

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA (EDG) PARA GERAÇÃO DE H₂O₂ *IN SITU* E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 19

Robson S. Rocha, Rafael M. Reis, André A. G. F. Beati e Marcos R. V. Lanza*

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Maria Del Pilar T. Sotomayor

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

Rodnei Bertazzoli

Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, CP 6122, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 23/2/12; aceito em 15/6/12; publicado na web em 31/8/12

DEVELOPMENT AND EVALUATION OF GAS DIFFUSION ELECTRODES (GDE) FOR GENERATION OF H₂O₂ *IN SITU* AND THEIR APPLICATION IN THE DEGRADATION OF REACTIVE BLUE 19 DYE. This work reports the development of GDE for electrogeneration of H₂O₂ and their application in the degradation process of Reactive Blue 19 dye. GDE produced by carbon black with 20% polytetrafluoroethylene generated up to 500 mg L⁻¹ of H₂O₂ through the electrolysis of acidic medium at -0.8 V vs Ag/AgCl. Reactive Blue 19 dye was degraded most efficiently with H₂O₂ electrogenerated in the presence of Fe(II) ions, leading to removal of 95% of the original color and 39% of TOC at -0.8 V vs Ag/AgCl.

Keywords: gas diffusion electrode; hydrogen peroxide; Reactive Blue 19 dye.

INTRODUÇÃO

Com a evolução tecnológica da sociedade e da indústria, observou-se uma maior interferência do homem no meio ambiente, seja para ampliar a produção de alimentos ou para extração/consumo de recursos naturais. O problema deste cenário reside no fato de que o homem consome recursos naturais e devolve ao meio ambiente rejeitos e efluentes contaminados, como resultado das atividades industriais. Devido a esse panorama, a descontaminação e reuso das águas já utilizadas pela indústria torna-se primordial para o futuro da sociedade, principalmente em regiões do planeta que possuem quantidades limitadas de água potável.

Diversos trabalhos na literatura tratam da descontaminação da água, com o uso do cloro, utilizado comumente para o tratamento em grande escala, porém existem desvantagens no uso de grandes quantidade de reagentes e a possibilidade de geração de organoclorados, entre outras desvantagens.¹ Existe também a possibilidade do uso da digestão bacteriológica, sendo que a vazão inconstante e as variações bruscas nas características físico/químicas podem provocar a morte ou mutação do substrato bacteriológico, promotor deste tipo de tratamento.²

Diante das limitações apresentadas pelas técnicas convencionais de tratamento, a tecnologia eletroquímica pode oferecer um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja por reações diretas³ ou pelo sinergismo desses processos, como o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*.^{4,5} A tecnologia eletroquímica oferece ainda diversas possibilidades de degradação de efluentes contaminados com corantes, podendo ser utilizados eletrodos planos ativos⁶ e não ativos⁷ para a degradação ou eletrodos aplicados na geração de espécies oxidantes.⁸

O sinergismo dos processos anódicos⁹ com a produção catódica *in situ* de espécies oxidantes como, por exemplo, o peróxido de

hidrogênio, pode permitir ainda a utilização da reação de Fenton para controle de diversos tipos de contaminações.¹⁰⁻¹³

O peróxido de hidrogênio pode ser obtido por diversas técnicas, como síntese química em fase gasosa ou em fase aquosa catalisada,¹⁴⁻¹⁹ porém se observam diversas limitações nesses processos, como a necessidade de remoção do catalisador utilizado. Diante dessas limitações, as técnicas eletroquímicas se mostram versáteis na geração de H₂O₂, diminuindo ou evitando a formação de subprodutos diante do sobrepotencial aplicado e utilizando, quando necessário, catalisadores imobilizados na estrutura dos eletrodos, não sendo necessária a remoção do catalisador do meio reacional. Nesse contexto, o desenvolvimento de eletrodos para a síntese de peróxido de hidrogênio é de vital importância, pois pode determinar a eficiência de geração do H₂O₂.

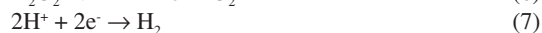
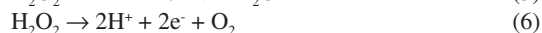
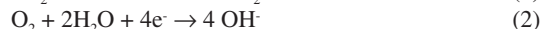
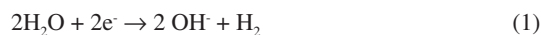
Observam-se algumas limitações quando o processo eletroquímico é realizado em sistemas que utilizam eletrodos planos convencionais, devido, principalmente, à baixa solubilidade do O₂ em meio aquoso, diminuindo a eficiência no processo de produção de H₂O₂;¹⁰ assim, essa limitação pode ser eliminada substituindo-se os eletrodos convencionais planos por eletrodos de difusão gasosa, os quais podem produzir H₂O₂ catodicamente, sem a necessidade do O₂ estar dissolvido na solução.²⁰⁻²²

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) possuem alta porosidade, com espessuras que podem variar até 20 mm.²⁰⁻²² A estrutura porosa e hidrofóbica atua como um suporte para as reações eletroquímicas, favorecendo o contato entre os reagentes, facilitando a rápida remoção dos produtos e transportando facilmente a corrente elétrica do/para o eletrodo,²³ além de fornecer um suprimento ilimitado de reagente gasoso através de sua estrutura porosa até a interface eletrodo/eletrolito, impedindo a limitação por transporte de massa para a reação de interesse.^{21,22}

A utilização de EDG em processos eletroquímicos, além de gerar catodicamente o H₂O₂, permite também trocar a reação catódica, normalmente representada pela reação de desprendimento de

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

hidrogênio (Equação 1), pela reação de redução do oxigênio (Equação 2), com isso, pode-se deslocar o potencial de equilíbrio do catodo em até 1,2 V na direção mais positiva de potencial, implicando em uma diminuição da mesma ordem na diferença de potencial entre o catodo e o anodo.²⁴⁻²⁸



