

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CORANTES REATIVOS PRETO 5 E AZUL 19 UTILIZANDO UM ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO NÃO COMERCIALVanessa M. Vasconcelos^a, Fernanda de L. Souza^a, Thais T. Guaraldo^a, Fernanda L. Migliorini^b, Maurício R. Baldan^b, Neidenêi G. Ferreira^b e Marcos R. de V. Lanza^{a,*}^aInstituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil^bInstituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 12201-970 São José dos Campos – SP, Brasil

Recebido em 02/02/2016; aceito em 09/05/2016; publicado na web em 08/07/2016

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF REACTIVE BLACK 5 AND BLUE 19 DYES USING A NON COMMERCIAL BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE. We have studied the treatment of Reactive Black 5 (RP5) and Blue 19 (RA19), which are respectively azo and anthraquinone textile dyes, by electrochemical oxidation using a non commercial boron doped diamond electrode supported on titanium metallic with a relation between B and C equal to 15,000 ppm. Pt was used as counter electrode and Ag/AgCl_(sat) was the reference electrode. The variables investigated to optimize the degradation were support electrolyte concentration (0.05, 0.1 and 0.2 mol L⁻¹ of K₂SO₄), temperature (25, 35 and 45 °C) and pH (2.5 and 10) by applying a current density of 75 mA cm⁻². Total decolorization was observed in all electrochemical conditions studied. The highest rates of mineralization and chromatographic area removal were attained at high support electrolyte concentration due to the increase of conductivity, which caused more generation of hydroxyl radicals. RP5 was degraded at lower electrolysis time than RA19 with smaller requirement of electric charge. The mineralization rate increased in acid medium and at higher temperature since the increase in temperature favors the generation reactions of persulfate. These conditions led to the highest levels of current efficiencies and lower energy consumed.

Keywords: boron-doped diamond electrode; Reactive Black 5; Reactive Blue 19; decolorization; hydroxyl radical; persulfate.

INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são compostos de extrema importância para o setor industrial, principalmente, para as indústrias têxteis que são responsáveis pela enorme descarga de efluentes contendo corantes e outros resíduos indesejáveis, sendo potenciais poluidoras ambientais.¹⁻⁴

Os efluentes têxteis apresentam alta demanda química e biológica de oxigênio, elevada salinidade e intensa coloração devido à presença de corantes, os quais são fotolítica e quimicamente estáveis, podem exibir toxicidade aguda e serem carcinogênicos e/ou mutagênicos. Sendo assim, quando os corantes são descartados incorretamente no meio ambiente podem ocasionar problemas ambientais e, sobretudo, ser nocivos à saúde humana e dos animais.^{5,6}

Os corantes reativos, por exemplo, são solúveis em água, aniônicos e ligam-se às fibras do tecido por meio de ligações covalentes, pela reação de adição nucleofílica do grupo vinilsulfona ao grupo hidroxila da celulose, o que confere ao tecido tingido alta estabilidade da cor adquirida.^{7,8} Entretanto, esses corantes apresentam baixa eficiência de fixação às fibras devido à competitividade de duas reações, a primeira sendo do grupo reativo vinilsulfona com as fibras e a segunda a reação de hidrólise do grupo vinilsulfona produzindo o 2-hidroxiethylsulfona, que não se fixa a fibra e é perdido no efluente.⁹ As Figuras 1a e 1b ilustram as estruturas moleculares de dois corantes reativos, o Reativo Preto 5 (RP5) e o Azul (RA19), respectivamente, que apresentam como grupo reativo a sulfatoethylsulfonila.

O corante RP5, com grupo cromóforo azo, é um dos corantes mais utilizados no tingimento de algodão, no qual emprega-se, aproximadamente, 40 g do corante dissolvidos em 70 a 150 L de água para cada kg de algodão tingido.¹⁰ No entanto, o RP5, além de ser considerado um composto recalcitrante,¹¹ também foi classificado como moderadamente tóxico por Ramsay e Nguyen¹² contra as

bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri* com uma 25% < EC20 < 50%. A concentração EC20 é a concentração do composto necessária para inibir a bioluminescência das bactérias em 20%. Além disso, Gottlieb *et al.*¹³ verificaram que a forma hidrolisada (EC50 = 11,49 ± 3,68 mg L⁻¹) do corante é mais tóxica que a forma não hidrolisada (EC50 = 27,59 ± 4,01 mg L⁻¹), sendo que a forma hidrolisada do RP5 ainda foi considerada como um fraco agente genotóxico.

O corante RA19, com grupo cromóforo antraquinona, é muito empregado na indústria têxtil em concentrações de aproximadamente 50 mg L⁻¹, pois apresenta tonalidade azul brilhante resistente à luz.^{7,8} A principal problemática envolvendo esse corante é o elevado tempo de meia-vida em pH 7 a 25 °C de aproximadamente 46 anos, associado à sua toxicidade. O RA-19 foi considerado como tóxico contra as bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri* com 50% < EC20 < 75%.^{12,14}

Dentro deste contexto, a degradação de corantes têxteis tem sido um tema altamente relevante, sendo estudado por diversos grupos de pesquisa, devido, principalmente, ao grande volume de efluentes gerados por este setor industrial. Embora muitos métodos de tratamento de efluentes são descritos, alguns deles como os métodos clássicos (físicos, químicos e físico-químicos) e biológicos apresentam baixa eficiência na remoção de poluentes recalcitrantes como os corantes. Desta forma, torna-se necessário propor técnicas eficientes de tratamento para estes efluentes. Dentre aquelas mais recentemente abordadas na literatura estão os processos oxidativos avançados (POA), que são poderosas tecnologias de tratamento que geram radicais hidroxila altamente reativos (°OH) capazes de mineralizar uma extensa gama de compostos não-biodegradáveis. Recentemente, os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA)¹⁵⁻¹⁸ têm demonstrado serem tecnologias promissoras no tratamento de diferentes efluentes. O mais importante, PEOA, é a oxidação eletroquímica (OE) em que os compostos orgânicos são oxidados via °OH produzido a partir da descarga da água na superfície do anodo.

