato. Assim, com a finalidade de se obter filmes aderentes e bem distribuídos por toda a superfície dos substratos de Ti e FC, condições experimentais diferentes como densidade de corrente, composição da solução e tipo de agitação foram empregadas.

Utilizando o substrato de Ti, uma concentração maior do aditivo aniônico LSS foi adicionada com o objetivo de se proporcionar uma maior aderência do filme ao substrato. Além disso, como é bem conhecido, altas densidades de corrente favorecem a formação da camada passivante de TiO<sub>2</sub>, desta forma um valor de densidade de corrente quatro vezes menor (em relação a densidade de corrente utilizada para o eletrodo de Ti-Pt) foi aplicada para evitar ou minimizar a formação dessa camada passivante entre o substrato e o filme e, também, para favorecer a formação de um filme mais ordenado. Já para o substrato de FC, um sistema em fluxo foi utilizado para forçar o transporte das espécies de Pb<sup>2+</sup> para o interior das FC favorecendo a formação do filme de PbO<sub>2</sub> nas fibras mais internas evitando a formação preferencial do filme apenas na superfície do substrato, bem como a possível exposição do substrato devido ao não recobrimento das fibras de carbono. Um valor menor de densidade de corrente também foi empregado, neste

caso, a fim de proporcionar, como comentado anteriormente, a formação de um filme mais ordenado.

Os cronopotenciogramas registrados durante o crescimento dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sobre os diferentes substratos são apresentados na Figura 3.1. Os valores de potencial (de eletrodo para Ti-Pt/ $\text{PbO}_2$  e Ti/ $\text{PbO}_2$  e de célula para FC) permaneceram praticamente constantes durante todo o tempo de eletrodeposição, indicando a formação de um filme com predominância de uma única fase. Devido às distintas condições experimentais empregadas, os valores de potencial registrados foram diferentes, sendo de aproximadamente 1,45 V e 1,35 V vs. ECS para os eletrodos de Ti-Pt/ $\text{PbO}_2$  e Ti/ $\text{PbO}_2$ , respectivamente e de 1,95 V para o potencial de célula entre os eletrodos de FC/ $\text{PbO}_2$  (anodo) e Ni (catodo).

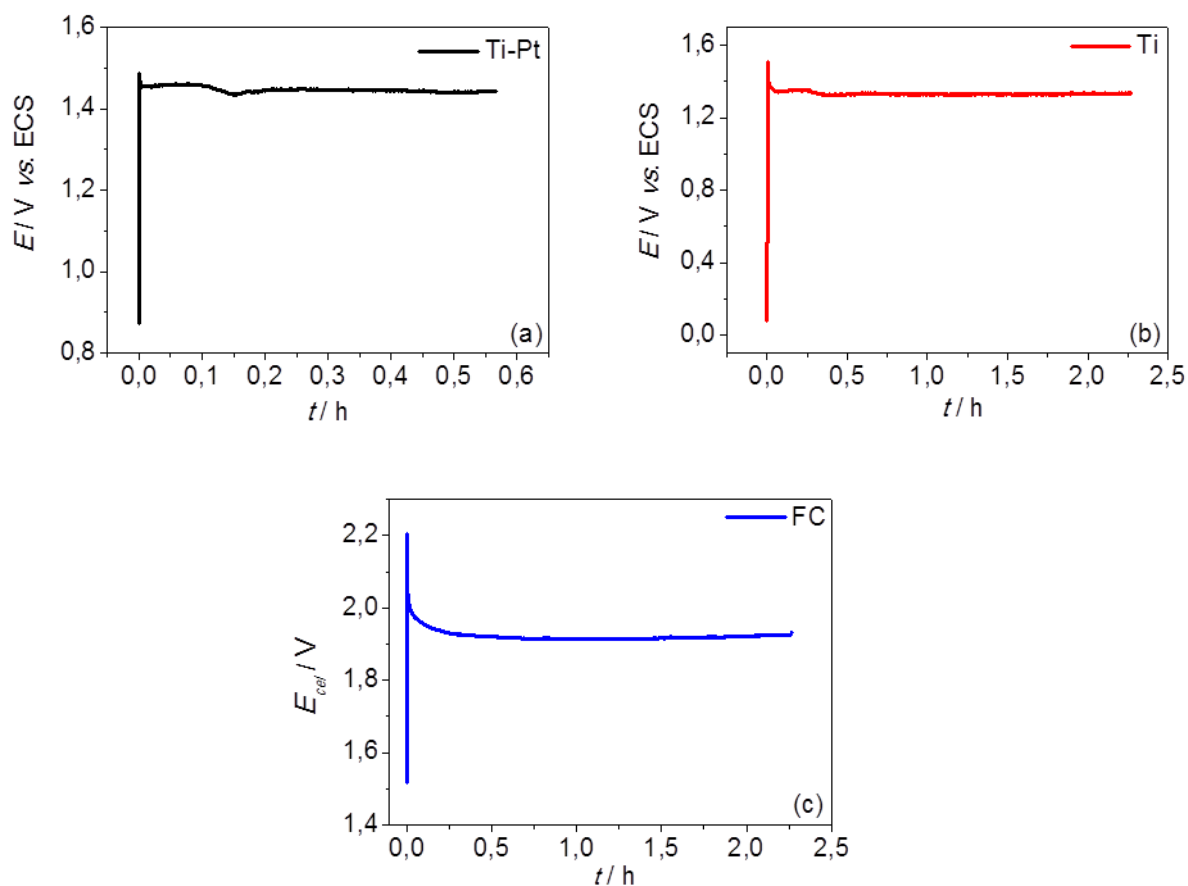


FIGURA 3.1 – Cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sobre os seguintes substratos: a) Ti-Pt ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ); b) Ti ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e c) FC ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

As micrografias obtidas por MEV-FEG para os filmes de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositados sobre os substratos de Ti-Pt e Ti são apresentadas na Figura 3.2. Analisando-se estas imagens, observa-se claramente a formação de filmes compactos, homogêneos e cristalinos. Ademais, nota-se também uma diferença no tamanho dos cristais formados que é dependente do valor da densidade de corrente empregado no processo. Um valor menor de densidade de corrente levou à formação de filmes com cristais de  $\text{PbO}_2$  maiores e bem distribuídos sobre toda a superfície do Ti (Figura 3.2b). Já o filme de  $\text{PbO}_2$ , formado sobre o substrato de Ti-Pt com um valor maior de densidade de corrente, apresentou cristais de tamanho menor com uma distribuição menos ordenada (Figura 3.2a). Tais observações são atribuídas principalmente ao fato da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) ser desfavorecida em menores valores de densidade de corrente. Com isto, a maior parte da corrente aplicada é destinada à formação do filme de  $\text{PbO}_2$ , obtendo-se, assim, filmes com cristais de tamanho maior e mais ordenados. Quando o valor da densidade de corrente é maior, a RDO é favorecida gerando maior quantidade de  $\text{O}_2$  na superfície do substrato e, portanto, filmes com tamanho de cristais menores e mais irregulares são formados (SHEN e WEI, 2003).

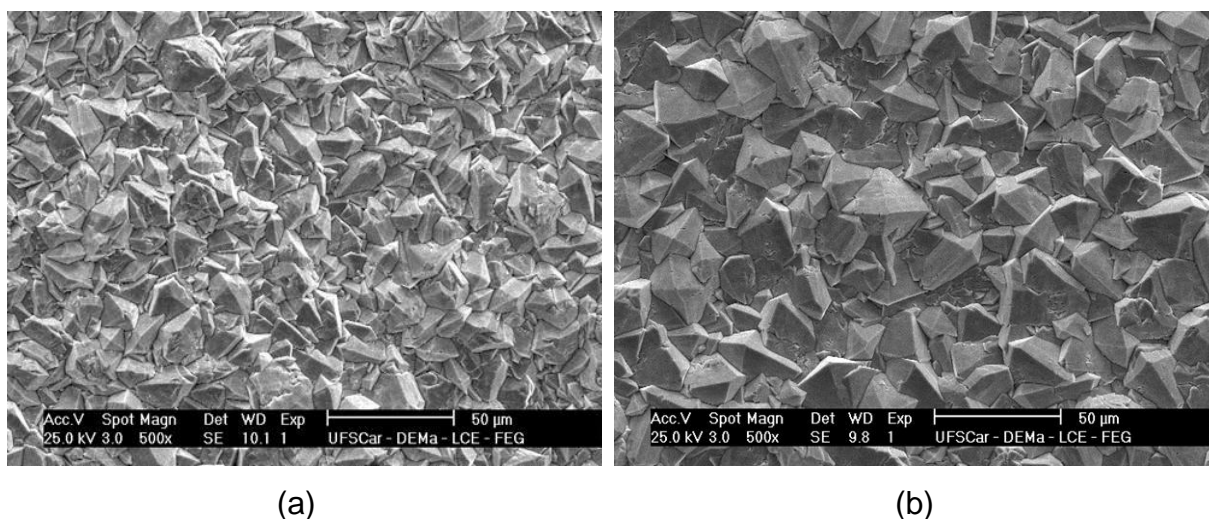


FIGURA 3.2 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para os filmes de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositados sobre os seguintes substratos: a) Ti-Pt ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e b) Ti ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ).

Na Figura 3.3 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV-FEG da FC antes e depois da eletrodeposição do filme de  $\text{PbO}_2$ , como também, um corte transversal do eletrodo de FC/ $\text{PbO}_2$ . Fica evidente nesta figura, a grande área superficial da FC, o que torna este material bastante promissor para aplicações em eletroquímica, especialmente em processos de degradação onde a área ativa e o material de eletrodo são parâmetros fundamentais. Além disso, as propriedades deste substrato podem ser melhoradas com a deposição do filme de  $\text{PbO}_2$ , podendo conferir maior resistência mecânica e atividade electrocatalítica para a oxidação de compostos orgânicos. Após a eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  sobre o substrato de FC em

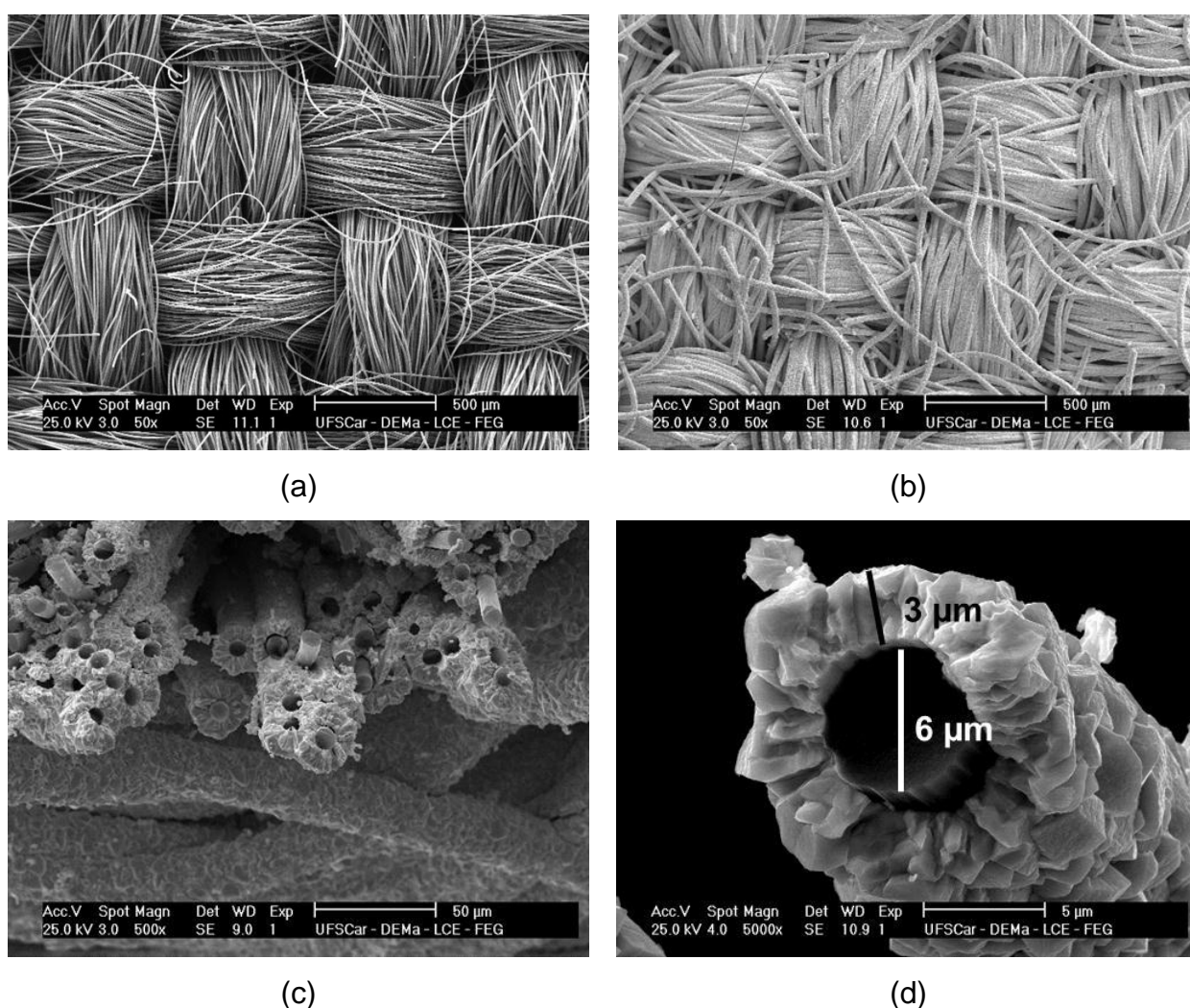


FIGURA 3.3 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para: a) FC antes da eletrodeposição do filme de  $\text{PbO}_2$ ; b) filme de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado sobre a FC ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e (c) e d) corte transversal do eletrodo de FC/ $\text{PbO}_2$ .

um sistema eletroquímico em fluxo ( $1,0 \text{ L min}^{-1}$ ), observa-se na Figura 3.2b a formação de um filme homogêneo, compacto e bem distribuído ao longo das inúmeras fibras do substrato. Outra constatação interessante é observada na Figura 3.3c do corte transversal do eletrodo, que possibilitou a visualização do bom recobrimento das fibras mais internas, bem como o crescimento do filme de  $\text{PbO}_2$  entre as fibras. Nesta mesma figura, também pode ser observado à pequena distância entre as fibras internas, assim como a formação do filme ao longo das fibras. Com a imagem da micrografia da Figura 3.3d foi possível estimar a espessura do filme e o diâmetro de cada fio da FC sendo de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$  e  $6 \mu\text{m}$  respectivamente.

Os resultados obtidos no crescimento do filme de  $\text{PbO}_2$  sobre a FC foram comparados com os apresentados por COSTA e DA SILVA (2012) que investigaram a eletrodeposição do filme de  $\text{PbO}_2$  sobre um substrato de FC (Maxepoxi), utilizando uma solução constituída por  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  sem a adição de qualquer aditivo, mantida a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética a uma densidade de corrente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  por um tempo de 8,4 min. Os autores relataram a formação de um filme de  $\text{PbO}_2$  com espessura de  $\sim 20 \mu\text{m}$ , com recobrimento preferencial apenas sobre a superfície do substrato sem o recobrimento de várias fibras nas regiões mais internas do material. Ao contrário do que foi observado neste trabalho as diferenças encontradas ocorreram devido à utilização de um sistema eletroquímico em fluxo e a aplicação de uma baixa densidade de corrente que favoreceram a formação do filme de  $\text{PbO}_2$  nas fibras mais internas do substrato, evitando-se um crescimento preferencial apenas na superfície da FC. Adicionalmente, ANDRADE (2006) constatou que filmes de  $\text{PbO}_2$  obtidos na ausência do aditivo LSS apresentavam baixa resistência mecânica e pouca aderência e não eram homogêneos com o aparecimento de manchas sobre o filme. Desta forma, a presença do aditivo LSS contribuiu, certamente, para a formação de um filme mais aderente, sem o aparecimento de manchas e com boa resistência mecânica. Portanto, fica evidente que as condições experimentais empregadas no presente trabalho influenciaram significativamente na morfologia dos filmes de  $\text{PbO}_2$  crescidos sobre o substrato de FC.

Por outro lado, as diferentes condições experimentais aplicadas não influenciaram as propriedades estruturais dos filmes de  $\text{PbO}_2$  formados sobre os distintos substratos, como pode ser constatado pela análise dos difratogramas de

raios X da Figura 3.4. Quando estes difratogramas foram comparados com o da ficha cristalográfica 41-1492 do JCPDS, todos os picos apresentaram-se coincidentes, sendo atribuídos, portanto, à forma tetragonal ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) sem nenhum traço da forma ortorrômbica ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>). Esses resultados estão em concordância com os relatados por BEMELMANS et al. (1996), que mostraram que a adição do aditivo LSS em meio ácido inibe o crescimento da fase  $\alpha$  e favorece, conseqüentemente, a formação da fase  $\beta$ . Nesta mesma figura é interessante notar que os difratogramas possuem diferentes intensidades de pico, sendo as maiores observadas para o filme de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> crescido sobre FC. Tal fato pode indicar o tipo de orientação cristalográfica preferencial dos cristais formados nos filmes. Analisando-se estas intensidades, o crescimento dos cristais dos filmes de PbO<sub>2</sub> segue preferencialmente uma orientação tridimensional, evidenciada pelas maiores intensidades dos picos  $\beta$  (101),  $\beta$  (211) e  $\beta$  (301). No entanto, o crescimento de cristais seguindo uma orientação bidimensional [maiores intensidades dos picos  $\beta$  (110),  $\beta$  (200) e  $\beta$  (220)] também foi observado para os filmes de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> crescidos sobre Ti-Pt e FC (ANDRADE, 2006). Além disso, é possível que as diferenças encontradas nos difratogramas de raios X podem estar relacionadas com as diferenças observadas nas micrografias obtidas por MEV-FEG para os filmes formados sobre os distintos substratos, isto é, formação de cristais maiores e bem distribuídos sobre o substrato de Ti e cristais menores e de diferentes tamanho sobre os substratos de Ti-Pt e FC (ANDRADE, 2006).



