



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto”.

Thiago Cavalheiro Magri

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto”.

Thiago Cavalheiro Magri

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

RIBEIRÃO PRETO -SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Magri, Thiago Magri
Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto. Ribeirão Preto, 2009.

65 p. : il. ; 30cm

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de
concentração: Química

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Eletro-oxidação indireta. 2. Corante AZO. 3. Organoclorados. 4. Curtume.

Dedico este trabalho...

...a Deus, por tudo o que ele me deu na vida

...a meus pais Pedro e Heloisa pelo amor
incondicional que sempre tiveram por mim

...a meu irmão Eduardo e minha irmã Mariana
pelos 25 anos de convivência e paciência

...a minha namorada Juliana que me
suporta a mais de 5 anos

...a toda minha família e amigos que de alguma
forma me ajudaram durante toda minha vida

Agradecimentos...

...ao prof. Dr. Paulo Olivi pela orientação, paciência e amizade;

...à profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade pelas inúmeras contribuições;

...aos professores Dr. Herenilton Paulino Oliveira e Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes pelas contribuições e boas conversas;

...a meu grande amigo Sidney “Neto” “Sertão” por 7 anos de verdadeira amizade;

...a meu parceiro para todas as horas Rodrigo “XYZ”;

...a Carla Regina pelas infinitas ajudas e ótimos papos desde minha iniciação científica;

...as “meninas” do laboratório por me agüentarem por mais de 3 anos , Carô, Elen, Luiza, Fá, Fran, Izabel, Ju, Lilis, Lívia, Roberta, Talita;

...aos “meninos” do laboratório, Ângelo, Aristeu, Carmona, Helder, Hoel, Josimar, Thiaguinho;

...a meus grandes amigos Marcelão, K-juru, Ivan, Balu, Ale, Paty, Mingas...;

...ao pessoal da minha república Amazonas, Brasa, Tio Chico, Sarna, Mogli, Bisteca, Beïço, Magrelo, Loser, Markin, e agregados Perê, Stoppa, Emily, Thais, Tuti, Xicó, Da Mãe, etc;

Sumário

I – Introdução.....	1
I.1 – Aspectos Gerais	1
I.2 – O processo eletroquímico.....	3
I.2.1 – Ânodo Dimensionalmente Estável	4
I.2.2 - Oxidação Direta e Oxidação Indireta	6
I.3 – Corantes	10
I.4 – Tratamento eletroquímico de efluentes de curtume	12
I.5 – Métodos de avaliação dos processos eletrolíticos.....	14
I.5.1 - Carbono Orgânico Total – TOC	14
I.5.2 – Substâncias Organoalogenadas Adsorvíveis – AOX	15
II – Objetivo.....	17
III - Procedimento experimental	18
III.1 – Preparação dos eletrodos.....	18
III.1.1 - Preparação e padronização das soluções precursoras.	18
III.1.2 – Montagem dos eletrodos.....	21
III.2 - Tratamento eletroquímico.....	24
III.3 - Reagentes e Aparelhos	26
IV – Resultados e Discussão.....	27
IV.1 - Caracterização Eletródica	27
IV.2 - Espectros UV-Vis e remoção de cor	29
IV.3 - Remoção de carga orgânica – TOC	33
IV.4 - Organoclorados – AOX	35
IV.5 - Tempo de eletrólise.....	37
IV.6 - Densidade de corrente.....	39

IV.7 – Relação entre TOC e AOX.....	40
IV.8 - Eficiência de corrente.....	44
V – Conclusões	46
VI – Referências bibliográficas	48

Lista de Figuras

- Figura 1:** Voltamogramas cíclicos registrados para a composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ para exemplificar o desprendimento de cloro frente ao oxigênio. Solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de potenciais = 50 mV s^{-1} 10
- Figura 2:** Fórmula estrutural do corante Preto Ácido 210..... 12
- Figura 3:** Modelo da placa de titânio usada como suporte dos eletrodos 22
- Figura 4:** Representação esquemática de um eletrodo recém preparado 24
- Figura 5:** Esquema da célula eletroquímica utilizada 25
- Figura 6:** Voltamogramas cíclicos realizados em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} 28
- Figura 7:** Voltamograma cíclico para o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ em diversos eletrólitos de suporte, em destaque o início da RDCI, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 29
- Figura 8:** (A) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Espectros de absorção da solução de PA210 100 ppm em diferentes condições: em solução de Cl^- 3545 ppm inicial e após 30 min de eletrólise, e em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após 90 min de eletrólise. Resultados com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} 31
- Figura 9:** Decaimento da absorbância em 465 nm para 30, 60 e 90 minutos de eletrólise nos diferentes eletrólitos de suporte. Resultados para o eletrodo $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} 32
- Figura 10:** (A) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. A remoção de TOC, densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} 34

Figura 11: (A) $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. A formação de organoclorados é equivalente para as duas composições. Densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} .	36
Figura 12: (A) $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Comportamento em relação ao AOX para eletrólises de 5 h. Densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} .	38
Figura 13: Formação de compostos organoclorados para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, em diversas densidades de corrente.	40
Figura 14: A) $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Relação TOC / AOX em mol L^{-1} de C por mol L^{-1} de Cl. Densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} .	43
Figura 15: Relação TOC / AOX em mol L^{-1} de C por mol L^{-1} de Cl para as diferentes densidades de corrente e concentrações de Cl^- em eletrólises de 5 h.	44

Lista de Tabelas

Tabela 1: Densidades dos óxidos estudados neste trabalho	24
Tabela 2: Eficiência de corrente para a remoção de TOC, para 25 mA cm^{-2}	45

Lista de Abreviaturas e Siglas

AOX:	Halogênios Organicamente Ligados
AOXFP:	Potencial de Formação de AOX
ERH:	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
DSA®:	Ânodo Dimensionalmente Estável
HCH:	Hidrocarbonetos Halogenados
PA210:	Preto Ácido 210
RDCI:	Reação de Desprendimento de Cloro
RDO:	Reação de Desprendimento de Oxigênio
TOC:	Carbono Orgânico Total
UV:	Ultravioleta
Vis:	Visível

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a degradação eletroquímica do azo corante Preto Ácido 210 (PA210) utilizando ânodos dimensionalmente estáveis de composição $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ preparados pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos. Os efeitos da presença e da concentração de cloreto, da composição eletródica, da densidade de corrente e do tempo de eletrólise sobre a oxidação eletroquímica de 100 ppm do corante PA210 foram avaliados.

Em todas as condições estudadas, a remoção da absorbância em 465 nm (λ_{max}) foi superior a 94% depois de 30 min de eletrólise. A redução de TOC foi proporcional à concentração de íons cloreto no eletrólito e não mostrou dependência da composição eletródica. A formação de espécies organocloradas variou na faixa de 8 a 16 ppm, sendo que as maiores concentrações de AOX foram obtidas para o eletrólito com maior concentração de cloreto. A redução máxima de TOC obtida foi de 25% depois de 90 min de eletrólise à densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} para o eletrólito $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A eficiência de corrente foi calculada em relação ao TOC, sendo obtido o melhor resultado, de 9,14%, em 30 min de eletrólise com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mA cm^{-2} , sendo esta eficiência quatro vezes maior que para melhor eficiência em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O estudo da relação TOC / AOX indica que após as eletrólises houve a adição de cloreto as substâncias orgânicas gerando espécies organocloradas que apresentam uma relação de aproximadamente 1 átomo de cloro para cada 5 átomos de carbono.