A grande popularidade do método eletroquímico na degradação de poluentes orgânicos se dá principalmente devido à alta eficiência

*e-mail: marcoslanza@iqsc.usp.br

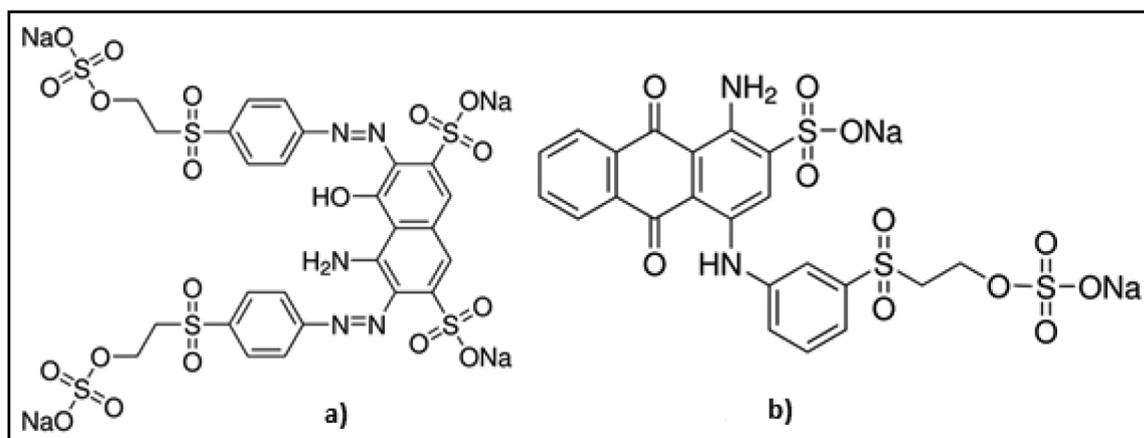


Figura 1. Estrutura Química dos corantes a) Reativo Preto 5 e b) Azul 19

na descoloração, automação simples, alta eficiência energética, versatilidade e facilidade operacional. Além disso, de acordo com Brillas e Martínez-Huitle,¹⁵ a possibilidade de degradação via oxidação eletroquímica pelo processo direto, indireto ou até mesmo pela combinação de ambos amplia ainda mais a velocidade com que os processos de degradação ocorrem.

O avanço dos processos de oxidação eletroquímica é fortemente dependente do desenvolvimento de novos materiais eletródicos, bem como do estudo aprofundado de alguns materiais já descritos. O uso dos eletrodos de filme de diamante dopado com boro (DDB) se destaca nos processos eletroquímicos de oxidação direta devido às suas excelentes propriedades físico-químicas como alta estabilidade e ampla faixa de potencial de trabalho. Adicionalmente, o nível de dopagem desses filmes afeta características, tais como a resistividade, a morfologia e a estabilidade do eletrodo.¹⁹

Os filmes finos de DDB já foram crescidos em diferentes substratos, tais como nióbio, titânio e silício. Tendo em vista que os eletrodos do tipo DDB suportados em silício são frágeis e apresentam baixa condutividade, e o nióbio é um material com elevado custo, os eletrodos do tipo DDB suportados em titânio (Ti/DDB) têm se destacado em aplicações ambientais, mais especificamente na descontaminação de água poluídas com contaminantes orgânicos por processos de oxidação eletroquímica.^{15,20-24} Tal relevância também é devida às propriedades como alta área superficial, baixo custo, alta condutividade, resistência mecânica e resistência à corrosão.¹⁹ No entanto, o eletrodo de Ti/DDB ainda apresenta problemas de delaminação e desprendimento dos filmes, o que motiva o estudo desses eletrodos.^{15,24}

Outro parâmetro importante que afeta a eficiência do eletrodo de DDB é a razão entre o conteúdo de diamante (sp^3) e grafite (sp^2) incorporados na superfície do eletrodo após a síntese. Estudos têm demonstrado que esta razão interfere na atividade eletrocatalítica e no mecanismo de oxidação.²⁵⁻²⁷ García-Segura *et al.*²⁸ mostraram que um eletrodo com maior teor de impurezas, sp^2 , pode comportar-se como um eletrodo ativo, favorecendo a adsorção dos radicais hidroxila e a formação de espécies oxidantes mais fracas, tais como, ClO_4^- , $S_2O_8^{2-}$ a depender do meio eletrolítico. Por outro lado, um eletrodo de DDB com maior teor sp^3 atua como “ânodo não ativo, ideal” favorecendo a oxidação completa dos orgânicos a CO_2 , devido à maior geração de $\cdot OH$.

De acordo com este cenário, o objetivo deste trabalho é a aplicação de eletrodos de filme de diamante dopado com boro (DDB), não comercial, no tratamento dos corantes reativos Preto 5 e Azul 19 via oxidação eletroquímica, investigando o comportamento eletroquímico desses corantes e otimizando o processo de degradação por meio da avaliação de variáveis importantes, tais como temperatura, pH e concentração do eletrólito, a fim de alcançar ótima eficiência e baixo

consumo energético, tendo em vista que estes estudos não foram apresentados na literatura nestas condições até o nosso conhecimento.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Os corantes Reativo Preto 5 (RP5) e Azul 19 (RA19) utilizados nos ensaios de degradação foram de grau analítico com 55% e 50% de pureza, respectivamente (a.r., Sigma-Aldrich, USA). Sulfato de potássio (a.r., Labsynth, Brasil) foi utilizado como eletrólito suporte. Acetonitrila P.A (a.r., Panreac, Germany), H_2SO_4 e K_2SO_4 (a.r., J.T. Baker, USA) foram utilizados sem purificação prévia no preparo de soluções com água ultrapura (18.2 $M\Omega$ cm) obtida por um sistema de purificação Milli-Q (Megapurity, USA).