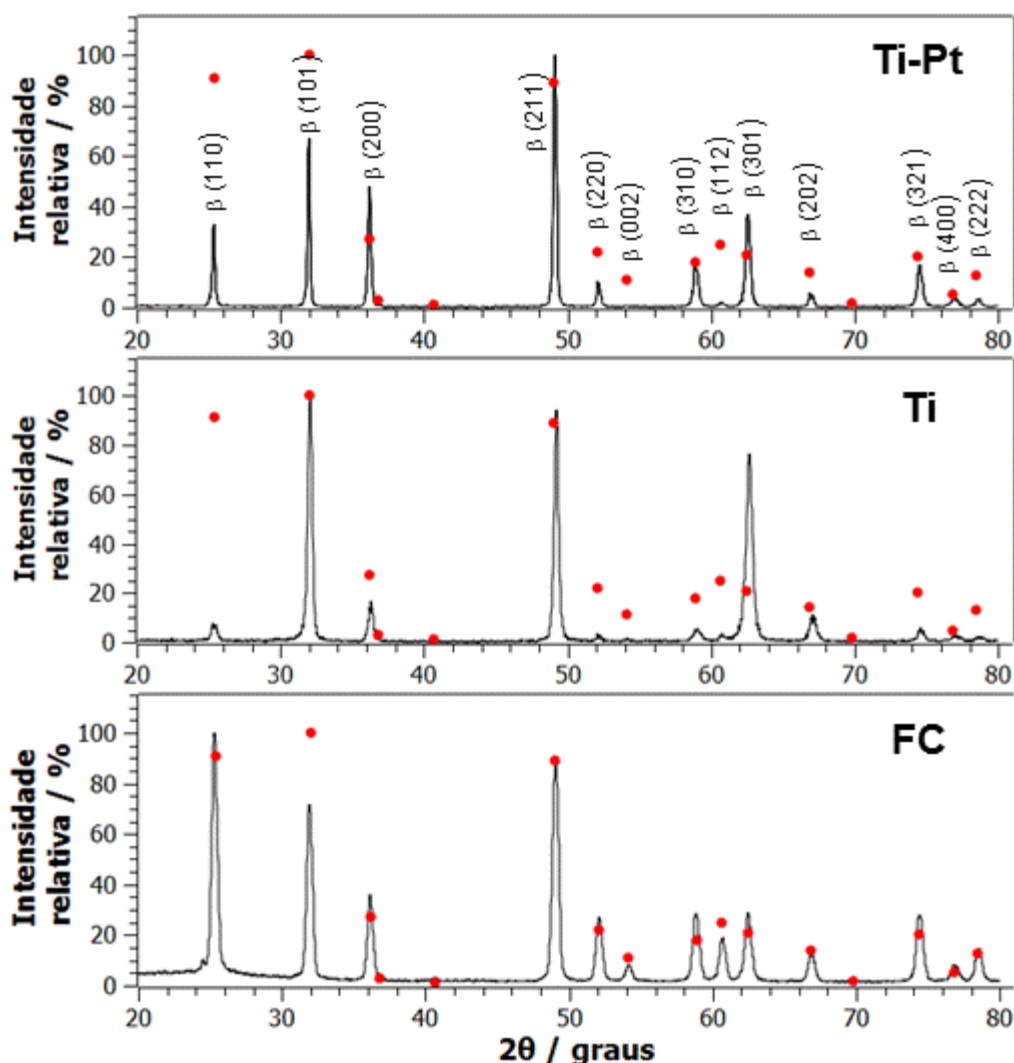
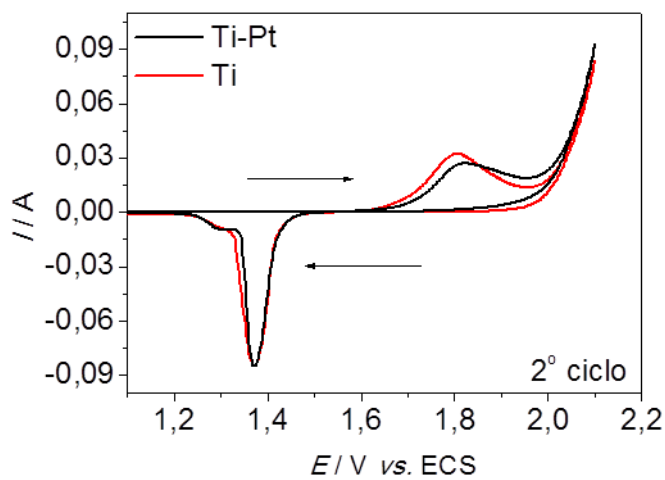
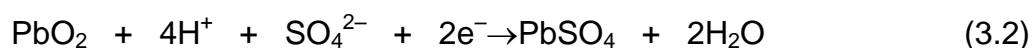
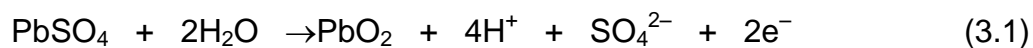
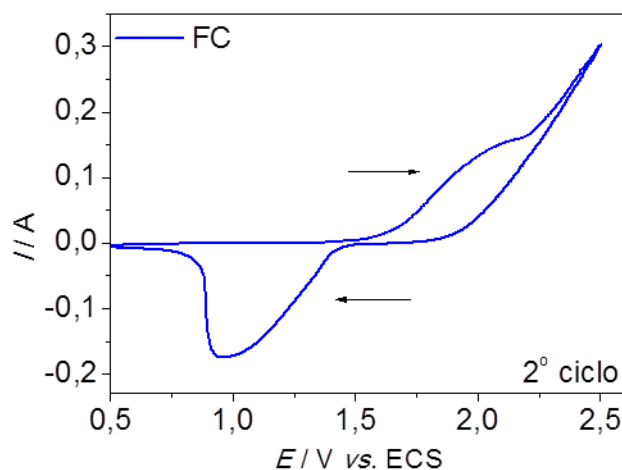


FIGURA 3.4 – Difratoformas de raios X obtidos para os filmes de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositados sobre os seguintes substratos: a) Ti-Pt ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ); b) Ti ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e c) FC ( $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e LSS  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada por voltametria cíclica em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma velocidade de varredura ( $v$ ) de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . A Figura 3.5 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta\text{-PbO}_2$ , Ti/ $\beta\text{-PbO}_2$  e FC/ $\beta\text{-PbO}_2$ . Analisando-se estes voltamogramas, observa-se um único pico anódico em aproximadamente  $1,8 \text{ V vs. ECS}$  para os dois primeiros eletrodos (Figura 3.5a) e  $2,0 \text{ V (FC) vs. ECS}$  para o terceiro eletrodo (Figura 3.5b). Na varredura catódica, os picos de redução para estes eletrodos ocorrem em  $1,4 \text{ V vs. ECS}$  e  $1,0 \text{ V vs. ECS}$ , respectivamente. Tais picos estão associados aos seguintes processos de oxidação e redução das equações 3.1 e 3.2 (PLETCHER e TAIT, 1981 e SOUZA et al., 1993):



(a)



(b)

FIGURA 3.5 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 mol  $\text{L}^{-1}$  a 25 °C e  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  para: a) Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e Ti/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e (b) FC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ .

Outra importante característica dos materiais de eletrodo a ser avaliada é a RDO, que para a oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos, o material de eletrodo tem que apresentar um alto valor de sobrepotencial para a RDO, já que essa reação ocorre paralelamente ao processo de oxidação dos efluentes

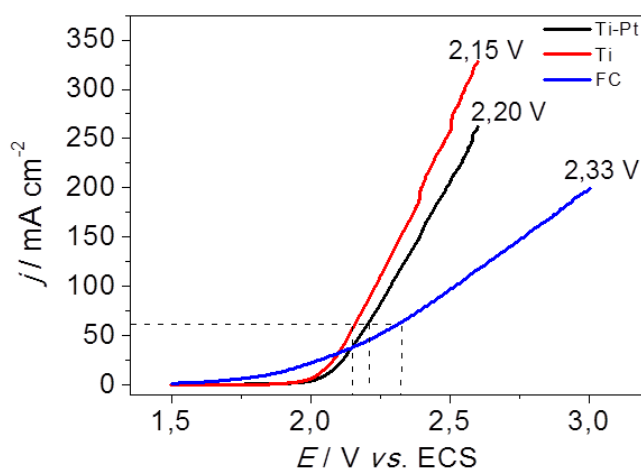


FIGURA 3.6 – Varreduras lineares de potencial obtidas para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 °C e  $\nu = 30$  mV s<sup>-1</sup>.

diminuindo a eficiência do processo, pois a corrente aplicada preferencialmente é utilizada para o desprendimento de oxigênio. Desta forma, o comportamento dos distintos eletrodos frente à RDO foi avaliado por meio de varreduras lineares de potencial em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 °C e  $\nu = 30$  mV s<sup>-1</sup>, conforme ilustrado na Figura 3.6. Dado que o maior valor de densidade de corrente utilizado nos estudos de degradação dos corantes foi de 60 mA cm<sup>-2</sup>, este valor foi utilizado para analisar o sobrepotencial para a RDO nos distintos eletrodos. Assim, observa-se na Figura 3.6 que o valor do sobrepotencial referente à RDO é de 2,15 V; 2,20 V e 2,33 V vs. ECS para os eletrodos de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, respectivamente. Os resultados mostraram que os eletrodos possuem valores próximos para a RDO, mas com um valor de sobrepotencial um pouco maior para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Além disso, é importante ressaltar que o valor da área utilizado para o cálculo da densidade de corrente para o eletrodo FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi o da área geométrica e não o da área real. Sendo assim, o desempenho deste eletrodo frente à RDO poderia ser ainda melhor, desde que se tenha em conta o valor da área real do eletrodo.

### 3.2 – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

#### 3.2.1 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE

O sistema eletroquímico utilizado foi caracterizado determinando-se o efeito da temperatura no coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ), por meio da técnica da densidade de corrente limite (CAÑIZARES et al., 2006). Os valores dos  $k_m$  do sistema eletroquímico, foram determinados a partir de medidas cronoamperométricas em  $K_4Fe(CN)_6$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $K_3Fe(CN)_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $Na_2CO_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , no intervalo de potencial de 0 a 2,4 V mantendo-se constante a vazão

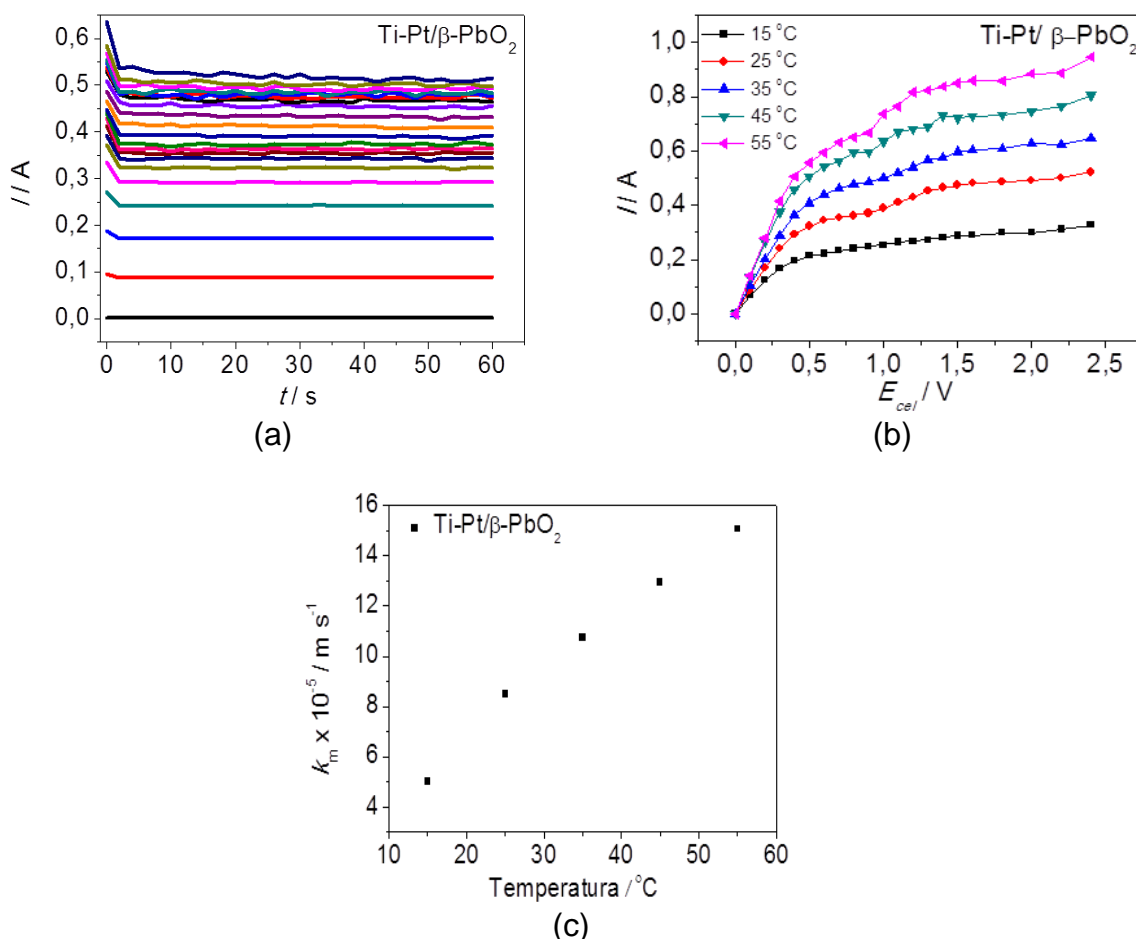


FIGURA 3.7 – a) Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo de Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> em  $K_4Fe(CN)_6$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $K_3Fe(CN)_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $Na_2CO_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a 25 °C; vazão de  $7,0 \text{ L min}^{-1}$ ; intervalo de potencial de 0 - 2,4 V; b) Voltamogramas em estado estacionário obtidos em diferentes temperaturas, a partir dos valores de  $I$  extraídos dos cronoamperogramas e; c) Valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) em função da temperatura calculados pela equação (1.23).

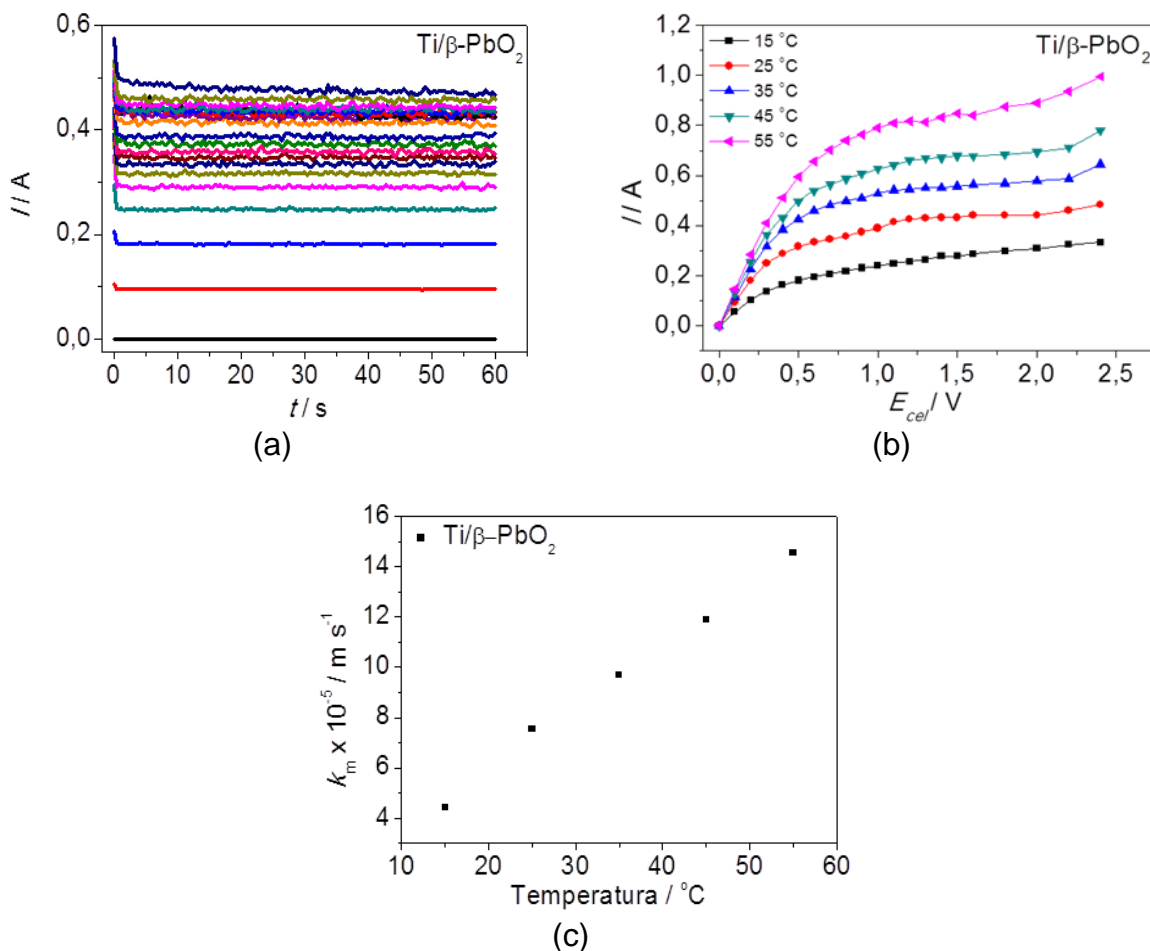


FIGURA 3.8 – a) Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo de Ti/β-PbO<sub>2</sub> em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C; vazão de 7,0 L min<sup>-1</sup>; intervalo de potencial de 0 - 2,4 V; b) Voltamogramas em estado estacionário obtidos em diferentes temperaturas, a partir dos valores de *I* extraídos dos cronoamperogramas e; c) Valores do coeficiente de transporte de massa (*k<sub>m</sub>*) em função da temperatura calculados pela equação (1.23).

de 7,0 L min<sup>-1</sup> para os eletrodos de Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> e Ti/PbO<sub>2</sub> e de 3,5 L min<sup>-1</sup> para o eletrodo de FC/PbO<sub>2</sub> nas temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C. As Figuras 3.7 – 3.9 ilustram conjuntos de gráficos em a) cronoamperogramas obtidos para os diferentes eletrodos a 25 °C, b) voltamogramas em estado estacionário obtidos nas diferentes temperaturas e c) valores dos *k<sub>m</sub>* em função da temperatura obtidos a partir da equação (1.23). Como esperado, um aumento no potencial de célula leva a um aumento na corrente proveniente da oxidação dos íons [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>; o mesmo comportamento também foi observado para os cronoamperogramas obtidos nas demais temperaturas. Nos tempos iniciais de cada cronoamperograma é observado um valor de corrente maior devido ao carregamento da dupla camada elétrica

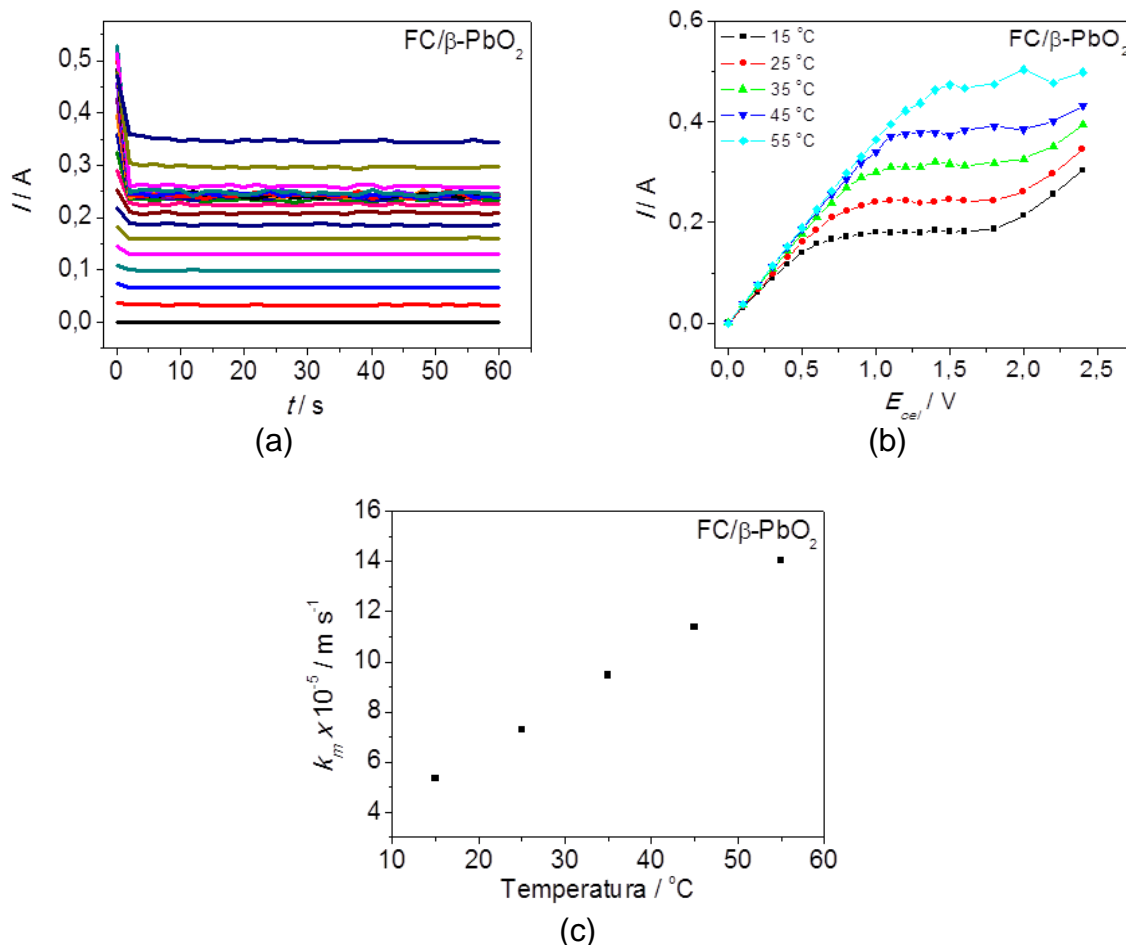


FIGURA 3.9 – a) Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo de FC/β-PbO<sub>2</sub> em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C; vazão de 3,5 L min<sup>-1</sup>; intervalo de potencial de 0 - 2,4 V; b) Voltamogramas em estado estacionário obtidos em diferentes temperaturas, a partir dos valores de  $I$  extraídos dos cronoamperogramas e; c) Valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) em função da temperatura calculados pela equação (1.23).

