

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

“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PbO_2 SOBRE
DIFERENTES SUBSTRATOS E MnO_2 SOBRE FIBRA DE CARBONO
PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE
EFLUENTES SIMULADOS”

KALLYNI IRIKURA*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, na área de
concentração de FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

*Bolsista CNPq

São Carlos – SP

2008

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

l682pc

Irikura, Kallyni.

Preparação e caracterização de filmes de PbO_2 sobre diferentes substratos e MnO_2 sobre fibra de carbono para aplicação no tratamento eletroquímico de efluentes simulados / Kallyni Irikura. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 81 f.

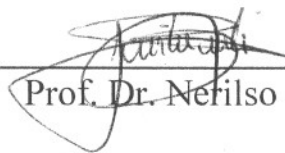
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletroquímica. Eletrodo de Pb/PbO_2 . 3. Eletrodo de FC/PbO_2 . 4. Eletrodo de FC/MnO_2 . 5. Oxidação de íons Cr^{3+} . 6. Eletrooxidação de corantes. Título.

CDD: 542 (20^a)

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

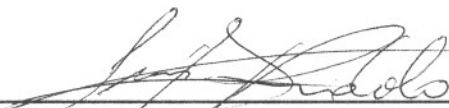
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Kallyni Irikura** realizado em 29 de fevereiro de 2008:*



Prof. Dr. Neriilso Bocchi



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo



Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo

A Deus por iluminar meus caminhos e
pela oportunidade de concluir mais
esta etapa da minha vida...

Dedico este trabalho ao meu
pai Isamu Irikura, a minha
mãe Eunice Marques de S. Irikura e ao
meu irmão Diego Irikura,
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 (espectrofotômetro de UV/Vis), Edson Roberto Leite (difratômetro de raios X) e Adhemar Colla Rúvolo Filho (termoprensa) por disponibilizarem equipamentos para a realização de medidas importantes deste trabalho;
- aos meus pais Isamu e Eunice pelo amor, amizade, apoio incondicional e por serem um exemplo de vida para mim, expressando a minha profunda gratidão;
- ao meu irmão Diego pelo carinho, amizade e ajuda nos momentos que mais precisei;
- aos meus padrinhos Márcia e Arnaldo pelo carinho e apoio de sempre durante esses anos;
- aos amigos do LaPE (“dinossauros” e fase atual) pelos bons momentos compartilhados: Adilson, Alexandre, Carla, Diogo, Edison, Elivelton, Gabriel, Karina, Laís, Lucio, Lulinho, Michelle, Nilson, Pamela, Ricardo, Taciane e Thiago;
- aos amigos Andrezão, João Pedro, Jonathan, Natália e Tadeu pela amizade e bons momentos de descontração;
- à Giseli e sua família (Odair, Maria Helena, Jessica e Sérgio) pela amizade, consideração e por serem pessoas muito importantes, pois sempre estão presentes em momentos de dificuldade e de alegria;

- ao Fernando pelo incentivo e amizade verdadeira durante o período de graduação e até os dias atuais;
- ao Geiser pela amizade, pelos conselhos bons e ruins e por nunca me negar um ombro amigo em momentos de desespero;
- às minhas amigas de teto Angélica, Eula e Tânia pelos bons momentos que passamos e pela amizade que dura até hoje;
- ao José Mário pelas discussões científicas e não científicas, pela paciência e por tornar o ambiente de trabalho um lugar mais alegre;
- aos meus grandes amigos Sheila e Fábio, que apesar da distância sempre torceram por mim e para mim serão pessoas inesquecíveis;
- à Alyne pela grande amizade, por ser uma ótima companheira de baladinhas, idas à missa e de inúmeros finais de semana e também por estar sempre ao meu lado em bons momentos e nos ruins também;
- à Kikuti e ao Marcos pela amizade, pelas infinitas ajudas, pela consideração, pelos ótimos momentos de convívio e pelos que estão por vir e principalmente por me darem o prazer de ser a tia da Sarah, que com seu carinho me encanta e traz muitos momentos de felicidade;
- ao meu “amigo promissor” Leonardo que me ajudou inúmeras vezes com suas discussões científicas sobre este trabalho;
- e, especialmente, ao Rogério por ser um grande companheiro e cúmplice nos momentos de dificuldade e alegria, pelo carinho, pela paciência e por sempre estar ao meu lado me incentivando e me ajudando a ser uma pessoa melhor;
- aos técnicos Doraí, Deolinda e Valdir pelas ajudas durante as aulas experimentais; às secretárias Cristina, Luciane e Ariane, por toda disposição e ajuda;
- e, por fim, ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Padrões de lançamento de efluentes.	3
TABELA 1.2 – Padrões de lançamento do parâmetro da cor para efluentes têxteis de indústrias alemãs.	5
TABELA 1.3 – Principais áreas de atuação da técnica eletroquímica.	21
TABELA 1.4 – Principais vantagens e limitações da técnica eletroquímica.	22
TABELA 2.1 – Parâmetros empregados no estudo da oxidação do corante AR 19.	36

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Mecanismo de adsorção-redução dos íons Cr^{6+} no interior da célula (FERREIRA, 2002).	6
FIGURA 1.2 – Representação esquemática das formas dos filmes de PbO_2 obtidos eletroquimicamente.	10
FIGURA 1.3 – Estrutura do corante antraquinona azul reativo 19 e estrutura do corante azo vermelho reativo 2: 1) cromóforo; 2) auxocromo e 3) estrutura que se liga a fibra.	14

FIGURA 2.1 – Representação esquemática do eletrodo de Fibra de Carbono (FC).	26
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).	27
FIGURA 2.3 – Esquema da célula utilizada para a produção dos eletrodos S/PbO ₂ .	29
FIGURA 2.4 – Fotografia do sistema experimental utilizado para a produção do DME onde: (a) célula eletroquímica, (b) multímetro e (c) manta elétrica para aquecimento.	30
FIGURA 2.5 – Esquema da célula eletrolítica utilizada para as medidas de voltametria cíclica e varredura linear de potencial dos eletrodos S/PbO ₂ e FC/MnO ₂ .	31
FIGURA 2.6 – Esquema da célula eletroquímica utilizada para as eletrólises da solução contendo íons Cr ³⁺ , usando o eletrodo Pb/PbO ₂ .	32
FIGURA 2.7 – Fotografias dos compartimentos de acrílico (a) e das placas de silicone (b), bem como do reator tipo prensa (c) utilizado nas eletrólises do corante AR 19, onde: 1 - contra eletrodo de Ni, 2 - eletrodo de FC/PbO ₂ e 3 contra eletrodo de Ni.	34
FIGURA 2.8 – Fotografia do sistema experimental (reator tipo filtro presa e demais componentes) utilizado para a oxidação do efluente contendo corante AR 19, onde: 1 - bomba magnética; 2 - rotâmetro para controle do fluxo do efluente; 3 reator tipo filtro prensa e; 4 – reservatório termostaticado do efluente simulado.	35
FIGURA 3.1 – Voltamograma típico (ciclo estável) obtido para o eletrodo de FC em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , após tratamentos térmico (450 °C por 1 h) e químico (H ₂ SO ₄ 50 % V/V a 50 °C - 70 °C por 1 h); $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 2 \text{ cm}^2$.	39

FIGURA 3.2 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre Ti-Pt em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, LSS $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

..... 40

FIGURA 3.3 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre ADE- RuO_2 em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, LSS $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

..... 40

FIGURA 3.4 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre FC em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, LSS $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

..... 41

FIGURA 3.5 – Cronopotenciograma obtido durante o crescimento por anodização do filme de PbO_2 sobre Pb em H_2SO_4 3 mol L^{-1} a $65 \text{ }^\circ\text{C}$; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

..... 41

FIGURA 3.6 – Micrografia do filme de PbO_2 produzido por eletrodeposição sobre substrato de Ti-Pt.

..... 43

FIGURA 3.7 – Micrografia do filme de PbO_2 produzido por eletrodeposição sobre substrato de ADE- RuO_2 .

..... 44

FIGURA 3.8 – Micrografia do filme de PbO_2 produzido por eletrodeposição sobre substrato de FC.

..... 44

FIGURA 3.9 – Micrografia do filme de PbO_2 produzido por anodização sobre substrato de Pb.

..... 45

FIGURA 3.10 – Difratoograma de raios X obtido para o eletrodo ADE- RuO_2 .

..... 47

FIGURA 3.11 – Difratoograma de raios X obtido para o eletrodo de FC/PbO ₂ .	47
FIGURA 3.12 – Difratoograma de raios X obtido para o eletrodo de Pb/PbO ₂ .	48
FIGURA 3.13 – Difratoograma de raios X obtido para o pó de MnO ₂ .	49
FIGURA 3.14 – Varreduras lineares de potencial obtidas para os eletrodos de ADE- RuO ₂ /PbO ₂ , Ti-Pt/PbO ₂ e Pb/PbO ₂ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.	51
FIGURA 3.15 – Varreduras lineares de potencial obtidas para os eletrodos FC/PbO ₂ , e FC/MnO ₂ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.	51
FIGURA 3.16 – Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido para o eletrodo de FC/PbO ₂ em H ₂ SO ₄ 3 mol L ⁻¹ a 25 °C; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	52
FIGURA 3.17 – Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido para o eletrodo de Pb/PbO ₂ em H ₂ SO ₄ 3 mol L ⁻¹ a 25 °C; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	53
FIGURA 3.18 – Espectros de absorvância obtidos para soluções padrões de íons Cr ⁶⁺ e Cr ³⁺ em H ₂ SO ₄ 3 mol L ⁻¹ nas concentrações de 100 mg L ⁻¹ e 200 mg L ⁻¹ , respectivamente.	56
FIGURA 3.19 – Curvas de calibração obtidas para as soluções padrões de íons Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺ em H ₂ SO ₄ 3 mol L ⁻¹ nos comprimentos de onda indicados.	56
FIGURA 3.20 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrólise de 5 mL de solução contendo 0,05 mol L ⁻¹ de íons Cr ³⁺ em H ₂ SO ₄ 3 mol L ⁻¹ , utilizando o eletrodo Pb/PbO ₂ como anodo; $i = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.	57

FIGURA 3.21 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando em distintos fluxos de eletrólito; $A = 12 \text{ cm}^2$; $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....69

FIGURA 3.22 – Espectros na região do UV/Vis obtidos em distintos tempos durante a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando com fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....60

FIGURA 3.23 – Logaritmo neperiano da absorvância normalizada em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando com fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....62

FIGURA 3.24 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando em diferentes densidade de corrente; fluxo de eletrólito = $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....63

FIGURA 3.25 – Logaritmo neperiano da absorvância normalizada em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando com fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....64

FIGURA 3.26 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo diferentes concentrações de NaCl; fluxo de eletrólito = $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....65

FIGURA 3.27 – Absorvância em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl; fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....67

FIGURA 3.28 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl, usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando em diferentes densidade de corrente; fluxo de eletrólito = $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....68

FIGURA 3.29 – Absorvância em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl; fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

.....68

RESUMO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PbO_2 SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS E MnO_2 SOBRE FIBRA DE CARBONO PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES SIMULADOS. Filmes de PbO_2 foram crescidos sobre diferentes substratos (Ti-Pt, ADE, FC e Pb), a densidade de corrente constante de 20 mA cm^{-2} , usando duas metodologias: eletrodeposição a partir de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, LSS $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e anodização de chumbo em solução de H_2SO_4 3 mol L^{-1} . Todos os filmes de PbO_2 apresentaram características importantes, tais como: morfologia homogênea e compacta, crescimento bastante uniforme e boa aderência. O filme composto de MnO_2 foi preparado a partir de pó de MnO_2 eletrolítico [80 % (m/m)], negro de acetileno [10 % (m/m)] e PVDF [10 % (m/m)] e então aplicado sobre fibra de carbono (FC). As propriedades físicas e eletroquímicas destes diferentes materiais de eletrodo foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, varredura linear de potencial e voltametria cíclica. Os filmes de PbO_2 obtidos por eletrodeposição apresentaram principalmente a fase β - PbO_2 tetragonal, enquanto que o filme de PbO_2 obtido por anodização apresentou uma mistura de óxidos com as seguintes fases: β - PbO_2 tetragonal e α - PbO_2 ortorrômbica, PbO e PbSO_4 . O MnO_2 eletrolítico foi obtido principalmente com a fase ε - MnO_2 . O eletrodo Pb/PbO_2 apresentou um bom desempenho em relação à RDO. Dentre os eletrodos obtidos por eletrodeposição (Ti-Pt/ PbO_2 , ADE/ PbO_2 e FC/ PbO_2), o eletrodo FC/ PbO_2 apresentou os maiores valores de área superficial e sobrepotencial para a RDO. O eletrodo FC/ MnO_2 não apresentou um bom desempenho em relação à RDO comparado com os demais eletrodos estudados. O eletrodo Pb/PbO_2 foi aplicado, a densidade de corrente constante de 5 mA cm^{-2} , na oxidação de uma solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cr^{3+} , apresentando uma eficiência de conversão de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} de cerca de 90%. O eletrodo de FC/ PbO_2 também foi aplicado na descoloração de uma solução de corante AR 19 simulada (100 mg L^{-1}), utilizando um reator tipo filtro prensa. Uma eficiência de descoloração de 99,5% foi obtida nas seguintes condições experimentais: fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$, densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e concentração de cloreto de 70 mmol L^{-1} . Ao final do processo de oxidação foi encontrado um valor do parâmetro alemão DFZ 10 vezes menor que o valor máximo (3 m^{-1}) estabelecido antes do descarte no meio ambiente.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PbO₂ FILMS ON DIFFERENT SUBSTRATES AND MnO₂ FILM ON CARBON FIBRE FOR APPLICATION IN THE ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF SIMULATED WASTEWATERS. PbO₂ films were grown on different substrates (Ti-Pt, ADE, FC and Pb), at constant current density of 20 mA cm⁻², using two methodologies: electrodeposition from 0.1 mol L⁻¹ Pb(NO₃)₂, 1.7 mmol L⁻¹ LSS and 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ solution and lead anodization in 3 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution. All PbO₂ films presented important characteristics such as: homogeneous and compact morphology, quite uniform growth and good adherence. MnO₂-composite film was prepared from electrolytic MnO₂ powder [80 % (m/m)], carbon black [10 % (m/m)] e PVDF [10 % (m/m)] and then applied on carbon fibre (FC). The physical and electrochemical properties of these different electrode materials were characterized by scanning electronic microscopy, X-ray diffractometry, linear potential scan and cyclic voltammetry. The PbO₂ films obtained by electrodeposition presented mainly the tetragonal phase β-PbO₂, while the PbO₂ film obtained by anodization presented an oxide mixture with the following phases: tetragonal β-PbO₂, orthorhombic α-PbO₂, PbO and also PbSO₄. The electrolytic MnO₂ was obtained mainly with the phase ε-MnO₂. The Pb/PbO₂ electrode presented the best performance regarding OER. Among the electrodes obtained by electrodeposition (Ti-Pt/PbO₂, ADE/PbO₂ and FC/PbO₂), the FC/PbO₂ electrode presented higher values of superficial area and overpotential for the OER. The FC/MnO₂ did not present good performance regarding OER. The Pb/PbO₂ electrode was applied, at constant current density of 5 mA cm⁻², in the oxidation of 0.05 mol L⁻¹ Cr³⁺ ions solution, presenting a conversion efficiency of Cr³⁺ to Cr⁶⁺ ions of 90 %. The FC/PbO₂ was also applied in the decolorization of the BR 19 dye solution (100 mg L⁻¹), using a filter-press reactor. A decolorization efficiency of 99.5 % was obtained in the following experimental conditions: flow rate of 7.0 L min⁻¹, current density of 30 mA cm⁻² and chloride concentration of 70 mmol L⁻¹. At the end of the oxidation process, a value of the German parameter DFZ 10 times lower than the maximum value (3 m⁻¹) established before discarding in the environment was found.

SUMÁRIO

PRÓLOGO	xvii
1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – ASPECTOS GERAIS SOBRE EFLUENTES QUÍMICOS.....	02
1.2 – CROMO: CARACTERÍSTICAS, APLICAÇÕES NOS SETORES INDUSTRIAIS E TOXICIDADE.....	05
1.3 – TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO ÍONS Cr^{6+} PELA REDUÇÃO A ÍONS Cr^{3+}	08
1.4 – TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO ÍONS Cr^{3+} PELA OXIDAÇÃO A ÍONS Cr^{6+}	09
1.5 – CORANTES TÊXTEIS.....	12
1.6 – TRATAMENTO CONVENCIONAL PARA OS CORANTES TÊXTEIS.....	15
1.7 – DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA CORANTES TÊXTEIS.....	16
1.8 – MÉTODO ELETROQUÍMICO E SUA IMPORTÂNCIA NO CONTROLE DA POLUIÇÃO.....	21
2 – MATERIAL E MÉTODOS	23
2.1 – REAGENTES UTILIZADOS.....	24
2.2 – ELETRODOS UTILIZADOS.....	25
2.2.1 – ELETRODOS DE TRABALHO.....	25
2.2.2 – ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	27
2.2.3 – CONTRA ELETRODO.....	28

	xv
2.3 – METODOLOGIAS.....	28
2.3.1 – PRODUÇÃO DOS ELETRODOS S/PbO ₂	28
2.3.2 – PRODUÇÃO DE MnO ₂ ELETROLÍTICO (DME).....	28
2.3.3 – PREPARAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO FC/MnO ₂	29
2.3.4 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS S/PbO ₂ E DO PÓ DE MnO ₂	30
2.3.5 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS S/PbO ₂ E FC/MnO ₂	31
2.4 – APLICAÇÃO DOS MELHORES ELETRODOS NOS TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS	32
2.4.1 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO ÍONS Cr ³⁺	32
2.4.2 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO O CORANTE AZUL REATIVO 19 (AR 19).....	33
2.5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	36
3. – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.1 – CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE FIBRA DE CARBONO (FC).....	38
3.2 – PRODUÇÃO DOS ELETRODOS S/PbO ₂	39
3.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS S/PbO ₂ E DO PÓ DE MnO ₂	43
3.3.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	43
3.3.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	46
3.4 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS S/PbO ₂ E FC/MnO ₂	50
3.4.1 – VARREDURA LINEAR DE POTENCIAL.....	50

	xvi
3.4.2 – VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	52
3.5 – APLICAÇÃO DOS MELHORES ELETRODOS NOS TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS	55
3.5.1 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO ÍONS Cr ³⁺	55
3.5.2 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO O CORANTE AZUL REATIVO 19	59
3.6 – CÁLCULO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO O CORANTE AZUL REATIVO 19 PARA AS MELHORES CONDIÇÕES ESTUDADAS	70
4. – CONCLUSÕES	71
5. – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
APÊNDICE A	81

PRÓLOGO

Os problemas ambientais estão se tornando cada vez mais críticos e freqüentes devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais. A ação do homem no meio ambiente atingiu níveis catastróficos, podendo ser observadas nas alterações da qualidade do solo, do ar e da água. Mas, sem dúvida alguma, a contaminação de águas naturais é um dos maiores problemas para a sociedade moderna. Na tentativa de se evitar a falta deste recurso tão precioso e fundamental para a humanidade, normas e leis de proteção ambiental foram criadas e estudos no campo das ciências ambientais estão sendo desenvolvidos visando a controlar o lançamento de poluentes químicos em níveis nocivos aos seres humanos e outras formas de vida. Dentro deste contexto, destacam-se na classe dos poluentes químicos inorgânicos os metais tóxicos como o cromo e na classe dos poluentes orgânicos os corantes têxteis. Entretanto, o uso destas substâncias para alguns setores industriais é indispensável. Por essa razão, um grande número de pesquisadores vem investigando novos processos de tratamento de efluentes industriais, dentre os quais os métodos eletroquímicos se apresentam como uma alternativa bastante viável, pois têm as seguintes vantagens: são limpos, na medida em que utilizam apenas elétrons como reagente; são de fácil controle da 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. Nos métodos eletroquímicos o material de eletrodo é um dos parâmetros mais importantes, uma vez que influencia o mecanismo e, conseqüentemente, os produtos da reação de oxidação ou redução. Filmes de óxidos de metais como PbO_2 e MnO_2 depositados sobre diferentes substratos são materiais bastante promissores para oxidação de poluentes químicos, já que apresentam baixo custo de obtenção e altos valores de sobrepotencial para a reação de despreendimento de oxigênio e são estáveis em meios corrosivos.

Considerando os estudos já realizados no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE – do Departamento de Química da UFSCar, com eletrodos de Ti-Pt/ PbO_2 para tratamento de efluentes simulados e com eletrodos compósitos de Pt/ MnO_2 como catodo de baterias de lítio/íons lítio, o presente trabalho teve os seguintes objetivos:

a) preparar eletrodos de S/PbO₂, sendo S = titânio platinizado (Ti-Pt), anodo dimensionalmente estável (ADE), fibra de carbono (FC) e chumbo metálico (Pb), via processos de eletrodeposição e anodização e eletrodos compósitos de FC/MnO₂, utilizando metodologias já implementadas em nosso laboratório;

b) verificar a morfologia, fase e composição dos diferentes materiais de eletrodo;

c) caracterizar eletroquimicamente os diferentes eletrodos, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear de potencial;

d) avaliar o desempenho dos melhores eletrodos no tratamento eletroquímico de dois tipos de efluentes simulados, sendo um contendo íons Cr³⁺ provenientes de banhos esgotados de íons Cr⁶⁺ e outro contendo o corante têxtil azul reativo 19.

Visando a um melhor entendimento e compreensão, a presente dissertação está subdividida em quatro capítulos:

Capítulo 1, onde está apresentada uma visão geral sobre poluentes químicos, dentre os quais os íons Cr⁶⁺ e os corantes têxteis, seus usos, possíveis impactos ambientais quando descartados inadequadamente e a aplicação de diferentes técnicas no tratamento de efluentes industriais. Além disso, ressalta-se a importância do uso de técnicas que permitam que tais efluentes sejam tratados ou descartados de acordo com a legislação ambiental. Com isso, espera-se ter fornecido uma visão geral do problema para uma melhor compreensão dos resultados a serem apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

Capítulo 2, onde estão descritos os materiais e métodos empregados na produção dos filmes de PbO₂ sobre diferentes substratos (via processos de eletrodeposição e anodização) e a produção do filme compósito de MnO₂ sobre fibra de carbono, além das caracterizações físicas e químicas e a descrição dos parâmetros investigados nos processos de oxidação de dois tipos de efluentes simulados.

Capítulo 3, onde estão apresentados, interpretados e discutidos os resultados obtidos por cronopotenciometria, microscopia eletrônica de varredura,

difratometria de raios X, varredura linear de potencial, voltametria cíclica, bem como os obtidos nos tratamentos eletroquímicos dos efluentes simulados.

Capítulo 4, que contém as principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho.

Apêndice A, que contém resultados obtidos e mencionados, mas não apresentados no capítulo 3.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS SOBRE EFLUENTES QUÍMICOS

Durante muito tempo ninguém acreditava que pudesse haver falta de alguns dos recursos naturais essenciais para a sobrevivência humana. A falta destes recursos é um panorama decorrente de uma demanda crescente da população por novos produtos e conseqüentemente de uma grande atividade industrial. Com esses ingredientes os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, que podem ser facilmente observados na qualidade do solo, ar e água. Mas, sem dúvida nenhuma, a contaminação de águas naturais é um dos maiores problemas para a sociedade moderna. Aliado a isso, segundo dados relatados por KUNZ *et al.* (2002), a projeção é de que em 2010 a demanda de água será superior à capacidade hídrica dos mananciais do Estado de São Paulo. Com isso, imaginando a possibilidade de escassez deste recurso tão fundamental para os diversos setores da sociedade, o campo das ciências ambientais tem feito significativos progressos. 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).

Paralelamente, pressões de ordem legal estão forçando as empresas a aceitar a responsabilidade do 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 dispostos na Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e em outras normas aplicáveis. De acordo com esta resolução, a Tabela 1.1 apresenta os valores máximos permitidos para a concentração de substâncias inorgânicas e orgânicas contidas em efluentes a serem lançados nas seguintes condições: pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40 °C e ausência de materiais sedimentáveis.

TABELA 1.1 – Padrões de lançamento de efluentes.

PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg L ⁻¹ Ba
Boro total	5,0 mg L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹ Pb
Cianeto total	0,2 mg L ⁻¹ CN
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,5 mg L⁻¹ Cr
Estanho total	4,0 mg L ⁻¹ Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg L ⁻¹ Fe
Fluoreto total	10,0 mg L ⁻¹ F
Manganês dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Mn
Mercurio total	0,01 mg L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg L ⁻¹ Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg L ⁻¹ N
Prata total	0,1 mg L ⁻¹ Ag
Selênio total	0,30 mg L ⁻¹ Se
Sulfetos	1,0 mg L ⁻¹ S
Zinco total	5,0 mg L ⁻¹ Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Clorofórmio	1,0 mg L ⁻¹
Dicloroetano	1,0 mg L ⁻¹
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg L ⁻¹

Como mostra a Tabela 1.1, os poluentes químicos são classificados em inorgânicos e orgânicos. Na classe dos poluentes inorgânicos se encontram os metais tóxicos, dentre os quais se destacam chumbo, mercúrio, estanho, manganês e cromo. Esses metais são muito utilizados por diversos setores industriais e, se descartados inadequadamente em corpos de água, 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. Como resultado das altas toxicidades, a concentração dos íons destes metais tóxicos permitida para descarte é inferior a 1 mg L⁻¹, conforme consta na Tabela 1.1.