Caracterização eletroquímica dos corantes

Os corantes RA19 e RP5 foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de voltametria cíclica a fim de investigar a presença de picos redox. A faixa de potencial estudada para o RA19 foi de -0,8 a 1,2 V vs. Ag/AgCl e para o RP5 foi de -0,8 a 1,4 V vs. Ag/AgCl, utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 3 mm adquirido da Metrohm-Pensalab, como contra eletrodo empregou-se uma placa de platina e o eletrodo de Ag/AgCl_(sat) foi o eletrodo de referência. Solução aquosa de K_2SO_4 na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH 2,5 saturado com N_2 foi o eletrólito suporte contendo o corante na concentração de 50 mg L⁻¹. A velocidade de varredura foi 10 mV s⁻¹.

Degradação eletroquímica

Os ensaios de eletro-oxidação foram realizados em célula de compartimento único fabricada em polipropileno, composta por um sistema integrado de aquecimento/resfriamento e agitador mecânico. Mais detalhes sobre a configuração deste reator podem ser obtidos em Alves *et al.*²¹

A técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD) foi utilizada para obter o filme de diamante dopado com boro, que foram crescidos sobre peça de Titânio com dimensão de 25 mm x 25 mm x 0,5 mm, resultando em um eletrodo de trabalho com área geométrica de 4,15 cm².^{20-22,29,30} Nesta técnica os eletrodos são preparados em uma câmara de gases constituída por uma linha principal contendo H_2 (99%) e CH_4 (1%) e uma linha adicional de hidrogênio passando através de um borbulhador contendo B_2O_3 dissolvido em metanol. A relação B / C

utilizada foi 15.000 ppm por um tempo total de deposição igual a 24 horas. O nível de dopagem foi estimado por medidas de Raman, que corresponde às densidades de aceptores de aproximadamente $6,0 \times 10^{20}$ átomos cm^{-3} .³¹ Rede de platina foi empregada como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência, ambos posicionados em cima e mais próximos possível do eletrodo de trabalho.

Os experimentos de degradação foram realizados galvanostaticamente aplicando uma densidade de corrente igual a 75 mA cm^{-2} , utilizando 0,45 L de solução contendo 50 mg L^{-1} do corante RA19 ou RP5, uma vez que foram degradados separadamente. As variáveis investigadas nos ensaios de degradação foram: i) a concentração do eletrólito suporte (0,05, 0,1 e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4), ii) pH (2 e 10), para o corante RP5 exclusivamente, e iii) temperatura (25, 35 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$). Antes de cada eletrólise o eletrodo de Ti/DDB foi limpo com álcool isopropílico em banho ultrassônico durante 5 minutos.

Análises

O desempenho dos experimentos de degradação foi analisado por espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis), Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e análise de Carbono Orgânico Total (COT). Volumes de 3 mL da amostra foram retirados em intervalos determinados durante as eletrólises. Antes das análises, as amostras foram filtradas em filtros de nylon (Whatman) $0,20 \mu\text{m}$.

A descoloração das soluções dos corantes foi monitorada em um espectrofotômetro UV/Vis Cary 50 (Varian) no comprimento de onda igual a 600 nm para o corante RP5 e 593 nm para o corante RA19, respectivamente, utilizando uma cubeta de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico.

A área cromatográfica correspondente a cada corante foi monitorada por CLAE (Shimadzu; LC-20ADVP) com dois detectores UV e DAD ligados em série (Shimadzu, SPD-10VP). A fase estacionária empregada na detecção do RP5 foi uma coluna Synergi 4u Polar – RP 80 A ($250 \times 4,6 \text{ mm. id.}$) (Phenomenex, USA) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A fase móvel foi constituída por uma mistura de acetonitrila e solução aquosa contendo $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Um gradiente de eluição foi empregado na seguinte programação: Inicialmente 10:90 (v/v) ACT/ H_2SO_4 aumentando linearmente até 50:50 (v/v) ACT/ H_2SO_4 após 18 min. Esta proporção foi mantida até o final da análise no fluxo igual a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. O comprimento de onda de detecção foi 312 nm. Para o corante RA19, a fase estacionária foi uma coluna de fase reversa C18 ($250 \times 4,6 \text{ mm. id.}$) (Phenomenex, USA) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ em que uma eluição isocrática constituída por metanol e solução aquosa de

acetato de amônio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (50:50 v/v) durante 30 min com taxa de fluxo igual a $0,8 \text{ mL min}^{-1}$; a temperatura do forno foi mantida a $40 \text{ }^\circ\text{C}$; o comprimento de onda de detecção foi 254 nm. O volume de injeção para ambos os corantes foi $20 \mu\text{L}$.

As análises de COT foram realizadas ao final de cada eletrólise utilizando um analisador de COT (Shimadzu - COT-VCPN), que determina o COT por meio da técnica de Oxidação Catalítica à Alta Temperatura. Nesta técnica, o COT foi calculado através da diferença entre carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI).