A reação completa de redução de O_2 ocorre com uma transferência de 4 e^- na Equação 3 e a reação incompleta ocorre com a transferência de 2 e^- na Equação 4. Essa reação incompleta é a reação de redução de O_2 produzindo H_2O_2 , sem a quebra completa da ligação O-O, mas o peróxido de hidrogênio produzido pode sofrer decomposição eletroquímica segundo a Equação 5.²⁸ A redução eletroquímica do H_2O_2 é um processo irreversível e de difícil ocorrência, devido aos altos potenciais envolvidos. Para acelerar esse processo de redução de H_2O_2 a OH^- , há a necessidade da presença de catalisadores metálicos, por isso a presença desses catalisadores força o processo de decomposição química do H_2O_2 formado, gerando as espécies O_2 e/ou M-O, que são passíveis de redução.²⁵⁻²⁷

O uso do peróxido de hidrogênio no tratamento de águas contaminadas é comumente conhecido, porém com as dificuldades de transporte e armazenamento desta substância, principalmente devido as suas características químicas,¹⁰⁻¹³ o uso dos eletrodos de difusão gasosa se mostra uma alternativa viável para a produção *in situ* do H_2O_2 , eliminando assim a necessidade de transporte e armazenagem. Essa implementação na geração do H_2O_2 no local de consumo é muito importante, pois em alguns ramos industriais é necessário o uso de elevado volume desse reagente para o tratamento dos efluentes; um exemplo deste ramo é a indústria têxtil.

A indústria têxtil situa-se entre os ramos de atividade com maior consumo de água associado com o processo produtivo e com a limpeza de máquinas e instalações. A água utilizada na indústria têxtil pode apresentar coloração elevada²⁹ (perceptível a partir de 1 mg L^{-1}), alto índice de carga orgânica,³⁰ em alguns casos elevada toxicidade³¹ e baixa biodegradabilidade.³²

Devido às características da atividade industrial, o processo têxtil envolve também o consumo elevado de corantes, porém 12% dessas substâncias são perdidas no ciclo produtivo. Associando o consumo nacional de 26.500 t ano⁻¹ e a quantidade perdida durante o processo, pode-se determinar a grande quantidade de corantes nos efluentes das indústrias têxteis, águas que necessitam de tratamento prévio para despejo no meio ambiente.^{30,31,33}

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar eletrodos de difusão gasosa (EDG) com diferentes teores de aglomerante hidrofóbico, na produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir da reação de redução do O_2 . O EDG com a maior eficiência na produção de H_2O_2 foi utilizado na degradação do corante Reativo Azul 19 (Figura 1S, material suplementar), um corante reativo muito utilizado na indústria têxtil, avaliando-se a potencialidade de geração do H_2O_2 e o seu uso na degradação de um efluente simulado contendo um corante têxtil.

PARTE EXPERIMENTAL

O estudo da geração de H_2O_2 no EDG e sua aplicação na degradação do corante Reativo Azul 19 (RA-19) foram realizados em duas etapas: na primeira, foi estudada a eletrogeração de H_2O_2 utilizando

EDG com diferentes proporções de PTFE; na segunda etapa, foi estudado o processo de degradação do RA-19 utilizando o EDG com maior geração de H_2O_2 definido na primeira etapa.

Estudo da eletrogeração de H_2O_2

Na primeira etapa, foi estudada a eletrogeração de H_2O_2 em diferentes EDG, sendo que a construção dos eletrodos utilizou massa catalítica composta com pigmento grafítico condutivo do tipo negro de fumo Printex 6L da Degussa e diferentes quantidades de aglomerante hidrofóbico (10 a 60%), além de uma dispersão Dyneon TF 3035 PTFE da 3M (dispersão com 60% de PTFE). A massa catalítica foi utilizada para preparar o EDG (19,6 cm^2) em um processo de prensagem a quente utilizando um molde de aço, conforme procedimentos descritos na literatura.²⁰⁻²²

Os experimentos de eletrogeração de H_2O_2 utilizaram uma célula eletroquímica de um compartimento e 3 eletrodos, compostos por um EDG como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl e como contraeletrodo uma tela de Pt, o eletrólito utilizado foi 350 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} termostaticado à 20 °C.

Para os ensaios eletroquímicos de caracterização do EDG foi utilizada a voltametria linear (VL) sob pressão constante (~0,2 Bar) de N_2 e de O_2 , alternadamente, na parte inferior do EDG, na faixa de -0,5 a -3,0 V vs Ag/AgCl com velocidade de 20 mV s^{-1} . Para os ensaios de eletrogeração de H_2O_2 , foram utilizadas eletrólises a potencial constante (EPC) nos potenciais de -0,5; -0,6; -0,7; -0,75; -0,8; -0,9 e -1,0 V vs Ag/AgCl. Para quantificação do H_2O_2 gerado, foram retiradas alíquotas (500 μL) a cada 5 min nos primeiros 30 min e a cada 10 min nos últimos 30 min de experimento, sendo analisadas por espectrofotometria em uma solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2,4 10^{-3} mol L^{-1} em 350 nm, conforme descrito na literatura.²⁰⁻²²

Estudo da degradação do RA-19

Na segunda etapa, foram realizados os ensaios eletroquímicos de degradação do RA-19 utilizando a técnica de EPC, nos potenciais de -0,7; -0,75; -0,8 e -0,9 V vs Ag/AgCl durante 120 min. O eletrólito utilizado foi 350 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} termostaticado à 20 °C com e sem 5 mmol L^{-1} de FeSO_4 . As alíquotas dos experimentos contendo, inicialmente, 50 mg L^{-1} do RA-19 foram retiradas em 15, 30, 60 e 120 min. Para as análises de acompanhamento, foi monitorada a absorbância entre 380 a 800 nm utilizando um UV/Vis (Cary 50 Scan - Varian) e para monitorar a variação da carga orgânica foi utilizado um analisador de carbono orgânico total (TOC-VCPN - Shimadzu).

Em ambas as etapas de estudo, foi utilizado um potenciostato PGSTAT-302 com módulo de alta corrente (BSTR10A) da Autolab (Eco Chimie).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, cada um dos EDG avaliados foram pressurizados com N_2 gasoso, sendo caracterizados por VL, registrando-se o terceiro voltamograma na faixa de potencial de -0,5 a -3,0 V vs Ag/AgCl. Na sequência, o N_2 foi substituído por O_2 e, após 30 min pressurizado, foi realizada uma nova varredura na mesma faixa de potencial, sendo registrado o terceiro voltamograma.