No caso dos poluentes orgânicos, além daqueles citados na Tabela 1.1, também se destacam os corantes, utilizados largamente pelas indústrias têxteis alimentícias, entre outras. Neste contexto, o setor têxtil apresenta destaque especial, pois utiliza grandes quantidades de água e gera grandes volumes de efluentes, os

quais apresentam elevados valores de demanda química de oxigênio (DQO) com variações nos valores de pH e de temperatura (AWAD & GALWA, 2005). Sendo assim, faz-se necessária a elaboração de normas e leis que determinem os limites de emissão deste tipo de efluente. Diferentemente dos poluentes inorgânicos, a Resolução CONAMA N° 357 de 2005 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 haver alterações na cor destes corpos hídricos. Segundo SOUZA (2006), a inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento destes efluentes pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o descarte.

A falta de normas e leis vigentes no Brasil, no que diz respeito aos padrões de emissão de efluentes oriundos da indústria têxtil, faz com que outros parâmetros estudados e utilizados por outra instituição regulamentadora e responsável 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. Os valores máximos permitidos deste coeficiente na Alemanha para lançamento de efluentes das indústrias têxteis estão relacionados na Tabela 1.2.

Os valores para o coeficiente DFZ são calculados através da seguinte equação:

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

onde A é a absorvância do corante no correspondente comprimento de onda e m o caminho óptico em metros.

É crescente a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Nesta perspectiva, o reuso da água no processo produtivo torna-se uma meta a ser alcançada através do desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes das indústrias têxteis.

TABELA 1.2 – Padrões de lançamento do parâmetro da cor para efluentes têxteis de indústrias alemãs*.

PARÂMETRO DFZ		
ABSORBÂNCIA nm	COR DO CORANTE	PADRÕES DE LANÇAMENTO m ⁻¹
436	Amarelo	7
525	Vermelho	5
620	Azul	3

* FONTE: <http://www2.gtz.de/uvp/publika/English/vol248.htm>.

1.2 – CROMO: CARACTERÍSTICAS, APLICAÇÕES NOS SETORES INDUSTRIAIS E TOXICIDADE

O cromo pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação, podendo variar de 2- a 6+, mas somente os estados de oxidação 3+ e 6+ são estáveis e comumente encontrados no meio ambiente.

O cromo 3+ é conhecido como um íon essencial no metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua principal função está relacionada com o mecanismo de ação da insulina. Por isso, de acordo com FERREIRA (2002), a ausência deste elemento no organismo dos seres humanos pode causar sérios problemas na saúde como diabetes e complicações cardiovasculares, sendo, então, recomendadas doses diárias de 50 a 200 µg.

Por apresentar características peculiares como a passividade, o cromo metálico desempenha um importante papel na sociedade sendo amplamente utilizado na proteção à corrosão, seja como componente de ligas ferrosas (aços inoxidáveis) ou de soluções para eletropolimento (ANDRADE *et al.*, 2005), em indústrias de galvanoplastia e acabamento do couro e também em processo de coloração de aços inoxidáveis (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997; DEVILLIERS *et al.*, 2003 e KIKUTI *et al.*, 2004). A grande maioria destes processos utiliza soluções ácidas fortemente oxidantes compostas de H₂SO₄ e CrO₃. Nestas soluções, o cromo é utilizado no estado de oxidação 6+, o qual é altamente tóxico e oxidante, diferentemente do estado de oxidação 3+, que é de fundamental importância para

saúde humana (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997). Portanto, resíduos líquidos contendo íons Cr^{6+} gerados por estas indústrias, necessitam de tratamento adequado para serem descartados sem causar danos ao meio ambiente e aos seres humanos.

O óxido de cromo no estado de oxidação 6+ tem caráter ácido e dele deriva o ácido crômico, originando, assim, os ácidos policrômicos (ácido dicrômico - $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ácido tricrômico - $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ e o ácido tetracrômico - $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$). Os sais correspondentes, especialmente os cromatos e dicromatos são bastante estáveis. Entre os compostos de cromo 6+ incluem-se também os halocromitos, derivados dos íons cromilo - CrO_2^{2+} e os peroxicompostos oxidantes (OHLWEILER, 1973).

Para o homem, os íons Cr^{6+} são considerados carcinogênicos, existindo quatro rotas principais de exposição como: absorção pela pele, ingestão, inalação e ingestão secundária. Podem atuar diretamente sobre a área de contato ou então quando absorvido pelos tecidos humanos (KIMBROUGH *et al.*, 1999). O mecanismo de absorção-redução ilustrado na Figura 1.1 esclarece a ação toxicológica do cromo dentro da célula

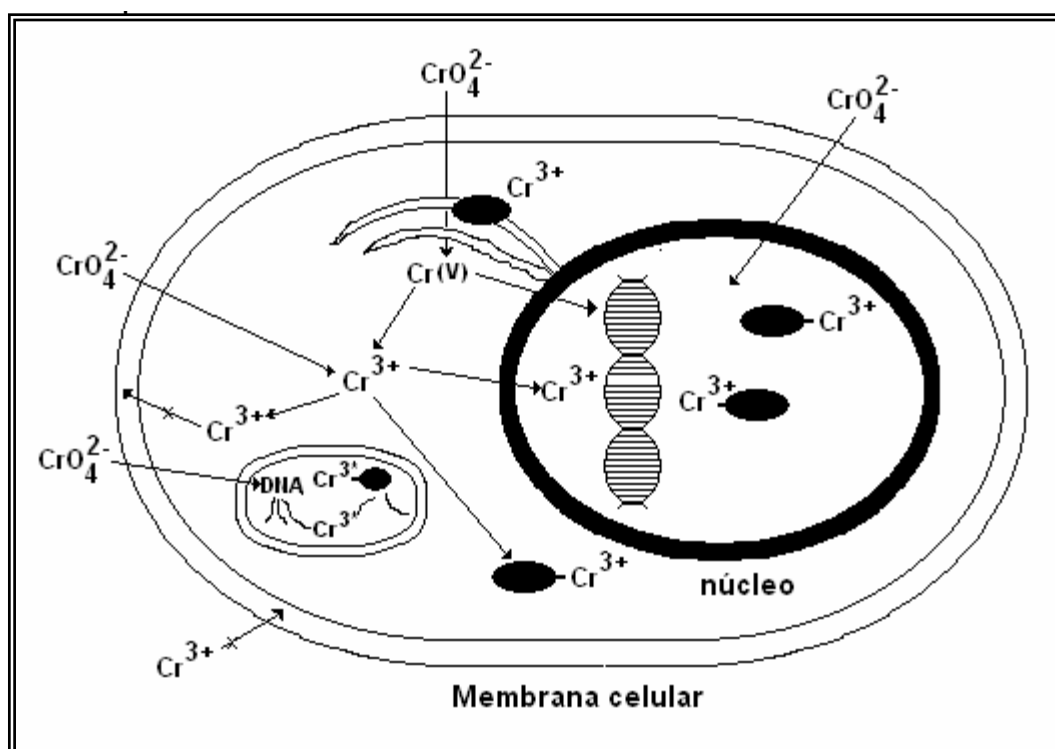


FIGURA 1.1: Mecanismo de adsorção-redução dos íons Cr^{6+} no interior da célula (FERREIRA, 2002).

Uma vez dentro do meio celular, os íons Cr^{6+} passam por um processo de redução podendo ser convertidos, por agentes redutores como a glutathione, cisteína, citocromo, ascorbato e outros, para os seguintes estados de oxidação: $5+$, $4+$ e $3+$. Esse processo de redução causa danos no DNA como a formação de adutos cromo-DNA, ligações cromo-DNA-proteínas de diferentes formas, clivagem do DNA e oxidação do DNA. Assim, a toxicidade dos íons Cr^{6+} está ligada à redução intracelular a íons Cr^{3+} . A letalidade do cromo é estimada em doses orais entre 1 g e 3 g de Cr^{6+} . A exposição sistemática desta substância pode ocasionar principalmente danos ao rim e ao fígado dos seres humanos (RUOTOLO, 2003).

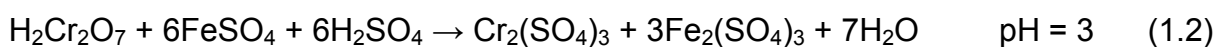
Nas plantas, a concentração de cromo está associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. No estado de oxidação $6+$, o cromo aparece como um íon solúvel que penetra facilmente através da membrana celular provocando ação tóxica, visto que é um poderoso agente oxidante. Por outro lado, o cromo na forma trivalente é insolúvel no pH dos sistemas biológicos e solúvel quando complexado com moléculas orgânicas de massas molares baixas, porém, com baixa mobilidade através da membrana celular. A absorção destas espécies pelas plantas ocorre por mecanismos diferentes. Os íons Cr^{6+} são absorvidos de forma ativa e os íons Cr^{3+} de forma passiva pelas raízes. Dessa forma, os íons Cr^{6+} são os mais tóxicos para as plantas, independente das condições do meio, enquanto que os íons Cr^{3+} apresentam efeitos tóxicos somente em meios muito ácidos, pois apresentam biodisponibilidade muito reduzida em pHs superiores a 5,0. Os possíveis sintomas de toxicidade visíveis causados às plantas por níveis excessivos de cromo são: a diminuição do crescimento das plantas, a atrofia no desenvolvimento radicular, o enrolamento, a descoloração das folhas e, em algumas culturas, folhas com manchas marrom avermelhadas, contendo áreas de necroses (FERREIRA, 2002).

Nos corpos de água, os principais problemas ocasionados pelos íons Cr^{6+} é a contaminação dos peixes, das plantas aquáticas e do solo deste sistema.

Diante da importância dos íons Cr^{6+} para alguns setores industriais, os efeitos toxicológicos causados por tais íons se eliminados de maneira inadequada e, além disso, a necessidade do cumprimento da legislação que estabelece um limite de emissão de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo total para efluentes industriais, diversos métodos de tratamento têm sido propostos na literatura especializada.

1.3 – TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO ÍONS Cr^{6+} PELA REDUÇÃO A ÍONS Cr^{3+}

A redução química dos íons Cr^{6+} é o método mais amplamente utilizado para o tratamento de efluentes industriais (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997). Este método consiste em reduzir os íons Cr^{6+} a íons Cr^{3+} esgotando-se, assim, o poder oxidante destes efluentes. Na seqüência, os íons Cr^{3+} são precipitados na forma de hidróxido de cromo (III) e, posteriormente, armazenados. Esse procedimento pode ser realizado empregando-se o metabissulfito de sódio, ferro metálico em pó ou ainda cloreto ferroso como agentes redutores. Esta redução deve ser feita em meio ácido. Após a redução dos íons Cr^{6+} , faz-se o ajuste do valor do pH da solução aquosa para 6,5 com conseqüente precipitação do hidróxido de cromo - $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que, depois de separado, pode ser armazenado de forma apropriada já que é uma substância não oxidante (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997). A solução aquosa resultante do tratamento pode ser descartada em esgoto comum desde que contenha uma concentração de cromo total inferior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, de acordo com os padrões de emissão de efluentes estabelecidos pelo CONAMA. O principal inconveniente desta técnica está no fato de que neste processo são consumidos produtos químicos, que durante o processo de precipitação são sedimentados juntos com o hidróxido de cromo. Atualmente, é mais empregado o sulfato ferroso como agente redutor, sendo consumido na reação de redução e contribuindo, desta maneira, para o aumento da quantidade da lama residual final. As reações envolvidas no processo de redução-precipitação são (RUOTOLO, 2003):



LIN *et al.* (1993) também relatam o tratamento de efluentes industriais contendo baixas concentrações de íons Cr^{6+} (cerca de 50 mg L^{-1}) através da redução fotocatalítica em meio básico dos íons Cr^{6+} a íons Cr^{3+} , utilizando o dióxido de titânio – TiO_2 como fotocatalisador. A luz ultravioleta utilizada neste processo promove os elétrons da banda de valência do TiO_2 para a banda de condução e estes elétrons provocam a redução dos íons Cr^{6+} que ficam na superfície do TiO_2 . Após a redução, o TiO_2 e os íons Cr^{3+} são separados da solução por filtração. O filtrado é tratado com

base ou ácido forte para remoção dos íons Cr^{3+} da superfície do TiO_2 , podendo o TiO_2 ser reutilizado em posterior redução fotocatalítica.

1.4 – TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO ÍONS Cr^{3+} PELA OXIDAÇÃO A ÍONS Cr^{6+}

Apesar de diminuir significativamente a toxicidade dos efluentes contendo íons Cr^{6+} , os estudos descritos anteriormente não resolvem o problema da dispensa dos íons Cr^{3+} formados e precipitados na forma de hidróxido. Portanto, visando tornar a tecnologia de tratamento menos dependente de produtos químicos, a recuperação de banhos esgotados/semi esgotados de íons Cr^{6+} pela oxidação eletroquímica dos íons Cr^{3+} , gerados durante as utilizações destes banhos nos processos industriais, surge como uma alternativa bastante viável, despertando grande interesse na comunidade científica em relação ao método de redução e precipitação (PLETCHER & LIN-CAI, 1983; PLETCHER & WALSH, 1990; DANILOV & VELICHENKO, 1993; SOUZA *et al.*, 1993; PAMPLIN & JOHNSON, 1996 e DEVILLIERS *et al.*, 2003). O grande atrativo deste processo eletroquímico é a não geração de resíduos sólidos permanentes, enquadrando-se nas chamadas “tecnologias limpas”, cujo principal reagente é o elétron.

A oxidação eletroquímica de banhos esgotados de íons Cr^{6+} foi estudada por LIN & WALLACE (1990) e mostrou-se bastante eficiente tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Neste processo, realizado a potencial controlado, os íons Cr^{6+} são regenerados pela eletroxidação dos íons Cr^{3+} . Uma das grandes vantagens deste método é que a eletrólise pode ser conduzida diretamente nas soluções contendo os íons Cr^{6+} e Cr^{3+} resultantes dos processos industriais. Normalmente, a presença de íons metálicos e/ou substâncias orgânicas não interfere no processo (KUHN & BIRKETT, 1979, PLETCHER & LIN-CAI, 1983 e PLETCHER & TAIT, 1981). Em geral, a reação de eletroxidação ocorre sobre superfícies metálicas oxidadas, como: platina (KUHN & CLARKE, 1976), prata (PLETCHER & LIN-CAI, 1983) e chumbo (KUHN & BIRKETT, 1979) ou sobre óxidos de metais depositados sobre vários substratos, como por exemplo: platina, ouro, grafite, carbono vítreo, óxido de estanho, titânio, materiais cerâmicos compostos de fases de Magnéli (óxido de titânio Ti_4O_7 e Ti_5O_9 conhecidos como Ebonex[®]), aços inoxidáveis, chumbo ou ligas de chumbo e anodos dimensionalmente estáveis – ADE (SOUZA *et al.*, 1993 e DEVILLIERS *et al.*, 2003).

O dióxido de chumbo (PbO_2) eletrodepositado sobre diferentes substratos tem sido destacado como um material promissor para a oxidação de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} , 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 reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (DEVILLIERS *et al.*, 2003).

Os filmes de PbO_2 eletrodepositados podem ser obtidos na forma tetragonal $\beta\text{-PbO}_2$ ou na forma ortorrômbica $\alpha\text{-PbO}_2$, conforme a representação esquemática da Figura 1.2. A primeira forma pode ser obtida a partir de banhos eletrolíticos em meio ácido, enquanto a segunda pode ser obtida a partir de soluções ácidas ou alcalinas. Todavia, em soluções ácidas tem-se que o crescimento da fase α é desfavorecido com o aumento da temperatura; a $65\text{ }^\circ\text{C}$ somente a fase β tem sido detectada (VELICHENKO *et al.*, 2002). Em soluções alcalinas também pode ocorrer a formação de cristais vermelhos de Pb_3O_4 nos eletrodos (RÜETSCHI *et al.*, 1959). O filme de $\beta\text{-PbO}_2$ possui uma estrutura mais porosa, enquanto que o filme de $\alpha\text{-PbO}_2$ possui uma estrutura mais compacta devido ao melhor contato entre as suas partículas.

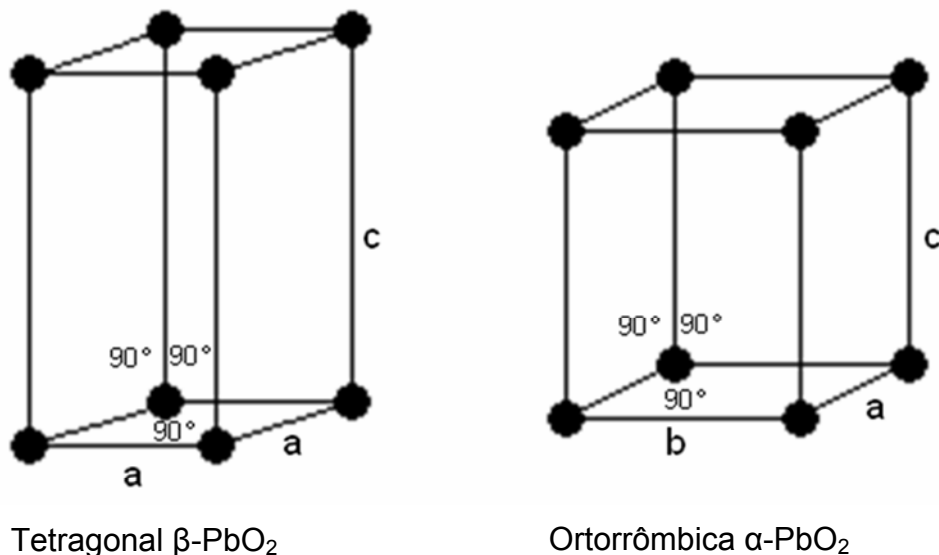


FIGURA 1.2: Representação esquemática das células unitárias de PbO_2 obtidas eletroquimicamente.

SOUZA *et al.* (1993) produziram filmes de β -PbO₂ crescidos sobre substrato de chumbo a partir de uma solução de H₂SO₄ a temperatura de 25 °C. A aplicação dos eletrodos de Pb/ β -PbO₂ na oxidação galvanostática de uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de íons Cr³⁺ apresentou uma eficiência de conversão de 78% na oxidação destes íons.

UEDA *et al.* (1995) produziram uma camada intermediária do filme α -PbO₂ 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 β -PbO₂ 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 β -PbO₂, resultando em uma camada com baixo estresse interno. Este procedimento melhora a atividade eletrocatalítica do material de eletrodo em relação ao sobrepotencial da reação de despreendimento de oxigênio comparado com os eletrodos de Pb/PbO₂ e Ti-Pt. Entretanto, o método de preparação 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 Ti que pode ocorrer em meios ácidos (DEVILLIERS *et al.*, 2003).

Além dos filmes de dióxido de chumbo, filmes de dióxido de manganês produzidos pela decomposição térmica de sais precursores também vêm sendo comumente investigados e testados como anodos na oxidação de íons Cr⁶⁺ (MORITA *et al.*, 1977; DANILOV *et al.*, 1989; DANILOV & VELICHENKO, 1993; RAO *et al.*, 2001). MORITA *et al.* (1977) estudaram a obtenção de eletrodos de MnO₂ sobre substratos de titânio e platina por decomposição térmica de uma solução de nitrato de manganês em um intervalo de temperatura de 100 °C a 450 °C. Os autores observaram um aumento da corrente anódica nos eletrodos de Ti/MnO₂ com a diminuição da temperatura de obtenção destes eletrodos. Isso foi explicado pela formação de um filme passivante de TiO₂ sobre a superfície do substrato aumentando, portanto, a resistência elétrica do material de eletrodo. Por outro lado, os eletrodos de Pt/MnO₂ apresentaram resistência bem menor.

Tendo em vista a dificuldade de se obter filmes de dióxido de manganês crescidos homoganeamente pelo método de decomposição térmica, uma alternativa possível seria utilizar compósitos à base de MnO₂. Neste sentido, dióxido de manganês pode ser obtido na forma de pó, conforme metodologia descrita por

LAURINDO *et al.* (1999). Já o compósito pode ser preparado como descrito por AMARAL, (2001), fazendo-se uma mistura constituída por 80 % em massa de MnO_2 , 10 % em massa de negro de acetileno e 10 % de fluoreto de polivinilideno. Este compósito foi empregado com sucesso como catodos em baterias de íons lítio.

Recentemente, uma revisão ampla e crítica foi feita por PANIZZA & CERISOLA (2005) sobre a utilização de filmes de diamante dopados com boro (DDB) como material de eletrodo nas áreas de eletroquímica e eletroanalítica por apresentarem ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo. A oxidação de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} , usando um anodo de filme de DDB em um banho esgotado oriundo do processo de deposição de cromo metálico foi estudada por VAN ANDEL & JANSSEN (2002). Segundo os autores, o sucesso no uso desses eletrodos deve-se ao fato de não ocorrer corrosão química ou destruição mecânica da superfície do eletrodo após o tratamento de oxidação. Por esse motivo, os filmes de diamante dopados com boro (DDB) apresentam a vantagem de não contaminar a solução durante o tratamento. Por outro lado, seu alto custo ainda representa uma grande barreira quando se pensa em aplicações deste material em larga escala.

1.5 – CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são substâncias usadas em abundância pelas indústrias têxteis e são conhecidos e classificados pela maneira como se fixam nas fibras dos tecidos (ligações iônica e covalente, interações de hidrogênio e interações do tipo Van der Waals) ou pela estrutura dos seus grupos cromóforos (antraquinona, azo etc).

As interações e os tipos de corantes podem ser classificados em (ANDRADE, 2006 e GUARATINI & ZANONI, 2000):

a) ligações Iônicas: são interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa;

b) interações de Van der Waals: são baseadas na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta

atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear, longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.

c) interações de Hidrogênio: são interações provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados nos corantes e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra.

d) ligações covalentes: são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupos reativos (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra.

e) ácidos: são compostos onde o grupo cromóforo é um ânion (normalmente sulfonatos orgânicos do tipo RSO_2O^-). Estes substituintes tornam o corante solúvel em água e tem grande importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em poliamida sintética. Sua interação com a fibra envolve o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas na forma não protonada.

f) básicos: são aqueles onde o grupo cromóforo é um cátion (normalmente um sal de amina ou um grupo imino ionizado). São usados para colorir fibras acrílicas e também de lã e seda, embora tenham moderada aderência a esses materiais.

g) diretos: são corantes que possuem alta afinidade com algodão e outras fibras de celulose. São aplicados diretamente de um banho neutro contendo NaCl ou Na_2SO_4 . Suas interações com a fibra são do tipo Van der Waals.

h) dispersos: constituem uma classe de corantes insolúveis em água, aplicados 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.

i) reativos: são corantes que realizam uma ou mais ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tiol das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas, pois contêm grupos eletrofílicos (reativos), geralmente clorotriazina e/ou vinil sulfona. São muito solúveis em água e os grupos cromóforos geralmente são o antraquinona e azo. A Figura 1.3 abaixo ilustra estruturas de corantes do tipo antraquinona e azo e, além disso, a função de cada parte da estrutura molecular destes compostos.

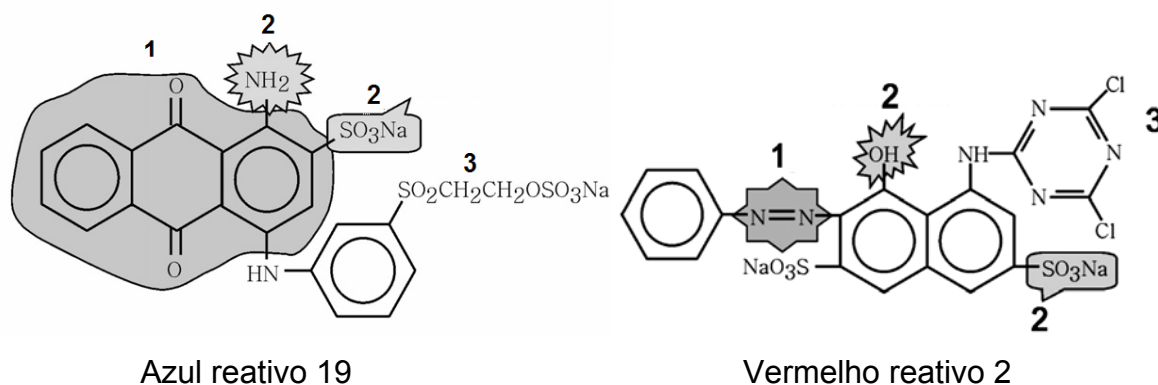


FIGURA 1.3: Estrutura do corante antraquinona azul reativo 19 e estrutura do corante azo vermelho reativo 2: 1) cromóforo; 2) auxocromo e 3) estrutura que se liga à fibra.

Estruturalmente, as moléculas de corante podem ser divididas em três partes: 1) o grupo cromóforo, responsável pela cor, 2) os auxocromos, substituintes doadores ou receptores de elétrons que causam ou intensificam a cor dos cromóforos e 3) a estrutura responsável pela fixação à fibra (SANTOS *et al.*, 2007).

Do ponto de vista ambiental, os corantes apresentam um grande potencial de poluição, dados seus elevados consumos em processos de coloração juntamente com a adição de aditivos (ligantes, anti-espumantes, espessantes, resina etc.) durante as etapas de pré-coloração. Essa grande quantidade de efluentes gerada acarreta problemas de armazenagem, o que vem chamando a atenção de pesquisadores e ambientalistas. Do ponto de vista econômico, estima-se que a produção mundial destes compostos gire em torno de 750 mil a 800 mil toneladas por ano (CATANHO *et al.*, 2006). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2008), as exportações brasileiras de corantes e pigmentos cresceram, em 2006, 31% em volume, alcançando 63,7 mil toneladas e 32% em valor, somando US\$ 143,7 milhões. As importações somaram US\$ 432,3 milhões, o que representou um incremento de 14% em relação a 2005, sendo que o volume de importações aumentou 9%, atingindo 140,3 mil toneladas. Segundo GARATINI & 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 (CHATZISYMEON *et al.*, 2006).