Parâmetros importantes a serem avaliados em processo de tratamento são a eficiência de corrente (EC) e o consumo de energia (CE), calculados de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente.^{32,33}

$$EC = \frac{2,67[(\text{TOC})_t - (\text{TOC})_{t+\Delta t}]FV}{8I\Delta t} \quad (1)$$

Em que o valor 2,67 corresponde à razão entre as massas molares do oxigênio molecular (32 g mol^{-1}) e do átomo de carbono (12 g mol^{-1}). O COT_0 e o COT_t são o COT (g L^{-1}) nos tempos 0 e t (s), respectivamente. F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V é o volume de solução (L), I é a corrente aplicada (A) e t é o tempo de eletrólise (h).

$$w = \frac{U.I.t}{V} \quad (2)$$

em que U é potencial aplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perfil voltamétrico dos corantes RA19 e RP5

O comportamento eletroquímico dos corantes RA19 e RP5 foi estudado por voltametria cíclica (VC), sendo que cada corante foi avaliado separadamente. Os resultados obtidos para os corantes RA19 (Figura 2a) e RP5 (Figura 2b) são mostrados a seguir.

Na Figura 2a e 2b não se observa picos redox quando o eletrólito suporte não contém o corante, como esperado. Após a adição do corante RA19 (Figura 2a) ao eletrólito suporte nota-se picos redox, sendo que a molécula do corante foi reduzida no início da voltametria cíclica devido ao sentido de varredura do potencial. Na Figura 2a é possível observar quatro processos, sendo três na varredura anódica (I, II e III) e um na varredura catódica (IV).

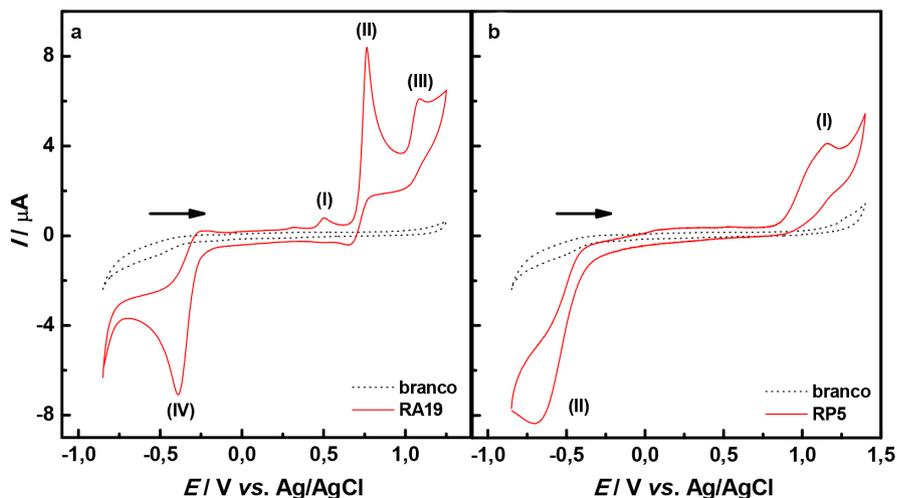
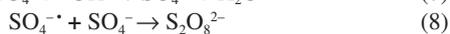
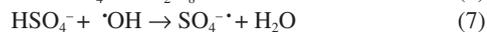
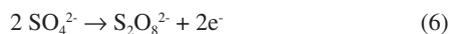


Figura 2. Perfil voltamétrico dos corantes RA19 (a) e RP5 (b) avaliados em eletrodo de carbono vítreo para 500 mg L^{-1} de cada corante e apenas na presença do eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (branco) em pH 2,5 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}



Sendo assim, o aumento da concentração de íons sulfato no meio favoreceu a formação de radicais hidroxila devido ao aumento da condutividade, resultando no aumento gradativo na constante cinética de decaimento para ambos os corantes com o aumento da concentração do eletrólito, como observado na Tabela 1. Além disso, a eficiência do processo também aumentou, como pode ser observado na Figura 1S, Material Suplementar. Os valores de eficiência de corrente, no geral, aumentam com o aumento da concentração do eletrólito. Para o RP5, a variação é praticamente insignificante entre 2 e 5%, enquanto que para o corante RA19 a eficiência aumenta de 18 para 25%. O consumo energético, por sua vez, como comentamos anteriormente, diminui com aumento da concentração do eletrólito, variando de 17,6 a 9,9 kWh L⁻¹ para o corante RP5 e 16,2 a 10,2 kWh L⁻¹ para o RA19.

A Tabela 1 mostra também que a descoloração da solução do corante RP5 ocorre mais rapidamente quando comparada à do RA19 em todas as condições estudadas, necessitando de menor carga aplicada para a completa descoloração da solução. Este fato pode estar associado à complexidade estrutural do corante RA19 comparado à do RP5 e, principalmente, devido aos diferentes grupos cromóforos, que para o RA19 é a antraquinona e para o RP5 é o grupamento azo. Os corantes da classe antraquinona possuem elevada estabilidade devido à presença de grupos aromáticos.⁴⁴ Aliado a isso, a complexidade e a estabilidade química dos corantes estudados também contribuem para os valores de remoção de COT baixos e a energia elétrica consumida para sua mineralização. Faouzi *et al.*,⁴⁵ usando anodo de Si/DDB, mostraram que a eletrooxidação de dois corantes distintos pode implicar a remoção concomitante da demanda química de oxigênio (DQO) e COT, dependendo do peso molecular e da estrutura química dos corantes. Quanto maior o peso molecular e correspondente estrutura química mais complexa com a presença de vários grupos funcionais, maior a geração de intermediários reacionais (quebra de grupos cromóforos) do que a formação de CO₂. Desse modo, maior é a diferença entre as velocidades de remoção de cor e de COT, sendo esta última mais lenta.