ABSTRACT

The electrochemical degradation of the azo dye Acid Black 210 (AB210) using dimensionally stable anodes of composition $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ and $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ prepared by thermal decomposition of polymeric precursors was studied. The effects of the presence and concentration of chloride, electrode composition, current density, and electrolysis time on the electrochemical oxidation of 100 ppm dye PA210 were evaluated.

In all the studied conditions, the removal of the absorbance at 465 nm (λ_{max}) was greater than 94% after 30 min of electrolysis. The reduction of TOC was proportional to the concentration of chloride ions in the electrolyte and was not shown to be dependent on electrode composition. The formation of organochloride species varied in the range from 8 to 16 ppm, with higher concentrations of AOX being obtained for the electrolyte with high chloride concentration. The maximum reduction of TOC was 25% after 90 min of electrolysis, at a current density of 25 mA cm^{-2} , for the electrolyte $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

The current efficiency was calculated in relation to TOC, and the best result was 9.14% after 30 min of electrolysis in $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ at 25 mA cm^{-2} . This efficiency is four times higher than the best efficiency obtained by using only H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} as electrolyte.

The study of the TOC / AOX relationship indicates that there was addition of chloride to the organic substances after electrolysis, thus generating organochloride species with a ratio of about 1 atom of chlorine for every 5 carbon atoms.

I – Introdução

1.1 – Aspectos Gerais

Nos últimos anos, questões ambientais têm merecido destaque na mídia nacional e internacional. Praticamente todas as reuniões de Chefes de Estado contêm em suas pautas temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais, com o objetivo de futuramente alcançar o desenvolvimento auto-sustentável. Esse é definido como o progresso industrial que atende as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações em suprirem as suas próprias necessidades¹.

Diversos setores industriais são responsáveis pela melhora da qualidade de vida, dentre estes, muitas indústrias relacionadas à química merecem destaque como refinarias de petróleo, indústria de couro, têxteis e farmacêuticas. Porém essas também são reconhecidas como grandes geradoras de resíduos industriais.

Dentre esses setores, a indústria de couro merece destaque, pois de acordo com o site do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES)², em 2001, a indústria de couro no Brasil era constituída por 450 curtumes. Só no estado de São Paulo, os curtumes estão presentes em trinta e sete cidades, das quais Barretos, Brodowski, Franca, Leme e Mococa localizam-se na região de Ribeirão Preto³.

A indústria do couro tem como objetivo transformar a pele animal em um produto com características adequadas para o seu uso, como por exemplo, cor, textura e maleabilidade. O processamento da pele compreende uma série de etapas que levam a modificações em sua aparência e nas suas propriedades, resultando no

couro que posteriormente é utilizado para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos⁴. As etapas responsáveis pela obtenção de um produto estável são conhecidas como curtimento. No processamento do couro, muitas substâncias químicas são utilizadas dentre as quais podemos destacar: cloretos, amônia, íons crômio, tensoativos, ácido fórmico, óleos sulfonados, resinas acrílicas, microbiocidas, taninos naturais e/ou sintéticos, corantes, etc. A quantidade de água utilizada no processamento do couro é muito grande e por esse motivo, ao final do processo, é obtido um efluente aquoso que apresenta alto teor de matéria orgânica e baixa biodegradabilidade^{5,6,7,8,9}.

A Química Moderna tem como principal objetivo melhorar a qualidade de vida do mundo¹⁰. Entretanto, os avanços alcançados por essa ciência não deveriam vir acompanhados pela contaminação ambiental por substâncias potencialmente poluentes, uma vez que essas podem causar a deterioração do meio ambiente, o que seria contraditório ao objetivo inicial. Para minimizar esse problema seria necessário o desenvolvimento de processos alternativos menos poluentes. No entanto, isso nem sempre é possível e a substituição de unidades industriais já instaladas acarretaria em elevados investimentos. Assim sendo, uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto ambiental causado por substâncias tóxicas é o desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes industriais que permitam atingir baixos níveis de contaminantes¹¹.

Entre os processos de tratamento de resíduos comumente utilizados industrialmente estão a incineração e o tratamento biológico¹¹. Embora esses processos sejam bastante eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, apresentam algumas limitações que cabem ser destacadas.

A incineração necessita de elevadas temperaturas (superiores a 800°C), o que encarece o processo. Além disso, uma oxidação incompleta pode levar à formação de traços de dioxinas e furanos, compostos que possuem elevado potencial tóxico¹¹.

O tratamento biológico é o mais utilizado para a oxidação de contaminantes orgânicos devido ao seu baixo custo e à possibilidade de tratar grandes volumes de efluentes. Entretanto, a capacidade de certos microorganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada. Variações no pH, na estrutura e na concentração do contaminante e na composição do meio podem atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido, inibindo ou paralisando o metabolismo do microorganismo. Além disso, os tratamentos biológicos convencionais requerem um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos e são pouco eficientes na remoção da cor sendo que, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração mais acentuada^{11,12}.

1.2 – O processo eletroquímico

Entre os processos de descontaminação ambiental que vêm sendo estudados e desenvolvidos, os processos eletroquímicos vêm recebendo atenção crescente nos últimos anos e representam uma alternativa para o tratamento de efluentes aquosos industriais. Esses métodos apresentam as seguintes vantagens^{13,14,15}:

- **Versatilidade:** Estes métodos podem ser utilizados para tratar efluentes líquidos e sólidos, por meio da oxidação direta ou indireta de substratos, geralmente orgânicos; redução e eletrodeposição de metais e separação de fases. Esses processos podem inclusive desempenhar a função de biocida.

- **Automaticidade:** O potencial elétrico (E) e a corrente (i) são os dois principais parâmetros presentes nos processos eletroquímicos. Esses são de fácil aquisição e controle.
- **Eficiência energética:** Métodos eletroquímicos trabalham a baixas temperaturas se comparados a alguns processos, como por exemplo, a incineração. O potencial pode ser controlado e as células e eletrodos podem ser projetados de forma a minimizar o consumo de energia.
- **Custo reduzido:** Sistemas eletroquímicos são dispendiosos quando comparados a sistemas biológicos devido ao alto custo de energia. As suas vantagens, porém, para o tratamento de compostos resistentes à biodegradação, podem torná-los competitivos. Nesses casos, os métodos eletroquímicos podem ser utilizados juntamente com outros métodos como uma das etapas do processo de tratamento, o que deve contribuir para o aumento da eficiência de degradação e para a diminuição do custo total do tratamento.

I.2.1 – Ânodo Dimensionalmente Estável

O uso de eletrodos de óxido, tipo DSA[®] (Ânodo Dimensionalmente Estável), na oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas é bastante viável, uma vez que esses eletrodos apresentam elevada atividade catalítica, elevada estabilidade frente ao processo de corrosão anódica e excelente estabilidade mecânica. Esses eletrodos são constituídos basicamente por um suporte metálico, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositada uma camada de óxido eletricamente condutor^{12,25,16}. Estudos têm mostrado que poluentes orgânicos podem ser mineralizados sobre esses ânodos por oxidação indireta, usando íons cloreto como

mediador inorgânico. Estudos de oxidação eletroquímica do surfactante dodecilbenzenossulfonato de sódio sobre Ti-Ru-SnO₂ mostraram que na presença de íons cloreto o surfactante foi completamente mineralizado¹⁷. Nesse estudo verificou-se ainda, por meio de análises de cromatografia gasosa, a formação de traços de compostos organoclorados. Entretanto eles desapareceram durante a eletrólise¹⁷.