Na Figura 2S, material suplementar, são apresentados os voltamogramas lineares obtidos usando-se o EDG contendo 20% de PTFE. Nessa figura pode-se observar o aumento da corrente de redução em função da diminuição do potencial aplicado, tanto no voltamograma linear do EDG com N_2 quanto com O_2 . Essa variação na corrente pode estar associada à reação de redução dos íons H^+ presentes no

meio com a formação de H_2 (Equação 7), quando o EDG é pressurizado com N_2 . Quando o EDG foi pressurizado com O_2 , o aumento de corrente observado pode estar associado com a reação de redução de H^+ e de O_2 , com a formação de H_2O_2 (Equação 4), porém podem estar ocorrendo reações paralelas às citadas como, por exemplo, a redução do O_2 para água em uma reação de 4 elétrons (Equação 3).

Na Figura 1 é mostrado um perfil de corrente obtido com a VL usando-se o EDG pressurizado com O_2 , descontando-se o voltamograma linear obtido usando o EDG pressurizado com N_2 . Nesta figura nota-se a presença de uma banda de redução, referente à reação de redução do O_2 com a formação de H_2O_2 , envolvendo 2 elétrons, entre -0,6 e -1,4 V vs Ag/AgCl. No entanto, com a diminuição do potencial, há um aumento da corrente observada no sistema, possivelmente, devida à reação de redução de O_2 com a formação de H_2O , em um mecanismo envolvendo 4 elétrons (Equação 3). Esse mesmo comportamento foi observado para os EDG com 10 a 50% de PTFE.

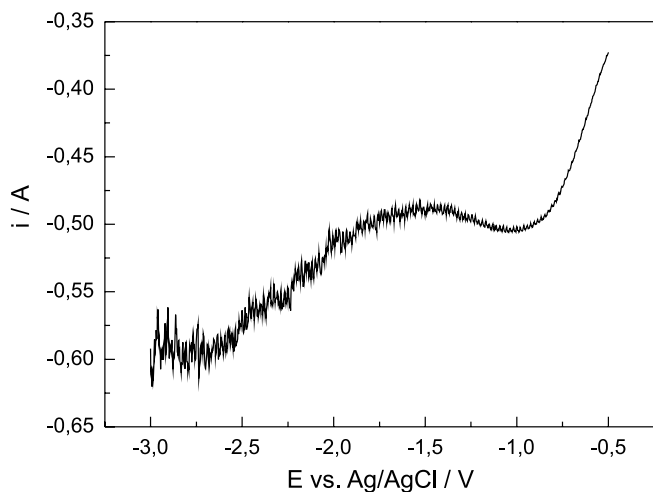


Figura 1. Voltametria de varredura linear resultante da diferença entre a voltametria com O_2 e N_2 . Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Faixa de potencial -0,5 a -3,0 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}

Eletrogeração de H_2O_2

Para o estudo da eletrogeração de H_2O_2 foram utilizados os EDG contendo 20, 30, 40 e 50% de PTFE; o eletrodo contendo 10% de PTFE mostrou-se mecanicamente frágil, possivelmente devido à pequena quantidade de PTFE, assim impossibilitando a sua avaliação. Na Figura 2A, pode-se observar a variação da concentração de H_2O_2 ao final de 60 min de experimento; nota-se que o EDG com 20% de PTFE apresenta os maiores valores de concentração, alcançando aproximadamente 500 mg L^{-1} de H_2O_2 , enquanto que o aumento do PTFE no EDG promoveu uma diminuição nas concentrações finais de peróxido, com a menor concentração sendo observada no EDG com 50% de PTFE.

Em termos gerais, nota-se que o aumento do teor de PTFE utilizado na produção dos EDG tende a diminuir a eficiência do eletrodo para a reação de redução de O_2 envolvendo 2 elétrons, com a formação de H_2O_2 . Analisando a variação da concentração de H_2O_2 em função do potencial aplicado nos eletrodos estudados, nota-se que o EDG com 20% de PTFE alcançou a máxima concentração em -0,8 V vs. Ag/AgCl, enquanto os eletrodos com 30 e 40% mostraram os melhores resultados em potenciais mais positivos, -0,6 e -0,7 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

Considerando os melhores resultados obtidos, foi analisada a variação da concentração de H_2O_2 em função do tempo utilizando-se

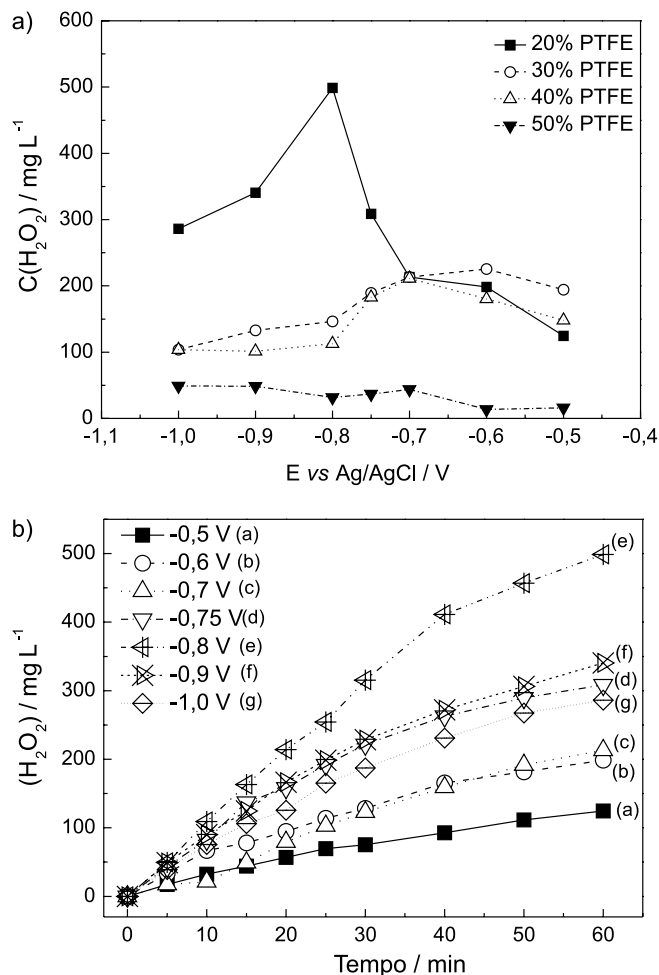


Figura 2. (A) Curva com os teores finais de H_2O_2 obtidos para cada EDG nos potenciais avaliados e (B) curvas de concentração de H_2O_2 eletrogerado em função do potencial para o EDG contendo 20% de PTFE. Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}

o EDG com 20% de PTFE. Na Figura 2B pode-se observar que o aumento do potencial promoveu um aumento nas concentrações de H_2O_2 até o potencial de -0,8 V vs. Ag/AgCl alcançando 500 mg L^{-1} ao final de 60 min de experimento; em potenciais mais negativos, observou-se uma diminuição na concentração do peróxido, alcançando 290 mg L^{-1} no potencial de -1,0 V vs. Ag/AgCl ao final de 60 min de experimento.