(corrente capacitiva) e também ao excesso de íons  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  na superfície do eletrodo. Em seguida, a corrente diminui atingindo um valor praticamente constante (corrente estacionária), que foi utilizado para construção dos voltamogramas em estado estacionário das Figuras 3.7b – 3.9b. Em todas estas curvas, para um potencial de célula de aproximadamente 1,2 V, a corrente proveniente da oxidação dos íons  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  não aumenta significativamente com o aumento do potencial, tornando-se praticamente constante (corrente limite) até aproximadamente 1,8 V. Isto ocorre, pois a partir deste potencial a concentração de íons  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  chega

TABELA 3.1 – Valores de corrente limite ( $i_{lim}$ ) para a oxidação dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) para oxidação de um composto orgânico genérico, segundo KAPALKA et al. (2008), para diferentes eletrodos e temperaturas.

Temperatura/°C	$i_{lim}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/\text{A}$	$k_m \times 10^{-5}/\text{m s}^{-1}$	$j_{lim}(\text{corante})/\text{mA cm}^{-2}$
<b>Eletrodo de Ti-Pt/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub> A = 11,78 cm<sup>2</sup></b>			
15	0,285	5,01	5,46
25	0,483	8,49	9,26
35	0,610	10,7	11,7
45	0,735	12,9	14,1
55	0,857	15,1	16,4
<b>Eletrodo de Ti/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub> A = 11,78 cm<sup>2</sup></b>			
15	0,252	4,43	4,81
25	0,428	7,53	8,17
35	0,550	9,68	10,5
45	0,676	11,9	12,9
55	0,827	14,5	15,8
<b>Eletrodo de FC/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub> A = 6,72 cm<sup>2</sup></b>			
15	0,179	5,36	5,82
25	0,244	7,310	7,93
35	0,316	9,46	10,3
45	0,380	11,38	12,4
55	0,469	14,0	15,2

a zero na superfície do eletrodo e o processo de oxidação torna-se controlado por transporte de massa. Quando o potencial de célula aplicado ultrapassa o valor de 2,0 V, a corrente volta a aumentar devido à reação de oxidação da água. As Figuras 3.7c – 3.9c e a Tabela 3.1 apresentam os valores  $k_m$  em função da temperatura calculado pela equação (1.23), a partir dos valores de corrente limite ( $i_{lim}$ ) extraídos dos voltamogramas de estado estacionário (Figuras 3.7 – 3.9b) e da concentração dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  no interior da solução. Nota-se que os valores dos  $k_m$  aumentam com a temperatura, pois há maior difusão das espécies  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em direção ao eletrodo como também observado por CAÑIZARES et al. (2006).

Conhecendo-se os valores dos  $k_m$  para o sistema eletroquímico empregado e utilizando-se o modelo cinético de mineralização de compostos orgânicos proposto por KAPALKA et al. (2008), calculou-se, por meio da equação (1.26), os valores de densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) para a degradação dos corantes VA 28 e AD 12 ( $DQO$  inicial de  $\sim 90 \text{ mg L}^{-1}$ ) para os três eletrodos estudados nas diferentes temperaturas (vide Tabela 3.1). Nota-se que o aumento da temperatura provoca um aumento significativo nos valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) para o sistema eletroquímico empregado e, conseqüentemente, nos valores de densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) para a oxidação dos corantes. Segundo KAPALKA et al. (2008), o uso de uma densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite implica em um processo limitado pela velocidade de formação de radicais hidroxila. Como a formação desses radicais é muito rápida, a velocidade de oxidação da matéria orgânica é limitada pela transferência de carga até que seja atingido um valor crítico de  $DQO$ . Neste ponto, a densidade de corrente aplicada torna-se a densidade de corrente limite e a velocidade do processo passa a ser controlada por transporte de massa, sendo dependente da concentração das espécies eletroativas. Para valores de densidade de corrente acima do valor da densidade de corrente limite, o processo de oxidação é controlado por transporte de massa em direção à superfície do eletrodo, tendo a maior velocidade de degradação possível. Deste modo, os estudos da oxidação dos corantes VA 28 e AD 12 foram realizados, no presente trabalho, com valores de densidade de corrente sempre maiores ou igual a  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , valor este que é bem maior que aqueles listados na Tabela 3.1. Isto garante que o regime de oxidação dos corantes seja sempre controlado por transporte de massa, independente da temperatura utilizada, já que os valores de vazão foram mantidos sempre constantes.

### 3.2.2 – COEFICIENTE DE REYNOLDS

O coeficiente de Reynolds ou número de Reynolds foi determinado com a finalidade de se caracterizar o tipo de regime hidrodinâmico com que os experimentos de degradação dos corantes foram realizados. Como mencionado no capítulo anterior, uma vazão de  $7,0 \text{ L min}^{-1}$  foi utilizada para os experimentos realizados com os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ . Para o eletrodo de  $\text{FC}/\beta\text{-}$



PbO<sub>2</sub>, uma vazão menor de 3,5 L min<sup>-1</sup> foi empregada para evitar um possível rompimento do material de eletrodo. Assim, o cálculo do coeficiente de Reynolds foi feito com auxílio da equação (2.1), a partir das informações contidas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Valores do coeficiente de Reynolds calculados com auxílio da equação (2.1) para os três eletrodos investigados.

<b>Eletrodo</b>	$\nu^* \times 10^{-1}/\text{m s}^{-1}$	$Dh^{**} \times 10^{-2}/\text{m}$	$\nu^{***} \times 10^{-6}/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$Re \times 10^3$
<b>Ti-Pt/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>	6,78	1,23	1,0	8,34
<b>Ti/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>				
<b>FC/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>	3,39	1,23	1,0	4,17

\*determinada para uma área da seção transversal do reator de  $1,72 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .

\*\*determinado multiplicando-se a área da seção transversal do reator ( $1,72 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) por dois e dividindo-se pelo semi-perímetro do reator ( $2,79 \times 10^{-2} \text{ m}$ ).

\*\*\*viscosidade cinemática da água.

Os valores dos coeficientes de Reynolds encontrados foram semelhantes para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, sendo de  $8,34 \times 10^3$  e de  $4,17 \times 10^3$  para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (vide Tabela 3.2). Estes valores como mencionado na seção 2.5.2 são característicos de um regime hidrodinâmico do tipo turbulento, que promove uma mistura intensa do fluido (solução eletrolítica), devido a movimentos desordenados. Apesar da diminuição da vazão pela metade para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (comparado com o valor da vazão para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>), o tipo de regime hidrodinâmico não foi afetado o que possibilitou a caracterização do sistema eletroquímico nas mesmas condições para os distintos materiais de eletrodos.

### 3.3 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE VA 28 UTILIZANDO DISTINTOS ELETRODOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos no estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante verde ácido 28 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. O desempenho destes materiais de eletrodo foi avaliado com auxílio da metodologia estatística de planejamento fatorial, sendo os efeitos das variáveis analisados por meio de superfícies de resposta e gráficos de contorno. A apresentação destes resultados está dividida em tópicos para cada eletrodo e os dados da tabela ANOVA estão disponibilizados no Apêndice do presente trabalho.

#### 3.3.1 – ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE VA 28 SOBRE O ELETRODO DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Neste estudo foi realizado um planejamento experimental completo do tipo composto central 2<sup>4</sup>, sendo investigadas as seguintes variáveis independentes: pH, densidade de corrente ( $j$ ), temperatura ( $\theta$ ) e concentração de NaCl ([NaCl]). A Tabela A.1 no Apêndice ilustra as variáveis com os níveis codificados investigados no planejamento experimental, as respostas para  $Q^{90}$  (carga necessária para 90 % de remoção da cor do VA 28), % remoção da DQO (porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio), e os valores de consumo energético para cada condição experimental realizada.

Para as respostas de  $Q^{90}$  e % de remoção da DQO dois modelos foram propostos e a análise da variância para ambos os modelos foi calculada, utilizando as tabelas ANOVA (abaixo da Tabela A.1 no Apêndice). Analisando os modelos propostos para a resposta de  $Q^{90}$ , apenas o modelo linear não apresentou falta de ajuste, visto que a razão entre a média quadrática para a falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) e a média quadrática para o erro puro ( $MQ_{ep}$ ) foi inferior ao valor tabelado de F (4,45 com 95 % de confiança). Estes parâmetros revelam informações sobre a qualidade do modelo proposto e evidencia que o modelo linear está ajustado aos valores experimentais. Ademais, a regressão do modelo é significativa, pois a razão entre a média quadrática da regressão ( $MQ_R$ ) e a média quadrática dos resíduos ( $MQ_r$ ) é

superior ao valor tabelado de F (4,41 com 95 % de confiança). Os coeficientes não significativos do modelo foram excluídos por meio da análise da tabela ANOVA e do valor do coeficiente crítico calculado pelo teste *t* de *Student*. A média quadrática dos resíduos foi usada para calcular os erros dos coeficientes do modelo e os valores encontrados estão apresentados sob os valores dos coeficientes significativos do modelo linear, conforme mostrado na equação (3.3). Já os modelos propostos para a resposta % de remoção da DQO, ambos os modelos não apresentaram falta de ajuste de acordo com o teste F. Contudo, o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou às respostas com o valor da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  menor que o valor tabelado de F (3,39 com 95 % de confiança) e da razão  $MQ_R/MQ_r$  maior que o valor tabelado de F (2,63 com 95 % de confiança). Os coeficientes não significativos foram excluídos e a equação (3.4) representa o modelo quadrático com os respectivos erros dos coeficientes.

$$Y (Q^{90}) = 1,09 - 0,466 [NaCl] \quad (3.3)$$

(± 0,106)      (± 0,119)

$$Y (\% DQO) = 57,1 + 13,7 j + 14,4 [NaCl] \quad (3.4)$$

(± 2,07)      (± 2,23)      (± 2,23)

Levando-se em consideração estas duas últimas equações, superfícies de resposta e gráficos de contorno foram construídos para a eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (vide Figuras 3.10 e 3.11).

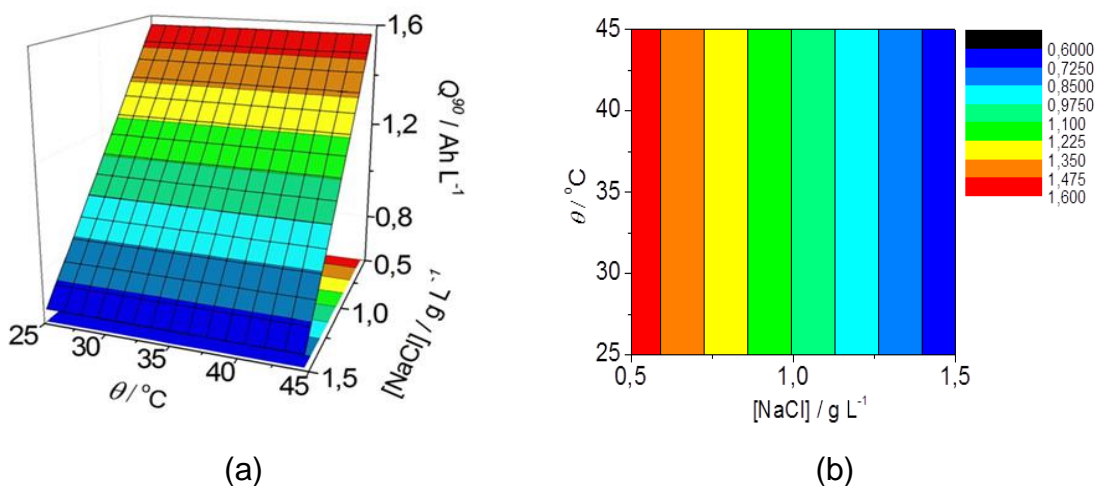


FIGURA 3.10 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis  $\theta$  e  $[NaCl]$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

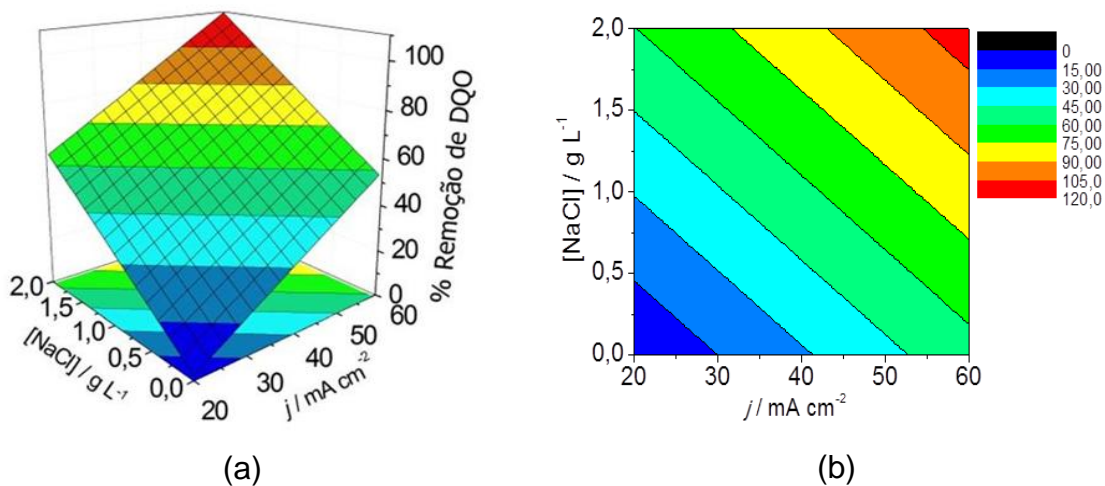


FIGURA 3.11 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[NaCl]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Nota-se na Figura 3.10a e b que a melhor condição para a remoção da cor com baixos valores de carga é obtida em elevados valores de [NaCl], independentemente da temperatura utilizada. Isso ocorre devido à eletrogeração de espécies oxidantes de cloro do tipo  $\text{Cl}_2$  (predominantemente em  $\text{pH} < 3$ ),  $\text{HOCl}$  (predominantemente em  $3 < \text{pH} < 7,5$ ) e  $\text{ClO}^-$  (predominantemente em  $\text{pH} > 7,5$ ). Na Figura 3.11a e b os maiores valores de % de remoção da DQO são favorecidas, como no caso da remoção da cor, para elevados valores de [NaCl], mas com altos valores de densidade de corrente que melhoram a eficiência do processo eletroquímico em gerar espécies oxidantes. Analisando a Tabela A.1 no Apêndice, verifica-se que os experimentos 1, 9 e 11 são os que apresentam os menores valores de carga para a remoção da cor e maiores valores de % de remoção da DQO nas seguintes condições experimentais:  $\text{pH} = 9$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente. Nas condições do experimento 1, a remoção da cor e da DQO são favorecidas, devido à formação das espécies de cloro ativo  $\text{OCl}^-$  com potencial de oxidação,  $E^0$  de  $0,89 \text{ V vs. EPH}$ . Já no caso dos experimentos 9 e 11, a remoção da cor e da DQO são favorecidas majoritariamente pela espécie  $\text{HClO}$ , que apresenta um elevado potencial de oxidação ( $E^0 = 1,49 \text{ V vs. EPH}$ ). De acordo com DEBORDE e VAN GUNTEN (2008), quando o  $\text{HClO}$  é a espécie reativa predominante, a reação com os compostos orgânicos pode ocorrer de três formas: reação de oxidação, reação de adição a ligações insaturadas e reação de substituição eletrofílica em sítios nucleofílicos. No caso de moléculas de corantes, a reação de oxidação se dá preferencialmente nos substituintes dos anéis aromáticos.

Como mostra os dados da Tabela A.1 no Apêndice para os experimentos 1, 9 e 11, os valores do consumo energético ( $w$ ) foram de  $16,2$ ,  $16$  e  $18,1 \text{ kW h m}^{-3}$ , respectivamente. Cabe destacar que o experimento 23 foi o que apresentou o menor valor de  $w$  ( $5,5 \text{ kW h m}^{-3}$ ) devido ao baixo valor de  $j$  utilizado. No entanto, o valor da carga requerida para remover 90 % da cor do corante foi mais que o dobro daquela dos experimentos 1, 9 e 11 com apenas 25 % da remoção da DQO. Ao contrário, os experimentos 24 (realizado com elevado valor de  $j$ ) e 27 (realizado na ausência de NaCl) apresentaram os maiores valores de  $w$  com altos valores de  $Q^{90}$  e % de remoção da DQO de 84 % e 21 %, respectivamente. Adicionalmente, percebe-se que na ausência de espécies de cloro ativo a

degradação do corante VA 28 é desfavorecida, devido às espécies oxidantes eletrogeradas como  $O_3$ ,  $S_2O_3^{2-}$  e radical hidroxila estarem em menor concentração ou serem pouco eficientes na degradação desse corante quando comparando com as espécies de cloro ativo (AQUINO et al., 2011b). Isto mostra a importância das espécies de cloro na degradação desse corante e em corantes do tipo reativo como relatado por RAJKUMAR e KIM (2006).

A Tabela A.2 no Apêndice ilustra as concentrações dos íons  $Pb^{2+}$  nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$ . No experimento 21, realizado em solução ácida, foi encontrado o maior valor de concentração de íons  $Pb^{2+}$ . Isto ocorreu, devido à menor estabilidade do filme de  $PbO_2$  em meio ácido (POURBAIX, 1974). Já nos demais experimentos, foram obtidos valores de concentração de íons  $Pb^{2+}$  menores ou próximos ao limite permitido para descarte de efluentes estabelecido pelo CONAMA 430 de 2011 que é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo total. Isto indica a boa estabilidade deste material de eletrodo no intervalo de pH entre 5 e 11 para a oxidação de compostos orgânicos, em especial os corantes têxteis. Baixas concentrações de íons  $Pb^{2+}$  no intervalo de pH entre 7 e 11 também foram encontradas por AQUINO (2011), após a realização de testes de desgaste sobre o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$ , aplicando uma densidade de corrente de  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Além disso, este autor quantificou a massa de chumbo que foi depositada no catodo obtendo os maiores valores de  $Pb^0$  de  $98,5 \text{ } \mu\text{g}$  em pH 3, e os menores valores de  $20,5 \text{ } \mu\text{g}$  e  $6,20 \text{ } \mu\text{g}$  em pH 7 e 11 respectivamente. Por estar no seu menor estado de oxidação, a forma metálica de chumbo aderida ao contra eletrodo não apresenta perigo para o meio ambiente. Outros estudos sobre a estabilidade do filme de  $PbO_2$  são relatados na literatura, mostrando a estabilidade deste material durante a oxidação do composto orgânico ibuprofeno (CIRÍACO et al., 2009) e do corante azul reativo 19 (ANDRADE, 2006). Portanto, fica evidente a boa estabilidade deste material de eletrodo em  $\text{pH} > 5$  quando utilizado em processos de oxidação.

### 3.3.2 – ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE VA 28 SOBRE O ELETRODO DE Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

O estudo da eletrooxidação do corante VA 28 utilizando o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi realizado nas mesmas condições descritas para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. A Tabela A.3 no Apêndice ilustra as variáveis com os níveis codificados investigados no planejamento experimental, as respostas para  $Q^{90}$  (carga necessária para 90 % de remoção da cor do VA 28), % remoção da DQO (porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio), e os valores de consumo energético.