A completa oxidação de fenol foi atingida por meio de eletro-oxidação mediada por cloreto utilizando o DSA[®] Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂. Nesse estudo também foi constatado a formação de compostos organoclorados sendo que há a formação de grande quantidade desses no início da eletrólise, porém eletrólises prolongadas levam a diminuição do nível desses compostos¹⁸.

Zanoni *et al.*¹⁹ utilizaram eletrodos do tipo Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ (x= 0,01; 0,05; 0,10 e 0,30) de área superficial de 1,28 cm² para degradar uma solução de corante vermelho ácido 29 de concentração 4.0x10⁻⁵ mol L⁻¹ na presença de 0,5 mol L⁻¹ de íons cloreto. Esses estudos mostraram que maior quantidade de cloro é produzida com eletrodos que possuem menor quantidade de irídio em sua composição. Durante a degradação do corante observou-se, depois de 5 min, total supressão dos sinais de absorbância característicos do grupo cromóforo de corante (530, 514 e 371 nm).

I.2.1.1 - Os eletrodos Ti/Ir_xO₂Sn_(1-x)O₂

Entre os óxidos de metais preciosos, o IrO₂ é o que apresenta maior sobrepotencial para a reação de desprendimento do O₂ (RDO) em meio ácido²⁰; ele também é estável em potencias onde eletrodos de RuO₂ (outro DSA[®] comum) não são²¹. É possível aumentar a estabilidade desse óxido adicionando-se outro óxido.

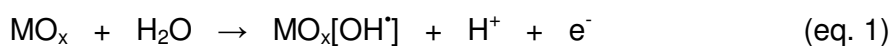
Atualmente o óxido de estanho vem sendo utilizado para esse propósito, pois ele consegue aumentar consideravelmente o tempo de vida dos eletrodos com óxido de irídio, SnO₂ também retarda as transições redox da RDO e favorece a seletividade para a reação de desprendimento de cloro (RDC)²².

Eletrodos de óxido misto vem sendo amplamente estudado em nosso grupo de pesquisa^{19,21,23,24}. Profeti *et al.* realizaram toda a caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica desses materiais, mostrando a eficácia do método de preparação dos eletrodos utilizados nesse trabalho. Costa *et al.* conseguiram uma redução de cerca de 10% da concentração de carbono orgânico total (TOC) em um efluente de curtume com TOC inicial de 1005 mg L⁻¹ utilizando o eletrodo Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ com uma área superficial de 2 cm² a densidade de corrente de 25 mA cm⁻² em uma célula eletroquímica com um volume de 50 mL de efluente.

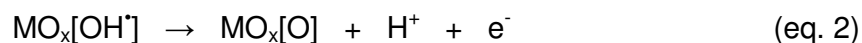
I.2.2 - Oxidação Direta e Oxidação Indireta

A oxidação anódica pode ser utilizada no tratamento de efluentes com elevadas concentrações de espécies potencialmente poluentes, possibilitando, principalmente, a oxidação de espécies orgânicas. Pode ocorrer por troca direta de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo ou, de forma indireta, pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo^{12,25,26}.

A oxidação eletroquímica direta de compostos orgânicos pode ocorrer por meio de um mecanismo no qual a primeira etapa é a oxidação de moléculas de água sobre a superfície do eletrodo (MO_x) de acordo com a equação 1²⁷:



Os radicais hidroxilas produzidos podem oxidar o reticulado do óxido a estados de oxidação maiores formando um óxido superior de acordo com a equação 2²⁷:



O óxido superior formado participa então na oxidação seletiva dos poluentes orgânicos (R) sem promover total mineralização (equação 3)¹²:

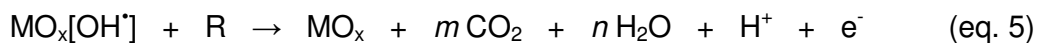


Paralelamente a oxidação da matéria orgânica, pode ocorrer simultaneamente à reação de formação e desprendimento de oxigênio:



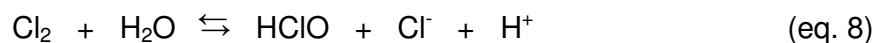
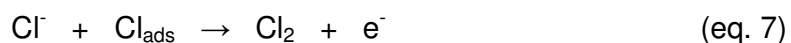
Os eletrodos nos quais o mecanismo acima ocorre, ou seja, nos quais os íons metálicos da superfície sofrem transição, formando um óxido superior, são chamados de eletrodos ativos. Um exemplo desse tipo de eletrodo é Ti/Ti_xRu_yO₂²⁸.

É possível também que os radicais hidroxilas eletrogerados oxidem diretamente os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água, como indicado na equação abaixo:

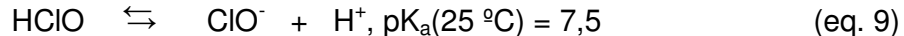


Esses eletrodos são chamados de eletrodos não ativos. Nesses eletrodos não ocorrem formação de óxido superior e eles atuam simplesmente como um poço de elétrons, o que faz com que eles exibam alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de O₂²⁹. Um exemplo desse tipo de eletrodo é o Ti/PbO₂²⁸.

A oxidação eletroquímica indireta de poluentes orgânicos ocorre via eletrogeração *in situ* de espécies catalíticas que apresentam elevado poder oxidante. Embora um grande número de oxidantes eletrogerados possam ser usados, tais como reagente de Fenton e ozônio, o íon hipoclorito é o oxidante mais freqüentemente empregado no tratamento de efluentes aquosos. O mecanismo proposto de sua eletrogeração a partir de uma solução contendo íons cloreto envolve as seguintes etapas^{12,30}:



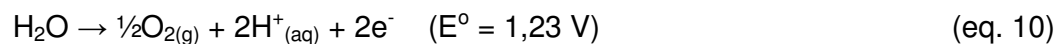
O ácido hipocloroso se dissocia originando o ânion hipoclorito:



A presença das espécies Cl_2 , HClO e ClO^- é dependente do pH. Em pH ácido a grande maioria das espécies d estão na forma de HClO , em pH básico a espécie predominante passa a ser ClO^- ³¹. Todas essas espécies de cloro são tipicamente referidas como cloro ativo, e em geral essas espécies não levam a mineralização do composto orgânico³⁰.

I.2.2.1 - RDCI x RDO

A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é o principal fator na perda de eficiência de corrente na oxidação de compostos orgânicos, pois a reação de desprendimento do oxigênio (eq. 9) ocorre simultaneamente e por isso compete com a reação de oxidação do composto orgânico.