Os valores de concentrações observados na Figura 2A são equiparáveis com outros trabalhos publicados. Ozcam *et al.*, utilizando eletrodo de esponja de carbono (12,6 mm²), alcançaram 732 mg L^{-1} de H_2O_2 em experimentos de 60 min, em meio ácido (20 mL) a 20 °C.³⁴ Sheng e colaboradores, estudaram a aplicação de eletrodos de negro de acetileno/PTFE (4 cm³) na geração de H_2O_2 , alcançando 270 mg L^{-1} em 60 min de experimentos em pH ácido (175 mL).³⁵ Guillet *et al.* utilizaram eletrodos de difusão gasosa (E-TEK – 4 cm²) catalisados com 0,2% de cobalto para eletrogeração de H_2O_2 , alcançando 64,3 mg L^{-1} ao final de 60 min de experimento em meio ácido (200 mL).²⁵

Nota-se ainda que a variação da concentração do peróxido de hidrogênio é praticamente linear nos primeiros minutos de experimento, o que pode ser denotado como uma cinética de ordem zero, porém, a variação da concentração do H_2O_2 apresentada é uma resultante das reações paralelas à formação do peróxido (Equação 4) e outro ponto considerado é o fornecimento ilimitado de oxigênio pelo EDG; assim,

o processo de formação do H_2O_2 a partir da redução do O_2 no EDG segue uma cinética de pseudo-ordem zero.

A Figura 3S, material suplementar, apresenta a variação da constante cinética global referente à variação da concentração do H_2O_2 nos 30 primeiros min dos experimentos, sendo estipulado pela variação próxima à linearidade do peróxido em função do tempo de experimento.

O resultados da Figura 3S, mostram que os eletrodos com 30, 40 e 50% de PTFE apresentaram menores valores da constante de formação do H_2O_2 , com o máximo de $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para o EDG com 30% de PTFE. O EDG com 20% de PTFE apresentou os maiores valores para a constante de formação do peróxido, alcançando aproximadamente $10,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ em $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Assim, o EDG com 20% de PTFE foi utilizado na degradação do RA-19, com o intuito de se avaliar a degradação do corante têxtil utilizando H_2O_2 gerado *in situ*.

Degradação do RA-19

Considerando-se que um dos principais problemas dos efluentes gerados na indústria têxtil é a sua forte coloração, utilizou-se o EDG com 20% para avaliar a degradação do RA-19, com a consequente remoção da coloração, via o ataque químico com o H_2O_2 eletrogerado e com a utilização deste H_2O_2 eletrogerado para a produção de $\cdot\text{OH}$ pelo processo eletro-Fenton.

Na Figura 4S, material suplementar, são apresentados os espectros na região do visível (380 a 800 nm) para o ensaio de degradação do RA-19 com H_2O_2 eletrogerado a $-0,9 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em função do tempo de eletrólise, sendo que a faixa de 380 a 800 nm foi determinada devido à banda de absorção do corante RA-19 no eletrólito utilizado nos experimentos. Observa-se que a absorção nessa região decai pouco com o tempo, o que pode ser observado na Figura 5S, material suplementar, com a pequena diminuição da coloração da solução nas amostras do experimento. Um comportamento semelhante ocorre nos ensaios com os potenciais de $-0,7$; $-0,75$ e $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Este seria um indicativo de que compostos orgânicos em solução reagem lentamente com o H_2O_2 eletrogerado.

Assumindo-se que a coloração da solução é decorrente da absorção de luz na região do espectro do visível, a área total do espectro entre 380 e 800 nm, obtida pela integração das curvas de absorção, pode ser representativa da cor da solução e a variação desta estaria associada diretamente à variação da cor da solução durante o tratamento.

A Figura 3 apresenta a variação da remoção da cor em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de PTFE. Os resultados mostram a pequena remoção da cor, quando foi utilizado H_2O_2 eletrogerado, alcançando o máximo de 32% no potencial de $-0,8 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl; nos outros potenciais, foi observada uma remoção ainda menor, Figura 5S, material suplementar. A variação linear da remoção da cor indica uma cinética de pseudo-ordem zero, o que confirma que a velocidade de degradação via ataque químico do H_2O_2 eletrogerado é muito baixa.

Na Figura 6S, material suplementar, são mostrados os espectros na região do visível para o ensaio de degradação do RA-19 com H_2O_2 eletrogerado/Fe(II), eletro-Fenton a $-0,9 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em função do tempo de eletrólise. Diferentemente do que ocorre na degradação com H_2O_2 , neste caso, a absorção na região do visível (380 a 800 nm) decai rapidamente com o tempo de eletrólise quando os íons Fe(II) estão presentes no meio reacional, tornando a solução praticamente incolor ao final do experimento. Essa variação da cor pode ser melhor observada na Figura 7S, material suplementar, com o desaparecimento da tonalidade azul logo na primeira amostra, em 15 min de experimento, e alcançando a coloração incolor na última amostra.