Analisando-se os modelos propostos para a resposta de  $Q^{90}$ , o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou sem apresentar falta de ajuste com a regressão significativa, de acordo com o teste F (razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  inferior ao valor tabelado de F de 2,74 com 95 % de confiança e razão  $MQ_R/MQ_r$  superior ao valor tabelado de F de 3,01 com 95 % de confiança). Os coeficientes não significativos do modelo foram excluídos por meio da análise da tabela ANOVA e do valor do coeficiente crítico calculado pelo teste *t* de *Student*. A equação (3.5) descreve o modelo quadrático com os coeficientes significativos e seus respectivos erros. Para a resposta % de remoção da DQO o modelo quadrático também foi o que melhor se ajustou, não apresentando falta de ajuste com a regressão significativa, de acordo com o teste F (razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  inferior ao valor tabelado de F de 2,63 com 95 % de confiança e razão  $MQ_R/MQ_r$  superior ao valor tabelado de F de 3,39 com 95 % de confiança). A equação (3.6) descreve o modelo quadrático com os coeficientes significativos e seus respectivos erros.

$$Y (Q^{90}) = 1,21 + 0,276 \theta - 0,823 [\text{NaCl}] + 0,316 [\text{NaCl}]^2 \quad (3.5)$$

$(\pm 0,102) \quad (\pm 0,083) \quad (\pm 0,083) \quad (\pm 0,078)$

$$Y (\% \text{ DQO}) = 53,5 + 10,7 j + 10,7 [\text{NaCl}] \quad (3.6)$$

$(\pm 2,55) \quad (\pm 2,75) \quad (\pm 2,75)$

A partir das equações (3.5) e (3.6) superfícies de resposta e gráficos de contorno foram construídos e estão ilustrados nas Figuras 3.12 e 3.13. Nas Figuras 3.12a e b percebe-se que os menores valores de carga requerida para a remoção de 90 % da cor são obtidos em elevados valores de [NaCl] e em temperaturas entre 15

e 35 °C. Diferentemente do que foi observado para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, a temperatura neste caso é um fator que influencia na descoloração do corante, apresentando eficiências maiores em temperaturas menores que 35 °C. Isto pode estar relacionado, como explicado anteriormente, à eletrogeração de espécies de cloro ativo como Cl<sub>2</sub> (pH < 3), HOCl (3 < pH < 7,5) e ClO<sup>-</sup> (pH > 7,5). Contudo, como as espécies Cl<sub>2</sub> e HClO são espécies gasosas, temperaturas maiores poderiam ocasionar a perda desses oxidantes com conseqüente perda de eficiência do processo. Analisando-se a Tabela A.3, os experimentos que apresentaram os menores valores de carga para a remoção da cor foram os experimentos 7 e 11 nas seguintes condições experimentais: pH = 9,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, o experimento 7 apresentou apenas 40 % de remoção da DQO, visto que, para baixos valores de densidade de corrente a remoção da DQO não é favorecida. Igualmente ao observado para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, maiores taxas de remoção da DQO são favorecidas, como mostrado na Figura 3.13a e b, em altos valores de  $[\text{NaCl}]$  e densidade de corrente. Portanto, o experimento 11 foi o que apresentou o menor valor de carga para a descoloração de 90 % da cor do VA 28 com 99 % de remoção da DQO. Estas condições foram as mesmas encontradas para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, porém no caso do eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> maiores valores de % de remoção da DQO foram atingidos. Esta diferença pode estar relacionada com as distintas morfologias destes dois eletrodos, como mostrado anteriormente na Figura 3.2 e discutido na seção 3.1. Segundo LI et al. (2011), diferenças nas condições experimentais empregadas na eletrodeposição de filmes de PbO<sub>2</sub> podem ocasionar filmes com distinta morfologia e atividade catalítica, características que foram observadas no presente estudo.

Na melhor condição experimental (experimento 11), o valor do consumo energético ( $w$ ) foi de 18,0 kW h m<sup>-3</sup>. Os menores valores de consumo energético foram obtidos nas condições dos experimentos 13 (8,2 kW h m<sup>-3</sup>) e 23 (8,9 kW h m<sup>-3</sup>); os experimentos 24 (21,5 kWh m<sup>-3</sup>) e 27 (22,2 kW h m<sup>-3</sup>) levaram aos maiores valores dessa grandeza. Tais valores de consumo energético estão de



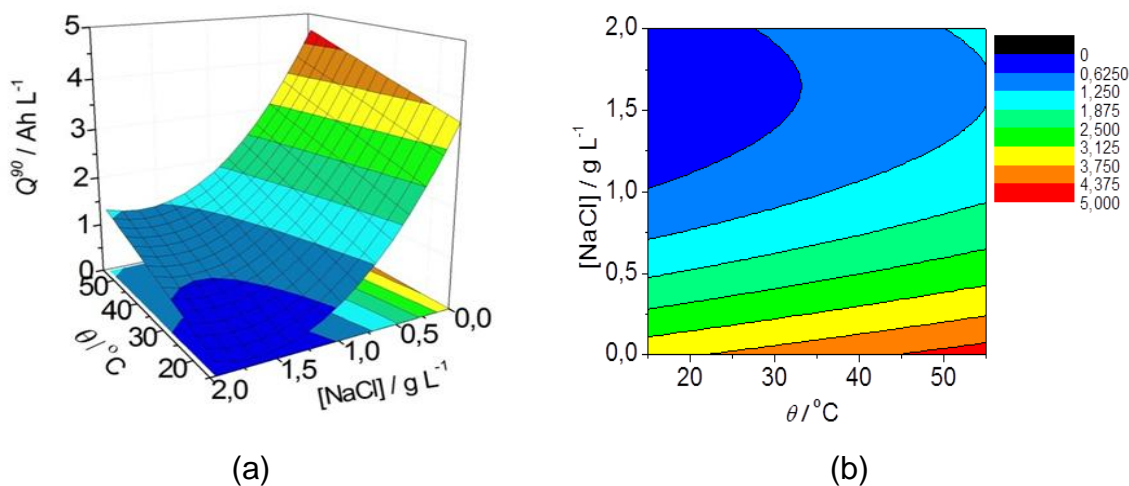


FIGURA 3.12 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis [NaCl] e  $\theta$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

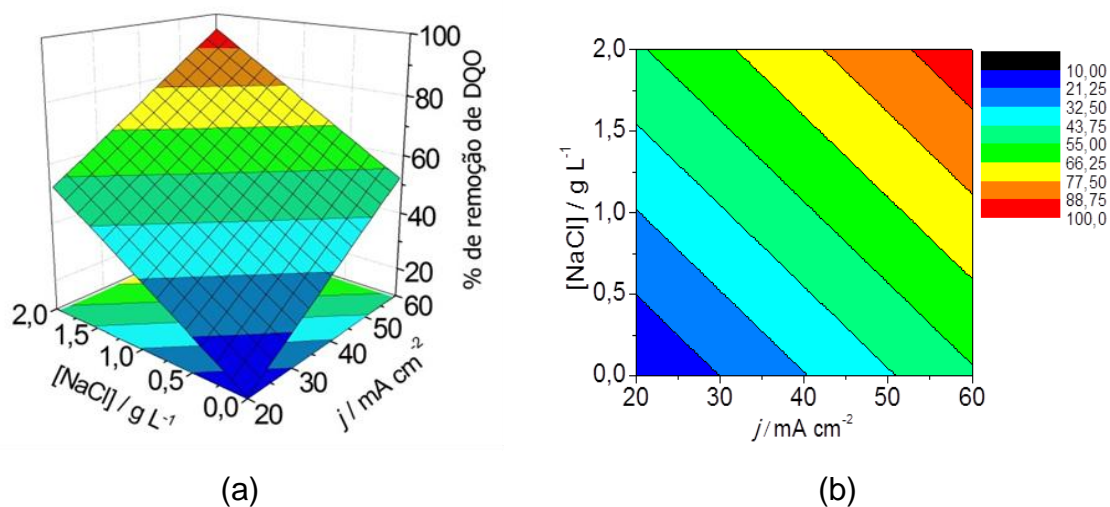


FIGURA 3.13 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis [NaCl] e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

acordo com aqueles obtidos para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e discutidos anteriormente. Portanto, as mesmas observações feitas para esse eletrodo também são válidas para o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

As concentrações dos íons Pb<sup>2+</sup> nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> encontram-se na Tabela A.2 do Apêndice. Comparando-se os valores obtidos com o limite permitido para descarte estabelecido pelo CONAMA (0,5 mg L<sup>-1</sup> de chumbo total), apenas o experimento 21 realizado em pH 3 apresentou um valor maior que o limite. Como já comentado antes, isto ocorre devido à menor estabilidade do filme de PbO<sub>2</sub> neste meio (POURBAIX, 1974). Outro ponto a destacar, são os menores valores de concentração de íons Pb<sup>2+</sup> encontrados para o eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> quando comparado aos valores observados para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Uma possível justificativa para a maior estabilidade do filme de PbO<sub>2</sub> crescido sobre o substrato de Ti pode estar relacionada com a maior concentração de LSS empregada na solução durante a preparação do filme, bem como o menor valor aplicado de densidade de corrente. Estas condições conferiram a este material um filme mais bem organizado (vide Figura 3.2b), aderente e com uma melhor estabilidade comparada ao filme crescido a partir de solução contendo menor concentração de LSS e com maior valor de densidade de corrente. Além disso, tal diferença morfológica pode ter contribuído para o melhor desempenho do filme de PbO<sub>2</sub> crescido sobre substrato de Ti na degradação do corante VA 28. Isto demonstra também que este material, mesmo sem o crescimento do filme de Pt, apresenta desempenho comparável ou até mesmo melhor que o filme de PbO<sub>2</sub> crescido sobre o substrato de Ti-Pt. Outra característica importante do filme de PbO<sub>2</sub> crescido sobre substrato de Ti é o seu menor custo de produção, o que viabiliza o uso desse material em processos de degradação de compostos orgânicos (MUKIMIN et al., 2012 e ZAVISKA et al., 2012).

### 3.3.3 – ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE VA 28 SOBRE FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

A investigação da eletrooxidação do corante VA 28 utilizando o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> também foi realizada nas mesmas condições descritas para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. A Tabela A.4 do Apêndice apresenta as variáveis com os níveis codificados investigados no planejamento experimental, as

respostas para  $Q^{90}$  (carga necessária para 90 % de remoção da cor do VA 28), % remoção da DQO (porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio), e os valores de consumo energético.

Para as resposta de  $Q^{90}$  e % de remoção da DQO, o modelo linear foi o que melhor se ajustou não apresentando falta de ajuste com regressão significativa, de acordo com o teste F (resposta  $Q^{90}$  e % de remoção da DQO razão  $MQ_{raj}/MQ_{ep}$  inferior ao valor tabelado de F de 8,74 com 95 % de confiança e razão  $MQ_R/MQ_r$  superior ao valor tabelado de F de 3,06 com 95 % de confiança). Os coeficientes não significativos dos modelos foram excluídos por meio da análise da tabela ANOVA e dos valores do coeficiente crítico calculado pelo teste  $t$  de *Student*. As equações (3.7) e (3.8) descrevem os modelos lineares com os coeficientes significativos e seus respectivos erros.

$$Y (Q^{90}) = 0,591 - 0,247 [\text{NaCl}] \quad (3.7)$$

$(\pm 0,042)$        $(\pm 0,047)$

$$Y (\% \text{ DQO}) = 52,5 + 7,50 \text{ pH} + 11,5 j + 9,87 [\text{NaCl}] \quad (3.8)$$

$(\pm 2,69)$      $(\pm 3,01)$        $(\pm 3,01)$        $(\pm 3,01)$

Utilizando as equações (3.7) e (3.8), superfícies de resposta e gráficos de contorno foram construídos e estão apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15. Analisando-se as Figuras 3.14a e b, os menores valores de carga requerida para a remoção de 90 % da cor são obtidos em elevados valores de [NaCl], independentemente do pH utilizado. Com este resultado, fica claro que, para os três materiais de eletrodos, a variável [NaCl] foi a que apresentou maior influência na remoção da cor do corante VA 28. Isto se deve, como já discutido anteriormente, à eletrogeração de espécies de cloro ativo como  $\text{Cl}_2$  ( $\text{pH} < 3$ ),  $\text{HOCl}$  ( $3 < \text{pH} < 7,5$ ) e  $\text{ClO}^-$  ( $\text{pH} > 7,5$ ), que favorecem a descoloração do corante VA 28. Na Tabela A.4 do Apêndice, verifica-se que os menores valores de carga para a remoção da cor são obtidos nos experimentos 3 e 5 nas seguintes condições experimentais:  $\text{pH} = 9$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$  e;  $\text{pH} = 9$ ,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, o experimento 5 apresentou um menor valor de porcentagem de remoção da DQO quando comparando com o do experimento 3. Esta menor taxa de remoção da DQO pode estar relacionada ao

menor valor de densidade de corrente aplicada no experimento 5. Conforme observado na Figura 3.15a e b, altos valores de  $[\text{NaCl}]$  e  $j$  favorecem a remoção da DQO. Além disso, cabe ressaltar que os maiores valores de carga e menores valores de taxa de remoção da DQO foram obtidos no intervalo de pH entre 3 e 7.

A Tabela A.2 também apresenta os valores de concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$  nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$ . Observa-se que nos experimentos realizados em soluções com pH 9 a maioria dos valores de concentração dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  resultou abaixo do limite permitido para descarte estabelecido pelo CONAMA ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo total); nos demais valores de pH (3, 5, 7 e 11), as soluções apresentaram  $[\text{Pb}^{2+}] > 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Estes resultados indicam que o eletrodo de  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$  apresenta baixa estabilidade em meios ácidos neutros e alcalinos, diferentemente do que foi observado para os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ , que se mostraram estáveis em soluções levemente ácidas, neutras e alcalinas (pH 11). O fato do eletrodo de  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$  não ter sido estável em soluções com pH 11 pode estar associado à erros experimentais, já que um único experimento foi realizado nesta condição. De qualquer forma, o uso do eletrodo de  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$  está restrito a soluções levemente básicas, onde foram encontrados bons resultados para a eletrooxidação do corante VA 28 com baixos teores de  $[\text{Pb}^{2+}]$  em solução. O experimento 3 foi o que apresentou o menor valor de carga para a descoloração de 90 % da cor do corante VA 28 com um valor de porcentagem de remoção da DQO de 86 %, semelhante àquele encontrado para o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ .

Na melhor condição experimental (experimento 3), o valor do consumo energético ( $w$ ) foi de  $16,6 \text{ kW h m}^{-3}$ . Os menores valores de consumo energético foram obtidos nas condições dos experimentos 23 ( $5,2 \text{ kWh m}^{-3}$ ); já os maiores, nas condições dos experimentos 24 ( $21,5 \text{ kWh m}^{-3}$ ) e 27 ( $19,7 \text{ kWh m}^{-3}$ ). Esses valores de consumo energético não apresentam discrepâncias com aqueles descritos anteriormente para os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ .

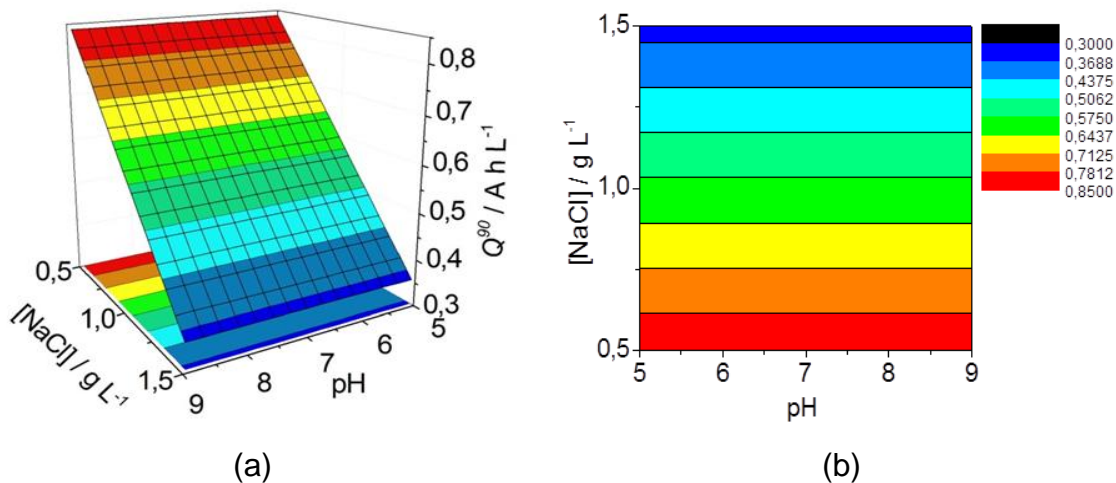


FIGURA 3.14 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis  $[NaCl]$  e pH investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de FC/ $\beta$ - $PbO_2$ .

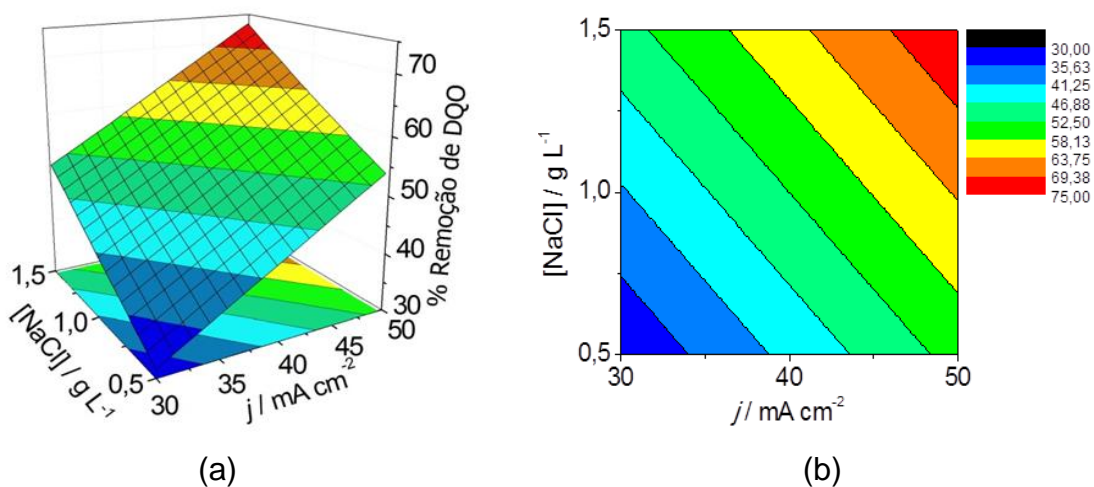


FIGURA 3.15 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[NaCl]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante VA 28, utilizando o eletrodo de FC/ $\beta$ - $PbO_2$ .

### 3.3.4 – CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos resultados obtidos no estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante verde ácido 28 (VA 28) sobre os distintos eletrodos, pode-se concluir que:

- para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o experimento 11 foi o que produziu os menores valores de carga para a remoção da cor e os maiores valores de % de remoção da DQO com as seguintes condições experimentais: pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ; nestas condições, os eletrodos removeram 87 % e 99 % da DQO, utilizando valores de  $Q^{90}$  de  $0,50 \text{ A h L}^{-1}$  e  $0,49 \text{ A h L}^{-1}$  para a descoloração de 90 % da cor do corante VA 28, respectivamente;
- para o eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o experimento 3 foi o que produziu o menor valor de carga para a remoção da cor e o maior valor de % de remoção da DQO com as seguintes condições experimentais: pH = 9,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ; nestas condições, o eletrodo removeu 86 % da DQO utilizando um valor de  $Q^{90}$  de apenas  $0,20 \text{ A h L}^{-1}$  para a descoloração de 90 % da cor do corante VA 28.

### 3.4 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 UTILIZANDO DISTINTOS ELETRODOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos no estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante amarelo direto 12 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. O eletrodo de FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> não foi utilizado no presente estudo devido a sua baixa estabilidade em soluções com pH 3, 5, 7 e 11, como demonstrado no estudo da eletrooxidação de soluções contendo o corante VA 28.

Da mesma forma que no estudo anterior, a análise do desempenho dos materiais de eletrodos escolhidos foi avaliada com auxílio da metodologia estatística de planejamento fatorial e os efeitos das variáveis por meio de superfícies de resposta e gráficos de contorno. A apresentação dos resultados está dividida em tópicos para cada eletrodo e os dados da tabela ANOVA estão disponibilizados no Apêndice.

#### 3.4.1 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 SOBRE O ELETRODO DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

Igualmente ao estudo realizado com o corante VA 28, estudou-se a eletrooxidação das soluções contendo o corante AD 12 com auxílio de um planejamento experimental completo do tipo composto central 2<sup>4</sup>, sendo investigadas as mesmas variáveis independentes: pH, densidade de corrente ( $j$ ), temperatura ( $\theta$ ) e concentração de NaCl ([NaCl]). A Tabela A.5 no Apêndice apresenta as variáveis com os níveis codificados investigados no planejamento experimental, as respostas para  $Q^{90}$  (carga necessária para 90 % de remoção da cor do AD 12), % remoção da DQO (porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio), e os valores de consumo energético.