A reação de desprendimento de cloro ocorre em um potencial termodinâmico de maior valor:



então eletrólises em soluções aquosas contendo cloreto deveriam favorecer o desprendimento de oxigênio frente ao cloro. Porém, na prática, o desprendimento de cloro ocorre em menor sobrepotencial³² (Figura 1) para a maioria dos óxidos metálicos, enquanto o desprendimento do oxigênio normalmente apresenta alto sobrepotencial e forte dependência do material eletrodico. Wu *et al.*³³ mostraram que em DSA[®]s a RDCI ocorre no potencial de 1,24 V vs ERH e a RDO ocorre em 1,44 V vs ERH. Então normalmente a adição de cloreto na eletrólise aumenta a eficiência de corrente³⁴, pois parte da corrente que seria destinada para a reação não desejada de desprendimento de oxigênio, vai para a reação desejada de desprendimento de cloro.

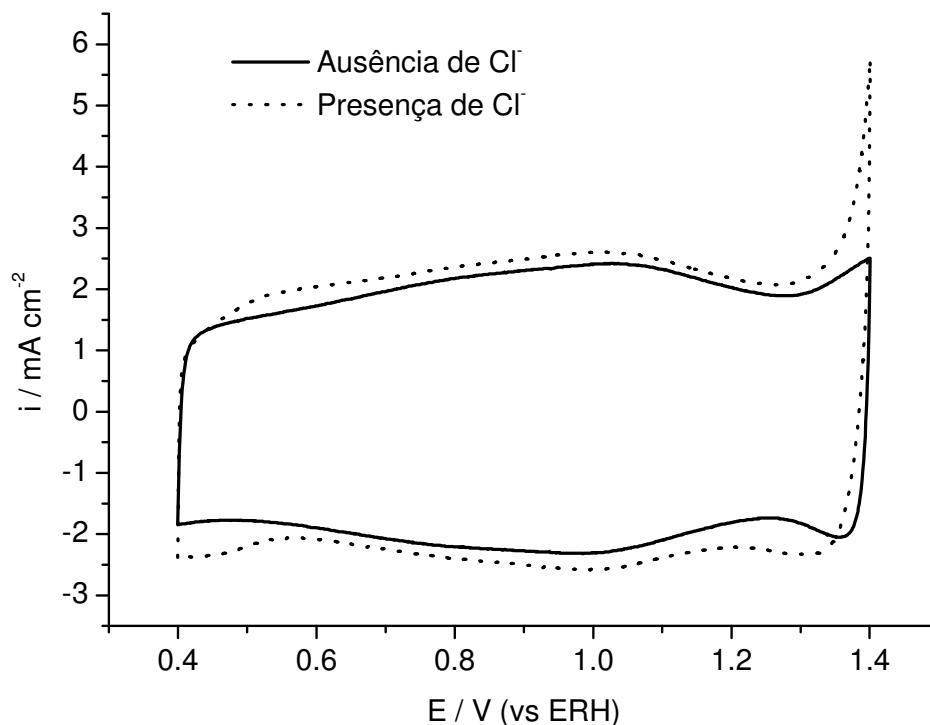


Figura 1: Voltamogramas cíclicos registrados para a composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ para exemplificar o desprendimento de cloro frente ao oxigênio. Solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de potenciais = 50 mV s^{-1} .

I.3 – Corantes

Dentre os diversos compostos utilizados na indústria do couro, os corantes merecem destaque, pois são utilizados em diversos setores industriais, como a indústria têxtil, de curtume, farmacêutica, de cosméticos, alimentícia, etc. Os corantes representam um problema ambiental sendo que, mesmo em baixas concentrações, são capazes de afetar a transparência da água e a solubilidade de gases, em especial do oxigênio. Além disso, muitos corantes possuem estruturas aromáticas complexas que normalmente são resistentes à degradação por microorganismos³⁵ e, usualmente, os corantes comerciais são resistentes à luz, o que dificulta sua degradação por processos fotocatalíticos³⁶.

Azo-corantes representam aproximadamente 60-70% do total de corantes sintéticos. Normalmente eles são preparados combinando um composto azo (-N=N-) com um fenol ou com uma amina aromática. No mundo são produzidos cerca de 750.000 t/ano de corantes e pigmentos, sendo que cerca de 26.500 t/ano é consumido no Brasil e desta quantidade, aproximadamente 12% dos corantes orgânicos são perdidos durante as etapas de produção e processamento³⁷. Por ano é estimado que, no mundo, cerca de 50.000 toneladas de corantes são descarregadas pelas indústrias de tingimento³⁸. O corante Preto Ácido 210 (PA210) é um azo-corante largamente utilizado na indústria de couro³⁹ e por isso tem chamado a atenção de alguns autores com a finalidade de estudar métodos que levem a sua degradação e diminuição da cor do efluente gerado.

Ozdemir *et al.*³⁹ estudaram a descolorização do PA210 por uma bactéria bioluminescente, *Vibrio harveyi* TEMS1, onde conseguiram uma redução de 39% e 94% da cor em 24 h de incubação em condição de agitação e estática, respectivamente, para uma solução de 100 ppm do corante comercial, porém não houve nenhum estudo sobre a redução da matéria orgânica.

Mohan *et al.*⁴⁰, utilizando bactérias em um reator de lote seqüencial de volume de 1L, trabalhando de modo periódico descontínuo em condições anaeróbicas-aeróbicas-anaeróbicas, obtiveram uma redução de 91% de demanda química de oxigênio em 37 dias, sendo 22 dias de aclimação da bactéria, mais 15 dias de adição de uma mistura contendo o corante PA210 na concentração de 25 ppm mais diversos nutrientes, (adição de 0,56 kg COD / m³ por dia), a uma redução de cor total em 10h após a adição do corante.

Li *et al.*⁴¹ trabalharam com um método combinando sonoquímica e grafite esfoliado, onde em sua melhor condição (0,8 g/L de grafite esfoliado, à 51°C em pH

1) conseguiram uma remoção de cor da ordem de 98% em 120 min, partindo de uma solução inicial de 50 mL com 60 ppm do PA210. Também neste caso não houve nenhum estudo sobre a mineralização / oxidação do corante.

A grande utilização de corantes AZO na indústria de curtume se demonstra bem preocupante, devido a sua toxicidade e especialmente pelo fato de a sua redução *in vivo* levar a clivagem do grupo AZO formando aminas aromáticas mutagênicas e cancerígenas^{36,42,43}. Em diversas regiões, como na Europa, o comércio e o uso deste tipo de corante já é restrito por leis⁴³.

Nesse trabalho propõe-se estudar a eletro-oxidação do azo corante Preto Ácido 210 (Figura 2) que é muito utilizado na indústria do couro.