A contaminação de corpos de água por corantes têxteis mesmo em pequenas concentrações (1 mg L^{-1}) já são perceptíveis pelo olho humano (CATANHO

et al., 2006). Esta coloração prejudica a penetração da 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). Essas moléculas de corante, devido ao fato de serem estáveis e inertes quimicamente, permanecem no meio ambiente por longos períodos. Segundo 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.

1.6 – TRATAMENTO CONVENCIONAL PARA OS CORANTES TÊXTEIS

Em geral, os processos de tratamento da indústria têxtil estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação e coagulação, seguidos de tratamento biológico, normalmente sistemas de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. No entanto, o problema relacionado ao acúmulo de lodo se torna crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento (EFLUENTES TÊXTEIS, 2004).

Além do processo de tratamento de corantes fundamentado na operação de sistemas físico-químicos de precipitação e coagulação, existem também os processos biológicos ou, mais freqüentemente, sistemas de lodos ativados. Este último tipo de processo consiste em agitar o efluente na presença de microorganismos e ar, durante todo o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (KUNZ *et al.*, 2002). Alguns autores como KUNZ *et al.* (2002), FORGACS *et al.* (2004) e SANTOS *et al.* (2007) relatam estudos empregando agentes biológicos na degradação de alguns corantes comerciais. Este método consiste na utilização das moléculas dos corantes, pelos microrganismos, como fonte de carbono e energia. Apesar disso, somente em condições anaeróbias se obtém uma efetiva degradação do corante por meio da quebra reductiva da ligação do cromóforo. Contudo, segundo KOPARAL *et al.* (2007) e FORGACS *et al.* (2004), este tipo de degradação gera aminas aromáticas que são mais tóxicas ao meio ambiente. Outro fator crítico, de acordo com MUTHUKUMAR *et al.* (2007), é a difícil sobrevivência dos microrganismos em meios concentrados de corantes. Futuramente, com o

avanço da ciência, a manipulação de genes através da engenharia genética, poderá dar origem a novas culturas de microrganismos ou mesmo a modificação das já existentes, proporcionando a degradação completa dos corantes sintéticos (FORGACS *et al.*, 2004). A grande preocupação, entretanto, diz respeito ao impacto ambiental que porventura isto poderá causar.

1.7 – DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA CORANTES TÊXTEIS

Atualmente, novos métodos têm sido empregados ou aperfeiçoados, com o intuito de degradar o corante a compostos menos poluentes ou tóxicos, ou seja, a CO₂ e H₂O. Surge, então, a evidente necessidade de estudar os processos que podem tratar os efluentes gerados pelas indústrias têxteis com a finalidade de aperfeiçoar os seus desempenhos, com a busca de materiais e métodos inovadores que estejam em conformidade com as normas e leis para o tratamento dos efluentes coloridos.

Dentre os diversos métodos estudados, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm apresentando bons desempenhos na descoloração e degradação de corantes. Entre os métodos oxidativos avançados destacam-se o tratamento com ozônio (O₃), o uso da mistura de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com íons Fe²⁺, chamado de reagente Fenton, e a fotocatalise heterogênea. Essas técnicas baseiam-se na oxidação de moléculas orgânicas através da geração de radicais, conforme trabalho descrito por KUNZ *et al.* (2002). Além destes métodos, existem também os métodos eletroquímicos que se apresentam como uma alternativa bastante viável, pois têm as seguintes vantagens: são limpos, na medida em que utilizam apenas elétrons como reagente; são de fácil controle da 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 grande escala. A principal desvantagem diz respeito ao uso de eletricidade, o que pode aumentar substancialmente os custos destes processos. Assim, a busca por materiais de eletrodo com bom desempenho na oxidação de poluentes têxteis, baixo custo de obtenção e condições otimizadas de degradação, tornariam os métodos eletroquímicos bastante promissores,

despertando um grande interesse da comunidade científica atual aliada com a conscientização ambiental.

Além dos métodos eletroquímicos, outras técnicas de degradação como o processo fotoeletroquímico, fotoquímico e a ozonização também têm chamado a atenção devido aos bons resultados descritos na literatura e alguns deles são descritos a seguir.

PELEGRINI *et al.* (1999) avaliaram a eficiência do processo eletroquímico assistido fotocataliticamente na degradação do corante azul reativo 19 (AR 19) em eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Obtiveram taxas de descoloração maiores que 95% e redução de carga orgânica (COT) de 52%, num período de 120 minutos.

No trabalho de FAOUZI *et al.* (2006) foi realizada uma comparação entre três técnicas de degradação: eletroquímica, ozonização e emprego do reagente de Fenton. Os resultados mostraram total descoloração dos efluentes sintéticos contendo os corantes: Negro de Eriocromo T, Alaranjado de Metila e Vermelho Congo, para as técnicas empregadas. Com relação à remoção do teor de carbono orgânico total (COT), o processo eletroquímico e o de ozonização apresentaram os melhores índices de mineralização, sendo que o custo requerido para o processo eletroquímico foi o menor.

CATANHO *et al.* (2006) investigaram a eficiência de degradação eletroquímica e fotoquímica dos azocorantes Remazol B, Alaranjado Remazol 3R e Amarelo Ouro Remazol RNL. Os resultados de degradação destes corantes mostraram um decréscimo mais acentuado da cor com o tratamento combinado. A análise de COT revelou uma eficiência na mineralização. O sistema combinado consistia de um anodo de Ti recoberto com óxido $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e iluminação com lâmpada de mercúrio.

BERTAZOLLI & PELEGRINI (2002) estudaram a descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas por meio de um processo fotoeletroquímico. Observaram a redução da cor do AR 19, utilizando eletrodos revestidos com uma mistura de óxidos de rutênio e de titânio polarizado a uma densidade de corrente de $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e iluminado com uma lâmpada de 400 W de potência. O processo foi monitorado pelas técnicas de espectroscopia no visível e carbono orgânico total, tendo sido observado a redução da cor em 75% depois de 40 minutos de reação.

KURBUS *et al.* (2002) estudaram o efeito de diversas variáveis na descoloração do AR 19-VS e do Vermelho Reativo 120 com um sistema do tipo H_2O_2/UV . As diferentes variáveis estudadas foram: intensidade da irradiação 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 Vermelho Brillhante Reativo 120 por meio da fotocatalise na presença do óxido semiconductor (TiO_2) ou do sistema 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 da prata nos catalisadores não calcinados não exerceu influência na degradação do corante. Dentre os catalisadores estudados, os de Ag/TiO_2 não calcinados apresentaram os melhores resultados na degradação do corante (97% em média).

CAMESELLE *et al.* (2005) investigaram a influência de vários eletrólitos (NaCl, KBr e KI) na eletrooxidação da solução do corante Índigo 200 mg/L, usando um eletrodo de grafite e um sistema de compartimento único. O eletrólito de NaCl apresentou o melhor resultado chegando a descolorir 98% do corante em um tempo de 30 min. Tais resultados foram atribuídos à formação de um forte agente oxidante o hipoclorito, que estaria, por sua vez, estimulando a degradação do corante.

SHU & HUANG (1995) estudaram a degradação de uma mistura composta por oito azo corantes pelo método de ozonização e observaram uma rápida degradação da mistura. As duplas ligações conjugadas dos corantes eram rompidas pela ação do ozônio formando moléculas menores, descolorindo, assim, o efluente.

LIN & LIU (1994) encontraram uma boa eficiência na remoção da cor de vários corantes de um efluente da indústria têxtil usando ozônio como agente oxidante em um reator contínuo. Foi encontrado que em um tempo de 5 min houve uma completa descoloração deste efluente.

Da mesma maneira, PERALTA-ZAMORA *et al.* (1999) estudaram a descoloração de alguns corantes reativos e observaram também uma efetiva e rápida descoloração das amostras com ozônio. No entanto, alguns inconvenientes

são relatados nos estudos de degradação com ozônio devido ao aumento da toxicidade de alguns intermediários de reação (LANGLAIS *et al.*, 1992 e KUNZ *et al.*, 2002), exigindo que um acompanhamento do processo seja feito com o tempo por meio de testes de toxicidade.

Segundo KOPARAL *et al.* (2007) e MUTHUKUMAR *et al.* (2007), na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos o material de eletrodo é o parâmetro mais importante, uma vez que influencia o mecanismo e, conseqüentemente, os produtos da reação.

AWAD & GALWA (2005) relataram a degradação de efluentes simulados contendo os corantes Azul Ácido ou Marrom Básico sobre eletrodo de Pb/PbO₂ produzido por anodização. Este estudo também foi realizado em diferentes eletrólitos. Os melhores resultados foram encontrados na presença de NaCl (2g L⁻¹) e foram atribuídos a oxidação indireta dos corantes pela eletrogeração do forte agente oxidante, o íon hipoclorito.

CHEN *et al.* (2003 e 2005) estudaram a oxidação eletroquímica de diferentes tipos de corantes sobre um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) e obtiveram resultados satisfatórios. 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 2,9 A h L⁻¹ para uma concentração inicial do corante de 1000 mg L⁻¹.

ANDRADE *et al.* (2007) estudaram a oxidação do corante Azul Reativo 19 (25 mg L⁻¹) com eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ puro ou dopado com Fe e F, utilizando um reator tipo filtro prensa e compararam seus resultados com eletrodos de Nb/DDB. Os resultados mostraram que os três eletrodos descoloriram com eficiência de 90% a cor do corante em apenas 8 min de eletrólise após a passagem de 0,3 A h L⁻¹. Cabe ressaltar que eletrodos de diamante possuem um alto custo comparado com eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ e, levando em consideração os resultados bastante próximos na eficiência de degradação dos corantes, os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ tornam-se bastante promissores para tais fins.

FAN *et al.* (2006) estudaram a degradação do corante Amaranth (um tipo de azo corante), utilizando como eletrodo fibra de carbono ativada (FCA). A descoloração foi de 99% para densidade de corrente de 0,50 mA cm⁻² com remoção de DQO de 52% e para densidade de corrente de -1,0 mA cm⁻² a remoção da cor foi de 100% com redução da DQO de 62%. Para ambos os métodos o custo energético

foi bastante alto, visto que o tempo gasto durante as eletrólises foi de 8 h. Esse material de eletrodo tem merecido uma atenção especial de diversos grupos de pesquisas principalmente em medidas eletroquímicas devido as suas características peculiares, como alta área superficial, resistência a alguns meios corrosivos e a possibilidade de modificação de sua superfície.

Liu & Chiou (2005) e Cho & Zoh (2007) estudaram, por processo fotocatalítico, a degradação de azo corantes simulados, utilizando planejamento fatorial para obter a melhor interação entre os parâmetros e para otimização destes parâmetros durante os processos estudados. Os resultados obtidos para a descoloração dos corantes nos trabalhos destes autores foram de 99,82% e 100%, respectivamente.

Alguns autores investigaram também a degradação da mistura de corantes. Neste sentido, SANROMÁN *et al.* (2004) estudaram a descoloração de uma mistura de corantes sintéticos, encontrando diferentes taxas de descoloração para a eletrólise em anodo de Pt aplicada a um dos corantes ou a sua mistura. Encontraram uma porcentagem de descoloração de 100% e 95% em 30 min, para os corantes Azul de Bromofenol e Alaranjado de Metila, respectivamente. Para a mistura dos corantes obtiveram 92% de descoloração em 1 h de eletroxidação. Por outro lado, para a mistura do corante R 478 com o Alaranjado de Metila obtiveram 76% de descoloração contra 52% para o R 478 isolado, em 1 h de eletrólise. Esses tempos de descoloração foram diminuídos em até 6 vezes com a adição de íons Co^{2+} , cuja função foi a de eletrocatalisar a oxidação, auxiliando na transferência de elétrons do eletrodo para a molécula do corante.

Segundo FERNANDES *et al.* (2004), FAOUZI *et al.* (2006), GUTOWSKA *et al.* (2007), JÓZWIAK *et al.* (2007), KOPARAL *et al.* (2007), MUTHUKUMAR *et al.* (2007) e RAJKUMAR *et al.* (2007), um dos primeiros passos na degradação das moléculas de corantes ocorre por meio da quebra da ligação no grupo cromóforo, seguido da posterior degradação dos anéis aromáticos ligados a este grupo.

De acordo com KOPARAL *et al.* (2007), os produtos típicos da oxidação de azocorantes são CO_2 , NO_3^- e SO_4^- com possível formação de ésteres aromáticos, fenol, ácidos carboxílicos aromáticos, hidrocarbonetos cíclicos e alifáticos, entre outros. MUTHUKUMAR *et al.* (2007) analisaram, por meio de CG/EM, os produtos da eletroxidação do Laranja ácido 10 em um anodo de $\text{Ti-IrO}_2/\text{TaO}_2/\text{RuO}_2$. Encontraram que o início da degradação ocorre pela quebra redutora do grupo cromóforo azo,

gerando aminas aromáticas, que podem formar dímeros ou serem oxidadas subsequentemente. Houve ainda formação de intermediários clorados em estágio inicial, sendo oxidados para gases voláteis de baixa massa molar. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de NaCl.

RAJKUMAR *et al.* (2007) identificaram, por meio de GC/EM, os intermediários reacionais gerados durante a degradação do corante Azul Reativo 19 através de um anodo de Ti-TiO₂/RuO₂/IrO₂. Foi constatado que após 420 min de eletrólise empregando NaCl como eletrólito suporte, não houve a formação de nenhum composto organoclorado. Também foi proposta uma investigação futura para identificar a possível presença de ácidos alifáticos de baixa massa molar ou de ácidos clorados.

1.8 – MÉTODO ELETROQUÍMICO E SUA IMPORTÂNCIA NO CONTROLE DA POLUIÇÃO

O processo eletroquímico é uma importante ferramenta no controle da poluição, visto que essa tecnologia promove a redução ou oxidação de poluentes. A sua principal vantagem é a compatibilidade ambiental, pois o reagente principal, o elétron, é um “reagente limpo” (JÜTTNER *et al.*, 2000).

A tecnologia eletroquímica possui, portanto, algumas áreas de atuação com diversas vantagens, mas também apresentam possíveis limitações quando aplicada. As Tabelas 1.3 e 1.4 apresentam as áreas de atuação da técnica eletroquímica bem como suas vantagens e limitações, respectivamente.

TABELA 1.3 – Principais áreas de atuação da técnica eletroquímica*.

Células a combustível – conversão eficiente de energia
Monitoramento e sensores – em fase líquida e gasosa
Desinfecção de água – cloração, peróxidos e ozônio
Remoção de contaminantes – íons metálicos, orgânicos e inorgânicos
Eletrodialise – tratamento de terrenos poluídos
Eletrossíntese – ausência de poluição
Proteção à corrosão – recobrimento protetores/escolha do material
Deposição de materiais preciosos – reciclagem de materiais valiosos

*FONTE: (GASPAROTTO, 2005).

TABELA 1.4 – Principais vantagens e limitações da técnica eletroquímica*.

VANTAGENS
<ul style="list-style-type: none">• O uso do elétron como “reagente limpo” (ausência de reagentes poluidores)
<ul style="list-style-type: none">• Efetivo controle da taxa de transferência de elétrons (densidade de corrente)
<ul style="list-style-type: none">• Medidas das condições de reação (densidade de corrente e potencial de eletrodo)
<ul style="list-style-type: none">• Uso de temperatura e pressão em condições brandas de operação (temperatura em condições ambiente)
LIMITAÇÕES
<ul style="list-style-type: none">• Pouca difusão das experiências eletroquímicas industriais de larga escala entre os pesquisadores, o que impede o uso da tecnologia
<ul style="list-style-type: none">• Poucos setores industriais com conhecimento e experiência sobre tecnologia eletroquímica
<ul style="list-style-type: none">• Reações químicas, corrosão, adsorção etc., sobre as superfícies dos eletrodos e membranas podendo restringir a performance e o tempo de vida destes materiais

*FONTE: (GASPAROTTO, 2005).

Devido às características apresentadas o método eletroquímico é uma excelente ferramenta para o tratamento de poluentes químicos orgânicos e inorgânicos, podendo ser aplicado nos diversos tipos de poluentes pertencentes a essas classes.

MATERIAL E MÉTODOS

CAPÍTULO 2

MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – REAGENTES UTILIZADOS

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

Para o preparo da solução utilizada na platinização do substrato de titânio, utilizou-se os ácidos hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 (Aldrich) e clorídrico, HCl (Merck).

Para caracterização eletroquímica do substrato de fibra de carbono (FC) foi utilizada uma solução de sulfato de sódio, Na_2SO_4 (Synth).

Na produção dos filmes de PbO_2 sobre diferentes substratos (vide próximo item) foram utilizados os sais nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organics) e lauril sulfato de sódio (LSS) (Vetec) e o ácido nítrico, HNO_3 (J.T. Baker). Já para o filme de PbO_2 anodizado sobre Pb foi utilizado o ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Mallinckrodt).

Na produção do pó de MnO_2 foi utilizado o sal sulfato de manganês, MnSO_4 (Synth) e o ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Mallinckrodt). Para o preparo do compósito foram utilizados ciclopentanona (Aldrich), fluoreto de polivinilideno, PVDF (Aldrich) e negro de acetileno VULCAN XC 72-GP 2800 (Cabot USA).

Nas medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e varredura linear de potencial foi utilizado ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Mallinckrodt).

Para o preparo do efluente simulado contendo íons Cr^{3+} e sua curva de calibração foram utilizados o sal sulfato de cromo e potássio dodecahidratado, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e o ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Mallinckrodt). Para a curva de calibração da solução contendo íons Cr^{6+} foram utilizados o sal dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck) e o ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Mallinckrodt).

Para o preparo do efluente simulado contendo o corante foram utilizados o corante Azul Reativo 19 (Aldrich) e os sais sulfato de sódio, Na_2SO_4 (Synth) e cloreto de sódio, NaCl (Merck).

2.2 – ELETRODOS UTILIZADOS

2.2.1 – ELETRODOS DE TRABALHO

Os substratos utilizados para a deposição do filme de PbO_2 , com cerca de 2 cm^2 de área geométrica, foram: titânio platinizado (Ti-Pt), anodo dimensionalmente estável (ADE), chumbo (Pb) e fibra de carbono (FC). Como descrito mais adiante, esses substratos foram submetidos a tratamentos prévios diferenciados antes de serem utilizados.

Para a obtenção do pó de MnO_2 , utilizou-se uma placa de titânio (Ti) de área geométrica de 50 cm^2 previamente tratada. O material removido da superfície do eletrodo foi, posteriormente, utilizado na preparação do compósito.

A – TITÂNIO – PLATINIZADO (Ti-Pt)

Para preparação deste substrato, primeiramente uma placa de titânio, de $1,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$, foi jateada e desengraxada em álcool isopropílico sob agitação ultrassônica por 20 min. Em seguida, esta placa foi platinizada por eletrodeposição numa célula eletroquímica de um único compartimento, contendo uma solução de H_2PtCl_6 20 g L^{-1} + HCl 300 g L^{-1} a 65° C pela aplicação de uma densidade de corrente de 250 mA cm^{-2} por 10 min. Como contra eletrodo foram utilizadas duas placas de Pt.

B – ANODO DIMENSIONALMENTE ESTÁVEL (ADE)

A placa de ADE de Ti- RuO_2 ($1,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$) foi desengraxada em álcool isopropílico sob agitação ultrassônica por 20 min. A área a ser recoberta pelo filme de PbO_2 ($\sim 2 \text{ cm}^2$) foi delimitada com resina epóxi Araldite.

C – CHUMBO (Pb)

No caso do substrato de Pb também foi utilizada uma placa de $1,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$, cuja superfície foi decapada para retirada do óxido formado ao ar, usando uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (VOGEL, 1981).

D – FIBRA DE CARBONO (FC)

Devido à baixa molhabilidade em água apresentada pela FC utilizada (PWB-3/Stackpole – USA), vários tratamentos descritos na literatura foram realizados, selecionando-se aquele que apresentou a melhor resposta eletroquímica. Tiras de FC foram termicamente tratadas em um forno a temperatura de 450 °C por 1 h em atmosfera de O₂ (ar). Em seguida, foram retiradas do forno e submersas em solução aquosa de H₂SO₄ (50 % V/V) previamente aquecida (50 °C -70 °C) por mais 1 h e, posteriormente, lavadas com água desionizada. Após serem enxaguadas abundantemente, as tiras de FC foram secas e fixadas entre duas placas de Teflon®, juntamente com uma lâmina de cobre, deixando uma área geométrica exposta de aproximadamente 2 cm², conforme ilustra a Figura 2.1. A caracterização do substrato de FC foi realizada através de voltametria cíclica, submetendo-o a uma varredura linear de potenciais a uma velocidade de 100 mV s⁻¹ no intervalo de -0,8 V a 1,0 V (vs. ECS) em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, de acordo com metodologia pré-estabelecida em nosso laboratório e descrita por CANOBRE (2001) e DAVOGLIO (2004).

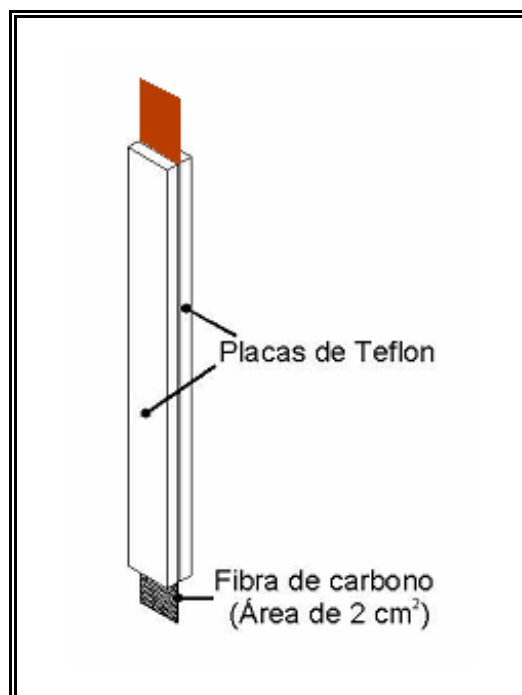


FIGURA 2.1 – Representação esquemática do eletrodo de Fibra de Carbono (FC).

E – TITÂNIO (Ti)

Utilizou-se uma chapa retangular de titânio (procedência Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL; pureza de 98,8 %) com uma área geométrica de aproximadamente 50 cm². Para ativar a superfície, o eletrodo foi imerso em uma solução aquosa preparada pela mistura de HNO₃ 35 % (V/V) e HF 5% (V/V), ambos de procedência Merck.

2.2.2 – ELETRODO DE REFERÊNCIA

Para a produção dos filmes de PbO₂ e para as análises eletroquímicas foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O eletrodo foi confeccionado em nosso laboratório e seu potencial verificado antes de todos os experimentos. A Figura 2.2 ilustra o eletrodo de referência, que foi mantido sempre separado da solução eletrolítica por meio de uma camisa de vidro contendo uma solução saturada de cloreto de potássio (KCl), cujo contato elétrico era estabelecido por uma ponta de platina.

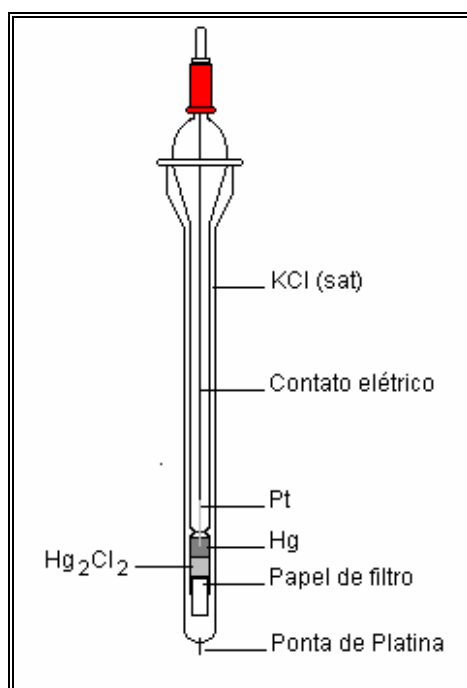


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

2.2.3 – CONTRA ELETRODOS

Diferentes tipos e números (1 ou 2) de contra eletrodos foram utilizados no desenvolvimento do presente trabalho dependendo do experimento realizado, como descrito nos ítems abaixo. Em todos os casos os contra-eletrodos foram sempre colocados paralelamente ao eletrodo de trabalho de forma que as linhas de corrente fossem homoganeamente distribuídas por toda a superfície dos eletrodos.

2.3 – METODOLOGIAS

2.3.1– PRODUÇÃO DOS ELETRODOS S/PbO₂

Os filmes de PbO₂ sobre distintos substratos S (Ti-Pt, ADE, Pb e FC) foram produzidos sempre a uma densidade de corrente constante de 20 mA cm⁻². Para os substratos de Ti-Pt, ADE e FC o crescimento dos filmes foram conduzidos em uma solução eletrolítica de Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹, LSS 1,7 mmol L⁻¹ e HNO₃ 0,1 mol L⁻¹, mantida a 65 °C e sob agitação magnética. No caso do substrato de Pb a solução eletrolítica utilizada foi H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ a 65 °C. As eletrólises foram realizadas durante 34 min, (ANDRADE, 2005). Para a produção dos eletrodos foi utilizada uma célula eletroquímica termostatizada, contendo uma tampa de PVC com 6 furos, sendo 1 para o eletrodo de trabalho – ET, 2 para os contra eletrodos de titânio – CE, 1 para o eletrodo de ECS – ER, 1 para o termômetro e 1 para saída de gases, de acordo com o diagrama esquemático da Figura 2.3.