Como esperado, a cinética da reação de degradação dos

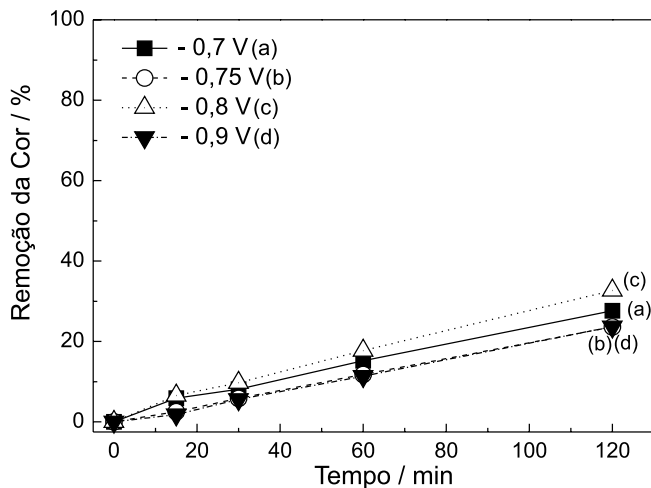


Figura 3. Remoção da cor nos ensaios eletrolíticos de degradação do RA-19 via H_2O_2 eletrogerado. Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 50 mg L^{-1} de RA-19

compostos orgânicos presentes na solução, com os radicais $\cdot\text{OH}$ formados pela decomposição do H_2O_2 eletrogerado, catalisada pelos íons Fe(II) é muito rápida e eficiente.

Observa-se ainda que a variação da remoção da cor apresenta um decaimento exponencial (Figura 4), característico de uma cinética de pseudoprimeira ordem, conforme descrito na literatura para a variação da cor.³⁶ A cinética é decorrente da rápida reação dos radicais OH, formados continuamente a partir do H_2O_2 eletrogerado, com os compostos orgânicos da solução contendo o RA-19, promovendo uma remoção praticamente completa da cor, alcançando aproximadamente 95% de remoção da cor no potencial de $-0,9 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, considerando que a intensidade da cor das amostras é proporcional à intensidade da escala do cinza na Figura 7S, material suplementar.

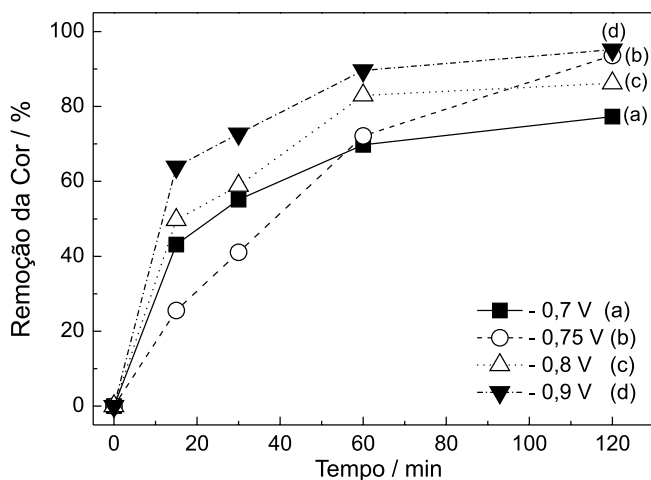


Figura 4. Remoção da cor nos ensaios eletrolíticos de degradação do RA-19 via eletro-Fenton. Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 50 mg L^{-1} de RA-19 e 5 mmol L^{-1} de Fe(II)

No entanto, a destruição dos grupos cromóforos presentes nas moléculas orgânicas em solução não garante que as mesmas sejam convertidas em compostos orgânicos menos ecotóxicos. Uma avaliação complementar da eficiência dos processos de degradação estudados, H_2O_2 eletrogerado e eletro-Fenton, pode ser feita pela mineralização dos compostos orgânicos presentes na solução contendo o RA-19.

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de remoção do TOC em cada um dos ensaios de degradação.

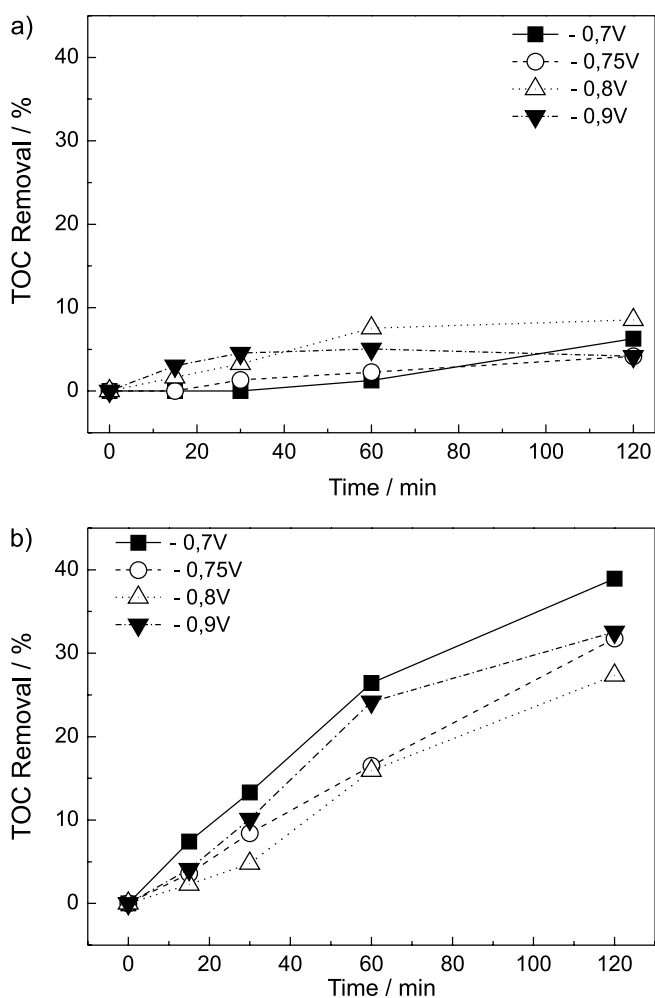


Figura 5. Remoção do TOC para os ensaios de degradação do RA-19: (A) H₂O₂ eletrogerado e (B) eletro-Fenton. Eletrólito suporte: 350 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo 50 mg L⁻¹ de RA-19 e 5 mmol L⁻¹ de Fe(II)

Pode-se observar na Figura 5 que, de forma similar à remoção da cor, a remoção do TOC apresenta um comportamento próximo à linearidade para o processo de degradação com H₂O₂ eletrogerado e uma variação com tendência exponencial para o processo eletro-Fenton. Estes comportamentos confirmam que os processos de degradação estudados, além da remoção da cor, promovem a mineralização da matéria orgânica, sendo que o processo eletro-Fenton é muito mais eficiente.