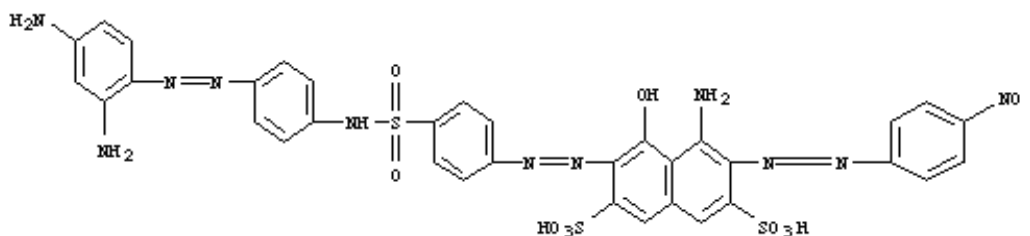


Figura 2: Fórmula estrutural do corante Preto Ácido 210

I.4 – Tratamento eletroquímico de efluentes de curtume

O tratamento eletroquímico apresenta-se como um método promissor para aplicação em tratamento de efluentes, mas uma preocupação constante é determinar-se se os produtos formados não apresentam também alto grau de toxicidade. Neste contexto a indagação recorrente é que a oxidação de espécies orgânicas na presença de íons cloreto pode levar a formação de compostos organoclorados que são altamente tóxicos. Também é importante ressaltar que efluentes de curtumes geralmente apresentam em sua composição quantidades

apreciáveis de cloreto, na faixa de 500 a 8000 ppm de cloreto^{5,6,28,23}. Desta forma os íons Cl^- podem ter dois papéis, ou seja, em um primeiro momento podem ser oxidados formando espécies altamente reativas que ajudariam no processo de oxidação das espécies orgânicas e, por outro lado, poderiam levar a formação de organoclorados. Desta forma, faz-se necessário estudar a eletro-oxidação destes poluentes em presença de íons Cl^- para determinar-se a viabilidade de tais processos.

Processos eletroquímicos têm sido utilizados em nosso grupo de pesquisa para a degradação de efluentes de curtume. Costa *et al.*²³ estudaram o tratamento eletroquímico de um efluente real de curtume utilizando DSA[®] de diversas composições de óxidos metálicos contendo estanho, irídio, rutênio e titânio. Foram obtidos redução apreciável de absorção na região do UV-vis. A remoção de TOC da ordem de 40%, partindo de uma quantidade inicial de 1005 mg L⁻¹ de carbono, em 5 h de eletrólise a densidade de corrente de 100 mA cm⁻². Análises realizadas com *Daphnia similis* demonstraram que houve diminuição significativa da toxicidade do efluente após o tratamento eletroquímico.

Costa *et al.*³¹ também estudaram o efeito da concentração de cloreto no tratamento eletroquímico de um efluente sintético de curtume, em sua melhor condição observou-se uma redução de 44% de TOC partindo de uma carga orgânica inicial de 932 mg L⁻¹ utilizando como eletrólito 0,5 mol L⁻¹ de NaCl em 5 h de eletrólise a 20 mA cm⁻². Foi observado que com maior quantidade de cloreto ocorre uma maior remoção de TOC e COD, porém aumenta a toxicidade, que foi atribuída à possível formação de organoclorados.

Além disso, vem sendo desenvolvida uma dissertação de mestrado sobre a eletro-oxidação de ácido tânico utilizando DSA[®] em meio de íons cloreto com o

objetivo de estudar a sua degradação e a possibilidade de formação de compostos organoclorados.

Neste contexto, este trabalho procura verificar o processo de degradação eletroquímica do corante PA210 e a formação de compostos organoclorados em processos eletroquímicos na presença de íons cloreto. Desta forma pretende-se obter informações suplementares sobre o processo de eletro-oxidação de efluentes de curtume.

1.5 – Métodos de avaliação dos processos eletrolíticos

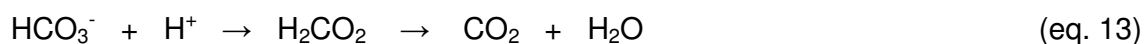
I.5.1 - Carbono Orgânico Total – TOC

A remoção de carbono orgânico total é um importante parâmetro para se avaliar a eficiência do processo de oxidação. O TOC pode ser definido como a diferença entre o Carbono Total (TC) e o Carbono Inorgânico (IC) presentes em uma solução e está diretamente correlacionado com a concentração das espécies orgânicas do meio. A determinação do TOC é, portanto, uma das formas de se avaliar o potencial poluente de uma determinada solução.

O método para a determinação do TOC utilizado neste trabalho envolve a combustão da amostra e a formação de dióxido de carbono que é determinado espectroscopicamente. Para a medição a amostra é introduzida em um tubo de combustão. Neste tubo ocorre a combustão da amostra a 680 °C e todo carbono é convertido à dióxido de carbono e outros produtos de combustão. Estes são levados até o desumidificador por um gás de arraste, onde os produtos são resfriados e desidratados. Em seguida, são carregados até um purificador de halogênios, onde o

cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente são levados até uma célula que analisa o dióxido de carbono por infravermelho não dispersivo.

As amostras podem conter também “carbono inorgânico” que consiste no carbono contido em carbonatos e no dióxido de carbono dissolvido na solução. Por este motivo é necessário determinar esta quantidade para se poder distinguir entre diferentes fontes de carbono, ou seja, entre carbono orgânico ou inorgânico. Esta determinação é feita acidificando a amostra com uma pequena quantidade de ácido clorídrico para se obter um pH menor que 3 em que todos os carbonatos são convertidos a dióxido de carbono (eq. 12 e 13):



Após isso o dióxido de carbono dissolvido na amostra é volatilizado borbulhando-se ar ou nitrogênio gasoso que não contenha dióxido de carbono através da amostra. O dióxido de carbono proveniente de carbono inorgânico é analisado por um analisador de gás por infravermelho não dispersivo⁴⁴. Assim pode-se determinar carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total.

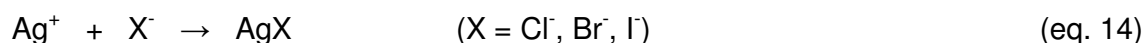
I.5.2 – Substâncias Organoalogenadas Adsorvíveis – AOX

A formação de substâncias orgânicas contendo cloro em suas estruturas, será investigada devido ao alto poder tóxico desta classe de substâncias. O método aplicado neste trabalho envolve a adsorção destas substâncias sobre carbono, a sua calcinação e análise dos haletos produzidos após a absorção dos gases de combustão em solução aquosa. O primeiro passo na análise de AOX é a adsorção dos hidrocarbonetos halogenados (HCH) em carvão. Em seguida esse carvão

ativado precisa ser lavado com uma solução de NaNO_3 para a remoção de interferentes inorgânicos.

Para a conversão do HCH para um estado analisável, o carvão ativado é queimado em um forno, com fluxo de oxigênio, a cerca de $950\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre a formação de água, dióxido de carbono e haletos de hidrogênio.

Após a secagem desses gases, o haleto é determinado por microcoulometria. Esse processo ocorre em meio de ácido acético de acordo com a seguinte reação:



Os íons pratas necessários para a precipitação do haleto são gerados eletroquimicamente pela oxidação do ânodo de prata. Após uma conversão quantitativa do haleto, a concentração dos íons de prata no eletrólito aumenta. Esse momento é o ponto final da titulação. A quantidade de haleto é computada por meio da lei de Faraday e da quantidade de carga consumida até a conversão analítica estar completa. Os resultados para a medição de qualquer organoalogenado (Cl^- , Br^- , I^-) é sempre expresso em mg de Cl^- por litro⁴⁵.

II – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação do corante Preto Ácido 210, utilizado no processo de curtimento do couro, por processo eletroquímico na presença de íons Cl^- , pois este corante apresenta grupo AZO e é extremamente problemático. Este estudo deve permitir avaliar o processo de eletro-oxidação deste tipo de corante de maneira geral tomando-se este estudo como modelo.