2.3.2 – PRODUÇÃO DE MnO₂ ELETROLÍTICO (DME)

A síntese do dióxido de manganês eletrolítico (DME) foi realizada em uma solução contendo uma mistura de MnSO₄ 2,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ a 90 °C, aplicando-se inicialmente uma densidade de corrente de 50 µA cm⁻² durante 30 min para que houvesse a formação de um filme fino de MnO₂ sobre o substrato, impedindo assim a rápida passivação do eletrodo de titânio durante a eletrólise.

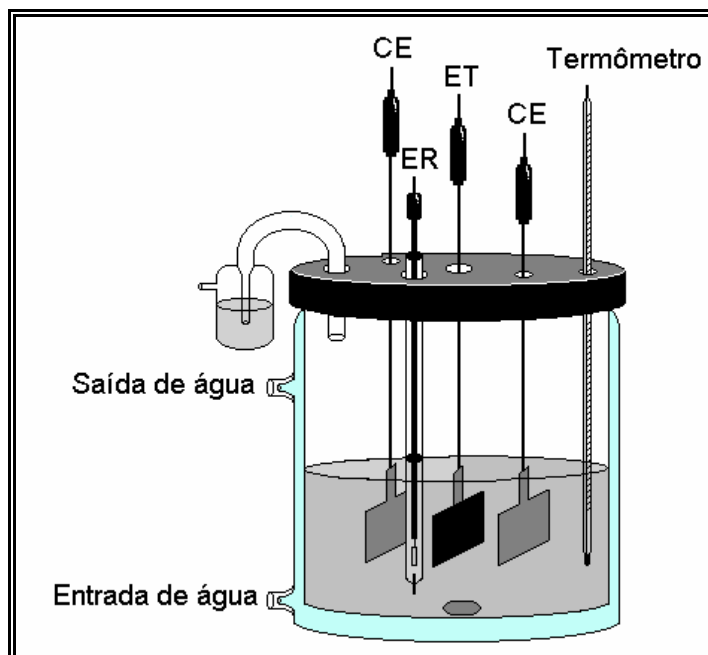


FIGURA 2.3: Esquema da célula utilizada para a produção dos eletrodos S/PbO₂.

Posteriormente, aumentou-se a densidade de corrente para 15 mA cm⁻² durante aproximadamente 8 h, ou seja, até que o potencial de célula aumentasse abruptamente decorrente da formação de um filme passivante sobre a superfície do eletrodo de trabalho de Ti. Para tal, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de um único compartimento com capacidade para 2 L de solução, com uma tampa de PVC com aberturas para 2 contra-eletrodos de zircônio, um eletrodo de trabalho de Ti e um termômetro, conforme ilustra a Figura 2.4.

Após o crescimento do MnO₂, retirou-se o eletrodo de trabalho da célula, removeu-se o filme depositado e lavou-se com água desionizada até que o pH ficasse entre 6 e 7. Esse material foi filtrado e seco em estufa por 24 h a uma temperatura de aproximadamente 90 °C. Em seguida, foi pulverizado em um almofariz de porcelana por aproximadamente 1 h (LAURINDO *et al.*, 1999).

2.3.3 – PREPARAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO FC/MnO₂

O composto foi preparado misturando-se 80 % (*m/m*) de MnO₂, 10 % (*m/m*) de negro de acetileno e 10 % (*m/m*) de PVDF. Essa mistura foi dispersa em ciclopentanona até obtenção de uma pasta viscosa e homogênea, sendo então aplicada, com auxílio de um pincel, sobre o substrato de FC previamente tratado.

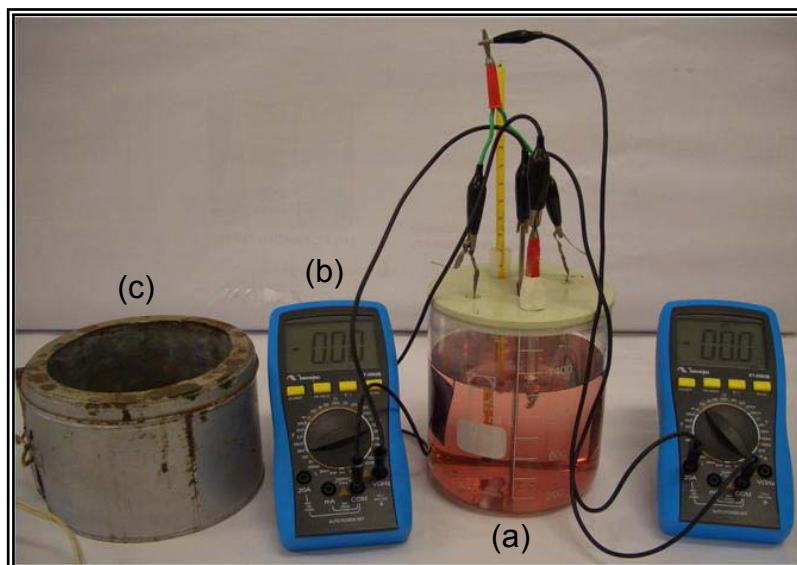


FIGURA 2.4: Fotografia do sistema experimental utilizado para a produção do DME: (a) célula eletroquímica, (b) multímetro e (c) manta elétrica para aquecimento.

O eletrodo obtido foi prensado a 500 lb pol^{-2} em uma termoprensa do Laboratório de Polímeros do DQ-UFSCar e mantido sob esta pressão a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min para completa evaporação do solvente e polimerização do PVDF (AMARAL, 2002).

2.3.4 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS S/PbO₂ E DO PÓ DE MnO₂

A caracterização física dos eletrodos foi feita através de técnicas usuais de caracterização de superfícies: microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM da UFSCar/UNESP, localizado no campus da UFSCar e; difração de raios X (DRX), realizada no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC do DQ-UFSCar. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para se conhecer a morfologia dos materiais obtidos (PbO₂ e MnO₂). A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nestes óxidos, de acordo com o banco de dados do *Joint Committee of Diffraction Standards* – JCPDS.

2.3.5 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS S/PbO₂ e FC/MnO₂

A caracterização eletroquímica dos eletrodos S/PbO₂ foi feita pela técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos destes eletrodos foram obtidos em solução de H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ a 25 °C e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹; somente para o eletrodo FC/PbO₂ foi utilizada uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. O intervalo de potencial foi de 1,0 a 2,5 V (vs. ECS).

A técnica de 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 S/PbO₂ e FC/MnO₂ foram submetidos a varreduras lineares de potencial no intervalo de 1,5 a 3,0 V (vs. ECS) a uma velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

As medidas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional, cuja tampa continha 3 orifícios, sendo 1 para o eletrodo de trabalho, 1 para o contra eletrodo de Pt e 1 para o eletrodo de referência (ECS), de acordo com o esquema da Figura 2.5.

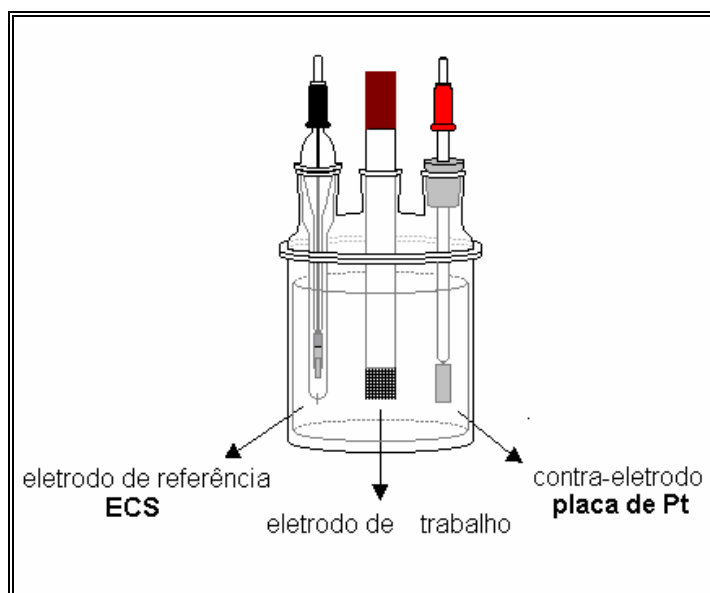


FIGURA 2.5: Esquema da célula eletrolítica utilizada para as medidas de voltametria cíclica e varredura linear de potencial dos eletrodos S/PbO₂ e FC/MnO₂.

2.4 – APLICAÇÃO DOS MELHORES ELETRODOS NOS TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS

2.4.1 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO ÍONS Cr^{3+}

A eletrólise da solução de íons Cr^{3+} foi realizada numa célula eletroquímica com dois compartimentos separados por uma placa de vidro sinterizado. Num dos compartimentos foram colocados 5 mL de solução de íons Cr^{3+} de concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 3 mol L^{-1} , o eletrodo de trabalho de Pb/PbO_2 com uma área imersa de 2 cm^2 e o eletrodo de ECS. No outro compartimento foram colocados H_2SO_4 3 mol L^{-1} e o contra eletrodo de Pb metálico com uma área imersa de 4 cm^2 , conforme o esquema da Figura 2.6.

Foi utilizado um volume de solução na célula de maneira que a relação área/volume de $0,38 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ fosse obedecida. As eletrólises foram conduzidas a temperatura ambiente a $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ por aproximadamente 4 h (SOUZA *et al.*, 1993).

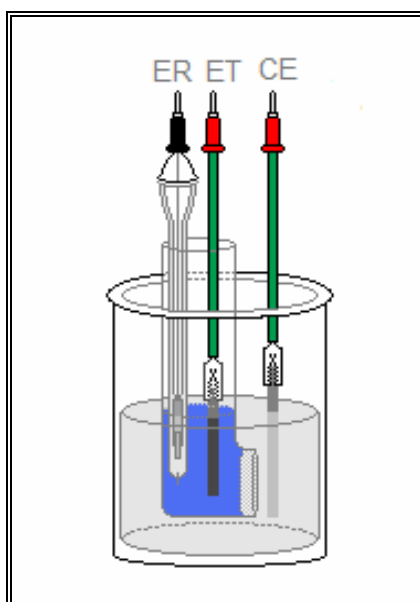


FIGURA 2.6: Esquema da célula eletroquímica utilizada para as eletrólises da solução contendo íons Cr^{3+} , usando o eletrodo Pb/PbO_2 .

Após as eletrólises, a solução foi analisada por espectrofotometria UV/Vis para se determinar a eficiência de conversão dos íons Cr^{3+} a Cr^{6+} . Essa análise colorimétrica foi realizada porque ao longo da eletrólise a concentração de íons Cr^{3+} diminui, enquanto que a concentração de íons Cr^{6+} aumenta, variando assim a cor da solução de azul para laranja. Dado que a absorbância da solução é diretamente proporcional à concentração dos íons presentes (Lei de Beer), curvas de calibração foram construídas tanto para os íons Cr^{3+} quanto para os íons Cr^{6+} nas concentrações de 50, 75, 100, 150 e 200 mg L^{-1} e 25, 50, 75, 100 e 150 mg L^{-1} , respectivamente. Pelas curvas de calibração foi possível obter a concentração da solução antes e depois da eletrólise, calculando-se assim a eficiência do processo.

2.4.2 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO O CORANTE AZUL REATIVO 19 (AR 19)

No estudo da oxidação do corante AR 19 foi utilizado o eletrodo FC/ PbO_2 . O efluente simulado continha o corante na concentração de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , sendo utilizado para a oxidação do corante um reator do tipo filtro prensa. Este reator é composto por 3 compartimentos de acrílico (2 para embutir os contra eletrodos de Ni e outro para embutir o eletrodo de trabalho), 2 placas de silicone entre os compartimentos de acrílico, um reservatório termostaticado para o efluente simulado, um rotâmetro para controle do fluxo e uma bomba magnética para circulação do efluente. As fotografias da Figura 2.7 ilustram os diferentes componentes e o reator tipo prensa utilizado nas eletrólises do corante AR 19. A Figura 2.8 ilustra a montagem completa do sistema experimental utilizado.

O estudo da oxidação do corante AR 19 foi realizado variando alguns parâmetros como: fluxo de eletrólito, densidade de corrente e concentração de NaCl . Os valores destes parâmetros estão mostrados na Tabela 2.1. Neste estudo também foram realizadas medidas de espectroscopia de UV/Vis ao longo da oxidação do corante AR 19. Através dessas medidas foi possível determinar a velocidade de degradação da cor do corante para um determinado conjunto de parâmetros, permitindo que se encontrassem assim os melhores parâmetros para a oxidação do efluente simulado contendo o AR 19. Os intervalos de tempo estudados variaram de acordo com a velocidade de degradação do corante, pois na presença de íons Cl^- a degradação da cor do corante ocorreu mais rapidamente.

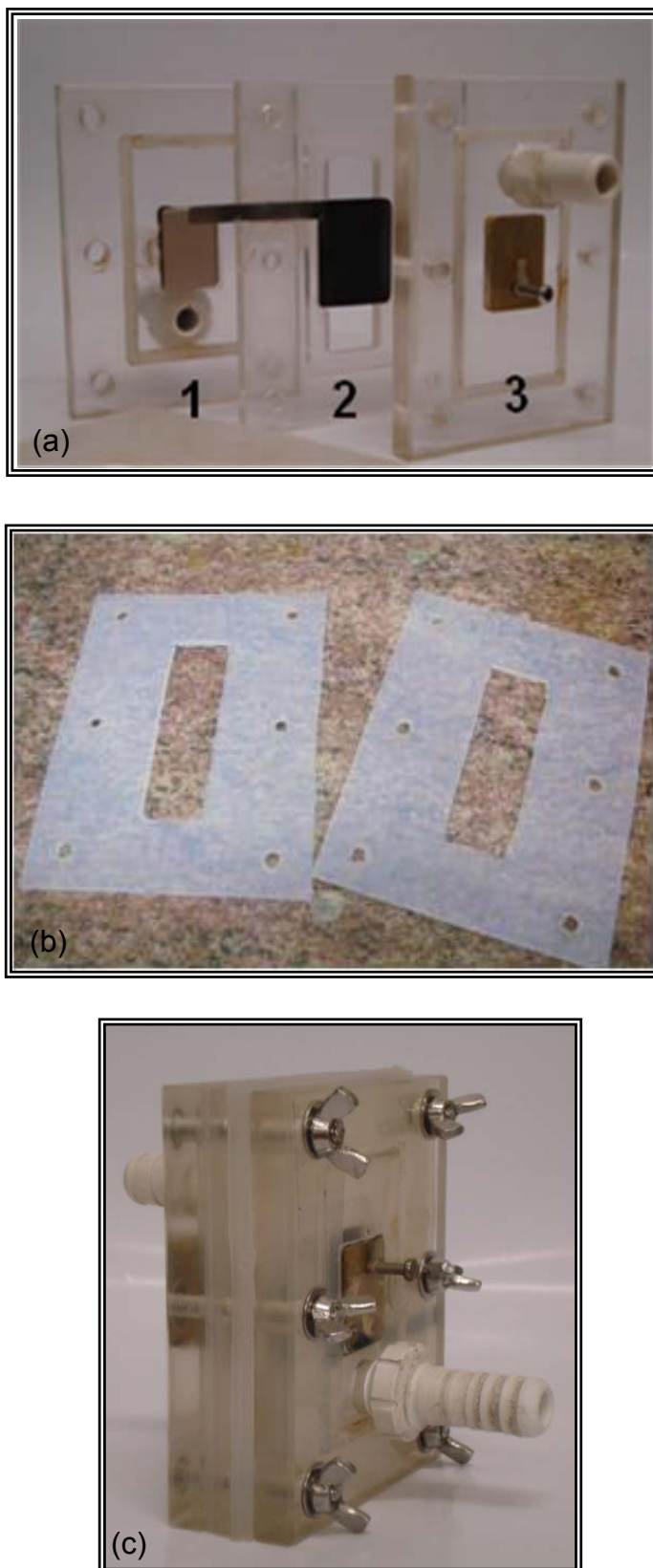


FIGURA 2.7: Fotografias dos compartimentos de acrílico (a) e das placas de silicone (b), bem como do reator tipo filtro prensa (c) utilizado nas eletrólises do corante AR 19, onde: 1 - contra eletrodo de Ni, 2 - eletrodo de FC/PbO₂ e 3 - contra eletrodo de Ni.

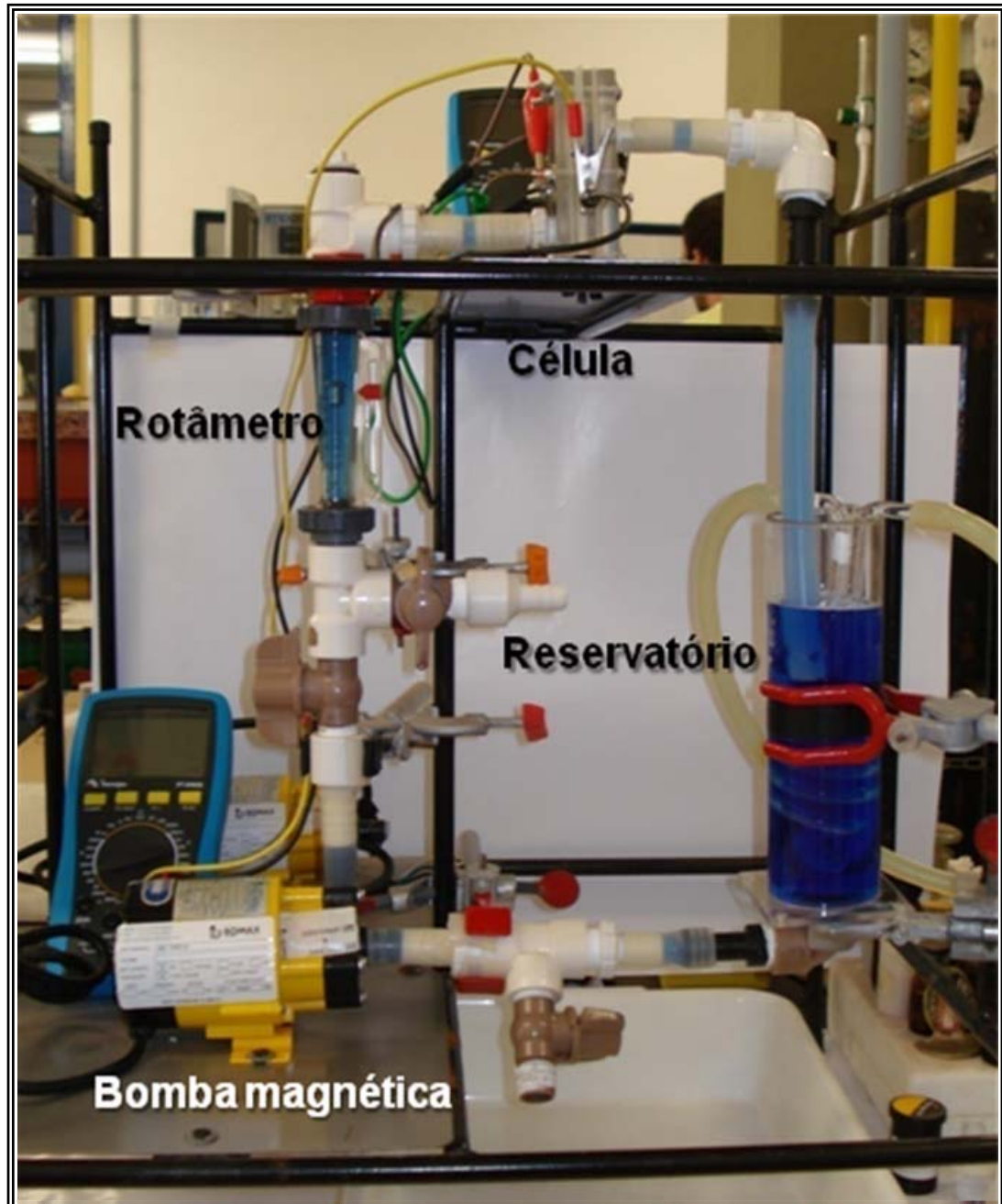


FIGURA 2.8: Fotografia do sistema experimental (reator tipo filtro prensa e demais componentes) utilizado para a oxidação do efluente contendo corante AR 19, onde: 1 - bomba magnética; 2 - rotâmetro para controle do fluxo do efluente; 3 - reator tipo filtro prensa e; 4 - reservatório termostático do efluente simulado.

TABELA 2.1 – Parâmetros empregados no estudo da oxidação do corante AR 19.

Fluxo de eletrólito / L min ⁻¹	<i>i</i> / mA cm ⁻²	[NaCl] / mmol L ⁻¹
2,5	10	10
4,0	30	30
5,5	50	50
7,0	70	70

2.5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A obtenção dos filmes de PbO₂ sobre os diferentes substratos, as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos S/PbO₂ e FC/MnO₂, assim como as eletrólises da solução contendo íons Cr³⁺ foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca Ecochemie/Autolab, modelo PGSTAT20, interfaceado a um microcomputador Pentium e gerenciado pelo programa GPES (Autolab).

Para a obtenção do dióxido de manganês eletrolítico (DME) utilizado na preparação do compósito a base de MnO₂ e também para aplicação dos diferentes valores de corrente para oxidação do efluente simulado contendo o corante AR 19 foi utilizada uma fonte de corrente/tensão estabilizada (0 - 36 V / 0 - 3 A) da marca Impac, modelo 3645 A DC.

Para a caracterização morfológica dos distintos filmes obtidos usou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440. Para a determinação da composição e estrutura dos filmes, utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D5000 com radiação CuK α e filtro de Ni. A velocidade de varredura foi de 2° min⁻¹ num intervalo de 20° a 80°.

As análises das soluções por espectrofotometria UV/Vis para determinação da eficiência de conversão de íons Cr³⁺ a Cr⁶⁺ e dos melhores parâmetros para oxidação do corante AR 19 foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Visível da marca Ultrospec, modelo 2100 pro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE FIBRA DE CARBONO (FC)

Os substratos utilizados na preparação de eletrodos recobertos com óxidos (S/óxido) exercem fundamental influência sobre suas propriedades. Dentre os diversos substratos estudados e empregados no presente trabalho, a fibra de carbono (FC) apresenta especial interesse, devido à sua microestrutura e grande área superficial. Devido a estas características, este material é bastante promissor para aplicação em eletroquímica, especialmente em processos eletroquímicos de tratamento de efluentes onde a área ativa e o material de eletrodo são parâmetros fundamentais nestas técnicas. No entanto, a utilização da FC depende de tratamentos térmico e químico que aumentam sua funcionalidade através do aumento da área eletroquímica ativa em relação à área superficial total. Por esta razão, as amostras de fibra de carbono utilizadas na confecção dos eletrodos FC/PbO₂ foram previamente tratadas e caracterizadas eletroquimicamente por voltametria cíclica, conforme descrito no item 2.2.1 D. A obtenção do perfil voltamétrico serve como principal parâmetro para identificar possíveis correntes faradáticas associadas às substâncias adsorvidas e que podem comprometer as propriedades eletroquímicas dos filmes. Na Figura 3.1 está apresentado um perfil voltamétrico típico obtido para o eletrodo de FC em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, após ter sido submetido a tratamentos térmico (450 °C por 1 h) e químico (H₂SO₄ 50 % V/V a 50 °C - 70 °C por 1 h). A ausência de picos de oxidação e redução indica a eficiência dos tratamentos realizados, deixando a superfície da FC isenta de possíveis substâncias adsorvidas.

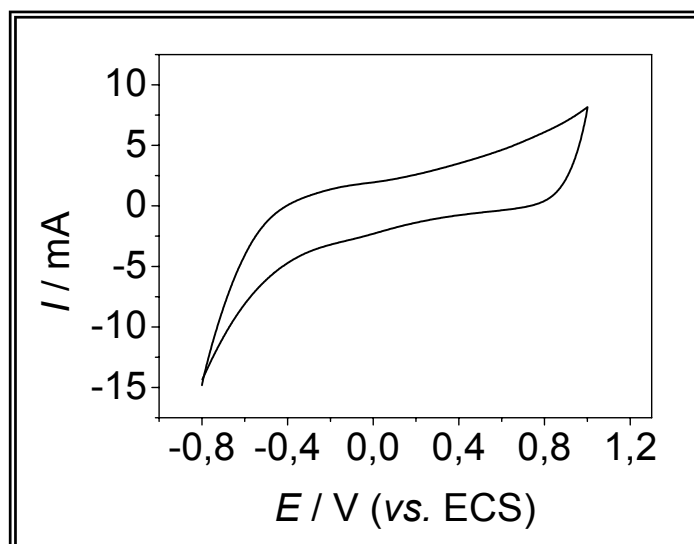


FIGURA 3.1 – Voltamograma típico (ciclo estável) obtido para o eletrodo de FC em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, após tratamentos térmico ($450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h) e químico (H_2SO_4 50 % V/V a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ - $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h); $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 2 \text{ cm}^2$.

3.2 – PRODUÇÃO DOS ELETRODOS S/ PbO_2

Como já mencionado anteriormente, o crescimento dos filmes de PbO_2 sobre distintos substratos, S (Ti-Pt, ADE, Pb e FC) foi realizado a uma densidade de corrente constante de 20 mA cm^{-2} . Os filmes de PbO_2 foram obtidos por eletrodeposição sobre substratos de Ti-Pt, ADE e FC a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, LSS $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação magnética, enquanto que para o substrato de Pb o filme de PbO_2 foi crescido por anodização em H_2SO_4 3 mol L^{-1} a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste último caso, a natureza da solução ácida foi diferente devido ao fato do substrato de Pb sofrer dissolução em HNO_3 (VOGEL, 1981) e também porque na anodização os íons chumbo são provenientes da superfície do próprio substrato. No caso dos filmes obtidos por eletrodeposição, o tempo de eletrólise foi estimado com base nas leis de Faraday, de tal forma a se obter um filme de PbO_2 com espessura de cerca de $50 \text{ }\mu\text{m}$, levando-se em consideração uma área geométrica de 2 cm^2 (ANDRADE, 2002). Assim, foi possível obter filmes aderentes de PbO_2 sobre os distintos substratos utilizados. As Figuras 3.2 a 3.5 mostram os cronopotenciogramas registrados durante a produção dos eletrodos de Ti-Pt/ PbO_2 , ADE- RuO_2 / PbO_2 , FC/ PbO_2 e Pb/ PbO_2 , respectivamente.