A remoção de cor da solução contendo o corante decorre da reação dos grupos cromóforos da molécula atribuída às transições $\pi - \pi^*$ do grupo cromóforo azo e antraquinona para o RP5 e RA19, respectivamente. É importante lembrar que a remoção de cor ocorre devido a diversas modificações no grupo cromóforo responsável pela cor. Essas modificações podem ser provenientes não só da oxidação da molécula, mas também da redução do grupo

cromóforo. O corante RA-19, por exemplo, após sofrer redução forma a antrahidroquinona, composto incolor, ou seja, observa-se a remoção de cor, porém não ocorre a mineralização da molécula, nem a abertura de anéis aromáticos com a formação de compostos alifáticos, que podem ser menos tóxicos. Dessa forma, a análise de CLAE-UV foi realizada nos comprimentos de onda em 312 e 254 nm para os corantes RP5 e RA19, respectivamente, no intuito de avaliar a quebra dos anéis aromáticos, indicando a degradação da molécula inicial com formação de compostos intermediários sem informar os produtos obtidos. No entanto, a remoção de COT pode ser interpretada como as últimas etapas da oxidação, sugerindo a completa remoção dos poluentes devido à transformação desses em dióxido de carbono e água.⁴⁶

Como pode ser observado na Figura 3b, o decaimento da área cromatográfica é menor quando comparada à remoção de cor em todas as concentrações do eletrólito avaliadas. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o ataque do radical hidroxila ocorre, preferencialmente, nos grupos cromóforos azo e antraquinona. Todavia, os possíveis subprodutos desta reação são mais difíceis de serem degradados, levando a uma reação mais lenta que necessita de mais tempo e carga aplicada para a completa oxidação, o que também é comprovado pela menor velocidade de reação, que praticamente não variou com o aumento da concentração do eletrólito. Os valores calculados, considerando-se uma reação de pseudo primeira ordem, foram para o RP5 de 1,10 a 1,56x10⁻² min⁻¹ e para o RA19 de 0,65 a 1,23 x10⁻² min⁻¹ quando a concentração de K₂SO₄ variou de 0,05 a 0,2 mol L⁻¹ (Tabela 1S, Material Suplementar). A formação de subprodutos de reação também é verificada pelo baixo valor de remoção de COT após 120 min de eletrólise, que variou de 14 a 33% para o RP5 e de 23 a 32% para o RA19 em função da concentração do eletrólito. Total remoção de TOC pode ser obtida estendendo o tempo de eletrólise.⁴³

Rivera *et al.*⁴⁷ também avaliaram o efeito da concentração de Na₂SO₄ na oxidação de 0,4 L de solução contendo 70 mg L⁻¹ de RP5 em uma célula cilíndrica com catodo e anodos de grafite. Segundo os autores, o aumento na concentração do eletrólito suporte de 0,001 a 0,1 mol L⁻¹ aumentou significativamente a velocidade da reação, em que altas remoções de cor foram alcançadas em tempos menores de eletrólise. Este fato está associado ao aumento da densidade de corrente em solução.

Yavuz e Shahbazi⁴⁸ variaram a concentração de sulfato de 0,02 a 0,05 mol L⁻¹ na eletrooxidação de 40 mg L⁻¹ do RP5, aplicando 0,75 mA cm⁻² de densidade de corrente em pH natural. Um efeito contrário ao obtido neste estudo foi observado. Segundo os autores, uma pequena diminuição da eficiência de descoloração ocorreu em função do aumento da concentração do eletrólito, devido a uma

Tabela 1. Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) obtidas em diferentes condições de remoção de cor e remoção de COT para ambos os corantes após 120 minutos de eletrólise

Variável	Faixa estudada	$k_{ap} / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$		R ²		Remoção de COT / %	
		RP5	RA19	RP5	RA19	RP5	RA19
Concentração de K ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	0,05	8,44	1,40	0,99	0,98	33	23
	0,1	9,58	3,63	0,98	0,98	14	23
	0,2	11,91	8,96	0,98	0,94	31	32
pH	2,5	9,58	3,63	0,98	0,98	14	23
	10	5,54	-	0,99	-	2	-
	25	9,58	3,63	0,99	0,97	14	23
Temperatura / °C	35	5,41	2,10	0,97	0,99	20	33
	45	3,50	1,28	0,98	0,99	18	36

diminuição da temperatura da solução causada por uma diminuição na resistência ôhmica.

Influência da temperatura

A Figura 4 mostra a descoloração e a remoção de área cromatográfica correspondentes aos corantes RP5 e RA19 em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume eletrolisado (Q_{ap}) na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,5 para diferentes temperaturas investigadas (25, 35 e 45 °C). Como pode ser observado na Figura 4a, a completa descoloração dos corantes é obtida ao final do tratamento em todas as temperaturas estudadas. O aumento da temperatura não favorece as reações de oxidação dos grupos cromóforos, em que é observado uma diminuição na velocidade de descoloração > 60% para ambos os corantes com o aumento da temperatura de 25 para 45 °C, Tabela 1.

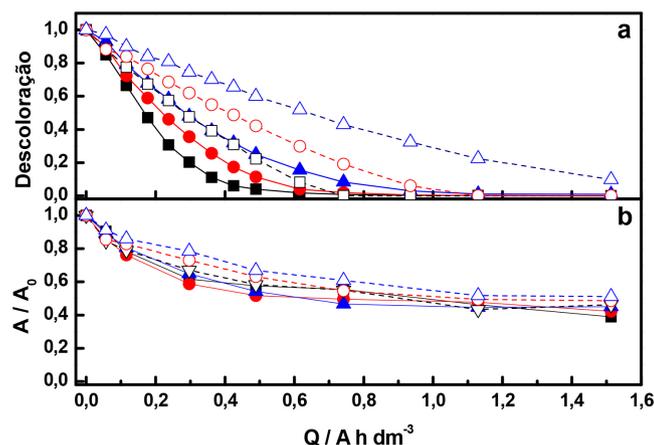


Figura 4. Decaimento relativo (a) absorvância (b) área cromatográfica para os corantes RP5 (pontos cheios) e RA19 (pontos vazios) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume eletrolisado em diferentes temperaturas (■) 25 °C; (●) 35 °C e (▲) 45 °C. Condições: $[\text{RP5}]_0$ e $[\text{RA19}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,5; 75 mA cm^{-2} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4