III - Procedimento experimental

III.1 – Preparação dos eletrodos

Os estudos de degradação eletroquímica foram realizados utilizando-se eletrodos com duas composições: (1) $\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$; (2) $\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Esses eletrodos foram preparados pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos, conhecido como o método de Pechini. Todas as composições foram feitas em triplicatas. Esse método é baseado na habilidade de ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos em formar quelatos com diversos cátions metálicos. Posteriormente, o quelato do metal de interesse é adicionado sob aquecimento a um álcool polihidroxilado, ocorrendo assim uma reação de poliesterificação. Após esta reação, forma-se uma rede polimérica na qual os cátions metálicos ficam fortemente incorporados e homogeneamente distribuídos. Desta forma o método de Pechini permite a obtenção de filmes uniformes, com superfícies homogêneas, além de permitir controlar de maneira eficiente a composição dos filmes¹⁶.

III.1.1 - Preparação e padronização das soluções precursoras.

III.1.1.1 - Preparação da solução precursora de irídio

Para preparar a solução precursora de irídio, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Merck) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - Mallinckrodt) foram utilizados na razão 50%:50% em massa. Em um béquer contendo 250 mL de HCl (Vetec) 1:1 (v:v), 3,007 g de cloreto de irídio(III) tri-hidratado (Acros) foi adicionado. Essa solução foi mantida sob aquecimento e agitação magnética. Para garantir a completa solubilização do sal,

foram adicionadas 25 gotas de H_2O_2 30% (Synth). O H_2O_2 tem a função de oxidar Ir^{3+} a Ir^{4+} facilitando a solubilização do sal, uma vez que o último é mais solúvel em água do que o primeiro. Em um outro béquer, o ácido cítrico foi dissolvido no etilenoglicol a $65\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética. Em seguida a temperatura foi elevada a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e nesse ponto a solução de cloreto de irídio preparada anteriormente foi adicionada. A razão molar entre irídio e ácido cítrico foi de 1:3. A temperatura foi rigorosamente controlada de forma a não exceder $95\text{ }^\circ\text{C}$. A mistura foi mantida sob aquecimento até eliminação completa do HCl. Ao final desse processo foi obtida a solução precursora de irídio, de cor marrom-esverdeada.

III.1.1.2 - Padronização da solução precursora de irídio por gravimetria

A concentração de irídio na solução precursora foi determinada por gravimetria. Para isso 0,5 g da solução foi precisamente pesado em um cadinho e submetido à calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por três horas. Em seguida, o cadinho contendo o produto da calcinação foi deixado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, ele foi pesado até obtenção de massa constante. Essa determinação foi realizada em triplicata. O produto obtido foi o IrO_2 , cuja cor é preta. A concentração de Ir determinada foi $(3,232 \pm 0,040) \times 10^{-4}$ mol de Ir / g de resina.

III.1.1.3 - Síntese do citrato de estanho

Para preparar citrato de estanho, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Merk) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Merk) foram utilizados na razão em mol de 1:2. Primeiramente o cloreto de estanho foi dissolvido na solução do ácido cítrico sob agitação constante e, em seguida, foi adicionado NH_4OH $2,0\text{ mol dm}^{-3}$ gota a gota,

com agitação e controle de pH até valores próximos de 3, havendo a formação de um precipitado branco. Após se atingir o pH desejado, a mistura foi centrifugada e como precipitado foi obtido o citrato de estanho, que foi lavado diversas vezes com água deionizada para retirar todo o excesso de cloreto. Então o citrato de estanho foi mantido em estufa a 70 °C por 24 horas para a secagem do sal

III.1.1.4 - Preparação da solução precursora de estanho

Para preparar a resina precursora de estanho, ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ - Merck) e etilenoglicol ($C_2H_6O_2$ - Mallinckrodt) foram utilizados na razão 50%:50% em massa. A quantidade de citrato de estanho empregada foi a necessária para se obter a proporção de 1 mol de estanho para 3 mols de ácido cítrico. Primeiramente, o ácido cítrico foi dissolvido no etilenoglicol a 65 °C sob agitação magnética. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C e nesse ponto o citrato de estanho foi adicionado. A temperatura foi rigorosamente controlada de forma a não exceder 95 °C. Após adição de todo citrato de estanho, HNO_3 concentrado (Quimis) foi adicionado gota a gota até completa dissolução do sal. Observou-se um intenso desprendimento de NO_2 e um acentuado aumento da viscosidade da solução, obtendo-se, assim, a solução precursora de estanho de cor amarelada.

III.1.1.5 - Padronização da solução precursora de estanho por gravimetria

A concentração de estanho na solução precursora foi determinada por gravimetria. Para isso 1 g da solução foi precisamente pesado em um cadinho e submetido à calcinação a 550 °C por quatro horas. Em seguida, o cadinho contendo o produto da calcinação foi deixado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, ele foi pesado até obtenção de massa constante. Essa

determinação foi realizada em triplicata. O produto obtido foi o SnO₂, cuja cor é levemente amarela. A concentração de Sn determinada foi $(7,05 \pm 0,04) \times 10^{-4}$ mol de Sn / g de resina.

III.1.1.6 – Adição de antimônio na solução precursora de estanho

O SnO₂ possui a capacidade de promover a oxidação completa de compostos orgânicos, o que faz com que ele seja um material eletródico promissor para a remoção de espécies orgânicas de efluentes industriais. No entanto, esse óxido apresenta baixo tempo de vida útil, ou seja, o eletrodo perde rapidamente sua atividade. Uma maneira de aumentar a estabilidade eletroquímica e a condutividade dos eletrodos de SnO₂ consiste em dopá-lo com antimônio. O antimônio é o dopante mais utilizado pois sua presença não altera significativamente a estrutura cristalina do SnO₂, o que se deve à similaridade entre os raios iônicos do Sb⁵⁺ (0,71 Å) e do Sn⁴⁺ (0,69 Å)⁴⁶.

Foi adicionado na solução precursora de estanho 2,0% em mol de antimônio em relação ao número de mols de estanho. A adição foi realizada dissolvendo-se Sb₂O₃ (Riedel-de Haën) na solução precursora de estanho à temperatura de 60 °C sob agitação magnética e adição de algumas gotas de HNO₃ concentrado (Nuclear). A solução foi aquecida até completa dissolução do Sb₂O₃.

III.1.2 – Montagem dos eletrodos.

III.1.2.1 - Pré-tratamento dos suportes de titânio

Placas de titânio foram utilizadas como suporte para a preparação dos filmes de óxidos. As dimensões e o modelo de placa utilizados na preparação dos

eletrodos é apresentado na Figura 3. Os eletrodos, que contam com uma área geométrica total de 2 cm^2 (os filmes de óxidos foram depositados nos dois lados do suporte), foram utilizados para a caracterização eletroquímica das diversas composições e para os ensaios de oxidação do efluente de curtume.