Os valores encontrados de  $Q^{90}$  foram utilizados para a construção do modelo matemático baseado no método dos mínimos quadrados. O melhor modelo ajustado à resposta de  $Q^{90}$  foi o modelo quadrático, não apresentando falta de ajuste ( $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{tab}$ ) e mostrando regressão significativa ( $MQ_R/MQ_r > F_{tab}$ ), de acordo com o teste F para 95 % de confiança. Os coeficientes não significativos do modelo foram excluídos e a equação (3.9) descreve o modelo quadrático com os coeficientes significativos e seus respectivos erros. Para a resposta % de remoção

da DQO, o modelo linear foi o que melhor se ajustou sem apresentar falta de ajuste e com uma regressão significativa, de acordo com o teste F para 95 % de confiança. Os coeficientes não significativos foram excluídos e a equação (3.10) descreve o modelo linear com os coeficientes significativos e seus respectivos erros.

$$Y (Q^{90}) = 1,47 + 0,304 \text{ pH} - 0,173 \theta \quad (3.9)$$

(± 0,054)    (± 0,058)                    (± 0,058)

$$Y (\% \text{ DQO}) = 93,2 + 5,06 j + 4,69 [\text{NaCl}] \quad (3.10)$$

(± 1,69)    (± 1,89)                    (± 1,89)

As Figuras 3.16 e 3.17 apresentam as superfícies de resposta e os gráficos de contorno gerados pelas equações (3.9) e (3.10). Conforme observado nas Figuras 3.16a e b, os menores valores de  $Q^{90}$  são atingidos em altas temperaturas e em soluções ácidas com valores de pH entre 3 e 6. Analisando-se a Tabela A.5, o experimento 13 foi o que apresentou o menor valor de carga requerida para a remoção da cor do corante AD 12 nas seguintes condições experimentais: pH = 5,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ . A faixa de pH entre 3 e 7,5 é caracterizada pelo predomínio da espécie de cloro HClO, que apresenta elevado potencial de oxidação. Contudo, como esta espécie é gasosa, altas temperaturas podem ocasionar a perda desse oxidante com consequente perda de eficiência do processo. Por outro lado, a perda dessa espécie pode não ser suficientemente significativa, devido ao elevado poder oxidante desta espécie clorada e o efeito do aumento da cinética de reação entre essa espécie e o composto orgânico. Como também observado por AQUINO et al. (2010a), a mineralização do corante amarelo direto 86, utilizando como anodo Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, foi favorecida em temperaturas maiores que a ambiente (40 °C) em uma faixa de pH entre 3 e 11, com os melhores resultados sendo obtidos em pH 7.

De acordo com as Figuras 3.17a e b, as melhores condições para a % de remoção da DQO foram atingidas em elevados valores de  $j$  e  $[\text{NaCl}]$ . Igualmente ao observado para a % de remoção da DQO da solução contendo o corante VA 28, estas condições possibilitaram uma maior geração de espécies de cloro ativo, favorecendo a degradação da molécula orgânica. Analisando-se a Tabela A.5, verifica-se que o experimento 13 também foi o que apresentou o menor valor de



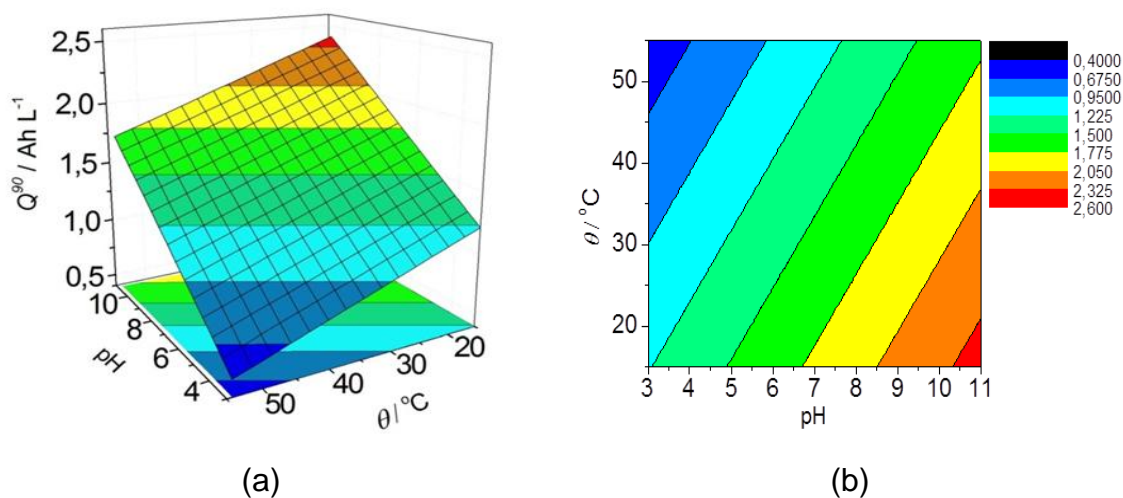


FIGURA 3.16 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis  $\theta$  e pH investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

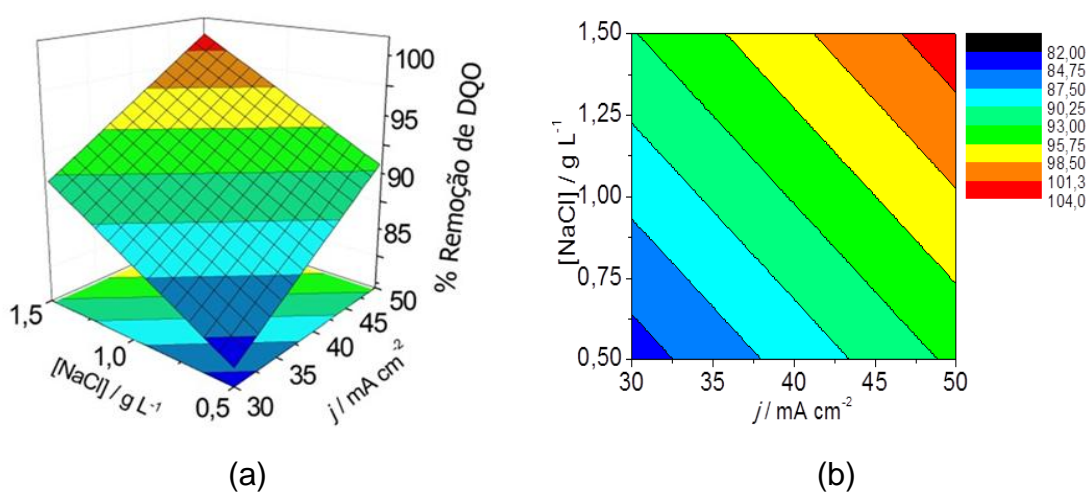


FIGURA 3.17 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[\text{NaCl}]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

carga para a remoção da cor com 100 % de remoção da DQO. Vale ressaltar que outras condições experimentais também apresentaram taxas de remoção de 100 % da DQO, porém os valores de carga requeridos foram bem maiores quando comparados com aquele do experimento 13. Taxas de remoção de DQO semelhantes às encontradas neste estudo foram obtidas por ANDRADE et al.(2009) na degradação do corante laranja reativo 16, utilizado como anodo DDB; porém porcentagem menor (75 %) foi atingida quando o anodo Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi utilizado. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho indicam o bom desempenho do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> na degradação do corante AD 12.

As concentrações dos íons Pb<sup>2+</sup> obtidas nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> estão apresentadas na Tabela A.6 do Apêndice. Nota-se que os experimentos 9, 10, 11 e 21 apresentaram valores acima do limite permitido para descarte estabelecido pelo CONAMA (0,5 mg L<sup>-1</sup> de chumbo total). Entretanto, tais experimentos foram realizados em soluções ácidas (pH 3 e 5) e/ou com valores elevados de densidade de corrente, condições estas nas quais o filme de PbO<sub>2</sub> apresenta menor estabilidade (POURBAIX, 1974).

O valor do consumo energético ( $w$ ) na melhor condição experimental (experimento 13) foi de 8,7 kW h m<sup>-3</sup>, sendo menor que o valor encontrado no estudo do corante VA 28 (18,1 kW h m<sup>-3</sup>). Isso se deve ao menor valor de densidade de corrente empregado na degradação da molécula do corante AD 12 nas condições do experimento 13. O menor valor de consumo energético ( $w$ ) foi obtido nas condições do experimento 23 (5,5 kWh m<sup>-3</sup>), porém a carga necessária para remoção da cor foi maior com remoção de apenas 51 % da DQO. Os maiores valores de consumo energético ( $w$ ) foram obtidos nas condições dos experimentos 12 (18,6kWh m<sup>-3</sup>) e 24 (22,1 kWh m<sup>-3</sup>) com elevados valores de carga para a remoção da cor com ~ 100 % de remoção da DQO.

### **3.4.2 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 SOBRE O ELETRODO DE Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>**

Com os dados da Tabela A.7 do Apêndice para as respostas de Q<sup>90</sup> (carga necessária para 90 % de remoção da cor do AD 12) e % remoção da DQO (porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio) foram construídos os

modelos matemáticos para o estudo da eletrooxidação das soluções contendo o corante AD 12. O modelo linear foi o que melhor se ajustou à resposta de  $Q^{90}$ , não apresentando falta de ajuste ( $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{tab}$ ) e com uma regressão significativa ( $MQ_R/MQ_r > F_{tab}$ ), de acordo com o teste F para 95 % de confiança. Os coeficientes não significativos do modelo foram excluídos e a equação (3.11) descreve o modelo linear com os coeficientes significativos e seus respectivos erros. Para a resposta de % de remoção da DQO, o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou sem apresentar falta de ajuste e com uma regressão significativa. A equação (3.12) descreve o modelo quadrático com os coeficientes significativos e seus respectivos erros.

$$Y (Q^{90}) = 1,17 + 0,231 \text{ pH} - 0,170 j \quad (3.11)$$

$(\pm 0,049)$      $(\pm 0,055)$                        $(\pm 0,055)$

$$Y (\% \text{ DQO}) = 80,7 + 4,62 j + 8,31 [\text{NaCl}] + 4,7 \text{ pH}^2 + 4,7 \theta^2 \quad (3.12)$$

$(\pm 3,15)$      $(\pm 2,03)$      $(\pm 2,03)$                        $(\pm 1,93)$

As superfícies de resposta e os gráficos de contorno gerados pelas equações (3.11) e (3.12) encontram-se representados nas Figuras 3.18 e 3.19. Observa-se nas Figuras 3.18a e b que os menores valores de  $Q^{90}$  são atingidos em baixos valores de  $j$  e em soluções ácidas. Neste caso, baixos valores de  $j$  favoreceram a remoção da cor, devido à maior geração das espécies de cloro ativo como, por exemplo,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HClO}$ . Analisando-se a Tabela A.7, igualmente ao observado para o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ , o experimento 13 foi o que apresentou o menor valor de carga requerida para a remoção da cor do corante AD 12. Nota-se que, para ambos os eletrodos ( $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ ) utilizados para a remoção da cor deste corante, a variável pH exerceu uma importância significativa, pois as espécies de cloro ativo geradas em meio ácido são as que apresentam maior potencial oxidante quando comparadas àquela gerada em meio básico.

A partir das Figuras 3.19a e b, os maiores valores de porcentagem de remoção da DQO foram atingidas nas mesmas condições observadas para o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ , ou seja, elevados valores de  $j$  e  $[\text{NaCl}]$ . Como relatado por RAJKUMAR et al. (2007) e já mencionado anteriormente, altos valores de densidade de corrente na presença de NaCl favorecem uma maior formação de espécies de cloro ativo que auxiliam a degradação da molécula orgânica do corante.

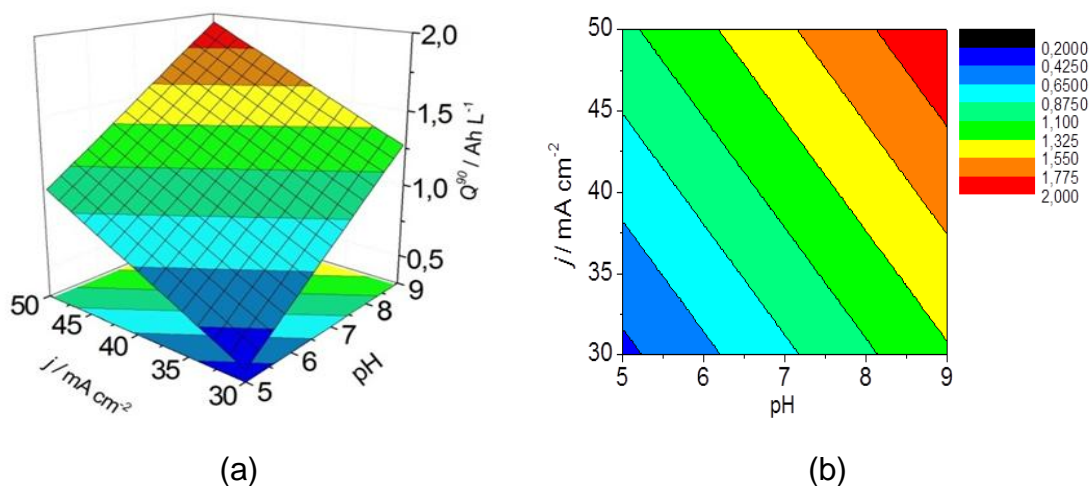


FIGURA 3.18 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para  $Q^{90}$  em função das variáveis  $j$  e pH investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ .

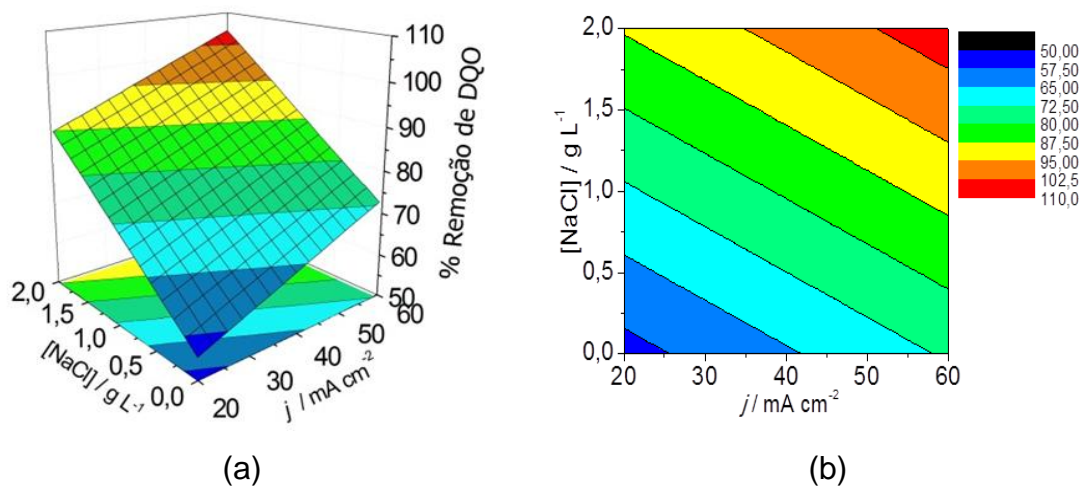


FIGURA 3.19 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos para % de remoção da DQO em função das variáveis  $[\text{NaCl}]$  e  $j$  investigadas na eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ .

Comparando-se os valores de % DQO do experimento 13 para ambos os eletrodos, verifica-se um valor pouco menor para o eletrodo Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (96 %). Embora outras condições experimentais tenham produzido taxas de 100 % de remoção da DQO, os valores de carga utilizados para a remoção da cor foram bem superiores.

Na Tabela A.6 do Apêndice também estão listadas as concentrações dos íons Pb<sup>2+</sup> obtidas nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante AD 12, utilizando o eletrodo de Ti-/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Parecido com o observado para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, os experimentos 9, 10 e 21 também apresentaram valores de concentração de íons Pb<sup>2+</sup> em solução superior ao valor limite permitido para descarte de efluentes estabelecido pelo CONAMA 430 de 2011 (0,5 mg L<sup>-1</sup> de chumbo total). Entretanto, tais experimentos foram realizados em condições (soluções ácidas de pH 3 e 5 e elevados valores de densidade de corrente), nas quais o filme de PbO<sub>2</sub> apresenta baixa estabilidade (POURBAIX, 1974).

Comparando-se as concentrações de íons Pb<sup>2+</sup> da Tabela A.2 e A.6 do Apêndice, fica claro que, a utilização de filmes de PbO<sub>2</sub> para a eletrooxidação de compostos orgânicos deve ser restrita a soluções com pH superior a 3 para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, já que não apresentam boa estabilidade em meio ácido, e no caso da FC o pH deve ser superior a 7 evitando-se a contaminação da solução tratada com íons Pb<sup>2+</sup> numa concentração acima do limite permitido para descarte pelo CONAMA.

O valor do consumo energético ( $w$ ) na melhor condição experimental (experimento 13) foi de 8,3 kW h m<sup>-3</sup>, sendo menor que o valor encontrado no estudo do corante VA 28 (18,0 kW h m<sup>-3</sup>) devido ao menor valor de densidade de corrente aplicado em conjunto com as demais condições experimentais utilizadas. Semelhante ao observado para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o menor valor de consumo energético também foi obtido nas condições do experimento 23 (5,3 kWh m<sup>-3</sup>), porém a carga necessária para remoção da cor foi maior com remoção de 88 % da DQO. Os maiores valores de consumo energético também foram obtidos nas condições dos experimentos 4 (18,2 kWh m<sup>-3</sup>) e 24 (21,8 kWh m<sup>-3</sup>), apresentando valores elevados de carga para a remoção da cor com 90 e 100 % de remoção da DQO, respectivamente. Como constatado anteriormente, esses valores de consumo energético são semelhantes àqueles encontrados para a degradação dos corantes VA 28 e AD 12 nas mesmas condições experimentais.

### 3.4.3 – CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos resultados obtidos no estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante amarelo direto 12 (AD 12), utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, conclui-se que o experimento 13 foi o que produziu os menores valores de carga para a remoção da cor e os maiores valores de % de remoção da DQO com as seguintes condições experimentais: pH = 5,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ °C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ; nestas condições, os eletrodos removeram 100 % e 96 % da DQO, utilizando valores de  $Q^{90}$  de  $0,68 \text{ A h L}^{-1}$  e  $0,57 \text{ A h L}^{-1}$  para a descoloração de 90 % da cor do corante AD 12, respectivamente.

### **3.5 – ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DOS ELETRODOS DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> E Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> COM OS COMERCIAIS DE Nb/DDB E ADE**

Após estudar, com auxílio da metodologia estatística de planejamento fatorial, a eletrooxidação dos corantes VA 28 e AD 12 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, as melhores condições experimentais encontradas foram então empregadas no estudo da eletrooxidação dos corantes utilizando os eletrodos comerciais de Nb/DDB e ADE-Ti/RuO<sub>2</sub>, a fim de se obter uma análise comparativa do desempenho desses materiais com os eletrodos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. As medidas experimentais com os eletrodos comerciais foram realizadas no Laboratório de Electroquímica Aplicada y Electrocatalisis do Departamento de Química Física da Universidade de Alicante na cidade de Alicante, Espanha.

#### **3.5.1 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE VA 28 UTILIZANDO OS ELETRODOS DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Nb/DDB e ADE**

Como descrito anteriormente no estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante VA 28 utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o experimento 11 (pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ) foi o que apresentou as melhores condições para a remoção da cor e da DQO. Assim, utilizando um sistema eletroquímico semelhante ao ilustrado na Figura 2.3, o experimento 11 foi realizado novamente para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e os resultados comparados com aqueles obtidos para os eletrodos comerciais de DDB e ADE. Os valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada ( $\text{A h L}^{-1}$ ) para atingir 90 % de descoloração ( $Q^{90}$ ) foram obtidos, por espectrofotometria, no comprimento de onda de 695 nm, onde se observa um máximo de absorbância na região do visível, como mostra a Figura 3.20.

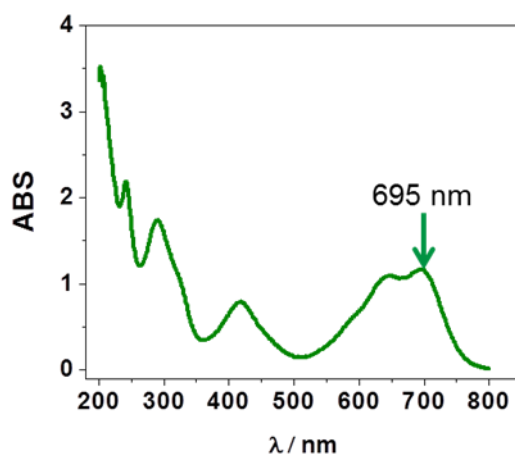


FIGURA 3.20 – Espectro UV-Vis da solução contendo o corante VA 28 na concentração de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ .