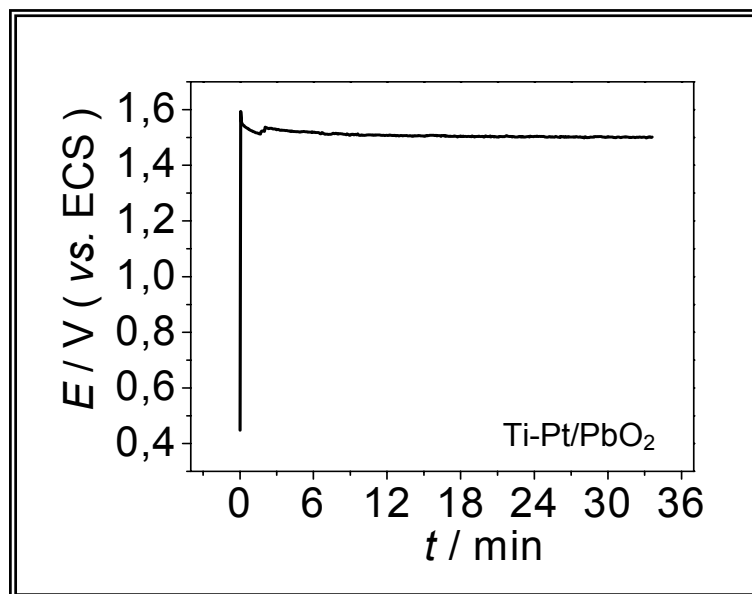


FIGURA 3.2 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre Ti-Pt em Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹, LSS 1,7 mmol L⁻¹ e HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ a 65 °C; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

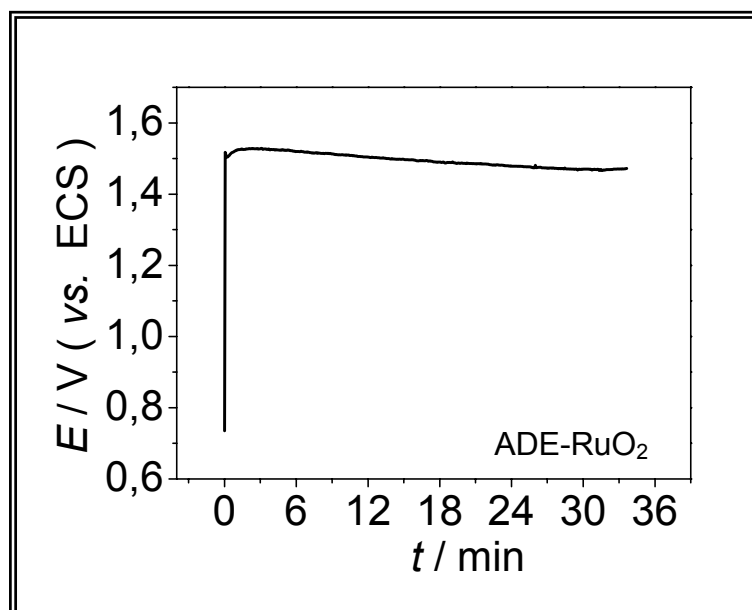


FIGURA 3.3 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre ADE-RuO₂ em Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹, LSS 1,7 mmol L⁻¹ e HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ a 65 °C; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

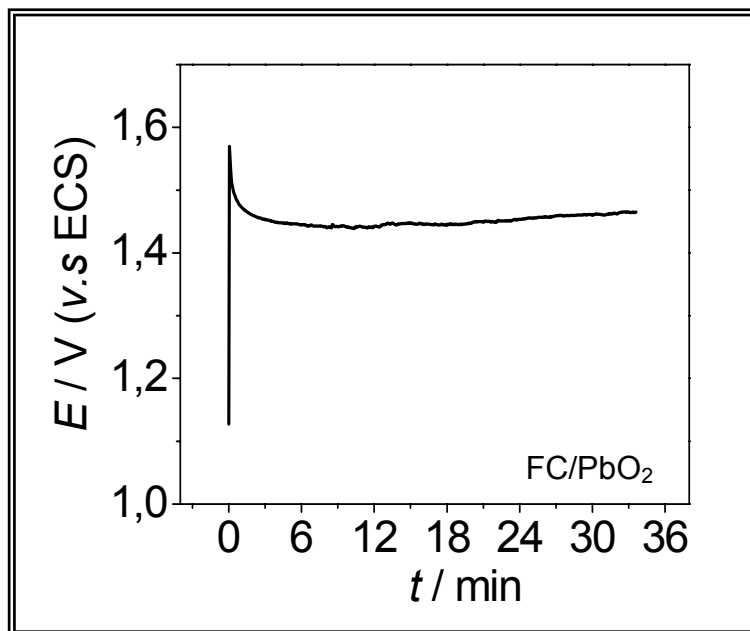


FIGURA 3.4 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre FC em Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹, LSS 1,7 mmol L⁻¹ e HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ a 65 °C; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

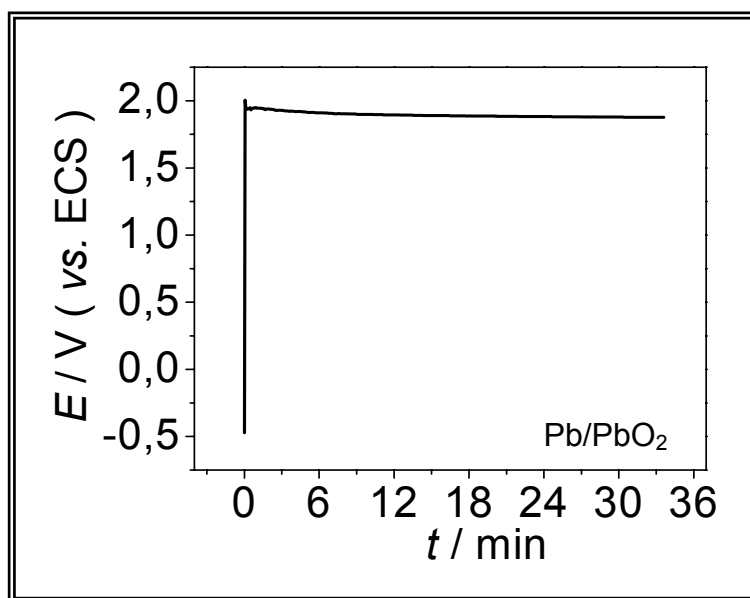


FIGURA 3.5 – Cronopotenciograma obtido durante o crescimento por anodização do filme de PbO₂ sobre Pb em H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ a 65 °C; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

De acordo com os cronopotenciogramas anteriores, observa-se que os potenciais referentes à eletrodeposição dos filmes de PbO_2 sobre os substratos de Ti-Pt, ADE- RuO_2 e FC/ PbO_2 foram próximos de 1,5 V vs. ECS em todos os casos e mantiveram-se estáveis durante praticamente todo o tempo de crescimento dos filmes. Este valor de potencial está em concordância com o valor obtido por ANDRADE (2002) para crescimento de filme de PbO_2 sobre substrato de Ti-Pt. Por outro lado, para o crescimento do filme por anodização sobre o substrato de Pb observou-se um potencial de 1,85 V vs. ECS, que é um pouco maior que os anteriores. Essa diferença de potencial entre os filmes de PbO_2 crescidos por eletrodeposição e aquele formado por anodização é devida aos distintos mecanismos de crescimento destes filmes. Enquanto na anodização o filme de PbO_2 cresce pela oxidação da superfície do substrato de Pb, na eletrodeposição os filmes são formados pela oxidação dos íons Pb^{2+} provenientes da solução eletrolítica.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS S/PbO₂ E DO PÓ DE MnO₂

3.3.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura para se obter informações sobre as morfologias dos filmes de PbO₂ produzidos tanto por eletrodeposição quanto por anodização sobre os diferentes substratos. As Figuras 3.6 a 3.9 abaixo ilustram as micrografias dos eletrodos Ti-Pt/PbO₂, ADE-RuO₂, FC/PbO₂ e Pb/PbO₂, respectivamente.

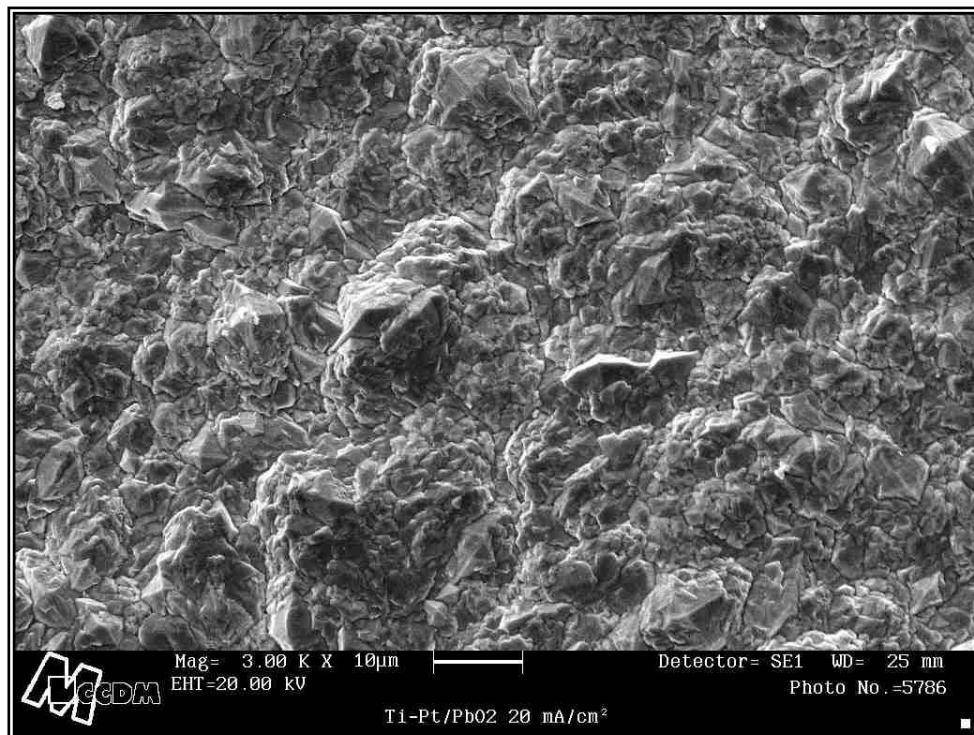


FIGURA 3.6 – Micrografia do filme de PbO₂ produzido por eletrodeposição sobre substrato de Ti-Pt.

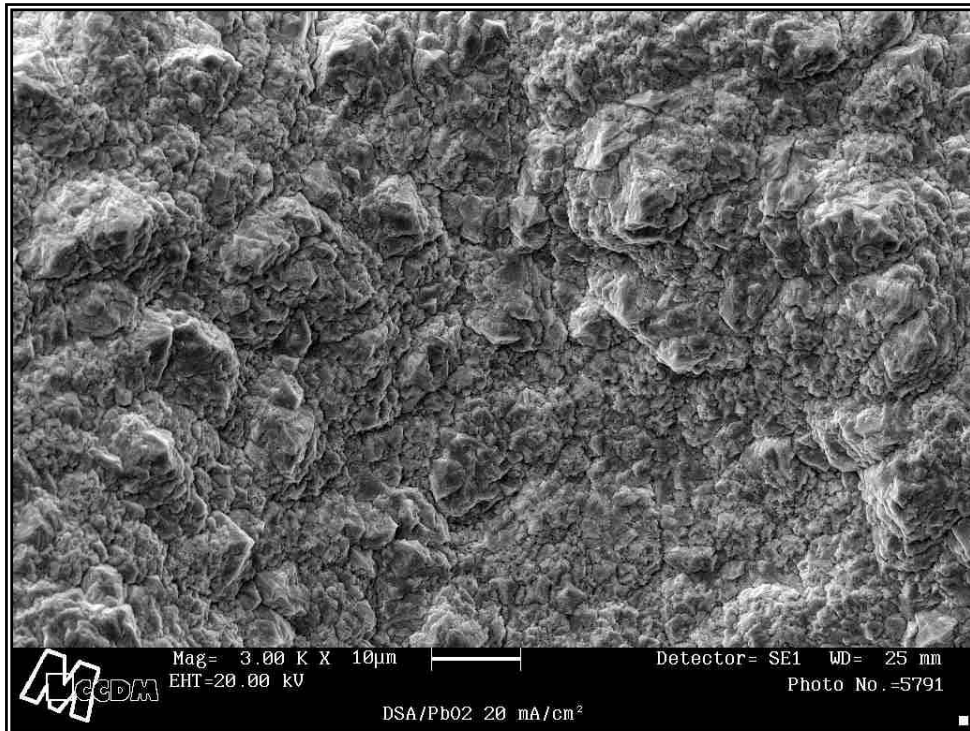


FIGURA 3.7 – Micrografia do filme de PbO₂ produzido por eletrodeposição sobre substrato de ADE-RuO₂.

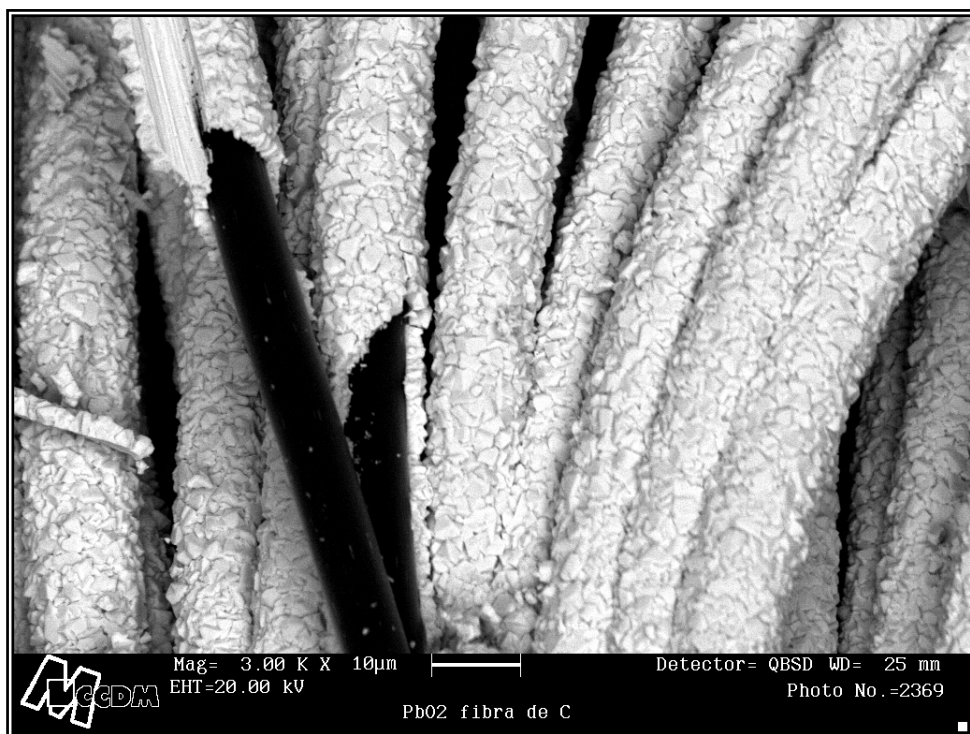


FIGURA 3.8 – Micrografia do filme de PbO₂ produzido por eletrodeposição sobre substrato de FC.

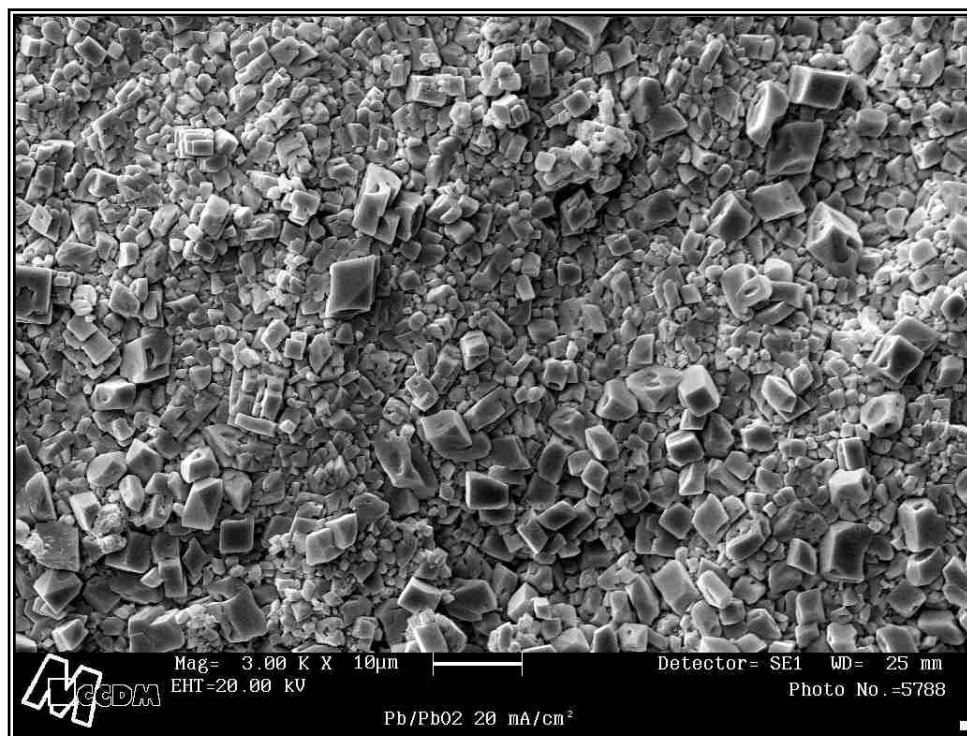


FIGURA 3.9 – Micrografia do filme de PbO_2 produzido por anodização sobre substrato de Pb.

As micrografias das Figuras 3.6 e 3.7 demonstram que os filmes de PbO_2 produzidos sobre substratos de Ti-Pt e ADE- RuO_2 apresentam filmes semelhantes, sendo homogêneos, compactos, rugosos e bem distribuídos sobre as superfícies dos substratos.

Na micrografia da Figura 3.8 para o filme de PbO_2 produzido sobre substratos de FC é possível observar a grande área superficial da FC (outras micrografias com diferentes aumentos estão apresentadas no Apêndice A). Nota-se também que o filme de PbO_2 encontra-se bem distribuído ao longo das fibras de carbono, exceto em partes de duas fibras onde o filme de PbO_2 foi removido possivelmente durante a etapa de fixação do eletrodo FC/ PbO_2 no porta amostra do microscópio eletrônico de varredura. Isto permitiu que se estimasse a espessura do filme de PbO_2 em aproximadamente 3 μm .

No caso do filme de PbO_2 crescido sobre Pb (Figura 3.9), nota-se a presença de pequenos cristais cúbicos sobre toda a superfície do filme. Estes cristais são provavelmente de sulfatos tribásicos de chumbo, formados juntamente com PbO_2 . Os sulfatos tribásicos de chumbo podem ser formados através de processos de dissolução e precipitação, uma vez que o PbO é um óxido anfótero e

solúvel em ácido sulfúrico. Este resultado é concordante com aqueles obtidos por ANDRADE (2002) e PAVLOV *et al.* (2004), cujas micrografias obtidas por MEV também revelam a presença de cristais de sulfatos tribásicos de chumbo sobre a superfície do filme de PbO_2 . Com isto, a área superficial do eletrodo Pb/PbO_2 poderia possivelmente ser um pouco maior que as dos eletrodos Ti-Pt/PbO_2 e $\text{ADE-RuO}_2/\text{PbO}_2$.

Uma vez concluídas as análises morfológicas dos filmes de PbO_2 crescidos sobre os diferentes substratos foram realizadas medidas de difratometria de raios X para esses eletrodos e também para o pó de MnO_2 utilizado na produção do eletrodo compósito FC/MnO_2 com a finalidade de se identificar as fases cristalinas presentes nestes óxidos.

3.3.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Dado que o eletrodo Ti-Pt/PbO_2 já havia sido caracterizado por difratometria de raios X por Andrade (2002), somente os demais eletrodos foram caracterizados por esta técnica.

O difratograma de raios X obtido para o eletrodo $\text{ADE-RuO}_2/\text{PbO}_2$ está apresentado na Figura 3.10, onde se observam picos bem definidos, indicando que o filme de PbO_2 formado apresenta boa cristalinidade. É importante ressaltar que o difratograma desta figura é muito semelhante àquele obtido para o eletrodo Ti-Pt/PbO_2 . Comparando-se o difratograma da Figura 3.10 com o da ficha cristalográfica do JCPDS 41-1492, pode-se afirmar que os filmes de PbO_2 produzidos sobre substratos de Ti-Pt e ADE-RuO_2 apresentam predominantemente a forma tetragonal $\beta\text{-PbO}_2$.

No difratograma da Figura 3.11, correspondente ao eletrodo FC/PbO_2 , é possível observar que todos os picos obtidos são bem definidos e de alta intensidade, indicando uma elevada cristalinidade. Os picos característicos foram encontrados na região de 2θ entre 20 e 80 graus, todos concordantes com a ficha cristalográfica do JCPDS 41-1492, sendo referente unicamente à forma tetragonal $\beta\text{-PbO}_2$.

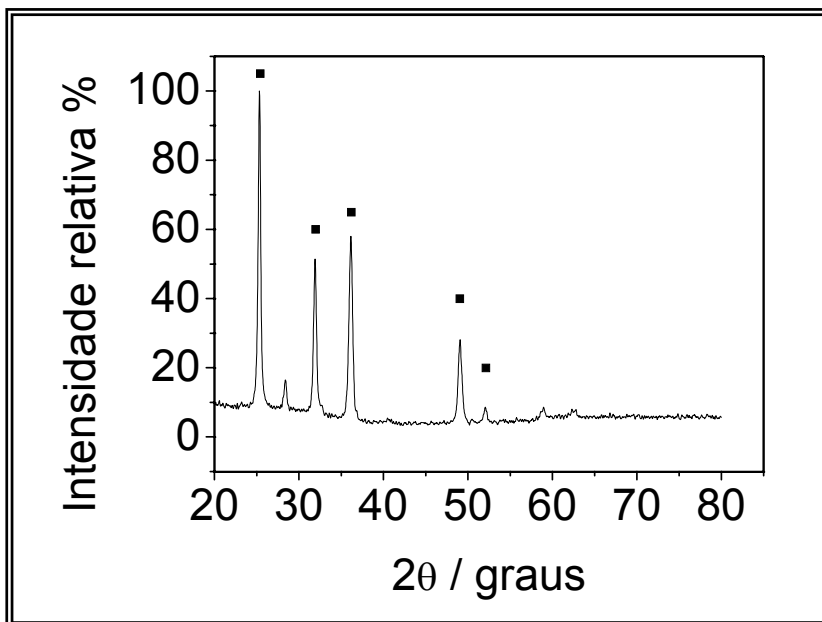


FIGURA 3.10 – Difratoograma de raios X obtido para o eletrodo ADE-RuO₂.

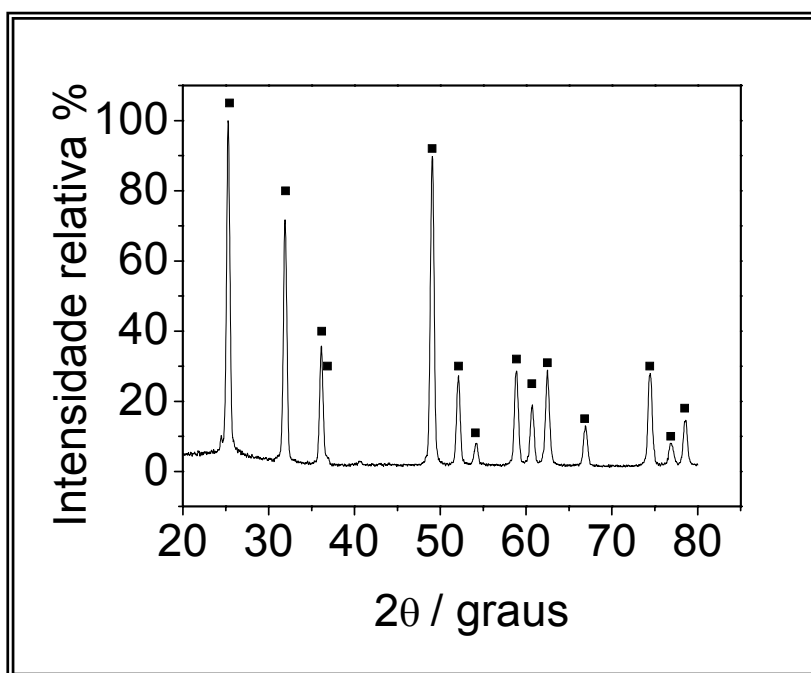


FIGURA 3.11 – Difratoograma de raios X obtido para o eletrodo de FC/PbO₂.