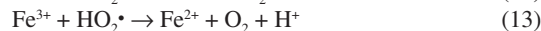
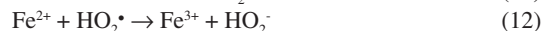
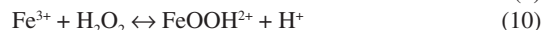
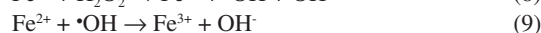
A variação da remoção da cor (Figura 4) possui um comportamento diferente da variação do TOC (Figura 5B), pois estes processos não seguem os mesmos mecanismos; assim, a molécula do RA-19 pode apresentar uma quebra de ligação em um determinado grupamento, promovendo uma diminuição na absorvância, porém essa quebra com saída de um grupamento pode não ser acompanhada da reação de mineralização, implicando em uma variação diferente na carga orgânica em função do tempo.

Comparando os resultados, o processo de degradação com H₂O₂ alcançou aproximadamente 8% de remoção de TOC, enquanto o processo com H₂O₂/Fe(II) alcançou 39% de remoção de TOC, nos potenciais de -0,8 e -0,7 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Os resultados de remoção de TOC são significativos, se comparados com

trabalhos da literatura, Chang e colaboradores removeram 48% de carga orgânica utilizando 566 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 5 10⁻⁴ mol de Fe²⁺ em experimento de 60 min em meio ácido;³³ El-Desorky *et al.* utilizaram eletrodo de carbono vítreo reticulado para eletrogeração de H₂O₂, na presença de 5 x 10⁻⁴ mol de Fe²⁺, para degradação do corante RA-19, alcançando 55% de remoção de carga orgânica e 96% de diminuição da cor em 60 min de experimento a -1,0 V vs ECS.³⁷ Verificando-se os resultados de trabalhos da literatura, nota-se que o uso de EDG para geração de H₂O₂ apresenta resultados equivalentes para a remoção de cor e carga orgânica, quando se utiliza meio ácido e na presença de íons Fe²⁺.

Avaliando os resultados de degradação do RA-19, nota-se que o processo de remoção de carga orgânica via H₂O₂ apresentou resultados próximos entre os experimentos com diferentes potenciais aplicados, alcançando o máximo de remoção em -0,8 V vs Ag/AgCl, potencial este que produziu maior quantidade de H₂O₂, conforme pode ser observado na Figura 5A. Porém, este comportamento não foi observado nos experimento de degradação do RA-19 via Fenton, onde a maior remoção de carga orgânica ocorreu em -0,7 V vs Ag/AgCl (potencial de menor formação de H₂O₂) e a menor remoção ocorreu em -0,8 V vs Ag/AgCl (potencial de maior formação de H₂O₂), conforme pode ser observado na Figura 5B.

A reação de Fenton (Equação 8) utiliza o H₂O₂ gerado no EDG e na presença de íons Fe²⁺ forma íons Fe³⁺ e radical hidroxila (E^o = 2,8 V vs EPH – eletrodo padrão de hidrogênio).³⁸ Porém o radical hidroxila pode oxidar outro íon Fe²⁺, conforme a Equação 9.



Os íons Fe³⁺ formados a partir das Equações 8 e 9, podem decompor o H₂O₂ a H₂O e O₂, conforme as Equações 10 a 14.^{38,39} Como pode ser observado na Equação 14, o H₂O₂ pode reagir com o radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO₂·) que possui um potencial de redução (E^o = 1,42 V vs EPH)³⁹ inferior ao potencial do radical hidroxila, influenciando negativamente o processo de degradação. Nesse caso, o H₂O₂ pode ser considerado como sequestrador de radical hidroxila (Equação 14). Isso ocorre devido à presença de um excesso de H₂O₂, pois, nesse caso, a quantidade de íons Fe²⁺ no meio é reduzida em comparação à quantidade de íons Fe³⁺, considerando que a reação entre H₂O₂ e Fe³⁺ (Equação 10) é mais lenta que a decomposição do H₂O₂ na presença de Fe²⁺ (Equação 8), tendendo o equilíbrio para a formação de íon Fe³⁺ no meio.³⁸⁻⁴⁰

Diante do equilíbrio dos íons ferro no meio reacional e suas reações com o H₂O₂ gerado pelo EDG, pode-se explicar que a menor remoção de carga orgânica em um potencial que gera maior quantidade de H₂O₂ (Figura 5B) está associada ao efeito sequestrante do H₂O₂, pois os potenciais de -0,7 e -0,9 V vs Ag/AgCl produziram 210 e 325 mg L⁻¹, respectivamente, enquanto o experimento a -0,8 V alcançou 500 mg L⁻¹ de H₂O₂. Essa diferença na concentração pode ter gerado um excesso de H₂O₂ no meio reacional, reagindo com o radical hidroxila, formando radical hidroperoxila e diminuindo, assim, a remoção de carga orgânica em experimentos que produzem maiores quantidade de H₂O₂.³⁸⁻⁴⁰

CONCLUSÃO

A eletrogeração de H₂O₂ *in-situ* utilizando-se eletrodos de difusão

gasosa (EDG) mostrou-se eficiente, com destaque para o EDG contendo 20% de PTFE, que apresentou a maior constante cinética para o processo e alcançando uma concentração final de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂. Os ensaios de degradação de um efluente simulado contendo o RA-19 mostraram-se efetivos na remoção da cor, sendo que o processo eletro-Fenton (H₂O₂ eletrogerado/Fe(II)) foi mais eficiente, apresentando uma cinética de pseudoprimeira ordem para a remoção da cor. Para a remoção do TOC, a utilização do EDG na geração de peróxido mostrou-se eficiente, alcançando uma remoção de 39%, quando foi utilizado eletro-Fenton.

Os resultados mostraram que processos eletroquímicos, utilizando EDG, podem gerar *in situ* H₂O₂ e que o processo de degradação nesse sistema é eficiente, com a remoção da cor e diminuição da carga orgânica em efluentes contaminados com corantes têxteis.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Em <http://quimicanova.s bq.org.br>, está disponível para livre acesso, um arquivo pdf com as figuras que descrevem a caracterização eletroquímica do EDG para a geração de H₂O₂, assim como as figuras que demonstram o decaimento da absorbância (e cor) das amostras durante os experimentos de degradação.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CNPq e Capes.