A Figura 3.21 ilustra as curvas de decaimento da absorvância relativa em função da carga por unidade de volume da solução durante as eletrooxidações conduzidas com os quatro diferentes eletrodos. Nota-se um rápido decaimento exponencial da absorvância relativa nos tempos iniciais do processo eletrolítico, que é típico de processos controlados por transporte de massa.

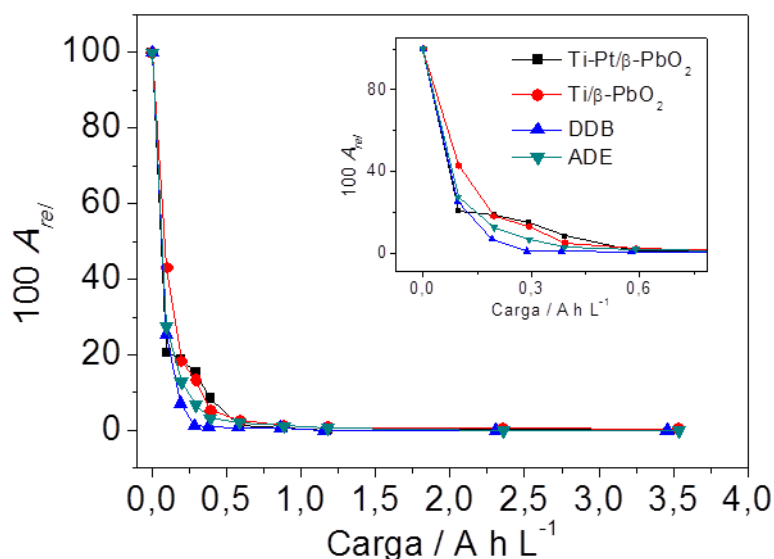


FIGURA 3.21 – Curvas de decaimento da absorvância relativa em função da carga consumida por unidade de volume da solução durante eletrooxidações do corante VA 28 sobre os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ , DDB e ADE.



Os valores de  $Q^{90}$  (carga consumida na remoção de 90 % da cor do corante VA 28) obtidos a partir dos dados da Figura 3.21 e os valores de consumo energético ( $w$ ) calculados após 3 h de eletrólise estão apresentados na Tabela 3.3 para os quatros distintos eletrodos utilizados. As diferenças encontradas nos valores de  $Q^{90}$  podem ser justificadas em parte pelo maior ou menor poder eletrocatalítico dos distintos materiais de eletrodo para a geração de espécies cloradas (majoritariamente HClO, dado o pH da solução). Observa-se também na Tabela 3.3 que o eletrodo de DDB levou a um consumo energético um pouco maior devido ao maior valor de potencial de célula verificado durante a eletrólise. Isso ocorre, pois o filme de diamante pode apresentar uma dada resistência elétrica, dependendo do substrato utilizado e da concentração de boro na dopagem (BARROS et al., 2005).

TABELA 3.3 – Carga consumida na remoção de 90 % da cor do corante VA 28 e consumo energético calculado após 3 h de eletrólise utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>Q^{90} / A h L^{-1}</math></b>	<b><math>w / kWh m^{-3}</math></b>
<b>Ti-Pt/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>	0,369	18,5
<b>Ti/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>	0,343	19,7
<b>DDB</b>	0,177	23,1
<b>ADE</b>	0,245	20,5

A Figura 3.22 apresenta os valores de porcentagem de remoção da DQO após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante VA 28, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE. Altas taxas de remoção da DQO foram atingidas para todos os eletrodos. Apenas a eletrólise realizada com o eletrodo de ADE levou a um valor menor para a remoção de DQO (89 %). Embora o decaimento da DQO indique a oxidação da matéria orgânica, somente determinações do teor de carbono orgânico total (COT) podem evidenciar a efetiva mineralização dos compostos orgânicos contidos em uma solução ou efluente. Dessa forma, tal medida também foi realizada nas soluções contendo o corante VA 28, após 3 h de eletrólise utilizando os diferentes eletrodos (vide Figura 3.23).

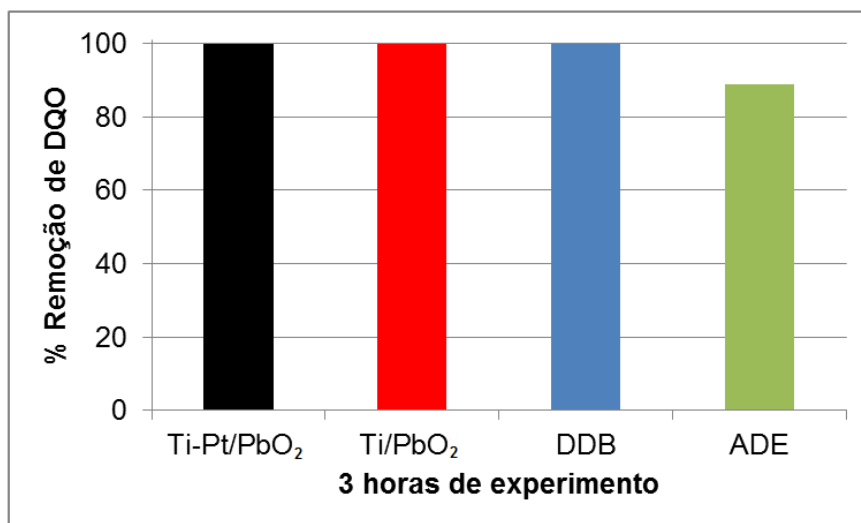


FIGURA 3.22 – Porcentagem de remoção de DQO após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante VA 28, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

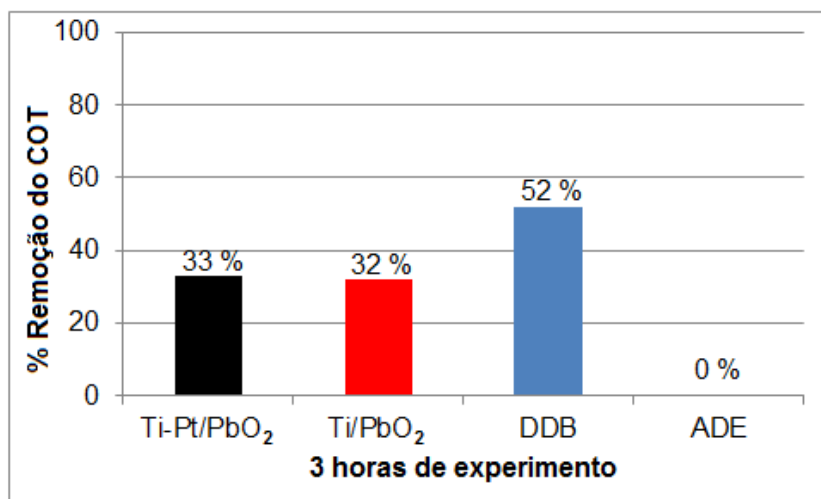


FIGURA 3.23 – Porcentagem de remoção do COT após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante VA 28, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

Nota-se que as taxas de remoção do COT apresentadas na Figura 3.22 foram semelhantes para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> com um pouco mais de 30 % de mineralização do corante VA 28. Já os eletrodos de DDB e ADE apresentaram taxas de remoção do COT de 55 % e 0 % para a mineralização da molécula do corante, respectivamente. As diferenças observadas nos valores da taxa de mineralização do corante VA 28 estão diretamente relacionadas com a formação de radicais hidroxila ( $\bullet$ OH), visto que as espécies de cloro ativo foram incapazes de mineralizar os compostos orgânicos (ou seja, transformá-los a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) conforme relatado CAÑIZARES et al., 2009, não levaram à mineralização do composto orgânico quando o eletrodo de ADE foi utilizado. Por essa razão, e por apresentar os radicais hidroxila ( $\bullet$ OH) fortemente adsorvidos em sua superfície, o eletrodo de ADE não apresentou mineralização da molécula do corante VA 28 quando utilizado na eletrólise. Por outro lado, o eletrodo de DDB apresentou o maior valor de taxa de mineralização para o corante VA 28. Isto se deve ao seu elevado potencial de oxidação e a fraca adsorção dos radicais hidroxilas ( $\bullet$ OH) em sua superfície, favorecendo, assim, uma maior mineralização da molécula do VA 28 (KAPALKA et al., 2007).

Comparando-se as Figuras 3.22 e 3.23 verifica-se que os valores % de remoção DQO são sempre bem maiores que os da % de remoção do COT. Isto indica que os compostos gerados mediante a oxidação de espécies cloradas provavelmente não são oxidadas pela solução digestora de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a 150 °C; o que explica o fato de terem sido atingidas altas taxas de remoção da DQO.

Apesar dos melhores resultados terem sido obtidos para o eletrodo de DDB, os filmes de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentaram bons resultados para a remoção da cor e do COT. Outra importante constatação sobre os filmes de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> crescidos sobre os substratos de Ti-Pt e Ti está relacionada ao desempenho semelhante dos eletrodos, mesmo com morfologias diferentes. Além disso, no caso do eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, a não formação da camada de Pt não ocasionou a passivação do substrato de Ti, o que inviabilizaria o uso desse eletrodo.

### 3.5.2 – ELETROOXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE AD 12 UTILIZANDO OS ELETRODOS DE Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Nb/DDB e ADE

No estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante AD 12 utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o experimento 13 (pH = 5,  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup>,  $\theta = 45$  °C e [NaCl] = 1,5 g L<sup>-1</sup>) foi o que apresentou as melhores condições para a remoção da cor e da DQO. Da mesma forma que realizado para o corante VA 28 (experimento 11), este experimento foi realizado novamente para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, e os resultados comparados com aqueles obtidos para os eletrodos comerciais de DDB e ADE. Os valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada (A h L<sup>-1</sup>) para atingir 90 % de descoloração ( $Q^{90}$ ) também foram obtidos, por espectrofotometria, mas no comprimento de onda de 400 nm, onde se observa um máximo de absorvância na região do visível, como mostra a Figura 3.24.

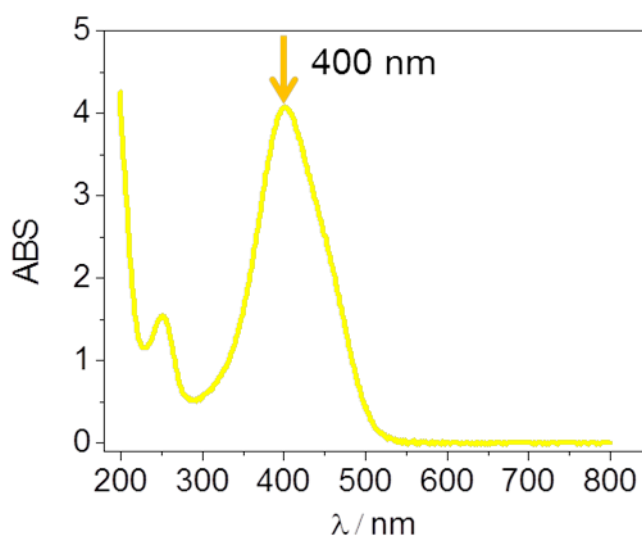


FIGURA 3.24 – Espectro UV-Vis da solução contendo o corante AD 12 na concentração de 0,1 g L<sup>-1</sup>.

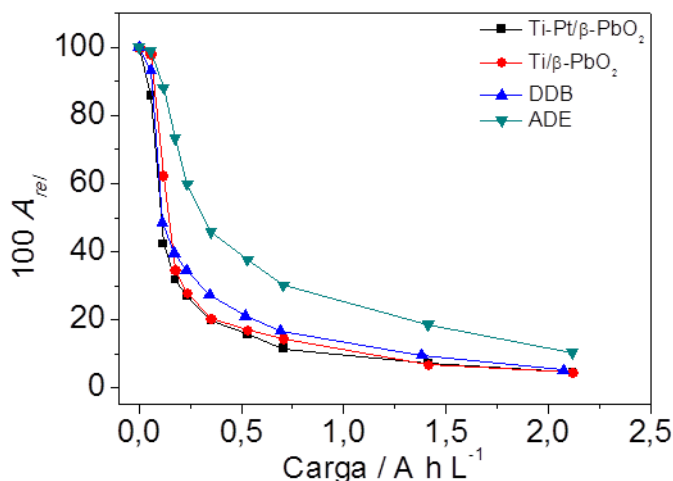


FIGURA 3.25 – Curvas de decaimento da absorvância relativa em função da carga consumida por unidade de volume da solução durante as eletrooxidações do corante AD 12 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

Na Figura 3.25 são apresentadas as curvas de decaimento da absorvância relativa em função da carga por unidade de volume para os quatro materiais de eletrodo. Neste gráfico, nota-se um decaimento exponencial da absorvância relativa ao longo das eletrólises, como discutido anteriormente, este comportamento é típico de processos controlados por transporte de massa. Na Tabela 3.4 encontram-se os valores de  $Q^{90}$  (carga consumida na remoção de 90 % da cor do corante AD 12) obtidos a partir dos dados da Figura 3.5 e os valores de consumo energético ( $w$ ) calculados após 3 h de eletrólise para os quatro distintos eletrodos utilizados. Neste caso, os valores de  $Q^{90}$  mostram um comportamento diferente em relação àquele observado para o corante VA 28, já que os eletrodos de DDB e ADE apresentam os maiores valores de carga para a remoção da cor do corante AD 12. Para tentar explicar estes resultados, na Figura 3.26 são mostrados os espectros de UV-Vis obtidos em diferentes tempos de eletrólise da solução contendo o corante AD 12, utilizando somente os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>; a evolução dos espectros UV-Vis não foi obtida para os eletrodos de DDB e ADE. Os espectros das Figuras 3.26a e b mostram que ao longo do tempo a banda em 400 nm é deslocada para o comprimento de onda de 350 nm. Isto pode ter ocorrido devido à formação de intermediários de oxidação sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, que provavelmente não são formados quando os eletrodos de DDB e ADE são utilizados.

TABELA 3.4 – Carga consumida na remoção de 90 % da cor do corante AD 12 e consumo energético calculado após 3 h de eletrólise utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>Q^{90} / A h L^{-1}</math></b>	<b><math>w / kWh m^{-3}</math></b>
<b>Ti-Pt/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>	0,913	7,97
<b>Ti/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></b>	1,17	8,19
<b>DDB</b>	1,34	10,0
<b>ADE</b>	2,11	7,76

Com relação aos valores de consumo energético ( $w$ ), o eletrodo de DDB foi o que apresentou o maior consumo energético devido ao maior valor de potencial de célula verificado durante a eletrólise, em concordância com o observado no caso do corante VA 28.

Os valores de porcentagem de remoção da DQO após 3 h de eletrólise, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE estão apresentados na Figura 3.27, onde se observa altas taxas de remoção da DQO para todos os eletrodos. Somente a eletrólise realizada com o eletrodo de ADE levou a um valor menor para a remoção de DQO (64 %), igualmente ao observado para o corante VA 28. Como já mencionado anteriormente, o decaimento da DQO não indica total oxidação da matéria orgânica. Assim, para caracterizar a efetiva mineralização dos compostos orgânicos medidas de carbono orgânico total (COT) nas soluções contendo o corante AD 12, após 3 h de eletrólise foram feitas para os diferentes eletrodos (vide Figura 3.28).

Nota-se que os valores de taxa de remoção do COT apresentadas na Figura 3.28 foram semelhantes para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> com apenas 3 % de mineralização do corante AD 12. A baixa taxa de mineralização observada sugere que os intermediários gerados durante a oxidação do corante AD 12 são recalcitrantes, não sendo oxidados pela solução digestora de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> indicando as altas taxas de remoção da DQO, mas não o abatimento do COT. Já os eletrodos de DDB e ADE apresentaram maiores valores de taxa de remoção do COT, sendo 55 % e 10 % para a mineralização, respectivamente.

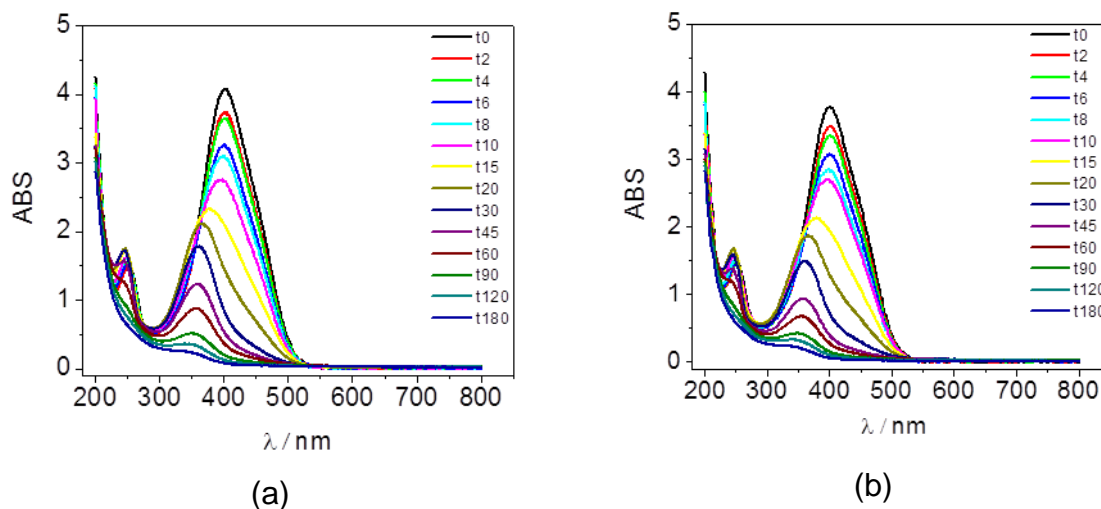


FIGURA 3.26 – Espectros de UV-Vis obtidos em diferentes tempos de eletrólise realizados da solução contendo o corante AD 12, utilizando os eletrodos de: (a) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e (b) Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

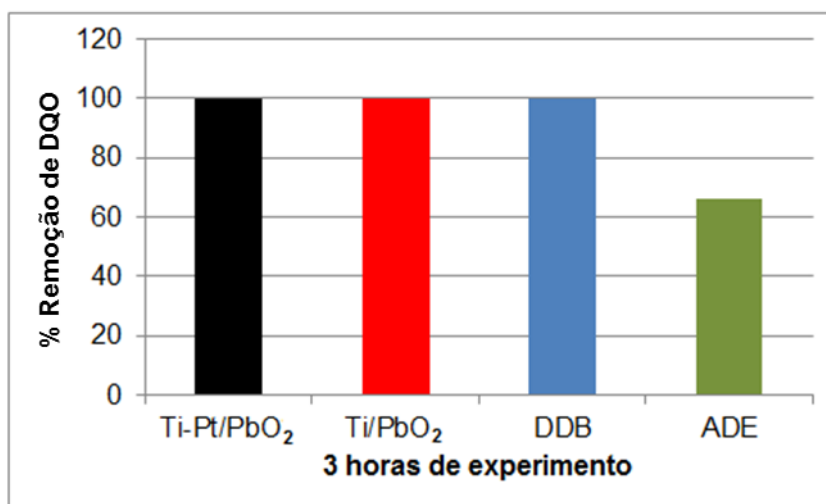


FIGURA 3.27 – Porcentagem de remoção do COT após 3 h de eletrólise de soluções contendo o corante AD 12, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

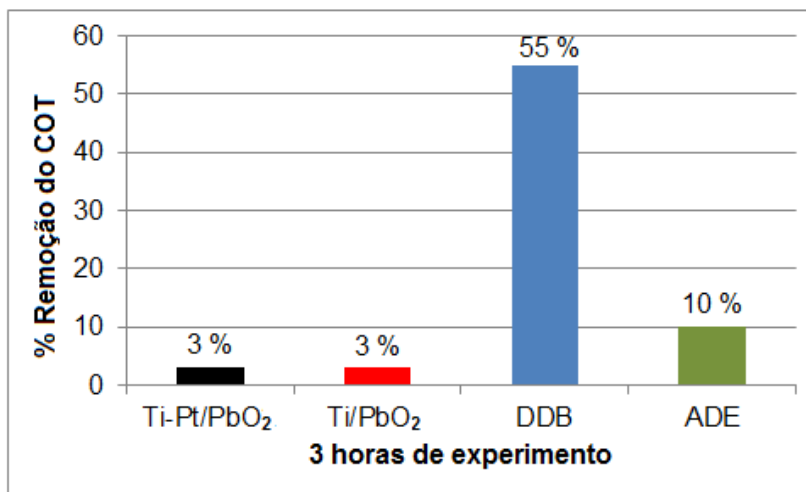


FIGURA 3.28 – Porcentagem de remoção do COT após 3 horas de eletrooxidação do corante AD 12 sobre os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, DDB e ADE.