Para o difratograma da Figura 3.12, referente ao eletrodo Pb/PbO₂, observam-se vários picos quase todos de alta intensidade, indicando um material cristalino formado por uma mistura de óxidos. Isto foi confirmado ao se comparar com as fichas cristalográficas do JCPDS 37-0517, 41-1492, 35-1482, referentes às formas ortorrômbica α -PbO₂, tetragonal β -PbO₂ e PbO; a presença de PbSO₄ também foi detectada.

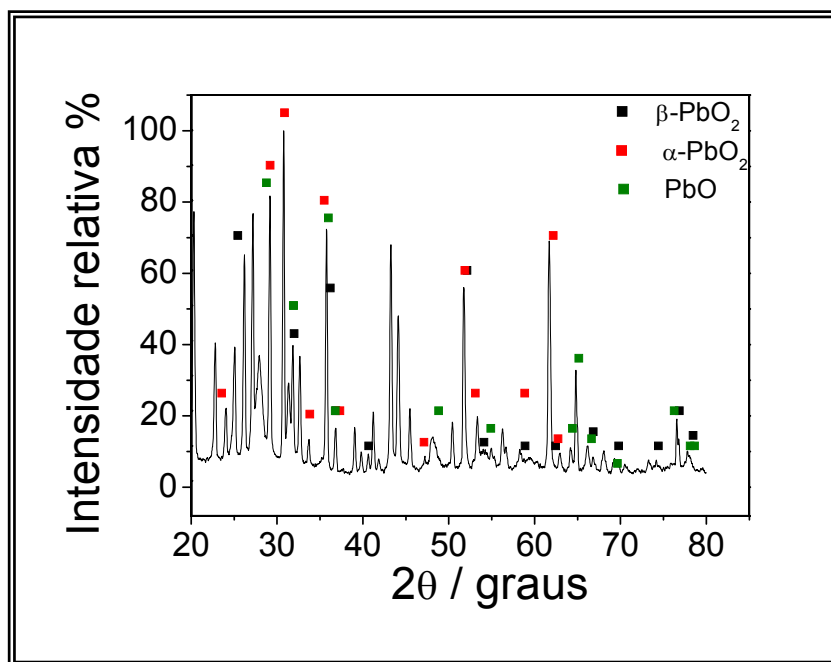


FIGURA 3.12 – Difratograma de raios X obtido para o eletrodo de Pb/PbO₂.

Os resultados apresentados até aqui mostram que a produção de filmes de PbO₂ por eletrodeposição leva à formação predominante da forma tetragonal β -PbO₂. Esses resultados estão em concordância com os relatados por BEMELMANS *et al.* (1996), que mostraram que a adição do aditivo LSS e o meio ácido utilizado no preparo de filmes de PbO₂ inibem o crescimento da fase α e favorece, conseqüentemente, a formação da fase β . Por outro lado, a produção de filmes de PbO₂ por anodização de Pb em meio de H₂SO₄ leva à formação de uma mistura de óxidos e sulfato de chumbo, isto é, α -PbO₂, β -PbO₂ e PbO, bem como PbSO₄. Este resultado concorda bem com aqueles obtidos por PETERSSON *et al.* (1998), que estudaram a formação eletroquímica de filmes de PbO₂ sobre Pb assistido por íons perclorato.

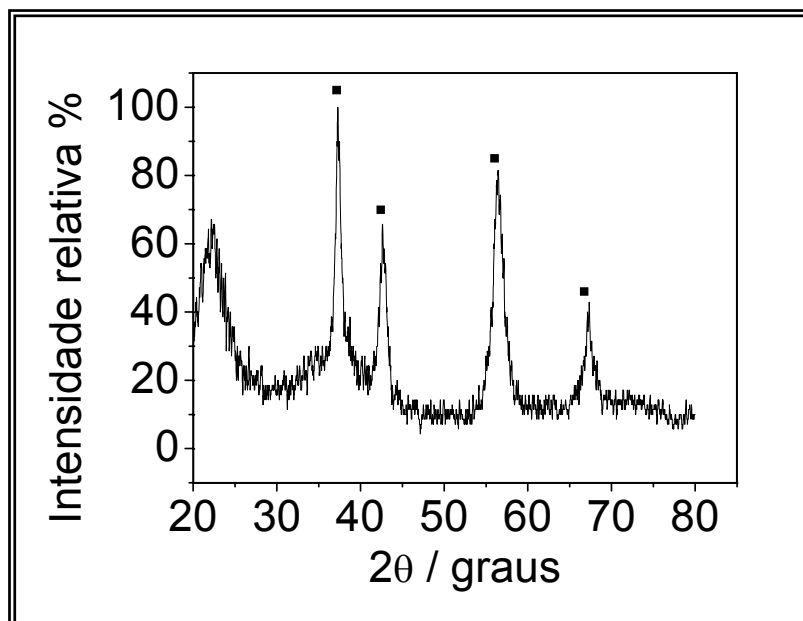


FIGURA 3.13 – Difratograma de raios X obtido para o pó de MnO_2 .

Analisando o difratograma da Figura 3.13, referente ao pó de MnO_2 , percebe-se que todos os picos obtidos são largos e de baixa intensidade, indicando pequeno tamanho de partícula e baixa cristalinidade, respectivamente. Os picos característicos encontram-se na região de 20 a 80 graus, sendo todos concordantes com os da ficha cristalográfica do JCPDS 30-0820, referente à forma $\epsilon\text{-MnO}_2$. No entanto, detectou-se pequena quantidade da forma $\gamma\text{-MnO}_2$ (JCPDS 39-0375) em concordância com os resultados descritos por LAURINDO *et al.* (1999).

As fases mais comumente utilizadas do MnO_2 são as ϵ e β , sendo que a fase $\epsilon\text{-MnO}_2$ normalmente é utilizada em catodo de baterias de íons lítio (AMARAL, 2002) e a fase $\beta\text{-MnO}_2$ como anodo em processos de oxidação (DANILOV & VELICHENKO, 1993).

Uma vez caracterizados fisicamente os eletrodos de S/ PbO_2 , assim como o pó de MnO_2 a ser utilizado na preparação do eletrodo compósito FC/ MnO_2 , estes eletrodos foram submetidos à caracterização eletroquímica inicialmente por varredura linear de potencial e depois por voltametria cíclica a fim de se escolher os melhores eletrodos para serem utilizados na oxidação dos efluentes simulados.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS S/PbO₂ E FC/MnO₂

3.4.1 – VARREDURA LINEAR DE POTENCIAL

O comportamento dos distintos eletrodos produzidos frente à reação de desprendimento de oxigênio (RDO) foi avaliado por meio de varreduras lineares de potencial em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C com velocidade de 30 mV s⁻¹, conforme mostram as Figuras 3.14 e 3.15. Sabendo-se que 50 mA cm⁻² é um valor de densidade de corrente bastante usual para o tratamento eletroquímico de efluentes, nele comparou-se o valor do sobrepotencial para a RDO nos distintos eletrodos. Assim, observa-se na Figura 3.14 que o valor do sobrepotencial referente a RDO é de 2,05 V; 2,20 V e 2,30 V (vs. ECS) para os eletrodos de ADE-RuO₂/PbO₂, Ti-Pt/PbO₂ e Pb/PbO₂, respectivamente. Na Figura 3.15 o valor do sobrepotencial referente a RDO é 1,70 V e 2,20 V (vs. ECS) para os eletrodos compósitos FC/MnO₂ e FC/PbO₂, respectivamente. É importante mencionar que, para oxidação eletroquímica de efluentes, o material de eletrodo tem que apresentar um alto valor de sobrepotencial para a RDO dado que essa reação ocorre paralelamente ao processo de oxidação dos efluentes. Quando a RDO ocorre simultaneamente com a oxidação do efluente acaba diminuindo a eficiência do processo de oxidação, pois a corrente é utilizada preferencialmente para o desprendimento de oxigênio. A partir dos resultados apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15, o eletrodo de Pb/PbO₂ foi o que apresentou o maior valor de sobrepotencial para a RDO. Este resultado pode ser atribuído à mistura das fases de PbO₂ (α e β) formada neste eletrodo, de acordo com as medidas de DRX. UEDA *et al.* (1995) encontraram que a formação de uma camada intermediária de α-PbO₂ sobre o substrato de Ti para o crescimento posterior de β-PbO₂ melhora o desempenho do comportamento do eletrodo frente à RDO. Com isso, tendo em conta somente o valor de sobrepotencial para a RDO, o eletrodo Pb/PbO₂ é o mais adequado para a oxidação de efluentes contendo íons Cr³⁺ quando comparado com os outros eletrodos produzidos e investigados neste trabalho.

Analisando-se o comportamento dos eletrodos Ti-Pt/PbO₂ e FC/PbO₂ observa-se que também apresentaram um bom desempenho frente a RDO. Além disso, é importante ressaltar que o valor de área utilizado para o cálculo da

densidade de corrente para o eletrodo FC/PbO₂ foi o da área geométrica e não o da área real. Sendo assim, o desempenho deste eletrodo frente a RDO pode ser ainda melhor, desde que se tenha em conta o valor da área real do eletrodo. Isto, acrescido ao fato de existirem poucos trabalhos relatados na literatura utilizando este tipo de eletrodo na oxidação de efluentes têxteis, fez com que o eletrodo FC/PbO₂ fosse investigado, no presente trabalho, para a oxidação do efluente simulado, contendo o corante Azul Reativo 19.

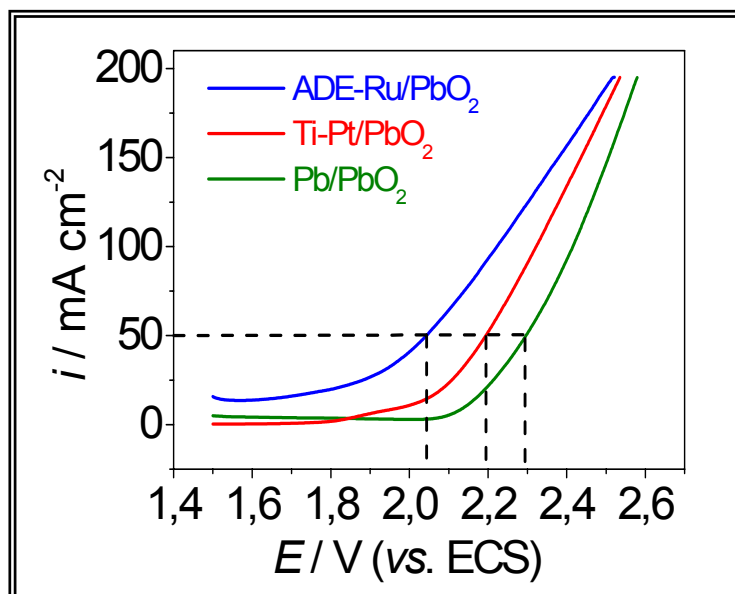


FIGURA 3.14 – Varreduras lineares de potencial obtidas para os eletrodos de ADE-RuO₂/PbO₂, Ti-Pt/PbO₂ e Pb/PbO₂ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C; $v = 30$ mV s⁻¹.

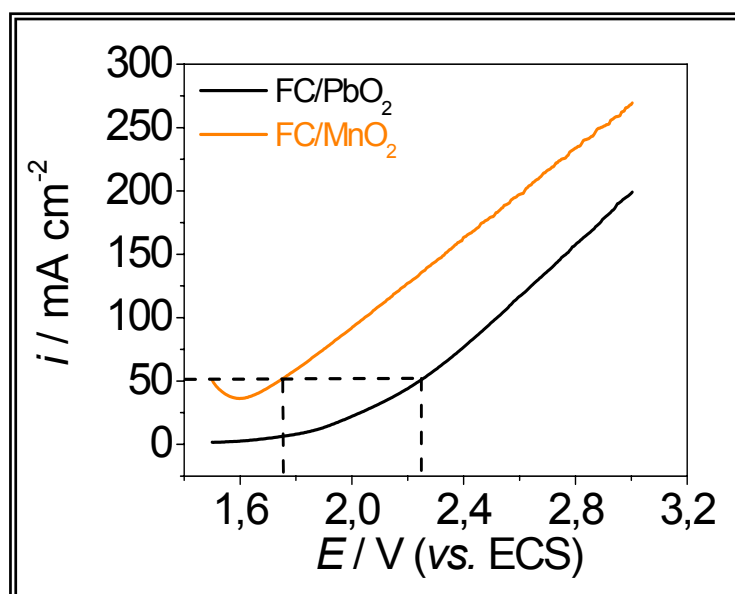


FIGURA 3.15 – Varreduras lineares de potencial obtidas para os eletrodos FC/PbO₂, e FC/MnO₂ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C; $v = 30$ mV s⁻¹.

3.4.2 – VOLTAMETRIA CÍCLICA

A caracterização eletroquímica dos distintos eletrodos produzidos foi realizada por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 3 mol L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Somente para o eletrodo FC/ PbO_2 a velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV s^{-1} , já que não foi possível obter picos de oxidação e redução tão bem definidos quanto aqueles do voltamograma da Figura 3.16, para maiores valores de velocidades de varredura. Nesta sessão serão apresentados e discutidos somente os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos para a RDO. Dado que os voltamogramas obtidos para os demais eletrodos apresentam características semelhantes aos discutidos aqui, estão apresentados no Apêndice A.

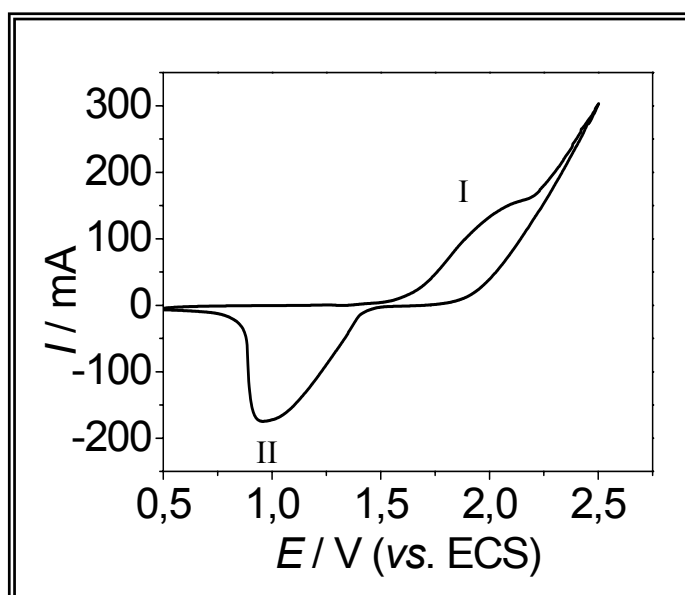
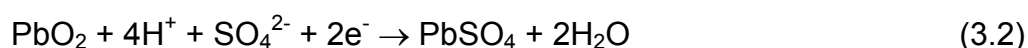
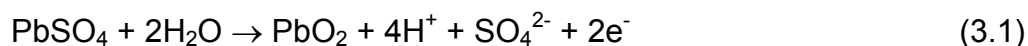


FIGURA 3.16 – Voltamograma cíclico (2° ciclo) obtido para o eletrodo de FC/ PbO_2 em H_2SO_4 3 mol L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Assim, analisando-se o voltamograma cíclico da Figura 3.16 obtido para o eletrodo FC/ PbO_2 observa-se um único pico anódico (I) a um potencial de aproximadamente $2,0 \text{ V}$ e um único pico catódico (II) a aproximadamente $1,0 \text{ V}$. Estes picos estão associados aos seguintes processos de oxidação e redução descritos pelas equações (PLETCHER & TAIT, 1981 e SOUZA *et al.*, 1993):



A Figura 3.17 mostra o perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Pb/PbO₂ em H₂SO₄, onde se observam dois picos anódicos (I) e (II) em potenciais de aproximadamente 1,7 V e 2,0 V, respectivamente e um único catódico (III) em um potencial de aproximadamente 1,3 V. Esse perfil é um pouco diferente do apresentado na Figura 3.16, visto que aparece mais um pico de oxidação no voltamograma cíclico. Da mesma forma que para o voltamograma da Figura 3.16, os picos anódico (II) e catódico (III) estão associados aos processos de oxidação e redução descritos pelas equações (3.1) e (3.2). O pico anódico menor (I) pode ser atribuído à formação de PbO(OH), intermediário na oxidação (SOUZA *et al.*, 1993).

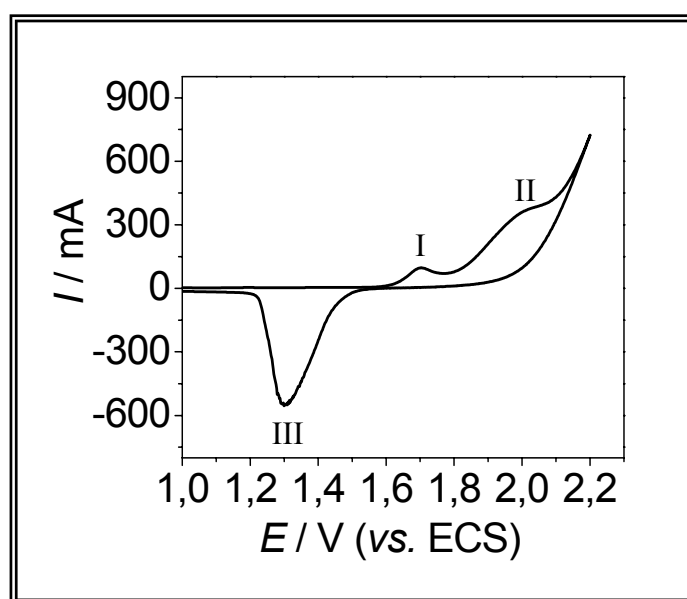


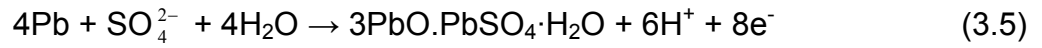
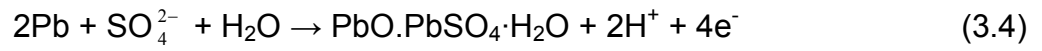
FIGURA 3.17 – Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido para o eletrodo de Pb/PbO₂ em H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ a 25 °C; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Cabe lembrar que os crescimentos dos filmes de PbO₂ sobre os substratos de Pb e FC foram realizados por técnicas diferentes, isto é, anodização de Pb em H₂SO₄ e oxidação de íons Pb²⁺ em solução, respectivamente, obtendo-se diferentes filmes, conforme já mostraram as medidas de MEV e DRX. Isto significa que os processos de oxidação e redução observados para o eletrodo Pb/PbO₂ podem ser mais complexos do que aqueles mencionados acima. De acordo com PETERSSON *et al.* (1998), o mecanismo global para o processo de crescimento de filmes de PbO₂ sobre Pb por anodização em H₂SO₄ é dado pelas seguintes etapas:

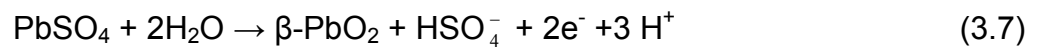
Oxidação inicial:



Crescimento do filme:



Oxidações posteriores:



Reação posterior:



3.5 – APLICAÇÃO DOS MELHORES ELETRODOS NOS TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS

Após serem devidamente caracterizados, os eletrodos Pb/PbO₂ e FC/PbO₂ foram utilizados na oxidação de efluentes simulados para se determinar suas eficiências. A escolha destes eletrodos foi feita levando-se em consideração seus desempenhos frente à RDO e meio onde serão empregados. Assim, o eletrodo Pb/PbO₂ foi escolhido para a oxidação do efluente contendo íons Cr³⁺, enquanto o eletrodo de FC/PbO₂ para a oxidação do efluente contendo o corante Azul Reativo 19. É importante lembrar que a oxidação dos íons Cr³⁺ produzem íons Cr⁶⁺, que são fortemente oxidantes. Para evitar uma possível oxidação das fibras de carbono, o eletrodo de FC/PbO₂ não foi utilizado para a oxidação do efluente contendo íons Cr³⁺.

3.5.1 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO ÍONS Cr³⁺

Para o estudo da oxidação do efluente contendo íons Cr³⁺ com o eletrodo Pb/PbO₂, primeiramente curvas de calibração foram construídas tanto para os íons Cr³⁺ quanto para os íons Cr⁶⁺ com a finalidade de se determinar a eficiência de conversão dos íons Cr³⁺ a Cr⁶⁺ no estudo da oxidação do efluente simulado.

A Figura 3.18 ilustra os espectros de absorvância obtidos para as soluções padrões de íons Cr⁶⁺ e Cr³⁺ em H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ nas concentrações de 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹, respectivamente. Os picos de absorvância em 349 nm e 585 nm foram, portanto, utilizados nas determinações das concentrações dos íons Cr⁶⁺ e Cr³⁺, respectivamente.

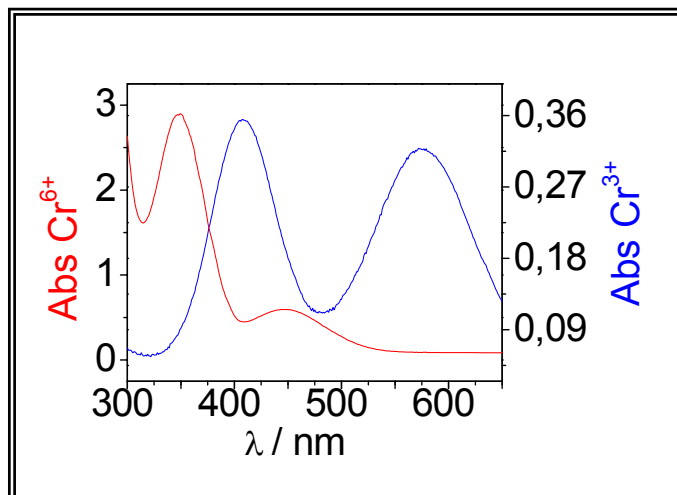


FIGURA 3.18 – Espectros de absorvância obtidos para soluções padrões de íons Cr^{6+} e Cr^{3+} em H_2SO_4 3 mol L^{-1} nas concentrações de 100 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} , respectivamente.

A Figura 3.19 mostra as curvas de calibração obtidas para as soluções padrões de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} nos intervalos de concentrações de 50 a 200 mg L^{-1} e 25 a 150 mg L^{-1} , respectivamente. Observa-se que os valores de absorvâncias são linearmente dependentes da concentração das espécies com coeficiente linear quase nulo, em conformidade com a lei de Beer.

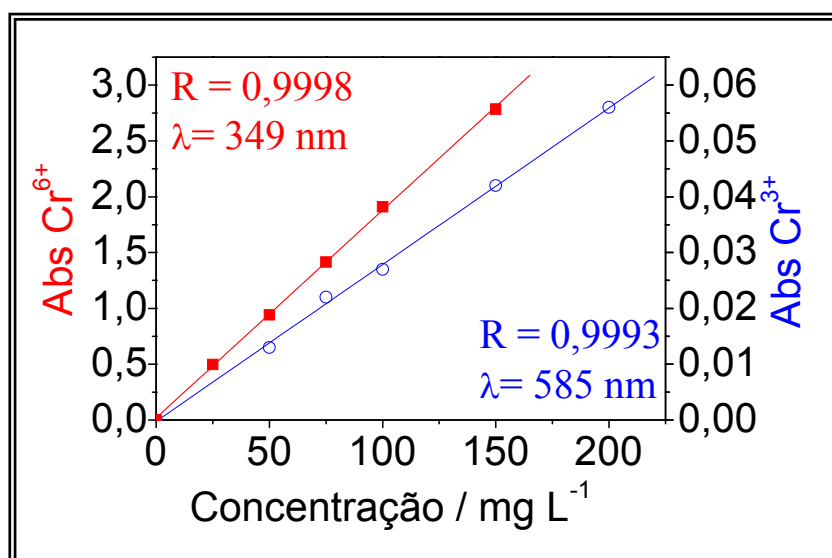


FIGURA 3.19 – Curvas de calibração obtidas para as soluções padrões de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} em H_2SO_4 3 mol L^{-1} nos comprimentos de onda indicados.

A Figura 3.20 ilustra um cronopotenciograma típico obtido durante uma eletrólise de uma solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cr^{3+} em H_2SO_4 3 mol L^{-1} , utilizando o eletrodo Pb/PbO₂ como anodo. Pode-se observar um patamar em valor de potencial de 1,80 V (vs. ECS) que permanece estável durante todo o tempo de eletrólise, indicando a oxidação de uma única espécie.

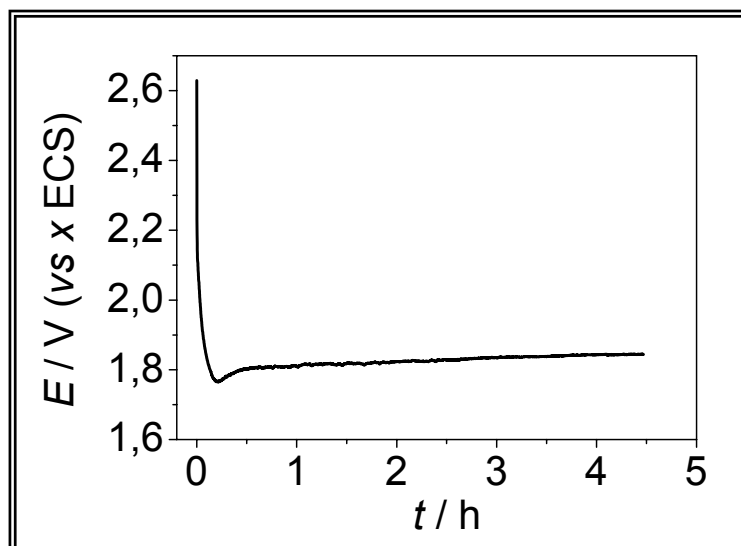


FIGURA 3.20 – Cronopotenciograma obtido durante a eletrólise de 5 mL de solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cr^{3+} em H_2SO_4 3 mol L^{-1} , utilizando o eletrodo Pb/PbO₂ como anodo; $i = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 2,0 \text{ cm}^2$.