REFERÊNCIAS

- Amadelli, R.; Bonato, T.; De Battisti, A.; Velichenko, A.; Babak, A. Em *Proceedings of the Symposium on Energy an Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*; Walton, C. W.; Rudd, E. J., eds.; The Electrochemical Society: New Jersey, 1998, chap. 6.
- Ho, C-H.; Chen, L.; Yang, C-L.; *Environ. Eng. Sci.* **2011**, 28, 53.
- Petrucchi, E.; Montanaro, D.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 174, 612.
- Reis, R. M.; Betai, A. A. G. F.; Rocha, R. S.; Assumpção, M. H. M. T.; Santos M. C.; Bertazzoli, R.; Lanza, M. R. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 649.
- Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1857.
- Ragnini, C. A. R.; Di Iglia, R. A.; Bertazzoli, R.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 252.
- Brillas, E.; Batista, R. M.; Llosa, E.; Casado, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1733.
- Brillas, E.; Mur, E.; Casado, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L49.
- Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, C. A.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Centellas, F.; Brillas, E.; *Water Res.* **2008**, 42, 499.
- Guinea, E.; Garrido, J. A.; Rodríguez, E. M.; Cabot, P-L.; Arias, C.; Centellas, F.; Brillas, E.; *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 2101.
- Gallegos-Alvarez, A.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2483.
- Thevenet, F.; Couble, J.; Bradhorst, M.; Dubois, J. L. E.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Bianchi, D.; *Plasma Chem. Plasma Process* **2010**, 30, 489.
- Teranishi, M.; Naya, S.; Tada, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7850.
- Nomura, Y.; Ishihara, T.; Hata, Y.; Kitawaki, K.; Kaneko, K.; Matsumoto, H.; *Chem. Sus. Chem.* **2008**, 1, 619.
- Fu, L.; You, S.; Yang, F.; Ming-ming, G.; Fang, X.; Zhang, G.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85, 715.
- Beati, A. G. F.; Rocha, R. S.; Oliveira, J. G.; Lanza, M. R. V.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 125.
- Forti, J. C.; Nunes, J. A.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 527.
- Forti, J. C.; Rocha, R. S.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 601, 63.
- Harrington, T.; Pletcher, D.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2983.
- Ticianelli, E.; Camara, G.; Santos, L.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 664.
- Guillet, N.; Roué, L.; Marcotte, S.; Villers, D.; Dodelet, J.; Chhim, N.; Trévin, S.; *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 863.
- Alonso-Vante, N.; Tributsch, H.; Solorza-Feria, O.; *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 567.
- Jakobs, R.; Janssen, L.; Barendrecht, E.; *Electrochim. Acta* **1995**, 30, 1085.
- Yamanaka, I.; Hashimoto, T.; Ichihashi, R.; Otsuka, K.; *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4824.
- Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 983.
- Gözmen, B.; Kayan, B.; Gizir, A. M.; Hesenov, A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 168, 129.
- Song, S.; Yao, J.; He, Z.; Qiu, J.; Chen, J.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 204.
- Raghu, S.; Leeb, C. W.; Chellammal, S.; Palanichamy, S.; Basha, C. A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 748.
- Chang, S-H.; Chuang, S-H.; Li, H-C.; Liang, H-H.; Huang, L-C.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 1279.
- Ozcan, A.; Sahin, Y.; Koparal, A. S.; Oturan, M. A.; *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 616, 71.
- Sheng, Y.; Song, S.; Wang, X.; Song, L.; Wang, C.; Sun, H.; Niu, X.; *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8651.
- He, Z.; Lin, L.; Song, S.; Xia, M.; Xu, L.; Ying, H.; Chen, J.; *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 62, 376.
- El-Desoky, H. S.; Ghoneim, M. M.; El-Sheikh, R.; Zidan, N. M.; *J. Hazard Mater.* **2010**, 175, 858.
- Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P.; *Chemosphere* **2005**, 58, 1107.
- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Oliveira, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 400.
- Torrados, F.; Pérez, M.; Mansilla, H. D.; Peral, J.; *Chemosphere* **2003**, 53, 1211.

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA (EDG) PARA GERAÇÃO DE H₂O₂ *IN SITU* E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 19

Robson S. Rocha, Rafael M. Reis, André A. G. F. Beati e Marcos R. V. Lanza*

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Maria Del Pilar T. Sotomayor

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

Rodnei Bertazzoli

Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, CP 6122, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

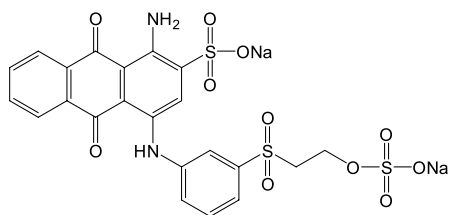


Figura 1S. Fórmula estrutural do Corante Reativo Azul 19 (RA-19)

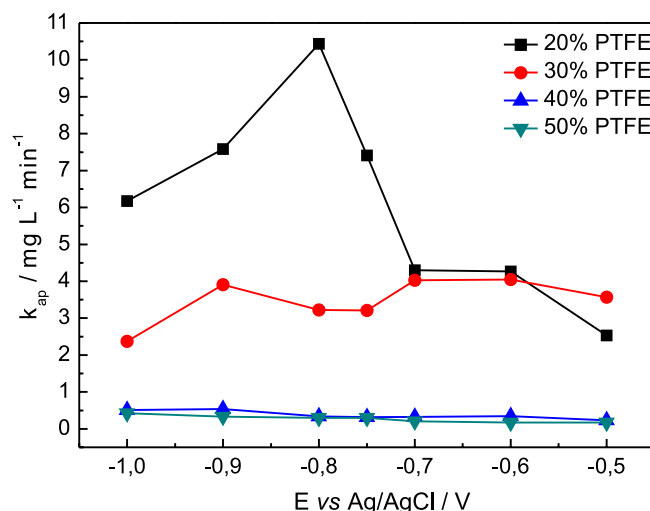


Figura 3S. Constantes de cinéticas (k_{ap}) para a reação de eletrogeração de H₂O₂ *in situ* em função do potencial aplicado nos EDG estudados, calculadas considerando-se os 30 min iniciais de cada ensaio. Eletrólito suporte: 350 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