Para o eletrodo de DDB, a taxa de mineralização foi maior devido ao seu elevado potencial de oxidação e a fraca adsorção dos radicais hidroxilas ( $\bullet$ OH) em sua superfície, favorecendo, assim, uma maior mineralização da molécula do corante. Por outro lado, para o eletrodo de ADE, provavelmente a formação de espécies de cloro ativo tenha contribuído para a taxa de mineralização observada.

No caso da degradação da solução contendo o corante AD 12, os filmes de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> crescidos sobre os substratos Ti-Pt e Ti não apresentaram bons resultados para a remoção do COT quando comparados àqueles dos eletrodos de DDB e ADE, devido à formação de intermédios recalcitrantes. Apesar do bom desempenho na remoção da cor os filmes de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> não apresentaram taxas de mineralização comparáveis com os demais eletrodos, sendo necessário cargas maiores para atingir as mesmas taxas de mineralização, o que tornaria o processo mais dispendioso. Desta forma esses eletrodos não são os mais indicados para o tratamento do corante AD 12.



### 3.5.3 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Como descrito acima, o estudo comparativo do desempenho dos eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> com os eletrodos comerciais de Nb/DDB e ADE consistiu em comparar alguns parâmetros (porcentagens de remoção da cor, da DQO e do COT e consumo energético) em eletrólises realizadas, em determinadas condições experimentais (corante VA 28 pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ; corante AD12 pH = 5,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ), dependendo do corante investigados neste trabalho. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- para a solução contendo o corante VA 28, os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentaram desempenho superior ao eletrodo de ADE e comparável ao eletrodo de Nb/DDB;
- para a solução contendo o corante AD 12, os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentaram desempenho comparável ao eletrodo de ADE e bem inferior ao eletrodo de Nb/DDB.

## 4 – CONCLUSÕES

De forma geral, as condições experimentais empregadas no crescimento dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sobre os diferentes substratos (Ti, Ti-Pt e FC – Fibra de Carbono) favoreceram a formação de filmes bem distribuídos sobre toda a superfície dos substratos, homogêneos, compactos e cristalinos (constituídos de uma única fase,  $\beta\text{-PbO}_2$ ). No caso do substrato de Ti, o menor valor de densidade de corrente utilizado ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) evitou a formação do filme passivante de  $\text{TiO}_2$  sobre o substrato e o crescimento de um filme de  $\text{PbO}_2$  mais ordenado e com cristais de maior tamanho. Por outro lado, o filme crescido sobre o substrato de Ti-Pt empregando-se um maior valor de densidade de corrente ( $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) apresentou tamanho de grãos menores com uma distribuição menos ordenada. No caso do substrato de FC, o crescimento do filme de  $\text{PbO}_2$  empregando-se um sistema eletroquímico em fluxo ( $1,0 \text{ L min}^{-1}$ ) e um valor menor de densidade de corrente ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) propiciou um recobrimento bem distribuído ao longo das fibras, inclusive as mais internas, conferindo ao material uma maior estabilidade mecânica durante os ensaios eletroquímicos.

A caracterização do sistema eletroquímico (reator eletroquímico do tipo filtro-prensa) utilizado, empregando-se diferentes materiais de eletrodos ( $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{FC}/\beta\text{-PbO}_2$ ) permitiu, por meio da determinação do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e densidade de corrente limite ( $j_{\text{lim}}$ ), estabelecer os valores de densidade de corrente empregados no estudo da eletrooxidação de soluções contendo os corantes verde ácido 28 (VA 28) e amarelo direto 12 (AD 12) de maneira que o processo fosse sempre controlado por transporte de massa. Ademais, com a determinação do coeficiente de Reynolds ( $Re$ ) do sistema, foi possível caracterizar um regime hidrodinâmico tipo turbulento para as condições experimentais empregadas no estudo da eletrooxidação das soluções contendo os dois corantes.

A metodologia de planejamento experimental e de superfície de resposta mostrou-se uma ferramenta importante para a visualização dos efeitos das variáveis investigadas sobre as respostas analisadas.

No estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante verde ácido 28 (VA 28), os eletrodos de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$  produziram os menores valores de carga para a remoção da cor ( $Q^{90}$ ) e os maiores valores de % de

remoção da DQO nas seguintes condições experimentais: pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$  correspondentes ao experimento 11. Nestas condições, os eletrodos removeram 87 % e 99 % da DQO, utilizando valores de  $Q^{90}$  de  $0,50 \text{ A h L}^{-1}$  e  $0,49 \text{ A h L}^{-1}$  para a descoloração de 90 % da cor do corante VA 28, respectivamente. Para o eletrodo de FC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , as condições experimentais do experimento 3 foram as que produziram o menor valor de carga para a remoção da cor e o maior valor de % de remoção da DQO, a saber: pH = 9,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Nestas condições, o eletrodo removeu 86 % da DQO utilizando um valor de  $Q^{90}$  de apenas  $0,20 \text{ A h L}^{-1}$  para a descoloração de 90 % da cor do corante VA 28. A determinação da concentração dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  nas soluções, após a realização de todas as eletrólises, demonstrou que os filmes de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  crescidos sobre os substratos de Ti e Ti-Pt apresentam estabilidade química (concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$  menor que o limite permitido para descarte de efluentes estabelecido pelo CONAMA –  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo total) em meios levemente ácido, neutro e alcalino. No caso do substrato de FC, os filme de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  mostraram estabilidade química apenas em solução levemente alcalina (pH 9).

No estudo da eletrooxidação da solução contendo o corante verde ácido 28 (VA 28), os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e Ti/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  produziram os menores valores de carga para a remoção da cor e os maiores valores de % de remoção da DQO nas condições experimentais do experimento 13, a saber: pH = 5,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Nestas condições, os eletrodos removeram 100 % e 96 % da DQO, utilizando valores de  $Q^{90}$  de  $0,68 \text{ A h L}^{-1}$  e  $0,57 \text{ A h L}^{-1}$  para a descoloração de 90 % da cor do corante AD 12, respectivamente. A determinação da concentração dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  nas soluções, após a realização de todas as eletrólises, confirmaram a estabilidade química (concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$  menor que o limite permitido para descarte de efluentes estabelecido pelo CONAMA –  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo total) em meios levemente ácido, neutro e alcalino.

No estudo comparativo do desempenho dos eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e Ti/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  com os eletrodos comerciais de Nb/DDB e ADE, empregando-se como parâmetros comparativos os valores de porcentagem de remoção da cor, da demanda química de oxigênio (DQO), do carbono orgânico total (COT) e do consumo energético das eletrólises realizadas, numa dada condição experimental (pH = 5,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ), foram obtidos distintos

resultados para os dois corantes investigados. Para a solução contendo o corante VA 28, os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentaram desempenho superior ao eletrodo de ADE e comparável ao eletrodo de Nb/DDB, enquanto que, para a solução contendo o corante AD 12, os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentaram desempenho comparável ao eletrodo de ADE e bem inferior ao eletrodo de Nb/DDB.

Tendo em conta os estudos desenvolvidos neste trabalho, pode-se afirmar que os filmes de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> crescidos sobre os substratos de Ti e Ti-Pt apresentaram estabilidade química em meios com pH > 3, podendo ser empregados, portanto, para o tratamento de soluções contendo corantes têxteis num amplo intervalo de valores de pH. No caso do filme de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> crescido sobre os substrato de FC, a baixa estabilidade química observada, restringe o emprego deste material de eletrodo somente para o tratamento de soluções levemente básicas (pH 9).

A presença de íons cloreto nas soluções e a aplicação de elevados valores de densidade de corrente tiveram influência significativa na remoção da cor das soluções contendo os corantes investigados devido a geração de diferentes espécies de cloro ativo, dependendo do valor de pH da solução. No entanto, a presença destas últimas espécies podem ter causado alterações nas estruturas das moléculas originais, formando subprodutos resistentes à oxidação química pelo reagente da DQO e causando abatimento da DQO, mas não do COT.

Os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> produziram bons resultados no tratamento de soluções contendo o corante VA 28 (antraquinônico), tanto com relação à remoção da cor quanto com relação à mineralização da molécula. A partir destes resultados e os obtidos por outros autores, pode-se inferir que tais eletrodos são indicados para o tratamento de soluções contendo corantes têxteis antraquinônicos. Por outro lado, o mesmo não pode ser afirmado no caso de soluções contendo o corante AD 12 (azo).

## REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Disponível em: <<http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 20 dez. 2012.
- ABOULHASSAN, M.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A. & BAUDU, M. "Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids". *J. Hazard. Mater.*, **B138**: 40, 2006.
- AKBARI, A.; REMIGY, J. C. & APTEL, P. "Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane". *Chem. Eng. Sci.*, **41**: 601, 2002.
- ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & VONG, Y. M. "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment". *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 227, 2006.
- ALMEIDA, L. C.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. "Galvanostatic removal of Pb<sup>2+</sup> ions from diluted solutions by the use of a membraneless flow-through cell with stainless steel wool electrodes". *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**, 1686, 2011.
- ANDRADE, L. S. "Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados" 2006. 112p. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- 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.
- 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.
- ANGLADA, A.; URTIAGA, A. & ORTIZ, I. "Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate". *J. Hazard. Mater.*, **181**: 729, 2010.
- AQUINO, J. M. "Degradação eletrooxidativa e biológica de corantes em meio aquoso". 2011. 185p. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 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, 2010a.
- AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped Diamond or β-PbO<sub>2</sub> as anode". *J. Hazard. Mater.*, **192**: 1275, 2011.

- AQUINO, J.M.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. "Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology". *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 324, 2010b.
- AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the Acid Blue 62 dye on a  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology". *J. Appl. Electrochem.*, **40**: 1751, 2010c.
- AWAD, H.S. & GALWA, N.A. "Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors". *Chemosphere*, **61**: 1327, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. "Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria". 3ª ed. Campinas, Editora Unicamp, 2007.
- BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P.T.; JULIÃO, M. S.S.; SERRANO, H. P. & FERREIRA, N.G. "Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização". *Quim. Nova*, **28**: 317, 2005.
- BEMELMANS, C.; OKEEFE, T. & COLE, E. "Evaluation of electrodeposited lead dioxide". *Bull. Electrochem.*, **12**: 591, 1996.
- BERTAZOLLI, R., "Redução catódica de poluentes inorgânicos remoção eletroquímica de metais pesados de efluentes aquosos". IN: *Eletroquímica e Meio Ambiente*. BIDÓIA, E.D; AVACA, L. A.; BERTAZOLLI, R.; ROCHA-FILHO, R. C.; MACHADO, S. A. S. (Eds). Poços de Caldas, 22ª Reunião Anual da SBQ, 1999, cap. 3.
- BERTAZOLLI, R. & PELEGRINI, R. "Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico". *Quim. Nova*, **25**: 477, 2002.
- BRASIL. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 31 jan. 2013.
- CAI, J.H; CHEN, H. & HAN, L.Y. "Models of electron injection, diffusion and recombination in dye-sensitized solar cells". *Int. J. Mod. Phys. B.*, **26**: 1230009-1, 2012.
- CAMESELLE, C.; PAZOS, M. & SANROMAN, M. A. "Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up". *Chemosphere*, **60**: 1080, 2005.
- CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. A. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.*, **83**: 1204, 2006.
- CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A. & RODRIGO, M. A. "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2143, 2009.

- CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P. & MOTHEO, A.J. "Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis". *Quim. Nova*, **29**: 983, 2006.
- CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; COZ, A.; KALOGERAKIS, N. & MANTZAVINOS, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *J. Hazard. Mater.* **B137**: 998, 2006.
- CHEN, X.; CHEN, G. & YUE, P.L. "Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes". *Chem. Eng. Sci.*, **58**: 995, 2003.
- CHEN, X.; GAO, F. & CHEN, G. "Comparison of Ti/BDD and Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation". *J. Appl. Electrochem.*, **35**: 185, 2005.
- CHENG, C. Y. & KELSALL, G. H. "Models of hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203, 2007.
- CHO, H. & ZOH, K. D. "Photocatalytic degradation of azo dye (reactive red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design". *Dyes Pigm.*, **75**: 533, 2007.
- 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.
- COSTA, F. R & DA SILVA, L. M. "Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate" *Electrochim. Acta.*, **70**: 365, 2012.
- COUTO, S. R.; RIVELA, I.; MUNOZ, M. R. & SANROMAN, A. "Stimulation of ligninolytic enzyme production and the ability to decolourise Poly R-478 in semi-solid-state cultures of *Phanerochaete chrysosporium*". *Biores. Technol.*, **74**: 159, 2000.
- DAVOGLIO, R. A. "Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli (DMcT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores". 2009. 105p. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 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.
- DEVILLIERS, D., DINH THI, M. T., MAHÉ, E. & LE XUAN, Q. "Cr (III) oxidation with lead dioxide-based anodes". *Electrochim. Acta*, **48**: 4301, 2003.
- DINIZ, M. E. R. "Uso de técnica de espectrometria de massas como ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas". 2011. 93p. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- DUC, D.S; NOI, N.V; TRUNG, D.Q; QUYEN, V.T & NINH, V.T. "Adsorption of Basic Red 46 onto Activated Carbon" *Res. J. Chem. Environ.*, **16**: 169, 2012.
- FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G. & YANG, F. "Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF". *J. Hazard. Mater.*, **B137**:1182, 2006.

- FAOUZI, M.; CAÑIZARES, P.; GADRI, A.; LOBATO, J.; NASR, B.; PAZ, R.; RODRIGO, M.A. & SAEZ, C. "Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes". *Electrochim. Acta*, n.52, p.325, 2006.
- FERNANDES, A.; MORÃO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A. & GONÇALVES, I. "Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7". *Dyes Pigm.*, **61**: 287, 2004.
- FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. & MARCHI, M. R. R. "Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT)". *Eclét. Quim.*, **31**: 47, 2006.
- FONTENOT, E. J.; LEE, Y. H.; MATTHEWS, R. D.; ZHU, G. & PAVLOSTATHIS, S. G. "Reductive decolorization of a textile reactive dye bath under methanogenic conditions". *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **109**: 207, 2003.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T. & OROS, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environ. Int.*, **30**: 953, 2004.
- GABER, M.; GHALWA, N. A.; KHEDR, A. M. & SALEM, M. F. "Electrochemical degradation of reactive yellow 160 dye in real wastewater using C/PbO<sub>2</sub>, Pb+Sn/PbO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> and Pb/PbO<sub>2</sub> modified electrodes". *J. Chem.*, **ID: 691763**, 2013.
- GUARATINI, C.C.I. & ZANONI, M.V.B. "Corantes têxteis". *Quim. Nova*, **23**: 71, 2000.
- GUTOWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J. & JÓZWIAK, W.K. "Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> and ozone in aqueous solution". *Dyes Pigm.*, **74**: 41, 2007.
- JÓZWIAK, W.K.; MITROS, M.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J. & TOSIK, R. "Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> and ozone with GC/MS analysis". *Dyes Pigm.*, **74**: 9, 2007.
- JÜTTNER, K., GALLA, U. & SCHMIEDER, H. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Electrochim. Acta*, **45**: 2575, 2000.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7, 2008.
- KIRBY, N.; MCMULLAN, G. & MARCHANT, R. "Decolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrysosporium*". *Biotech. Lett.*, **17**: 761, 1995.
- KOPARAL, A.S.; YAVUZ, Y.; GÜREL, C. & ÖGÜTVEREN, Ü.B. "Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode". *J. Hazard. Mater.*, **145**: 100, 2007.
- KOPRIVANAC, N.; KUŠIĆ, H.; VUJEVIĆ, D.; PETERNEL, I. & LOCKE, B. R. "Influence of iron on degradation of organic dyes in corona". *J. Hazard. Mater.*, **B117**: 113, 2005.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.D. & DURÁN, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Quim. Nova*, **25**: 78, 2002.
- KURBUS, T., SLOKAR, Y.M. & LE MARECHAL, A.M. "The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulfone dye". *Dyes Pigm.*, **54**: 67, 2002.
- LANGLAIS, B.; LEGUBE, B.; BEUFFE, H. & DORE, M. "Study of the nature of the by-products formed and the risks of toxicity when disinfecting a secondary effluent with ozone". *Wat. Sci. Technol.*, **25**: 135, 1992.



- LI, X.; PLETCHER, D. & WASH, F. C. "Electrodeposited lead dioxide coatings". *Chem. Soc. Rev.*, **40**: 3879, 2011.
- LIN, S.H. & LIU, W.Y. "Treatment of textile waste-water by ozonation in a packed-bed reactor". *Environ. Technol.*, **15**: 299, 1994.
- LIU, H.L. & CHIOU, Y.R. "Optimal decolorization efficiency of reative red 239 by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic process coupled with response surface methodology". *Chem. Eng. J.*, **112**: 173, 2005.
- 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.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A & FERRO, S. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.*, **35**: 1324, 2006.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & ANDRADE, L. S. "Electrocatalysis in wastewater treatment: recente mechanism advances". *Quim. Nova*, **34**: 850, 2011.
- 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.
- MIRANDA, K. A. "Desenvolvimento de métodos analíticos empregando a espectrometria de absorção atômica sequencial rápida com atomização em chama". 2012. 69p. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- MIRANDA, K.; BUENO, M.I.M.S. & PEREIRA-FILHO, E.R. "Relevant information of concomitants obtained from background signal using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) and chemometric tools". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**: 304, 2009.
- MUKIMIN, A.; WIJAYA, K. & KUNCAKA, A. "Oxidation of remazol brilliant blue r (RB19) with in situ electrogenerated active chlorine using Ti/PbO<sub>2</sub> electrode". *Sep. Purif. Technol.*, **95**: 1, 2012.
- MUTHUKUMAR, M.; KARUPPIAH, M.T. & RAJU, G.B. "Electrochemical removal of Cl Acid orange 10 from aqueous solutions". *Sep. Purif. Technol.*, **55**: 198, 2007.
- MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C. & ANDERSON-COOK, C. M. "Response Surface Methodology". 3<sup>a</sup> ed. New Jersey, Wiley, 2009.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organics pollutants". *Chem. Rev.*, **109**: 6541, 2009.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes". *Appl. Catal., B*, **75**: 95, 2007.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**: 191, 2005.
- 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.
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J. & DURAN, N. "Degradation of reactive dyes – I. A comparative

- study of ozonation, enzymatic and photochemical processes". *Chemosphere*, **38**: 835, 1999.
- PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chem. Eng. Technol.*, **198-199**: 282, 2012.
- PLETCHER, D. & TAIT, S. J. D. "The electrolytic oxidation of chromic sulphate to chromic acid: effects of lead anode preparation". *J. Appl. Electrochem.*, **11**: 493, 1981.
- 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. Mater.*, **B136**: 203, 2006.
- 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.
- RAO, N.N.; SOMASEKHAR, K.M.; KAUL, S.N. & SZPYRKOWICZ, L. "Electrochemical oxidation of tannery wastewater". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**: 1124, 2001.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. & NIGAM, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresour. Technol.*, **77**: 247, 2001.
- RÜETSCHI, P., ANGSTADT, R.T. & CAHAN, B.D. "Oxygen overvoltage and electrode potentials of alpha PbO<sub>2</sub> and beta-PbO<sub>2</sub>". *J. Electrochem. Soc.*, **106**: 547, 1959.
- RUIZ, E.J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A & PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. "Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-fenton and solar photoelectro-fenton processes with a boron-doped diamond anode" *Chemosphere*, **82**: 495, 2011.
- SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M.; RICART, M.T. & CAMESELLE, C. "Electrochemical decolourisation of structurally different dyes". *Chemosphere*, **57**: 233, 2004.
- 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.
- SANTOS, O.A.A.; BARNABÉ, E.C.; COLPINI, L.M.S. & PAULA, S.L. Degradação de corantes têxteis na presença de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub>. IN: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis – RJ, 983, 2003.
- 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
- SERRANO, K.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C. & SAVALL, A. "Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes". *Electrochim. Acta.*, **48**: 431, 2002.
- SHEN, P. K. & WEI, X. L. "Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide". *Electrochim. Acta*, **48**: 1743, 2003.
- SHU, H.Y. & HUANG, C.R. "Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process". *Chemosphere*, **31**: 3813, 1995.