SOUZA *et al.* (1993) postularam o seguinte mecanismo para a oxidação de íons Cr^{3+} em condições semelhantes:



A partir deste mecanismo nota-se que a oxidação dos íons Cr^{3+} é promovida por espécies hidroxilas adsorvidas, OH_{ads} na superfície do eletrodo Pb/PbO₂ formadas pela oxidação da água, que posteriormente oxidam os íons Cr^{3+} a Cr^{6+} ; na seqüência o trióxido de cromo formado, CrO_3 reage com água, produzindo íons dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Como as reações de oxidação e redução foram promovidas em compartimentos separados, a reação que ocorre no compartimento contendo unicamente ácido sulfúrico é a redução dos íons H^+ , promovendo assim desprendimento de hidrogênio gasoso.

De acordo com as condições experimentais utilizadas, 5 mL de solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cr^{3+} em H_2SO_4 3 mol L^{-1} foram eletrolisados utilizando um eletrodo de Pb/PbO₂ de 2 cm^2 num tempo um pouco maior que 4 h. Esse tempo de eletrólise foi relativamente alto devido possivelmente à dificuldade de difusão das espécies para a superfície do eletrodo para serem oxidadas, visto que a solução não foi agitada durante a eletrólise. Vale lembrar que o tempo de eletrólise também pode ser diminuído significativamente com o aumento da área do eletrodo.

Para se calcular a eficiência de conversão de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} , comparou-se a concentração final e inicial de íons Cr^{3+} na solução eletrolisada. A concentração inicial destes íons é $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cr^{3+} , que equivale a 2.600 mg L^{-1} . A concentração final de íons Cr^{3+} foi determinada a partir da concentração de íons Cr^{6+} na solução ao final da eletrólise. Para tal, foi medida a absorvância de uma porção da solução ao final da eletrólise, diluída por um fator de 20, resultando num valor de absorvância de 2,162. Tendo em conta a curva de calibração dos íons Cr^{6+} da Figura 3.19 e o fator de diluição, a concentração de íons Cr^{6+} resultou em 2.300 mg L^{-1} . Dado que a estequiometria do processo de oxidação de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} é 1:1, a concentração de íons Cr^{3+} final é, portanto, 2.300 mg L^{-1} . Assim, a eficiência de conversão de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} foi calculada como sendo um pouco menor que 90% nas condições empregadas de eletrólise. A pequena perda de eficiência no processo de conversão dos íons Cr^{3+} a Cr^{6+} pode ser atribuída principalmente à dificuldade de difusão dos íons Cr^{3+} para a superfície do eletrodo de Pb/PbO₂ para serem oxidadas, devido à concentração desta espécie em solução se encontrar em quantidades bastante pequenas. O valor obtido de eficiência de conversão de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} é cerca de 10% maior que o encontro por SOUZA *et al.* (1993). A diferença encontrada deve ter ocorrido devido às distintas metodologias utilizadas na preparação do eletrodo Pb/PbO₂ e às diferentes condições experimentais empregadas durante a eletrólise.

3.5.2 – OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO O CORANTE AZUL REATIVO 19

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos com o eletrodo FC/PbO₂ na oxidação eletroquímica do corante Azul Reativo 19 (AR 19) monitorada pela redução da cor (absorbância normalizada) em função da carga consumida por unidade de volume do efluente simulado. Para este estudo, alguns parâmetros experimentais foram investigados, sendo o fluxo de eletrólito o primeiro deles. Com isto, os demais parâmetros foram fixados nos seguintes valores: concentração do corante de 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, área geométrica do eletrodo FC/PbO₂ de 12 cm² e densidade de corrente de 50 mA cm⁻². A Figura 3.21 mostra as curvas de decaimento dos valores de absorbância normalizada em aproximadamente 600 nm em função da carga consumida por unidade de volume para a oxidação eletroquímica da solução de corante AR 19 simulada, usando o eletrodo FC/PbO₂ num reator tipo filtro prensa operando em distintos fluxos de eletrólito. A curva obtida para o fluxo de 7,0 L min⁻¹ foi a que apresentou um comportamento típico de processos controlados por transporte de massa.

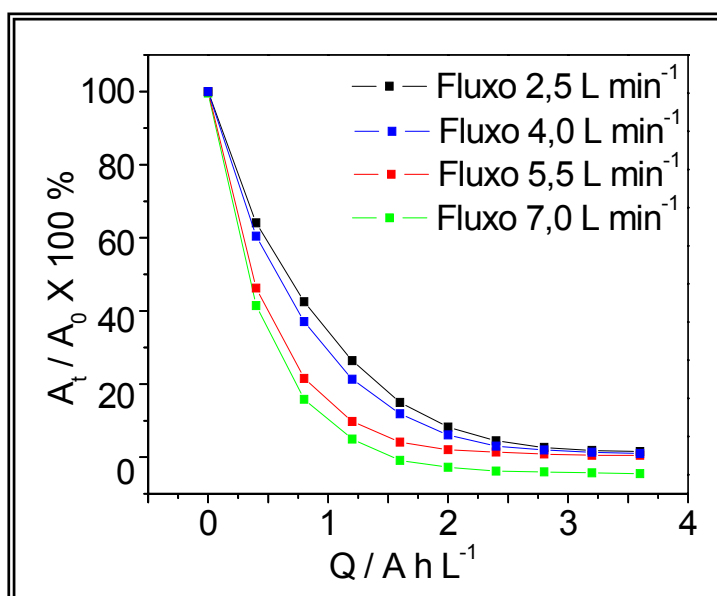


FIGURA 3.21 – Valores de absorbância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹), usando o eletrodo FC/PbO₂ num reator tipo filtro prensa, operando em distintos fluxos de eletrólito; $A = 12 \text{ cm}^2$; $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A carga utilizada para remoção de 92% da cor do corante foi de 2 A h L^{-1} (aproximadamente 1h e 40 min), o que já se enquadraria na faixa permitida para o descarte deste efluente, de acordo com o parâmetro alemão DFZ adotado, que foi de $0,2 \text{ m}^{-1}$, sendo mais que 10 vezes inferior ao limite estabelecido para descarte. Além disso, na Figura 3.22 a degradação do corante ao longo da eletrólise é acompanhada pelos espectros de absorbância, onde se observam três bandas de absorbância, sendo uma em aproximadamente 600 nm, atribuída ao grupo cromóforo responsável pela cor do corante, e as outras em aproximadamente 230 e 300 nm, referentes às transições aromáticas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos. Essas absorbâncias características da molécula do corante AR 19 foram diminuindo ao longo do tempo de oxidação do corante, indicando que a cor foi eliminada e que também não houve a formação de intermediários aromáticos, os quais apresentam toxicidade elevada. Portanto, uma fração do corante pode estar sendo degradada diretamente a CO_2 e ácidos alifáticos, como também relatado por ANDRADE *et al.* (2007).

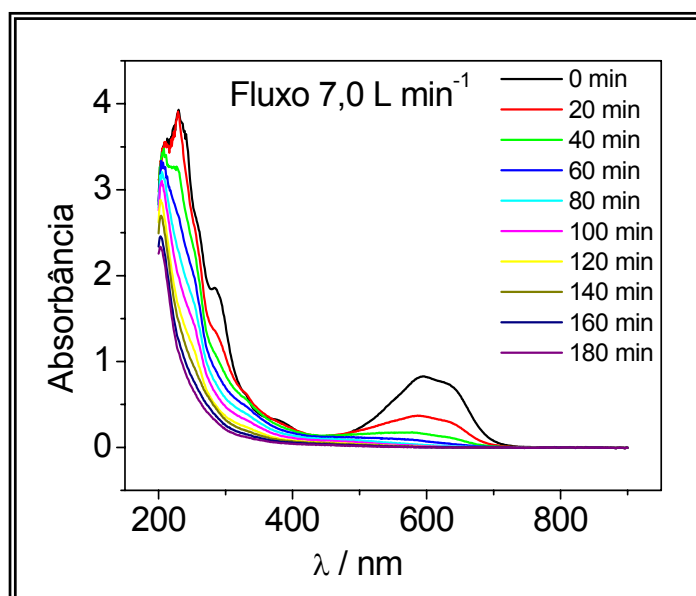


FIGURA 3.22 – Espectros na região UV/Vis obtidos em distintos tempos durante a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando com fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Recentemente, ANDRADE *et al.* (2007) mostraram, por meio de estudos qualitativos, que a eliminação da cor do corante AR 19 é devida a processos de oxidação indiretos promovidos pela ação de ozônio e/ou persulfato gerados eletroquimicamente. Tais estudos foram realizados utilizando-se um eletrodo Ti-Pt/PbO₂ para oxidar, a 50 mA cm⁻² por 1 h, soluções de Na₂SO₄ e NaNO₃ 0,5 mol L⁻¹ na presença e ausência de oxigênio dissolvido. Na solução de Na₂SO₄ tanto ozônio quanto persulfato poderiam ser eletroproduzidos, enquanto na solução de NaNO₃ 0,5 mol L⁻¹ somente ozônio. Imediatamente após o término das eletrólises, uma dada porção de corante foi adicionada às soluções e suas cores monitoradas, em potencial de circuito aberto, por espectrofotometria na região do visível. A cor azul intensa diminuiu rapidamente para uma cor azul clara, porém menos intensa para a solução de Na₂SO₄, sugerindo diferentes atividades eletrocatalíticas do eletrodo Ti-Pt/PbO₂ para a produção de ozônio e persulfato.

Assim, de acordo com ANDRADE *et al.* (2007), as duplas ligações do grupo cromóforo do corante AR 19 (antraquinona) são rompidas pela ação do ozônio e persulfato, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível.

O estudo cinético da oxidação do corante AR 19 foi realizado pelo método integral. Analisando-se a curva de decaimento exponencial da Figura 3.22 para fluxo de eletrólito de 7,0 L min⁻¹, nota-se um comportamento típico de pseudo-primeira ordem. Isto foi comprovado, pois os valores de absorbância em função do tempo ajustaram-se bem às equações (3.13) e (3.14) correspondentes à lei de velocidade de 1^a ordem. Dessa forma, foi possível a determinação da constante de velocidade aparente do processo pelo coeficiente angular da reta da Figura 3.23, sendo encontrado um valor de 3,9 x 10⁻² min⁻¹.

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{dA}{A} = -k \int_0^t dt \quad (3.13)$$

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k.t \quad (3.14)$$

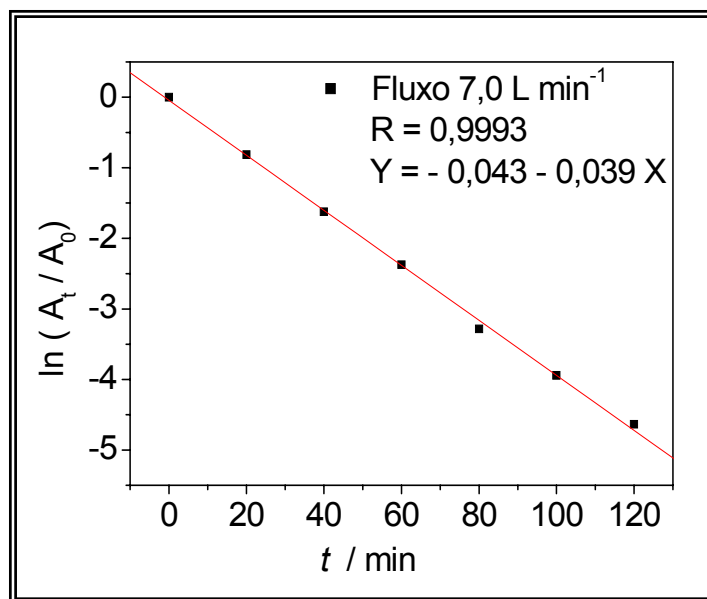


FIGURA 3.23 – Logaritmo neperiano da absorbância normalizada em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando com fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Encontrado o fluxo de eletrólito que apresentou o melhor desempenho para oxidação do corante AR 19 simulado, usando o eletrodo FC/ PbO_2 nas condições experimentais descritas anteriormente, investigou-se a densidade de corrente, fixando-se os demais parâmetros nos seguintes valores: concentração de corante de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, área do eletrodo de 12 cm^2 e fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$.

A Figura 3.24 ilustra as curvas de decaimento dos valores de absorbância normalizada em aproximadamente 600 nm em função da carga consumida por unidade de volume para a oxidação eletroquímica da solução de corante AR 19 a diferentes densidades de corrente. Nota-se que todas as curvas apresentam um decaimento exponencial típico de processos controlados por transporte de massa e com cinética de pseudo-primeira ordem. Entretanto, para valores de densidades de corrente maiores que 10 mA cm^{-2} as curvas de degradação indicam que outros processos de oxidação podem estar ocorrendo como, por exemplo, a oxidação da água com desprendimento de oxigênio, pois de acordo com o gráfico da Figura 3.15, maiores densidades de corrente favorecem a RDO. Dado que esta reação compete com a reação de degradação do corante,

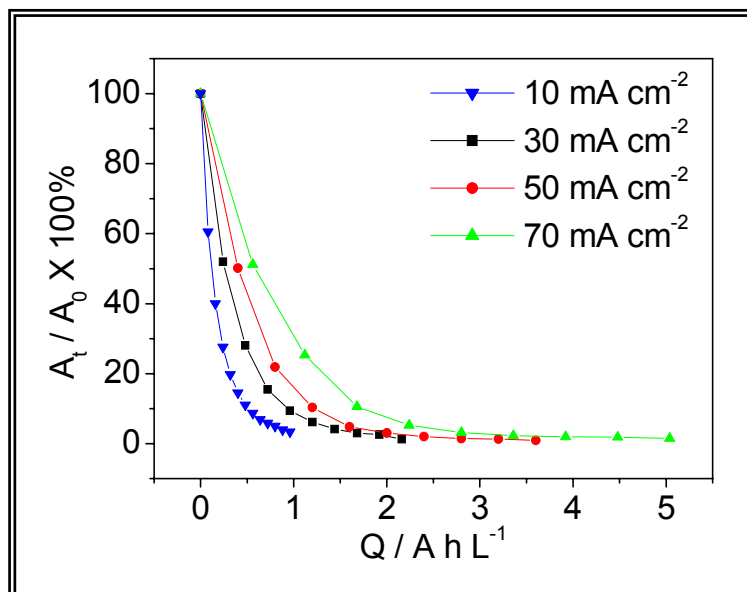


FIGURA 3.24 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹), usando o eletrodo FC/PbO₂ num reator tipo filtro prensa, operando em diferentes densidade de corrente; fluxo de eletrólito = 7,0 L min⁻¹; $A = 12 \text{ cm}^2$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

isto diminui a eficiência do processo de oxidação de interesse, visto que a densidade de corrente aplicada não está sendo totalmente utilizada para tal processo. Portanto, para o parâmetro estudado nas condições experimentais descritas, a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² foi a que apresentou o melhor desempenho no intervalo estudado.

A carga utilizada para remoção de 95% da cor do corante foi próxima de 1 A h L⁻¹ (aproximadamente 3 h e 20 min) com o parâmetro alemão DFZ de 2,4 m⁻¹, sendo inferior ao máximo permitido para descarte.

A partir da Figura 3.25, a constante de velocidade aparente para a reação de degradação do corante foi determinada como sendo $1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, que é menor que o valor obtido anteriormente. Apesar do processo de degradação ocorrer mais lentamente, o valor de corrente aplicado é mais eficiente para a oxidação do corante em relação a outros processos.

Determinadas as melhores condições de fluxo de eletrólito e densidade de corrente para oxidação do corante AR 19 simulado, estes parâmetros foram fixados para que o estudo da concentração de NaCl fosse realizado.

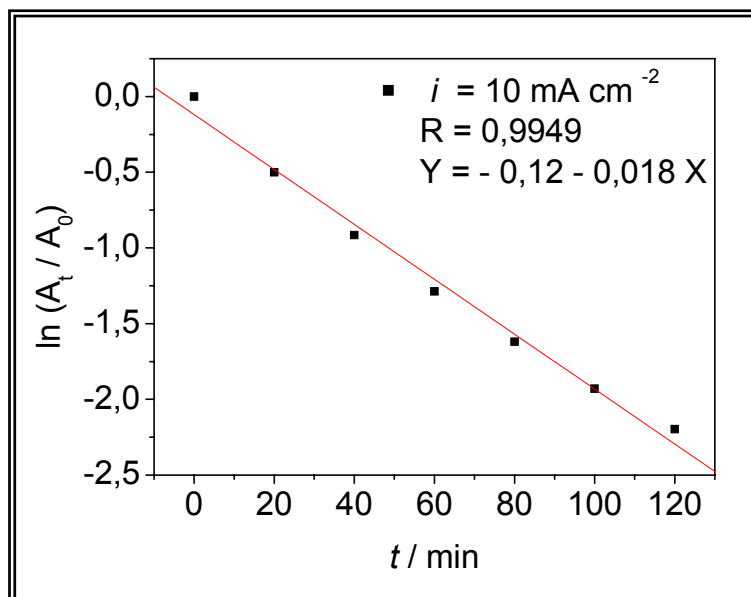
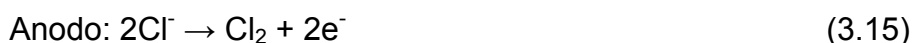


FIGURA 3.25 – Logaritmo neperiano da absorvância normalizada em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando o eletrodo FC/ PbO_2 num reator tipo filtro prensa, operando com fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com a adição de NaCl o processo de oxidação das moléculas do corante foi realizado através de processo indireto, ocorrendo conforme descrito pelas equações 3.15, 3.16 e 3.17, isto é, no anodo há a formação de Cl_2 gasoso, no catodo há a formação de OH^- e no seio da solução a formação de íons hipocloritos que são agentes fortemente oxidantes auxiliando significativamente no processo de descoloração do efluente.



Na Figura 3.26 estão apresentadas as curvas de decaimento dos valores de absorvância normalizada em aproximadamente 600 nm em função da carga consumida por unidade de volume para a oxidação eletroquímica da solução de corante AR 19 simulada, contendo diferentes concentrações de NaCl. Observa-se um decaimento linear para todas as curvas, indicando que o processo de oxidação

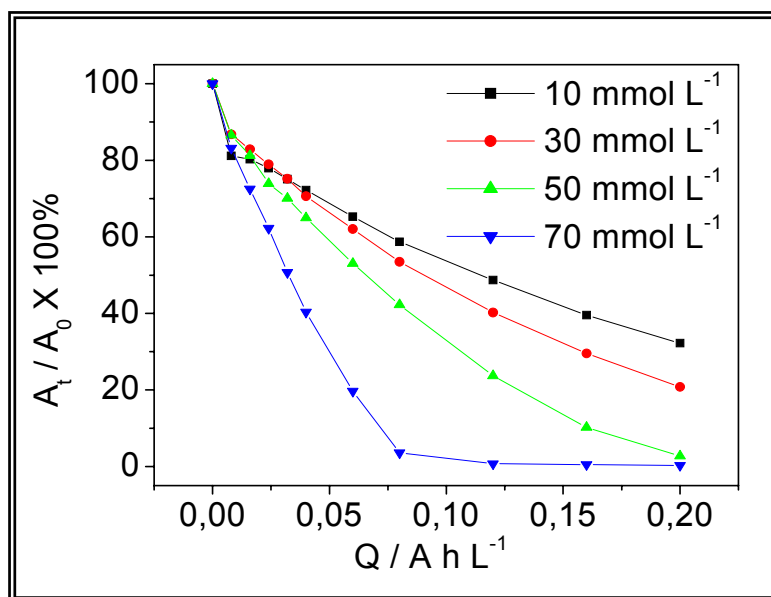


FIGURA 3.26 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo diferentes concentrações de NaCl; fluxo de eletrólito = $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

do corante AR 19 na presença de NaCl não é regido por transporte de massa, mas sim por transferência de carga. Portanto, a cinética do processo é controlada pela eletrogeração de íons hipocloritos na solução, sendo a concentração de NaCl de 70 mmol L^{-1} a que apresentou o melhor resultado para a descoloração do corante.

A carga utilizada para descolorir 99,5% do corante foi próxima de $0,12 \text{ A h L}^{-1}$ (aproximadamente 10 min), com o parâmetro alemão DFZ de $0,3 \text{ m}^{-1}$, sendo 10 vezes menor que o máximo permitido para descarte. Para um valor de DFZ próximo ao limite máximo permitido para descarte foram necessários apenas 4 min de eletrólise obtendo-se um DFZ de $2,0 \text{ m}^{-1}$ e uma porcentagem de 97,5% de descoloração do corante. Essa porcentagem de descoloração é bem semelhante àquela relatada por RAJKUMAR *et al.* (2007), que estudaram a oxidação do corante AR 19, utilizando como eletrodo de trabalho um ADE nas seguintes condições experimentais: concentração de corante de 400 mg L^{-1} , densidade de corrente de $21,66 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de NaCl de $1,5 \text{ g L}^{-1}$. O tempo gasto para oxidar 1 L da solução contendo o corante foi de 1 h e 20 min e a carga utilizada foi de $0,8 \text{ A h L}^{-1}$, descolorindo 100% do corante. Neste estudo também encontraram que o

aumento da concentração de NaCl e o aumento da densidade de corrente favoreceram um maior ganho da eficiência na descoloração de efluentes contendo corantes. Além disso, identificaram a presença de compostos intermediários não clorados durante a eletrólise do corante, encontrando ao fim do processo apenas compostos de baixa massa molar.

A menor carga encontrada no estudo de RAJKUMAR *et al.* (2007) comparada com a do presente trabalho, pode ser atribuída ao material de eletrodo utilizado, visto que os ADE são materiais muito utilizados em indústria de produção de cloro e soda devido a sua grande eficiência em produzir íons Cl^- , sendo essa característica muito importante nos processos de descoloração de corantes. Cabe lembrar que o NaCl em efluentes reais das indústrias normalmente se fazem presentes.

O estudo cinético da oxidação do AR 19 foi realizado utilizando-se o método integral, a partir da lei de velocidade de ordem zero descritas pelas equações 3.18 e 3.19 abaixo. A representação mostrada na Figura 3.27 permitiu a determinação da constante de velocidade aparente do processo resultando em $5,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

$$\int_{A_0}^{A_t} d[AR19] = -k \int_0^t dt \quad (3.18)$$

$$[AR19]_t - [AR19]_0 = -k.t \quad (3.19)$$

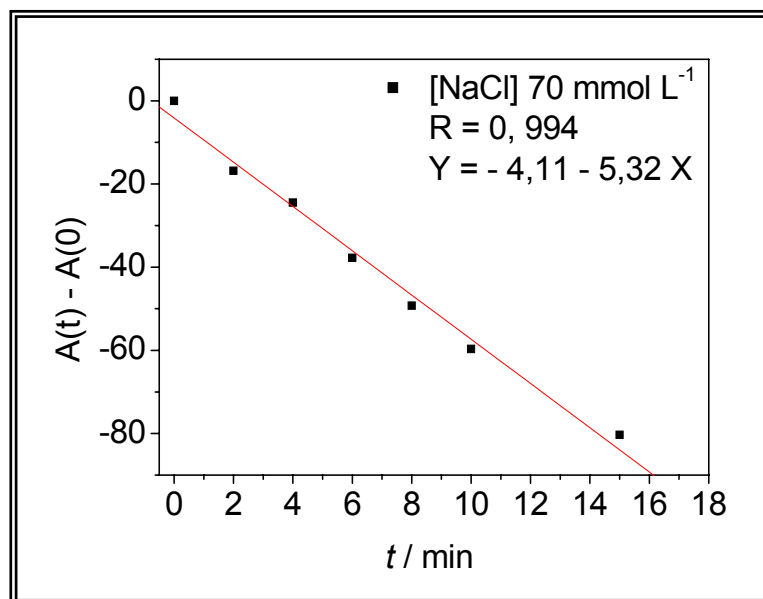


FIGURA 3.27 – Absorvância em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl; fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com o estudo realizado por RAJKUMAR *et al.* (2007) maiores valores de densidade de corrente favorecem a degradação do corante na presença de NaCl. Assim, também foram avaliados diferentes valores de densidade de corrente para a degradação do corante AR 19 na presença de 70 mmol L^{-1} de NaCl.

Na Figura 3.28 estão apresentadas as curvas de decaimento dos valores de absorvância normalizada em aproximadamente 600 nm em função da carga consumida por unidade de volume para a oxidação eletroquímica da solução de corante AR 19 simulada em diferentes valores de densidade de corrente. Observa-se que o comportamento das curvas de decaimento são semelhantes para os diferentes valores de densidade de corrente. As cargas utilizadas para descolorir o AR 19 foram de $0,12 \text{ A h L}^{-1}$ para valores de densidade de corrente de 10 , 30 e 50 mA cm^{-2} e de $0,15 \text{ A h L}^{-1}$ para densidade de corrente de 70 mA cm^{-2} . Dado que o tempo de eletrólise foi menor para um valor de densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} (4 min) comparado com a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (50 min) encontrada nos estudos posteriores, esta densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} foi escolhida para o processo de degradação do corante AR 19 na presença de NaCl. A Figura 3.29 mostra, portanto, a representação da absorvância em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado, contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl a uma densidade de corrente 30 mA cm^{-2} .