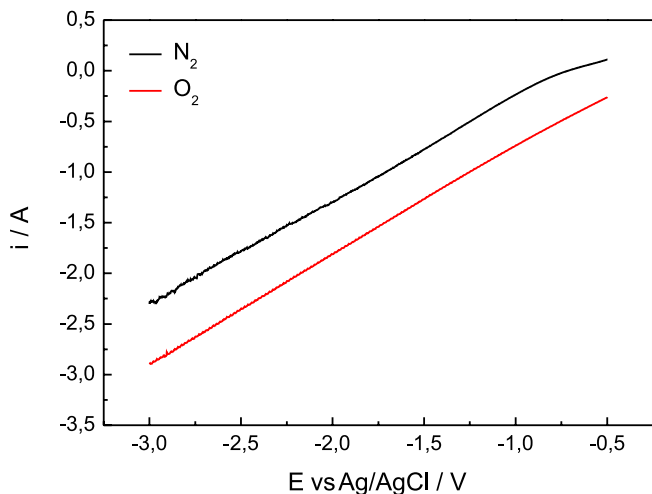


Figura 2S. Voltmetria de varredura linear para o EDG contendo 20% de PTFE com pressurização de N₂ e de O₂. Eletrólito suporte: 350 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Faixa de potencial -0,5 a -3,0 V vs Ag/AgCl, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹

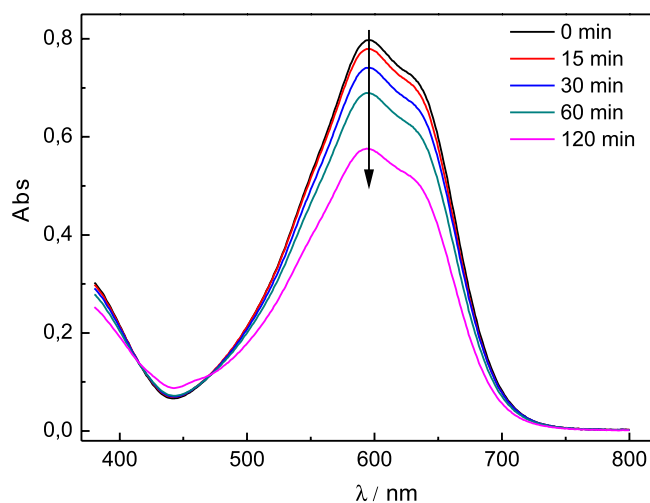


Figura 4S. Espectros de absorção no visível (380 a 800 nm) para o potencial de -0,9 V vs. Ag/AgCl. Eletrólito suporte: 350 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo 50 mg L⁻¹ de RA-19

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

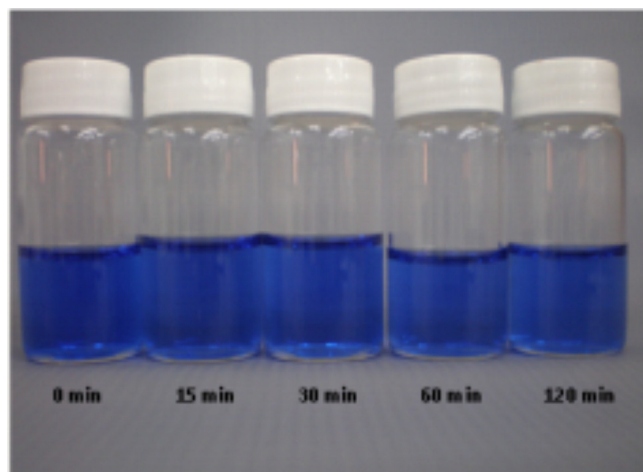


Figura 5S. Coloração das amostras finais do experimento a potencial de $-0,9$ V vs. Ag/AgCl. Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} + K_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} contendo 50 mg L^{-1} de RA-19

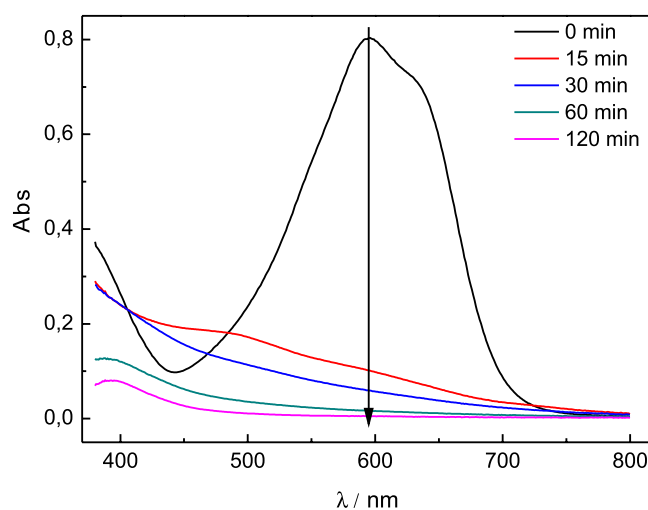


Figura 6S. Espectros de absorção no visível (380 a 800 nm) para o potencial de $-0,9$ V vs. Ag/AgCl (eletro-Fenton). Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} + K_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} contendo 50 mg L^{-1} de RA-19 e 5 mmol L^{-1} de Fe(II)

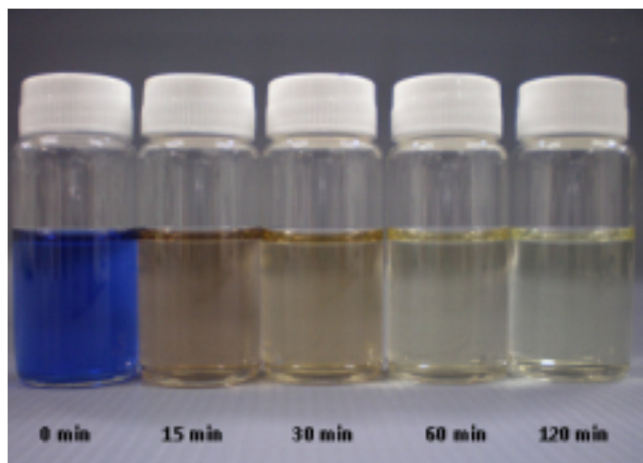


Figura 7S. Coloração das amostras finais do experimento em potencial de $-0,9$ V vs. Ag/AgCl. Eletrólito suporte: 350 mL de H_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} + K_2SO_4 $0,1$ mol L^{-1} contendo 50 mg L^{-1} de RA-19 e 5 mmol L^{-1} de Fe(II)