Na Figura 4b, observa-se que não houve diferenças significativas na remoção de área cromatográfica com o aumento da temperatura. Entretanto, nota-se na Tabela 1 que houve um considerável aumento na remoção de COT com a elevação da temperatura, principalmente para o corante RA19, ocasionando em uma diminuição do consumo energético e aumento da eficiência da corrente (Figura 1S, Material Suplementar). Isto se deve ao fato de que o aumento da temperatura favorece as reações de geração de persulfatos.⁴⁹ Essas espécies atuam por um mecanismo de reações de oxidação indireta e participam da oxidação da matéria orgânica, tanto na proximidade da superfície do eletrodo quanto no seio da solução, promovendo uma rápida remoção da matéria orgânica, pelo sinergismo da atuação dos radicais hidroxilas e persulfatos. Isto leva ao favorecimento das reações de mineralização, que são reações que exigem uma elevada energia, devido à sua complexidade.

Resultado similar foi observado por Montanaro e Petrucci⁵⁰ que, ao aumentarem a temperatura na oxidação eletroquímica do RA19 utilizando DDB, verificaram uma diminuição na velocidade da reação de descoloração e um pequeno aumento na remoção de COT. Esse comportamento foi justificado devido à influência positiva que o aumento da temperatura causa no transporte de massa. Todavia, Degaki *et al.*⁵¹ e Petrucci e Montanaro⁵² concluíram que o aumento da temperatura influenciou positivamente a remoção do corante via oxidação também utilizando filmes de DDB. Vale destacar que foram utilizados eletrodos de DDB comerciais, sendo que a dopagem

foi mencionada apenas no trabalho de Degaki *et al.*,⁵¹ entre 2.000 e 4.500 ppm relação B/C.

Os eletrodos de DDB utilizados neste trabalho foram sintetizados de acordo com o procedimento previamente descrito na literatura por Migliorini *et al.*,³⁰ sendo que os filmes foram suportados em substrato de titânio e apresentavam alta homogeneidade do depósito por todo o substrato além de excelente aderência ao Ti sem apresentar qualquer rachadura ou delaminação. Tais características são altamente desejáveis para aplicações eletroquímicas destes filmes.

Influência do pH

A Figura 5a mostra que a completa descoloração é obtida para o corante RP5 tanto em meio ácido quanto em meio básico. Porém, em meio ácido a descoloração ocorre em menor tempo de eletrólise. Considerando uma carga de $0,23 \text{ A h L}^{-1}$, em meio básico foi alcançado somente 49% de descoloração, enquanto que, em meio ácido, 69% foi atingido para a mesma carga aplicada. Todavia, a Figura 5b indica uma melhor remoção de área cromatográfica em meio básico no início da eletrólise comparada ao meio ácido. Além disso, a remoção da área cromatográfica é mais lenta comparada à descoloração, em que somente 58% de remoção da área cromatográfica é alcançada para ambos os pH avaliados, considerando o RP5. Em relação ao RA19, a completa descoloração é alcançada em meio ácido e 57% de remoção de área cromatográfica é atingida. A oxidação do RA19 não foi estudada em meio básico porque a solução contendo o corante apresentou precipitado nessa condição.

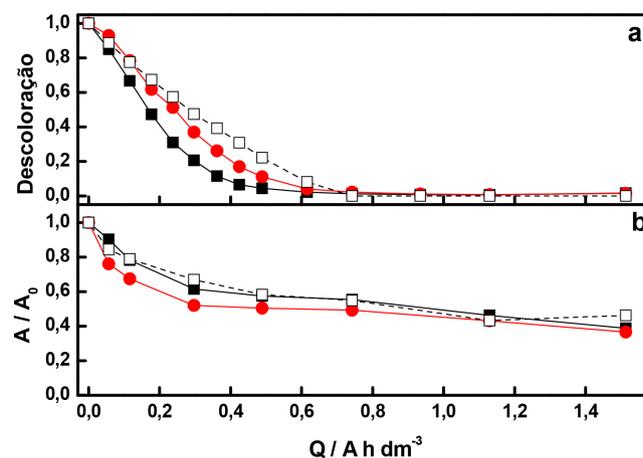


Figura 5. Decaimento relativo (a) absorvância (b) área cromatográfica para os corantes RP5 (pontos cheios) e RA19 (pontos vazios) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume eletrolisado em pH ácido (■), pH básico (●). Condições: $[\text{RP5}]_0$ e $[\text{RA19}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, 25 °C, 75 mA cm^{-2} e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de K_2SO_4

O efeito do pH no tratamento eletroquímico não é significativo, pois não interfere na quantidade de radicais hidroxila gerados.⁵³ No entanto, os prótons determinam o estado dos grupos funcionais, modificando a afinidade da molécula com as espécies geradas eletroquimicamente. Em meio ácido, os grupos estão protonados, no caso do corante RP5 há a protonação do grupamento sulfônico e para o corante RA19 a protonação do grupo amino.⁵⁰ Possivelmente, este caráter catiônico torna a molécula menos estável e mais facilmente oxidável, pois aumenta a reatividade da molécula com os radicais formados durante a eletrólise, principalmente os persulfatos ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) carregados negativamente. Ao contrário, em meio básico, os grupos funcionais se dissociam e se tornam negativamente carregados ($-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow -\text{SO}_3^-$), aumentando a repulsão eletrostática entre a molécula e persulfatos. Além disso, sob condições alcalinas extremas, o

sequestro de $\cdot\text{OH}$ torna-se mais significativo.⁵⁴ A descoloração mais rápida em meio ácido também pode ser comprovada pelos dados das constantes cinéticas calculadas para um decaimento de primeira ordem (ver Tabela 1), em que, em pH 2,5, a taxa de decaimento é 9,58 e em pH 10 cai para $5,54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