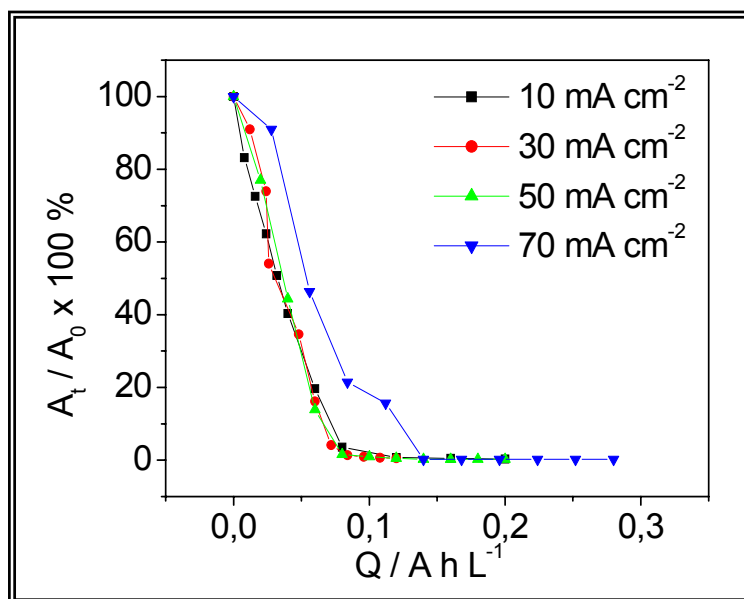


FIGURA 3.28 – Valores de absorvância normalizada (600 nm) em função da carga consumida por unidade de volume para oxidação eletroquímica de 500 mL de solução de corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl, usando o eletrodo FC/PbO₂ num reator tipo filtro prensa, operando em diferentes densidade de corrente; fluxo de eletrólito = $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $A = 12 \text{ cm}^2$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

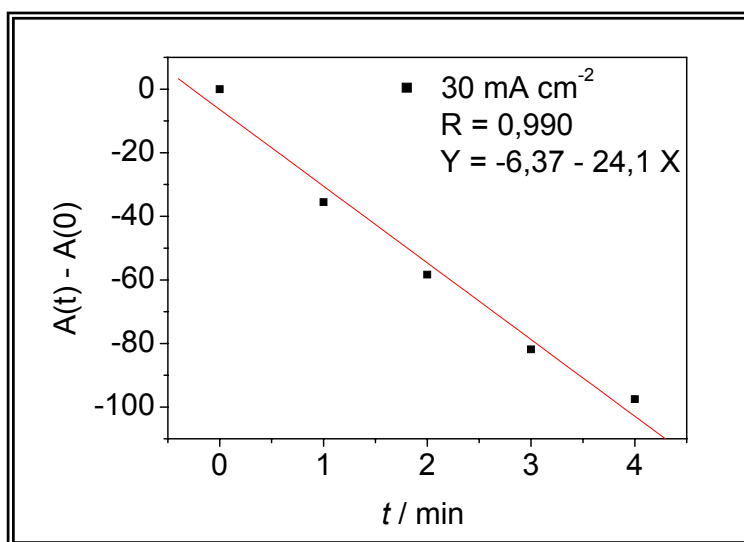


FIGURA 3.29 – Absorvância em função do tempo para a oxidação do corante AR 19 simulado (100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), contendo 70 mmol L^{-1} de NaCl; fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$; $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $A = 12 \text{ cm}^2$; e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A constante de velocidade determinada a partir do coeficiente angular da reta da Figura 3.29 foi de $24 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, sendo aproximadamente 4,5 vezes maior que aquela determinada no estudo anterior. Portanto, a presença de NaCl contribuiu significativamente para diminuir o tempo de remoção da cor do corante AR 19, estando em concordância com outros estudos realizados na descoloração de diferentes corantes na presença de NaCl, tais como: FERNANDES *et al.* (2003), que descoloriram o Laranja Ácido 7, AWAD & GALWA (2005) que descoloriram o Azul Ácido e o Marrom Básico e CAMESELLE *et al.* (2005), que descoloriram o Índigo.

3.6 – CÁLCULO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EFLUENTE SIMULADO CONTENDO O CORANTE AZUL REATIVO 19 PARA AS MELHORES CONDIÇÕES ESTUDADAS

A energia consumida w , durante a oxidação do corante AR 19 nas melhores condições estudadas (fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$, densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , concentração de NaCl de 70 mmol L^{-1} e tempo de 4 min de eletrólise) foi determinada utilizando-se:

$$w = E_{\text{cel}} \times I \times t \quad (3.20)$$

onde E_{cel} é o potencial de célula (V), I a corrente utilizada (A) e t o tempo de eletrólise necessário para a solução atingir um valor para o parâmetro alemão DFZ igual ao máximo permitido para descarte. Assim:

$$w = 4,78 \text{ V} \times 0,36 \text{ A} \times 0,066 \text{ h} \times 10^{-3} \frac{\text{kW}}{\text{W}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ kW h} \quad (3.21)$$

Tendo em conta a massa de corante m , que foi degradada nos 500 mL de solução, tem-se:

$$\frac{w}{V} = \frac{1,1 \times 10^{-4} \text{ kWh}}{5,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3} = 2,3 \text{ kW h m}^{-3} \quad (3.22)$$

Como o custo do kW h é R\$ 0,22, portanto o custo energético é:

$$\text{CE} = 2,3 \text{ kW h m}^{-3} \times \text{R\$ } 0,22 / \text{kW h} \times 10 \text{ m}^3 = \mathbf{5,06 \text{ reais}} \quad (3.23)$$

Portanto, o custo energético para oxidar um volume de 10 m^3 de solução, contendo 100 mg L^{-1} de corante AR 19 e 70 mmol L^{-1} de NaCl em um reator tipo filtro prensa, utilizando o eletrodo de FC/PbO₂ nas melhores condições estudadas foi de R\$ 5,06 (cinco reais e seis centavos), que é um custo relativamente baixo tendo em vista que o corante foi totalmente descolorido.

CONCLUSÕES

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Os filmes de PbO_2 obtidos eletroquimicamente sobre diferentes substratos apresentaram características importantes como: morfologia homogênea e compacta, crescimento bastante uniforme e boa aderência. Além disso, as diferentes metodologias utilizadas para a preparação desses filmes conferiram aos óxidos formados diferentes fases e composições. Assim, os filmes obtidos por eletrodeposição sobre os substratos de Ti-Pt, ADE e FC produziram principalmente a fase $\beta\text{-PbO}_2$ tetragonal, enquanto que o filme obtido por anodização do Pb apresentou uma mistura de óxidos com a presença das fases $\beta\text{-PbO}_2$ tetragonal e $\alpha\text{-PbO}_2$ ortorrômbica, além do PbO e PbSO_4 .

O eletrodo Pb/PbO_2 apresentou um melhor desempenho frente a RDO comparado com os demais eletrodos (Ti-Pt/PbO_2 , ADE/PbO_2 e FC/PbO_2). Dentre os eletrodos produzidos por eletrodeposição, o eletrodo FC/PbO_2 foi o que se destacou por apresentar grande área superficial e o maior valor de sobrepotencial para a RDO.

O pó de MnO_2 obtido para a produção do eletrodo compósito FC/MnO_2 foi formado principalmente com a fase $\varepsilon\text{-MnO}_2$. Este eletrodo não apresentou um bom desempenho frente a RDO, possivelmente devido sua baixa condutividade elétrica. Esta propriedade pode ser melhorada otimizando-se os parâmetros de preparação do compósito.

A aplicação do eletrodo Pb/PbO_2 na oxidação da solução de íons Cr^{3+} foi bastante eficiente, tendo apresentado ao final da eletrólise uma porcentagem de conversão de íons Cr^{3+} a Cr^{6+} de aproximadamente 90%. Esta eficiência de conversão pode ser melhorada com o aumento da área do eletrodo e também através da agitação da solução possibilitando assim que os íons Cr^{3+} cheguem mais facilmente à superfície do eletrodo principalmente em baixas concentrações.

O eletrodo FC/PbO_2 apresentou excelentes resultados na remoção da cor do corante AR 19 de um efluente simulado nas seguintes condições experimentais: fluxo de eletrólito de $7,0 \text{ L min}^{-1}$, densidade de corrente de 30 mA cm^2 , concentração de NaCl de 70 mmol L^{-1} e tempo de 4 min de eletrólise. Nestas

condições, ao final do processo de oxidação foi encontrado um valor para o parâmetro alemão DFZ menor que o limite estabelecido para descarte (3 m^{-1}) para este tipo de efluente.

Finalmente, o custo energético para oxidar um volume de 10 m^3 de solução, contendo 100 mg L^{-1} de corante AR 19 e 70 mmol L^{-1} de NaCl em um reator tipo filtro prensa, utilizando o eletrodo de FC/PbO₂ nas melhores condições estudadas foi de R\$ 5,06 (cinco reais e seis centavos), que é um valor muito baixo para descolorir totalmente a cor do corante e, portanto, este material é bastante promissor para o tratamento de soluções contendo corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, F. A. **Obtenção, caracterização e avaliação eletroquímica de espinélios de lítio e manganês dopados ou não com íons cobalto, crômio e gálio**. 2001. 84p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

ANDRADE, L. S. **Caracterização do desempenho eletrooxidante de anodos de PbO₂ via a oxidação do fenol**. 2002. 106p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

ANDRADE, L.S. XAVIER, S. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electropolishing of AISI-304 stainless steel using na oxidizing solution originally used for electrochemical coloration. **Electrochim.Acta**, n.50, p.2623, 2005.

ANDRADE, L.S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. 2006. 112p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

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/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the blue reactive 19 dye in simulated textile wastewater”. **Chemosphere**, n. 66, p 2035, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – Abiquim. Disponível em:< [HTTP://www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br)>. Acesso em: 15 jan.2008.

AWAD, H.S.; GALWA, N.A. “Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors”. **Chemosphere**, n.61, p.1327, 2005.

BEMELMANS, C.; O’KEEF, T.; COLIE, E. “Evaluation of electrodeposited lead dioxide”. **Bull. Electrochem.**, n.12, p.591, 1996.

BERTAZOLLI, R.; PELEGRINI, R. “Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico”. **Quim. Nova**, n.25, p.477, 2002.

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, 22^a Reunião Anual da SBQ, 1999, cap. 3.

CAMESELLE, C.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. "Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up". **Chemosphere**, n.60, p.1080, 2005.

CANOBRE, C. S. **Preparação e Caracterização de Eletrodos Modificados de Poli(anilina)/Fibra de Carbono**. 2001. 127p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.D.J. "Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis". *Quim. Nova*, n.29, p.983, 2006.

CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; COZ, A.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. **J. Hazard. Mater.**, v.B137, p.998, 2006.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. "Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes". **Chem. Eng. Sci.**, n.58, p.995, 2003.

CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. "Comparison of Ti/BDD and Ti/ SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation". **J. Appl. Electrochem.**, n.35, p.185, 2005.

CHO, H.; ZOH, K. D. "Photocatalytic degradation of azo dye (reactive red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design". **Dyes Pigm.**, n.75, p.533, 2007.

DANILOV, F. I.; VELICHENKO A. B. "Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr (III) oxidation reaction". **Electrochim. Acta**, n.38, p.437, 1993.

DAVOGLIO, R. A. **Compósito de Fibra de carbono/Polipirrol (DMcT): Preparação, propriedades eletroquímicas e testes como catodo de baterias**. 2004. 83p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

DEVILLIERS, D., DINH THI, M. T., MAHÉ, E.; LE XUAN, Q. "Cr (III) oxidation with lead dioxide-based anodes". **Electrochim. Acta**, n.48, p.4301, 2003.

EFLUENTES TÊXTEIS. Disponível em:

< www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/textil/efluentes.htm>. Acesso em: 22 jan.2008.

FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F. "Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF". **J. Hazard. Mater.**, v.B137, p.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.**, n.61, p.287, 2004.

FERREIRA, A. D. Q. "O impacto do cromo nos sistemas biológicos". **Quim. Nova**, n.25, p.572, 2002.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". **Environ. International**, n.30, p.953, 2004.

GASPAROTTO, L. H. S. **Remoção de Pb(II) de efluentes simulados usando um catodo de esponja de aço inoxidável em um reator eletroquímico de fluxo**. 2005. 83p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. "Corantes têxteis". **Quim. Nova**, n.23, p.71, 2000.

GUTOWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; JÓZWIAK, W.K. "Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone in aqueous solution". **Dyes Pigm.**, n.74, p.41, 2007.

JÓZWIAK, W.K.; MITROS, M.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; TOSIK, R. "Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone with GC/MS analysis". **Dyes Pigm.**, n.74, p.9, 2007.

JÜTTNER, K., GALLA, U.; SCHMIEDER, H. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". **Electrochim. Acta**, n.45, p.2575, 2000.

KIKUTI, E.; CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO R. C. "Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies". **J. Braz. Chem. Soc.**, n.15, p.472, 2004.

KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M; CREELMAN, L.; MABUNI, C. "A critical assessment of chromium in the environment." **Crit. Rev .Environ. Sci. Technol.**, n.29, p.1, 1999.

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.**, n.145, p.100, 2007.

KUHN, A. T.; BIRKETT, M. "Current efficiency losses in indirect electrochemical processing". **J. Appl. Electrochem.**, n.9, p.777, 1979.

KUHN, A. T.; CLARKE, R. "Electrolytic oxidation of chromium salts". **J. Appl. Chem. Biotechnol.**, n.26, p.407, 1976.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.D.; DURÁN, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". **Quim. Nova**, n.25, p.78, 2002.

KURBUS, T., SLOKAR, Y.M., LE MARECHAL, A.M. "The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinilsulfone dye". **Dyes Pigm.**, n.54,p.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.**, n.25, p.135, 1992.

LAURINDO, E.A.; AMARAL, F.A.; SANTOS, M.L.; FERRACIN, L.C.; CARUBELLI, A.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C. "Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio". **Quim. Nova**, n.22, p.600, 1999.

LIN, S.H.; LIU, W.Y. "Treatment of textile waste-water by ozonation in a packed-bed reactor". **Environ.Technol.**, n.15, p.299, 1994.

LIN, W. Y.; WEI, C.; RAJESHWAR, K. "Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media" **J. Electrochem. Soc.**, n.140, p.2477, 1993.

LIN, Y.; WALLACE, G. G. "An electrochemical reactor for on-line oxidation of chromium (III) to chromium (VI)". **Anal. Lett.**, n.23, p.1477, 1990.

LIU, H.L.; CHIOU, Y.R. "Optimal decolorization efficiency of reative red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology". **Chem. Eng. J.**, n.112, p.173, 2005.

MORITA, M.; IWAKURA, C.; TAMURA, H. "The anodic characteristics of manganese dioxide electrodes prepared by thermal decomposition of manganese nitrate". **Electrochim. Acta**, n.22, p.325, 1977.

MUTHUKUMAR, M.; KARUPPIAH, M.T.; RAJU, G.B. "Electrochemical removal of Cl Acid orange 10 from aqueous solutions". **Sep. Purif. Technol.**, n.55, p.198, 2007.

OHLWEILER, O.A. **QUÍMICA INORGÂNICA**. SÃO PAULO: EDGAR BLUCHER, 1973.

PAMPLIN, K. L.; JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: oxidation of Cr (III) to Cr (VI) at Bi (V)-doped PbO₂ film electrodes". **J. Electrochem. Soc.**, n.143, p.2119, 1996.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". **Electrochim. Acta**, n.51, p.191, 2005.

PARÂMETRO DFZ. Disponível em:

<<http://www2.gtz.de/uvp/publika/English/vol248.htm>>

PAVLOV, D.; KIRCHEV, A.; STOYCHEVA, M.; MONAHOV,B. "Influence of H₂SO₄ concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO₂/PbSO₄ electrode". **J. Power Sources**, n.137, p.288, 2004.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A.R.; REYES, J.; DURAN, N. "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes". **Appl. Catal., B**, n.22, p.83, 1999.

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**, n.38, p.835, 1999.

PETERSSON, I.; AHLBERG, E.; BERGHULT, B. "Parameters influencing the ratio between electrochemically formed α - and β -PbO₂". **J. Power Sources**, n.76, p.98, 1998.

PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Industrial electrochemistry**. 2.ed. Londres: Chapman & Hall, 1990. p.364.

PLETCHER D.; LIN-CAI, J. "The catalysis of the anodic oxidation of chromium (III) to dichromate by silver (I) in aqueous sulphuric acid". **J. Electroanal. Chem.**, n.152, p.157, 1983.

PLETCHER, D.; TAIT, S. J. D. "The electrolytic oxidation of chromic sulphate to chromic acid: effects of lead anode preparation". **J. Appl. Electrochem.**, n.11, p.493, 1981.

RAJESHWAR, K.; IBÁÑEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**. San Diego: Academic Press, 1997.

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.**, n.72, p.1, 2007.

RAO, N. N.; SOMASEKHAR, K. M.; KAUL, S. N.; SZPYRKOWICZ, L. "Electrochemical oxidation of tannery wastewater". **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, n.76, p.1124, 2001.

RESOLUÇÃO CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>

acessado em 14 de fevereiro de 2008.

RÜETSCHI, P., ANGSTADT, R. T.; CAHAN, B. D. "Oxygen overvoltage and electrode potentials of alpha PbO₂ and beta-PbO₂". **J. Electrochem. Soc.**, n.106, p.547, 1959.

RUOTOLO, L.A.M. Redução de Cromo Hexavalente Utilizando-se Filmes de Polímeros Condutores como Materiais Eletródicos. 2003. 190p. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M.; RICART, M.T.; CAMESELLE, C. "Electrochemical decolourisation of structurally different dyes". **Chemosphere**, n.57, p.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.**, n.98, p.2369, 2007.

SANTOS, O.A.A.; BARNABÉ, E.C.; COLPINI, L.M.S.; PAULA, S.L. **Degradação de corantes têxteis na presença de TiO₂ e de Ag/TiO₂**. IN: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis – RJ, p.983, 2003.

SHU, H.Y.; HUANG, C.R. "Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process". **Chemosphere**, n.31, p.3813, 1995.

SOUZA, C. E., MACHADO, S. A. S., MAZO, L. H.; AVACA, L. A. "Oxidação eletroquímica do cromo (III) sobre Pb/PbO₂". **Quim. Nova**, n.16, p.426, 1993.

SOUZA, C. R. L.; **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 82p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2006.

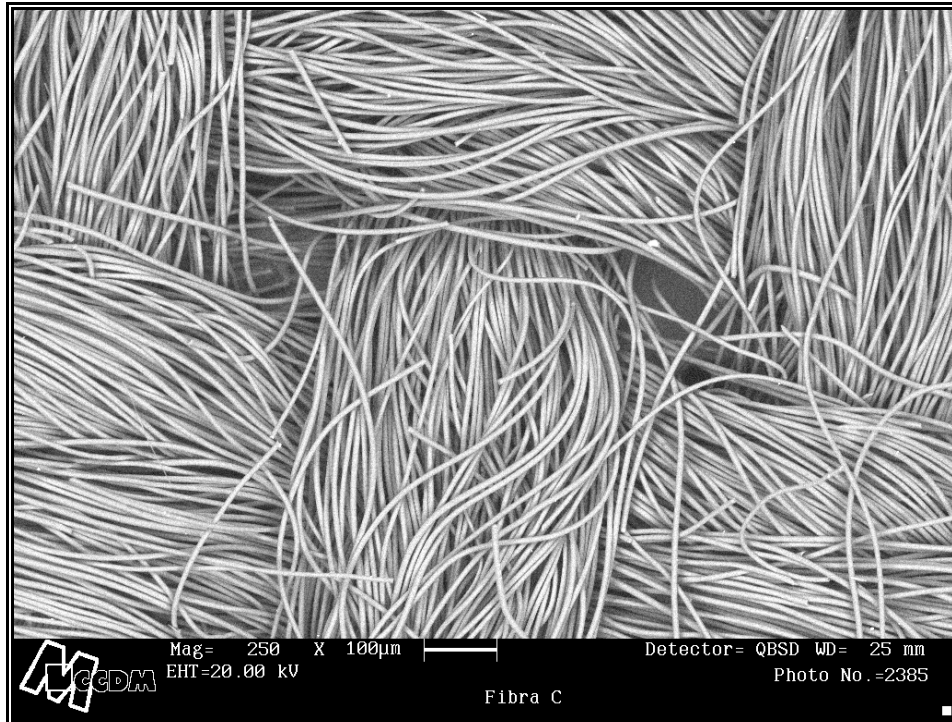
UEDA, M.; WATANABE, A.; KAMEYAMA, T.; MATSUMOTO, Y.; SEKIMOTO, M.; SHIMAMUNE, T. "Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode" **J. Appl. Electrochem.**, n.25, p.817, 1995.

VAN ANDEL, Y.; JANSSEN, L. J. J. "Electrochemical regeneration of chrome etching solution". **J. Appl. Electrochem.**, n.32, p.481, 2002.

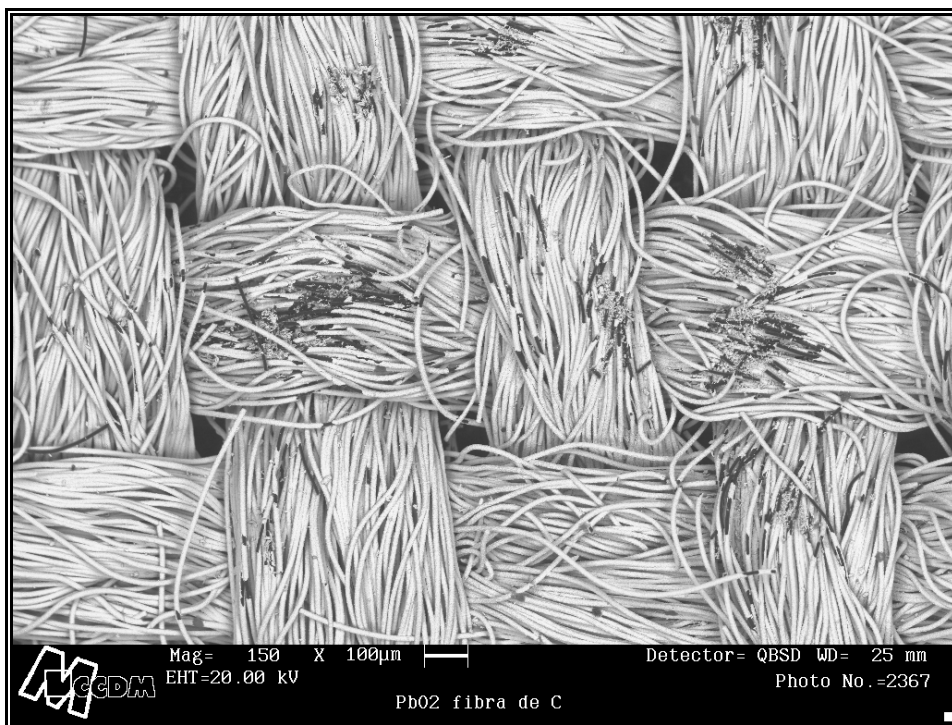
VELICHENKO, A. B.; AMADELLI, R.; BENEDETTI, A.; GIRENKO, D. V.; KOVALYVOV, S V.; DANILOV, F. I. "Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO₂ films" **J. Electrochem. Soc.**, n.149, p.C445, 2002.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5.ed, São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

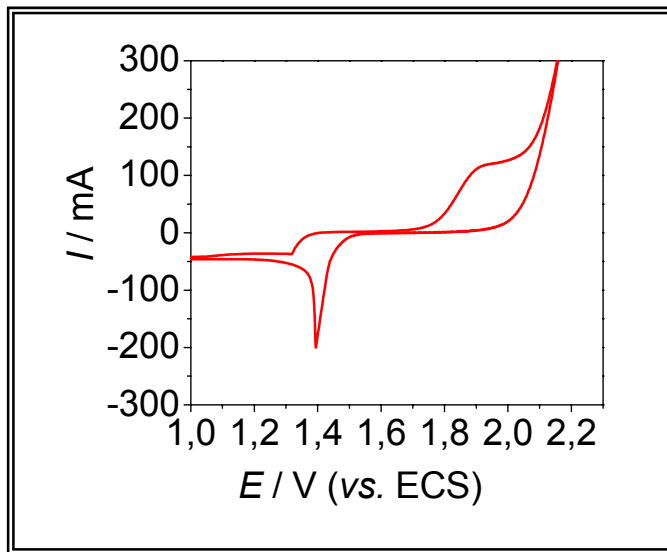
APÊNDICE A



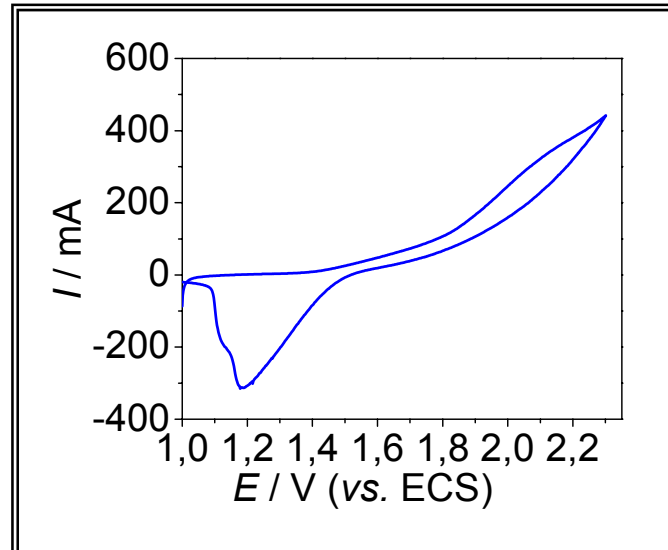
Micrografia da Fibra de Carbono com aumento de 250 vezes.



Micrografia do filme de PbO₂ sobre FC com aumento de 150 vezes.



Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂ em H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ a 25°C; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de ADE[®]-Ru/PbO₂ em H₂SO₄ 3 mol L⁻¹ a 25°C; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.