- SILVA, J.C.C.; BISPO, G.L.; PAVANELLI, S.P.; AFONSO, R.J.C.F & AUGUSTI, R. "Ozonation of the food dye Brilliant Blue in aqueous medium: monitoring and characterization of products by direct infusion electrospray ionization coupled to high-resolution mass spectrometry". *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**: 1305, 2012.
- SOUZA, C. E.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H. & AVACA, L. A. "Oxidação eletroquímica do cromo (III) sobre Pb/PbO<sub>2</sub>". *Quim. Nova*, **16**: 426, 1993.
- UEDA, M.; WATANABE, A.; KAMEYAMA, T.; MATSUMOTO, Y.; SEKIMOTO, M. & SHIMAMUNE, T. "Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode" *J. Appl. Electrochem.*, **25**: 817, 1995.
- VELICHENKO, A.B.; AMADELLI, R.; BENEDETTI, A.; GIRENKO, D V.; KOVALYVOV, S.V. & DANILOV, F.I. "Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO<sub>2</sub> films" *J. Electrochem. Soc.*, **149**: C445, 2002.
- VELICHENKO, A.B.; BARANOVA, E A.; GIRENKO, D V.; AMADELLI, R.; KOVALEV, S.V. & DANILOV, F. I. "Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions". *Russ. J. Electrochem.*, **39**: 615, 2003.
- VERMA, A.K.; DASH, R.R. & BHUNIA, P. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters". *J. Environ. Manag.*, **93**: 154, 2012.
- VICENTINI, F.C.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; JANEGITZ, B.C.; SANTIAGO, A; PEREIRA-FILHO, E.R. & FATIBELL-FILHO, O. "Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono". *Quim. Nova*, **34**: 825, 2011.
- WALSH, F.C. "Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion". *Pure Appl. Chem.*, **73**: 1819, 2001.
- 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. Mater.*, **163**: 26, 2009.
- WU, M.; ZHAO, G.; LI, M.; LIU, L. & LI, D. "Applicability of boro-doped Diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters" *J. Hazard. Mater.*, **163**: 26, 2009.
- ZANONI, M.V.B. & CARNEIRO, P.A. "O descarte dos corantes têxteis". *Ciência Hoje*, **29**: 61, 2001.
- ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J. F. & MERCIER, G. "Electrochemical treatment of bisphenol A using response surface methodology". *J. Appl. Electrochem.*, **42**: 95, 2012.

## APÊNDICE

TABELA A.1 – Dados da eletrooxidação do corante VA 28 sobre Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

EXP.	pH	$j$	$\theta$	[NaCl]	$Q^{90} /$ A h L <sup>-1</sup>	% DQO	$w /$ kW h m <sup>-3</sup>
1	1	1	1	1	0,522	84	16,2
2	1	1	1	-1	1,58	73	16,7
3	1	1	-1	1	1,37	75	18,3
4	1	1	-1	-1	1,24	63	18,7
5	1	-1	1	1	0,630	65	8,3
6	1	-1	1	-1	1,77	26	8,7
7	1	-1	-1	1	0,644	66	9,5
8	1	-1	-1	-1	1,24	29	9,7
9	-1	1	1	1	0,486	85	16,0
10	-1	1	1	-1	2,52	38	16,2
11	-1	1	-1	1	0,500	87	18,1
12	-1	1	-1	-1	0,968	58	18,6
13	-1	-1	1	1	0,926	44	8,2
14	-1	-1	1	-1	2,60	35	11,2
15	-1	-1	-1	1	0,341	75	9,3
16	-1	-1	-1	-1	0,962	25	9,6
17	0	0	0	0	1,25	56	12,6
18	0	0	0	0	0,830	75	12,8
19	0	0	0	0	0,630	68	12,9
20	0	0	0	0	0,898	71	12,8
21	-2	0	0	0	1,15	63	13,0
22	2	0	0	0	1,42	33	12,1
23	0	-2	0	0	1,33	25	5,5
24	0	2	0	0	1,19	84	22,3
25	0	0	-2	0	1,89	52	14,4
26	0	0	2	0	1,53	46	11,5
27	0	0	0	-2	4,51	21	21,9
28	0	0	0	2	0,443	77	12,8

<b>TABELA ANOVA – MODELO LINEAR VA 28 Q<sup>90</sup></b>					
<b>Parâmetro</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L.</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	3,48	1	3,48	15,36	4,41
<b>Resíduo</b>	4,08	18	0,23		
<b>Total</b>	7,56	19	0,40		
<b>Erro Puro</b>	3,89	17	0,23		
<b>Falta de Ajuste</b>	0,19	1	0,19	0,82	4,45
<b>R<sup>2</sup></b>	0,46				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,49				

<b>TABELA ANOVA – MODELO QUADRÁTICO VA 28 % DQO</b>					
<b>Parâmetro</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L.</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	9155,76	2	4577,9	38,25	3,39
<b>Resíduo</b>	2991,80	25	119,7		
<b>Total</b>	12147,55	27	449,9		
<b>Erro Puro</b>	2712,02	19	142,7		
<b>Falta de Ajuste</b>	279,78	6	46,6	0,33	2,63
<b>R<sup>2</sup></b>	0,75				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,78				

TABELA A.2 – Concentrações dos íons  $Pb^{2+}$  obtidas nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante VA 28, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$ , Ti/ $\beta$ - $PbO_2$  e FC/ $\beta$ - $PbO_2$ .

EXP	pH	$j$	$\theta$	[NaCl]	[ $Pb^{2+}$ ] / mg L <sup>-1</sup>		
					Ti-Pt	Ti	FC
1	1	1	1	1	0,28	0,08	0,27
2	1	1	1	-1	0,34	0,13	0,28
3	1	1	-1	1	0,35	0,19	0,22
4	1	1	-1	-1	0,31	<LD*	0,42
5	1	-1	1	1	0,32	0,10	0,61
6	1	-1	1	-1	0,31	0,07	0,63
7	1	-1	-1	1	0,29	<LD*	0,42
8	1	-1	-1	-1	0,26	<LD*	0,48
9	-1	1	1	1	0,59	0,18	0,65
10	-1	1	1	-1	0,37	<LD*	2,90
11	-1	1	-1	1	0,51	0,34	1,35
12	-1	1	-1	-1	0,33	0,08	0,94
13	-1	-1	1	1	0,45	0,31	2,40
14	-1	-1	1	-1	0,34	<LD*	1,52
15	-1	-1	-1	1	0,42	0,07	1,14
16	-1	-1	-1	-1	0,31	<LD*	0,89
17	0	0	0	0	0,32	<LD*	1,16
18	0	0	0	0	0,31	<LD*	2,05
19	0	0	0	0	0,33	0,05	1,17
20	0	0	0	0	0,30	0,06	1,39
21	-2	0	0	0	1,13	1,43	0,50
22	2	0	0	0	0,32	0,19	0,89
23	0	-2	0	0	0,31	<LD*	0,56
24	0	2	0	0	0,28	<LD*	0,57
25	0	0	-2	0	0,45	0,18	0,55
26	0	0	2	0	0,31	0,14	1,65
27	0	0	0	-2	0,27	<LD	2,55
28	0	0	0	2	0,31	0,10	2,96

\*LD (limite de detecção) 0,047 mg L<sup>-1</sup>

TABELA A.3 – Dados da eletrooxidação do corante VA 28 sobre Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

EXP.	pH	<i>j</i>	$\theta$	[NaCl]	$Q^{90} /$ A h L <sup>-1</sup>	% DQO	<i>w /</i> kW h m <sup>-3</sup>
1	1	1	1	1	0,542	81	16,6
2	1	1	1	-1	2,72	45	16,2
3	1	1	-1	1	0,564	57	18,1
4	1	1	-1	-1	1,74	72	18,8
5	1	-1	1	1	1,17	72	8,6
6	1	-1	1	-1	2,82	51	8,4
7	1	-1	-1	1	0,45	40	9,2
8	1	-1	-1	-1	1,17	41	9,8
9	-1	1	1	1	0,519	93	15,9
10	-1	1	1	-1	2,78	40	15,8
11	-1	1	-1	1	0,493	99	18
12	-1	1	-1	-1	2,23	61	18,7
13	-1	-1	1	1	1,18	55	8,2
14	-1	-1	1	-1	2,30	41	11
15	-1	-1	-1	1	0,585	63	9,5
16	-1	-1	-1	-1	1,59	27	9,6
17	0	0	0	0	1,48	41	12,4
18	0	0	0	0	1,36	39	12,6
19	0	0	0	0	1,14	58	12,8
20	0	0	0	0	0,921	58	12,5
21	-2	0	0	0	1,11	56	12,6
22	2	0	0	0	1,73	32	12,1
23	0	-2	0	0	2,20	21	8,9
24	0	2	0	0	0,712	71	21,5
25	0	0	-2	0	0,991	57	14,3
26	0	0	2	0	1,70	49	11,4
27	0	0	0	-2	4,66	20	22,2
28	0	0	0	2	0,703	58	12,5

<b>TABELA ANOVA – MODELO QUADRÁTICO VA 28 Q<sup>90</sup></b>					
<b>Parâmetro</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L.</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	20,85	3	6,95	41,67	3,01
<b>Resíduo</b>	4,00	24	0,17		
<b>Total</b>	24,85	27	0,92		
<b>Erro Puro</b>	2,75	19	0,14		
<b>Falta de Ajuste</b>	1,25	5	0,25	1,73	2,74
<b>R<sup>2</sup></b>	0,84				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,89				

<b>TABELA ANOVA – MODELO QUADRÁTICO VA 28 % DQO</b>					
<b>Parâmetro</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L.</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	5547	2	2773,5	15,22	3,39
<b>Resíduo</b>	4556	25	182,24		
<b>Total</b>	10103	27	374,2		
<b>Erro Puro</b>	3256,5	19	171,4		
<b>Falta de Ajuste</b>	1299,5	6	216,6	1,26	2,63
<b>R<sup>2</sup></b>	0,55				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,68				



TABELA A.4 – Dados da eletrooxidação do corante VA 28 sobre FC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

EXP.	pH	$j$	$\theta$	[NaCl]	$Q^{90} /$ $A h L^{-1}$	% DQO	$w /$ $kW h m^{-3}$
1	1	1	1	1	0,289	77	15,5
2	1	1	1	-1	0,823	52	15,7
3	1	1	-1	1	0,198	86	16,6
4	1	1	-1	-1	0,597	67	17,3
5	1	-1	1	1	0,104	60	7,9
6	1	-1	1	-1	0,810	39	7,9
7	1	-1	-1	1	0,236	73	8,4
8	1	-1	-1	-1	0,603	57	8,5
9	-1	1	1	1	0,233	83	15,2
10	-1	1	1	-1	0,655	48	15,3
11	-1	1	-1	1	0,254	78	16,5
12	-1	1	-1	-1	0,585	54	17,3
13	-1	-1	1	1	0,472	28	7,8
14	-1	-1	1	-1	1,07	25	8,2
15	-1	-1	-1	1	0,529	45	9,1
16	-1	-1	-1	-1	1,12	30	9,2
17	0	0	0	0	0,776	43	12,1
18	0	0	0	0	0,985	41	13,0
19	0	0	0	0	0,788	36	12,9
20	0	0	0	0	0,692	28	12,9
21	-2	0	0	0	0,630	37	12,3
22	2	0	0	0	0,855	5	12,2
23	0	-2	0	0	0,709	13	5,2
24	0	2	0	0	0,852	58	21,5
25	0	0	-2	0	0,631	33	13,8
26	0	0	2	0	0,979	26	11,8
27	0	0	0	-2	2,24	5	19,7
28	0	0	0	2	0,461	42	13,2

**TABELA ANOVA – MODELO LINEAR VA 28 Q<sup>90</sup>**

<b>Parâmetro</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L.</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	1,19	4	0,297	8,32	3,06
<b>Resíduo</b>	0,54	15	0,036		
<b>Total</b>	1,72	19	0,091		
<b>Erro Puro</b>	0,05	3	0,015		
<b>Falta de Ajuste</b>	0,49	12	0,041	2,65	8,74
<b>R<sup>2</sup></b>	0,69				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,97				

**TABELA ANOVA – MODELO LINEAR VA 28 % DQO**

<b>Parâmetro</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L.</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	5049,5	4	1262,38	8,69	3,06
<b>Resíduo</b>	2179,5	15	145,30		
<b>Total</b>	7229	19	380,47		
<b>Erro Puro</b>	134	3	44,67		
<b>Falta de Ajuste</b>	16,26	12	1,36	0,03	8,74
<b>R<sup>2</sup></b>	0,70				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,98				

TABELA A.5 – Dados da eletrooxidação do corante AD 12 sobre Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

EXP.	pH	$j$	$\theta$	[NaCl]	$Q^{90} /$ $A h L^{-1}$	% DQO	$w /$ $kW h m^{-3}$
1	1	1	1	1	1,76	100	16,1
2	1	1	1	-1	1,51	100	16,7
3	1	1	-1	1	2,05	100	17,9
4	1	1	-1	-1	1,59	100	18,3
5	1	-1	1	1	1,60	88	8,1
6	1	-1	1	-1	1,13	100	8,6
7	1	-1	-1	1	2,15	100	9,0
8	1	-1	-1	-1	1,95	71	9,3
9	-1	1	1	1	1,02	100	15,8
10	-1	1	1	-1	1,24	93	16,3
11	-1	1	-1	1	1,50	100	17,9
12	-1	1	-1	-1	1,43	93	18,6
13	-1	-1	1	1	0,679	100	8,7
14	-1	-1	1	-1	0,986	77	8,4
15	-1	-1	-1	1	1,16	95	9,4
16	-1	-1	-1	-1	1,06	74	9,6
17	0	0	0	0	1,42	99	12,8
18	0	0	0	0	1,41	98	12,9
19	0	0	0	0	1,24	93	13,0
20	0	0	0	0	1,27	83	12,8
21	-2	0	0	0	0,801	87	12,3
22	2	0	0	0	2,12	70	12,3
23	0	-2	0	0	1,25	51	5,5
24	0	2	0	0	1,84	100	22,1
25	0	0	-2	0	1,83	76	14,6
26	0	0	2	0	1,23	100	11,5
27	0	0	0	-2	2,48	35	12,6
28	0	0	0	2	1,54	100	12,4

**TABELA ANOVA – MODELO QUADRÁTICO AD12 Q<sup>90</sup>**

Parâmetro	SQ	G.L.	MQ	Teste F	F tab
<b>Regressão</b>	2,95	2	1,47	17,83	3,39
<b>Resíduo</b>	2,07	25	0,08		
<b>Total</b>	5,01	27	0,19		
<b>Erro Puro</b>	1,94	19	0,10	0,21	2,63
<b>Falta de Ajuste</b>	0,13	6	0,02		
<b>R<sup>2</sup></b>	0,59				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,61				

**TABELA ANOVA – MODELO LINEAR AD12 % DQO**

Parâmetro	SQ	G.L.	MQ	Teste F	F tab
<b>Regressão</b>	761,63	2	380,81	6,68	3,59
<b>Resíduo</b>	969,58	17	57,03		
<b>Total</b>	1731,20	19	91,12		
<b>Erro Puro</b>	831,50	15	55,43		
<b>Falta de Ajuste</b>	138,08	2	69,04	1,25	3,68
<b>R<sup>2</sup></b>	0,44				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,52				

TABELA A.6 – Concentrações dos íons  $Pb^{2+}$  obtidas nas soluções, após a realização dos experimentos de eletrooxidação do corante VA 12, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ - $PbO_2$ , Ti/ $\beta$ - $PbO_2$  e FC/ $\beta$ - $PbO_2$ .

EXP	pH	$j$	$\theta$	[NaCl]	[ $Pb^{2+}$ ] / mg L <sup>-1</sup>	
					Ti-Pt	Ti
1	1	1	1	1	0,06	0,07
2	1	1	1	-1	0,06	0,05
3	1	1	-1	1	<LD	0,07
4	1	1	-1	-1	<LD	<LD
5	1	-1	1	1	<LD	<LD
6	1	-1	1	-1	<LD	0,07
7	1	-1	-1	1	<LD	<LD
8	1	-1	-1	-1	0,05	<LD
9	-1	1	1	1	0,95	0,87
10	-1	1	1	-1	0,66	0,56
11	-1	1	-1	1	0,51	0,20
12	-1	1	-1	-1	0,20	0,31
13	-1	-1	1	1	0,28	0,39
14	-1	-1	1	-1	0,22	0,47
15	-1	-1	-1	1	0,26	0,19
16	-1	-1	-1	-1	0,20	0,50
17	0	0	0	0	<LD	0,30
18	0	0	0	0	<LD	0,15
19	0	0	0	0	<LD	0,09
20	0	0	0	0	<LD	0,07
21	-2	0	0	0	1,25	0,76
22	2	0	0	0	<LD	<LD
23	0	-2	0	0	<LD	<LD
24	0	2	0	0	<LD	<LD
25	0	0	-2	0	<LD	<LD
26	0	0	2	0	<LD	0,1
27	0	0	0	-2	<LD	0,1
28	0	0	0	2	<LD	0,05

\*LD (limite de detecção) 0,047 mg L<sup>-1</sup>

TABELA A.7 – Dados da eletrooxidação do corante AD 12 sobre Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

EXP.	pH	$j$	$\theta$	[NaCl]	$Q^{90}/$ A h L <sup>-1</sup>	% DQO	$w/$ kW h m <sup>-3</sup>
1	1	1	1	1	2,13	100	15,4
2	1	1	1	-1	1,63	100	16,2
3	1	1	-1	1	1,60	100	17,7
4	1	1	-1	-1	1,22	90	18,2
5	1	-1	1	1	1,12	100	8,3
6	1	-1	1	-1	1,03	94	8,7
7	1	-1	-1	1	1,29	93	9,2
8	1	-1	-1	-1	1,31	70	9,5
9	-1	1	1	1	0,892	100	15,8
10	-1	1	1	-1	0,889	100	16,6
11	-1	1	-1	1	1,29	100	17,9
12	-1	1	-1	-1	1,19	73	18,3
13	-1	-1	1	1	0,566	96	8,3
14	-1	-1	1	-1	0,748	51	8,7
15	-1	-1	-1	1	1,03	95	9,4
16	-1	-1	-1	-1	1,02	77	9,5
17	0	0	0	0	1,22	80	12,7
18	0	0	0	0	1,17	77	12,9
19	0	0	0	0	1,06	83	12,1
20	0	0	0	0	1,09	79	13,3
21	-2	0	0	0	0,942	100	12,5
22	2	0	0	0	2,50	100	12,4
23	0	-2	0	0	1,12	88	5,3
24	0	2	0	0	1,90	100	21,8
25	0	0	-2	0	2,30	100	14,4
26	0	0	2	0	0,991	100	11,9
27	0	0	0	-2	1,97	53	13,0
28	0	0	0	2	1,17	88	13,0

**TABELA ANOVA – MODELO LINEAR AD12 % Q<sup>90</sup>**

Parâmetro	SQ	G.L.	MQ	Teste F	F tab
<b>Regressão</b>	1,32	2	0,66	13,54	3,59
<b>Resíduo</b>	0,83	17	0,05		
<b>Total</b>	2,15	19	0,11		
<b>Erro Puro</b>	0,77	15	0,05		
<b>Falta de Ajuste</b>	0,06	2	0,03	0,61	3,68
<b>R<sup>2</sup></b>	0,61				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,64				

**TABELA ANOVA – MODELO QUADRÁTICO AD12 % DQO**

Parâmetro	SQ	G.L.	MQ	Teste F	F tab
<b>Regressão</b>	3179,89	4	795,0	8,00	2,80
<b>Resíduo</b>	2285,69	23	99,4		
<b>Total</b>	5465,58	27	202,4		
<b>Erro Puro</b>	1500,50	15	100,0		
<b>Falta de Ajuste</b>	785,19	8	98,1	0,98	2,64
<b>R<sup>2</sup></b>	0,58				
<b>R<sup>2</sup> máximo</b>	0,73				