A remoção de COT alcançada ao final da eletrólise ($Q = 1,51 \text{ Ah dm}^{-3}$) para o corante RP5 foi 14% em meio ácido com um consumo de energia igual a 15 kWh L^{-1} e uma eficiência de corrente de somente 2%. No entanto, em meio básico, somente 2% de mineralização foi alcançada, o que levou, praticamente, a uma eficiência de corrente nula, com um consumo de energia de 13 kWh L^{-1} . Para o RA19, 23% de mineralização foi atingida em pH igual a 2,5. A baixa mineralização da solução para ambos os corantes confirma que há a formação de subprodutos de reação que são mais difíceis de serem degradados e, portanto, necessitam de mais tempo de eletrólise.

Rajkumar *et al.*³ estudaram o efeito do pH (4-9) na degradação eletroquímica do corante RA19 utilizando um ânodo dimensionalmente estável-ADE ($\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$) e aço inoxidável como catodo, aplicando $21,66 \text{ mA cm}^{-2}$ de corrente em presença de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl a 30°C . Segundo os autores, o aumento do pH diminui a formação de cloro e hipoclorito e aumenta a formação de espécies de baixo poder oxidante como cloratos e percloratos. A carga requerida para alcançar 95% de remoção de cor em pH 4 foi somente $0,1 \text{ A h L}^{-1}$ e em pH 9 foi $0,16 \text{ A h L}^{-1}$. No nosso estudo, para alcançar 92% de remoção de cor em pH 2, a carga requerida foi $0,61 \text{ A h L}^{-1}$. Embora a carga requerida para alcançar a descoloração da solução em nosso trabalho seja maior, a mineralização obtida em meio ácido atingiu 23% com uma carga aplicada de $1,56 \text{ Ah L}^{-1}$, enquanto que utilizando um ADE somente 15,6% foi alcançado após a passagem de 9 A h L^{-1} de carga. Isto comprova a maior eficiência dos ânodos de diamante comparados aos ânodos de óxidos mistos, devido à grande geração de radicais hidroxila, especialmente em eletrodos de Ti/DDB que contém majoritariamente sp^3 ao invés de sp^2 . Embora os óxidos contendo rutênio apresentem uma elevada capacidade de geração de espécies de cloro de alto poder oxidante na presença de cloro de sódio como eletrólito suporte, levando a uma oxidação rápida do grupo cromóforos dos corantes, pode ocorrer a formação de espécies cloradas, de difícil mineralização. Isto leva a uma baixa eficiência no tratamento final da solução além de um possível aumento da toxicidade devido a formação de espécies cloradas.

CONCLUSÕES

A degradação eletroquímica dos corantes têxteis Reativo Azul (RA19) e Preto (RP5) foi investigada utilizando eletrodo de diamante dopado com boro, não comercial, suportado em titânio com 15.000 ppm relação B/C. As variáveis estudadas influenciam significativamente a eficiência do processo de degradação dos corantes. O aumento da concentração do eletrólito suporte levou a uma maior remoção de cor em menor tempo de eletrólise e o aumento da temperatura favoreceu a mineralização da solução. Elevadas eficiências de remoção foram atingidas em meio ácido, principalmente para o RP5, que foi removido em menor tempo de eletrólise que o RA19, devido a diferenças estruturais que também foram observadas por mudanças no perfil voltamétrico de cada corante analisados separadamente, o qual está associada a susceptibilidade dessas substâncias sofrerem reações de oxidação. O tratamento proposto foi capaz de remover a cor de ambas as soluções dos corantes em baixas cargas elétricas aplicadas, garantindo assim baixo custo econômico. A principal desvantagem, todavia, é a não completa mineralização devido à complexidade dos subprodutos recalcitrantes. No entanto, a oxidação eletroquímica pode ser um processo conjugado aos processos atuais de tratamento de corantes.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre, o seguinte material: Figura 1S, na qual podem ser verificados os valores de consumo energético e eficiência de corrente calculados para ambos os corantes em diferentes concentrações do eletrólito suporte e nas três temperaturas investigadas; Tabela 1S, que contém as constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) obtidas em diferentes condições de remoção da área cromatográfica para ambos os corantes.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos n° 2011/15811-9, 2013/15000-6 e 2014/11861-0, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Rosa, F. L.; Costa, G. D.; Pfitscher, E. D.; Lunkes, R. J.; *Revista Ambiente Contábil* **2012**, *4*, 18.
- <http://www.iemi.com.br/press-release-iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira/>, acessada em Junho de 2016.
- Rajkumar, D.; Song, B. J.; Kim, J. G.; *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 1.
- Marcucci, M.; Ciardelli, G.; Matteucci, A.; Ranieri, L.; Russo, M.; *Desalination* **2002**, *149*, 137.
- O'Neill, C.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Lourenço, N. D.; Pinheiro, H. M.; Delée, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 1009.
- Guimaraes, J. R.; Maniero, M. G.; Araujo, R. N.; *J. Environ. Manage.* **2012**, *110*, 33.
- Guarati, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 71.
- Ho, C.-H.; Chen, L.; Yang, C.-L.; *Environ. Eng. Sci.* **2011**, *28*, 53.
- Río, A. I.; Benimeli, M. J.; Molina, J.; Bonastre, J.; Cases, F.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 13074
- Méndez-Martínez, A. J.; Dávila-Jiménez, M. M.; Ornelas-Dávila, O.; Elizalde-González, M. P.; Arroyo-Abad, U.; Sirés, I.; Brillas, E.; *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 140.
- Iglesias, O.; Fernandez de Dios, M. A.; Rosales, E.; Pazos, M.; Sanroman, M. A.; *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2013**, *20*, 2172.
- Ramsay, J. A.; Nguyen, T.; *Biotechnol. Lett.* **2002**, *24*, 1756.
- Gottlieb, A.; Shaw, C.; Smith, A.; Wheatley, A.; Forsythe, S.; *J. Biotechnol.* **2003**, *101*, 49
- Weber, E. J.; Stickney, V. C.; *Water Res.* **1993**, *27*, 63.
- Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A.; *Appl. Catal., B* **2015**, *166-167*, 603.
- Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; *Appl. Catal., B* **2009**, *87*, 105.
- Sires, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M.; *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2014**, *21*, 8336.
- Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A.; Sires, I.; Scialdone, O.; *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13362.
- Wei, J. J.; Li, C. M.; Gao, X. H.; Hei, L. F.; Lvun, F. X.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 6909.
- Reis, R. M.; Baio, J. A. F.; Migliorini, F. L.; Rocha, R. d. S.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.; Lanza, M. R. d. V.; *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *690*, 89.
- Alves, S. A.; Ferreira, T. C.; Sabatini, N. S.; Trientini, A. C.; Migliorini, F. L.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.; Lanza, M. R.; *Chemosphere* **2012**, *88*, 155.
- Migliorini, F. L.; Braga, N. A.; Alves, S. A.; Lanza, M. R.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1683.
- Souza, F. L.; Teodoro, T. Q.; Vasconcelos, V. M.; Migliorini, F. L.; Lima