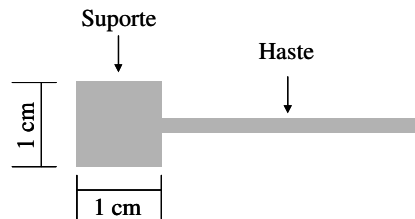


Figura 3: Modelo da placa de titânio usada como suporte dos eletrodos

Os suportes de titânio foram submetidos ao seguinte pré-tratamento:

- 1) Jateamento com granalha de aço: Ela tem como objetivo aumentar a rugosidade do suporte de titânio possibilitando uma melhor aderência do filme de óxido no mesmo.
- 2) Imersão em água deionizada em ebulição durante 30 min: Essa etapa tem como objetivo remover impurezas presentes no titânio.
- 3) Ultrassonicação em isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ - Mallinckrodt) durante 30 min: Essa etapa permite eliminar as impurezas orgânicas.
- 4) Imersão em solução de HCl (Vetec) 20% (v) em ebulição por 5 min: Essa etapa tem como objetivo remover o ferro remanescente da etapa 1.
- 5) Imersão em solução de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – Synth) 10% (m) em ebulição por 20 min: Essa etapa visa remover a camada de TiO_2 que se forma sobre o titânio metálico.

III.1.2.2 - Deposição dos filmes de óxido sobre o substrato metálico

Partindo-se das soluções precursoras de estanho e irídio, misturas precursoras foram preparadas levando-se em consideração as frações molares esperadas nas misturas de óxidos metálicos (composições nominais). Cabe ressaltar que as misturas precursoras muito viscosas foram diluídas com etilenoglicol para facilitar a etapa posterior de pincelamento e evitar esfrelamento dos filmes de óxidos.

Uma vez preparada, a mistura precursora foi pincelada sobre os suportes de titânio previamente tratados. Após o pincelamento, os suportes foram mantidos em estufa a 120-130 °C por 5 min (etapa na qual ocorre a polimerização da mistura precursora na superfície do suporte). Em seguida, o suporte foi calcinado a 450 °C e fluxo de oxigênio de 5 L min⁻¹ por 5 min. Essas etapas foram repetidas até se obter a massa de óxido desejada. Após isso, o eletrodo foi calcinado nas mesmas condições de temperatura e fluxo de oxigênio mencionadas anteriormente por 1h.

A massa de óxido a ser depositada no substrato foi calculada considerando uma espessura nominal de 2 μm. Dispondo-se da área geométrica dos suportes, das densidades dos óxidos formados (Tabela 1) e da fração molar de cada óxido, a massa a ser depositada no suporte foi calculada por meio da seguinte equação:

$$m = e \times A \times \sum_{i=1}^n (X_i \times \rho_i) \quad (\text{eq. 15})$$

onde **m** é a massa de óxido a ser depositada; **e** é a espessura do filme; **A** é a área do suporte na qual será depositada o óxido; **X_i** é a fração molar do óxido *i*, **ρ_i** é a densidade do óxido *i* e; **n** é o número de óxidos constituintes (nesse trabalho n = 2).

Na Tabela 1 são apresentadas as densidades dos óxidos estudados neste trabalho.

Tabela 1: Densidades dos óxidos estudados neste trabalho^{47,48,49}

Óxidos	Densidade (g cm ⁻³)
SnO ₂	6,95
IrO ₂	11,7

III.1.2.3 - Confecção final dos eletrodos

Após a calcinação por 1 h, a haste do substrato foi lixada para retirar a camada de óxido de titânio formada durante o processo de calcinação. Após a remoção da camada de TiO₂, um contato elétrico foi estabelecido entre um fio de cobre e a haste do eletrodo por meio de solda ponto. A outra extremidade do fio de cobre foi soldada a um fio de cobre de espessura maior. Após isso, o eletrodo foi embutido em um tubo de vidro de modo a deixar exposto somente o filme de óxido. Posteriormente as extremidades do tubo foram vedadas com cola de silicone. Na Figura 4 é apresentada uma ilustração de um eletrodo recém preparado.

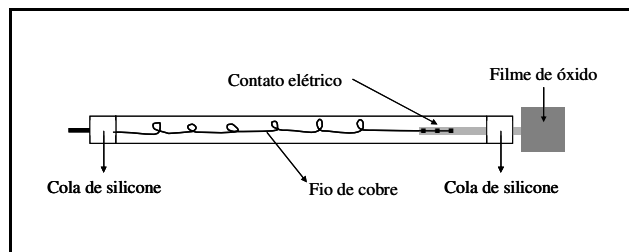


Figura 4: Representação esquemática de um eletrodo recém preparado

III.2 - Tratamento eletroquímico

Os ensaios de degradação foram realizados em uma célula conforme apresentada na Figura 5. O volume de solução de corante e ácido utilizado foi de 50

mL com a adição direta do sal NaCl. Como eletrodos de trabalho (ET) foram utilizados os DSA[®], como contra-eletrodos (CE) foram utilizados fios de platina platinizado e como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

Os voltamogramas cíclicos foram obtido à velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em um intervalo de potencial compreendido entre 0,4 e 1,4 V vs. ERH.

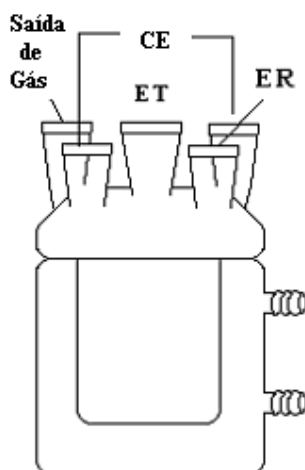


Figura 5: Esquema da célula eletroquímica utilizada

As eletrólises foram realizadas, com agitação magnética, em modo galvanostático com densidade de corrente de 25 mA cm⁻² por 30, 60 e 90 minutos. Eletrólises de 5 horas foram realizadas nas seguintes densidades de correntes: 25, 50, 75 e 100 mA cm⁻². Os eletrólitos de suporte foram: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + 500 ppm de Cl⁻, H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + 1500 ppm de Cl⁻ (ambos com adição direta de NaCl) e HCl 0,1 mol L⁻¹ (equivalente a 3545 ppm de Cl⁻). Esses valores de concentração de cloreto estão na faixa da concentração dessa espécie em efluentes de curtume.

III.3 - Reagentes e Aparelhos

O corante utilizado foi de uso comercial com o nome de PRETO DUACOURO MK da marca A CHIMICAL S.A. Nos experimentos todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica, o H₂SO₄ e o NaCl da Merck e o HCl da J. T. Baker. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Millipore Milli-Q).

As medidas de Carbono Orgânico Total foram feitas em um analisador TOC-V_{C_{PN}} da Shimadzu. Os espectros UV-Vis foram registrados com um espectrofotômetro da Varian modelo Cary 50 Conc. As concentrações de compostos organoclorados foram analisadas em duplicatas pelo IDC multi X 2000 AOX Analyzer da Analytik Jena. O tratamento eletroquímico foi realizado em um potenciostato/galvanostato da Autolab PGSTAT30 acoplado a um microcomputador.

IV – Resultados e Discussão

IV.1 - Caracterização Eletrodica

Inicialmente foram realizados 50 voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , isso é necessário para que ocorra a hidratação do sites superficiais de difícil acesso.

Na Figura 6 são apresentados os voltamogramas cíclicos para as duas composições em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e pode ser observado que para a composição com maior quantidade de óxido de irídio maior é a área voltamétrica. O comportamento voltamétrico dessa mistura de óxidos tem características de eletrodos puros de óxido de irídio, onde o pico observado em aproximadamente $1,1 \text{ V vs ERH}$ pode ser atribuído a transição Ir (IV) / Ir (VI) ²⁴.