- Gomes, P. C. F.; Ferreira, N. G.; Baldan, M. R.; Haiduke, R. L. A.; Lanza, M. R. V.; *Chemosphere* **2014**, *117*, 596.
24. Panizza, M.; Cerisola, G.; *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 191.
25. Guinea, E.; Centellas, F.; Brillas, E.; Cañizares, P.; Sáez, C.; Rodrigo, M. A.; *Appl. Catal., B* **2009**, *89*, 645.
26. Medeiros de Araújo, D.; Cañizares, P.; Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A.; *Electrochem. Commun.* **2014**, *47*, 37.
27. Duo, I.; Fujishima, A.; Comninellis, C.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 695.
28. Garcia-Segura, S.; Vieira dos Santos, E.; Martínez-Huitle, C. A.; *Electrochem. Commun.* **2015**, *59*, 52.
29. Cordeiro, G. S.; Rocha, R. S.; Valim, R. B.; Migliorini, F. L.; Baldan, M. R.; Lanza, M. R. V.; Ferreira, N. G.; *Diamond Relat. Mater.* **2013**, *32*, 54.
30. Migliorini, F. L.; Alegre, M. D.; Baldan, M. R.; Lanza, M. R. V.; Ferreira, N. G.; *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 97.
31. Migliorini, F. L.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Brasil, 2011.
32. Comninellis, C. P. C.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 703.
33. Gray, S. R.; Becker, N. S. C.; *Urban Water* **2002**, *4*, 331.
34. Bailey, S. I.; Ritchie, I. M.; *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 3.
35. Carneiro, P. A.; Boralle, N.; Stradiotto, N. R.; Furlan, M.; Zanoni, M. V. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 587.
36. Fukuto, J. M.; Bartberger, M. D.; Dutton, A. S.; Paolucci, N.; Wink, D. A.; Houk, K. N.; *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, *18*, 790.
37. Valarmathi, M.; Gomathi, A.; Manisankar, P.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2013**, *93*, 349.
38. Bechtold, T.; Burtscher, E.; Turcanu, A.; *Text. Res. J.* **2001**, 870.
39. Michaud, P. A.; Panizza, M.; Ouattara, L.; Diaco, T.; Foti, G.; Comninellis, C.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 151.
40. Davis, J.; Baygents, J. C.; Farrell, J.; *Electrochim. Acta* **2014**, *150*, 68.
41. Serrano, K.; Michaud, P. A.; Comninellis, C.; Savall, A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 431.
42. Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Sáez, C.; *Water Res.* **2005**, *39*, 2687.
43. Vasconcelos, V. M.; Ribeiro, F. L.; Migliorini, F. L.; Alves, S. A.; Steter, J. R.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.; Lanza, M. R. V.; *Electrochim. Acta* **2015**, *178*, 484.
44. Basturk, E.; Karatas, M.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2015**, *299*, 67.
45. Faouzi, M.; Cañizares, P.; Gadri, A.; Lobato, J.; Nasr, B.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Sáez, C.; *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 325.
46. Souza, F. L.; Sáez, C.; Cañizares, P.; Motheo, A. J.; Rodrigo, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9674.
47. Rivera, M.; Pazos, M.; Sanromán, M. Á.; *Desalination* **2011**, *274*, 39.
48. Yavuz, Y.; Shahbazi, R.; *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *85*, 130.
49. Flox, C.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Arias, C.; Brillas, E.; *Chemosphere* **2006**, *64*, 892.
50. Montanaro, D.; Petrucci, E.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *153*, 138.
51. Degaki, A. H.; Pereira, G. F.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R.; *Electrocatalysis* **2014**, *5*, 8.
52. Petrucci, E.; Montanaro, D.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 612.
53. El-Ghenemy, A.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *689*, 149.
54. Vajnhandl, S.; Le Marechal, A. M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 329.