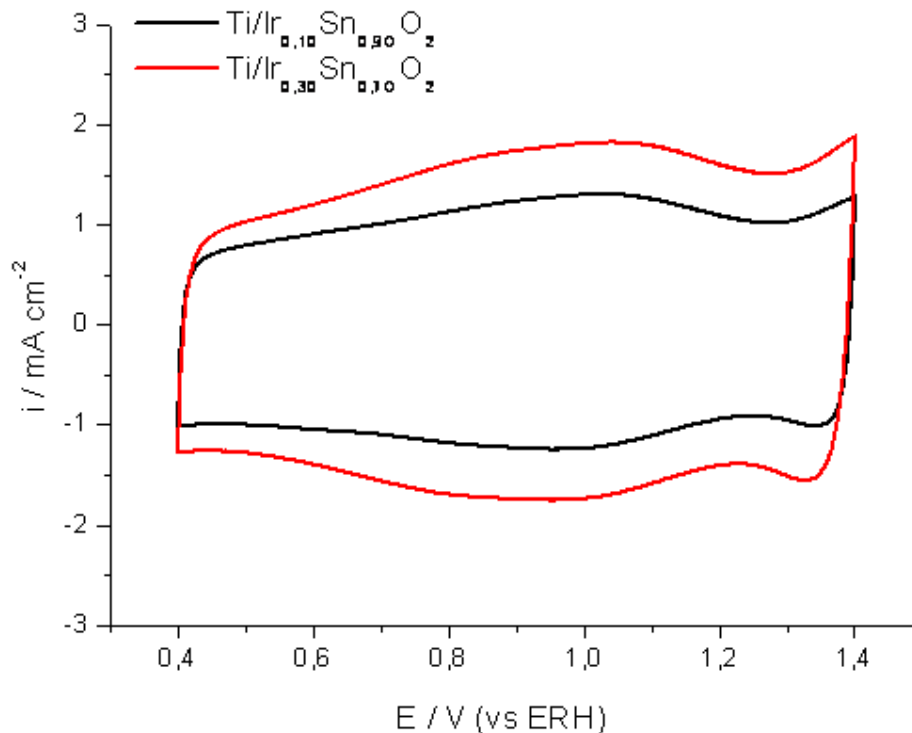


Figura 6: Voltamogramas cíclicos realizados em meio de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

A Figura 7 apresenta os voltamogramas cíclicos registrado para o eletrodo Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ em solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com a presença de 100 ppm do corante PA210, essa mesma solução com a adição de NaCl em duas concentrações diferentes (500 ppm e 1500 ppm de Cl) e também uma solução com 0,1 mol L⁻¹ de HCl.

Pode-se observar que no potencial de aproximadamente 1,28 V (vs. ERH) existe um rápido aumento na corrente. Na solução de ácido sulfúrico, este pode ser atribuído a reação de desprendimento do oxigênio, porém nas soluções que contenham íons cloreto, este pico aumenta de forma mais abrupta. Neste caso pode-se dizer passa a ocorrer a RDCI, que como já explicado, ocorre em competição

com a RDO, atingindo assim uma corrente mais alta. Na parte em destaque do gráfico nota-se que o aumento da corrente é maior para as maiores concentrações de cloreto, indicando que uma maior quantidade de íons cloreto leva a um maior desprendimento de cloro.

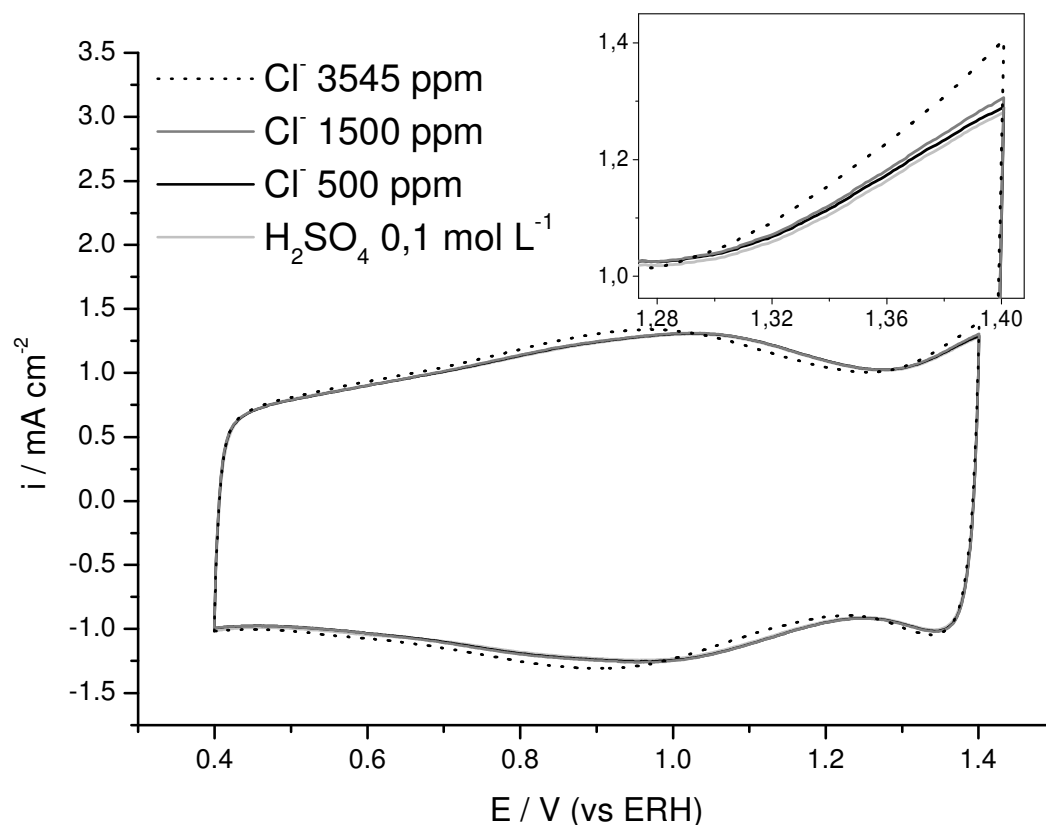


Figura 7: Voltamograma cíclico para o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ em diversos eletrólitos de suporte, em destaque o início da RDCI, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.2 - Espectros UV-Vis e remoção de cor

A remoção de cor foi analisada por espectros na região do UV-Vis para os diversos tempos de eletrólise. O corante PA210 apresenta duas bandas de absorvância bem definidos na região do visível em 465 nm e 606 nm, e uma banda na região do UV em 316 nm. Na Figura 8 temos o espectro UV-Vis para soluções de

corante em diversas condições, onde se notam as duas bandas na região do visível e uma banda na região do UV.

As bandas no Vis são atribuídos aos grupos cromóforos responsáveis pela cor do composto, já a banda em 316 nm é atribuída ao grupo azo, pois este apresenta absorvância nessa região³⁷.

A descoloração foi avaliada comparando-se os valores de absorvância pela formula

$$A(\%) = 100 - \frac{(A_i - A_t)}{A_i} \times 100 \quad (\text{eq. 16})$$

onde A: absorvância (em %); A_i : valor de absorvância no comprimento de onda de 465 nm (λ_{max}) ; A_t : valor de absorvância no comprimento de onda de 465 nm ao longo do tempo^{50,51}.

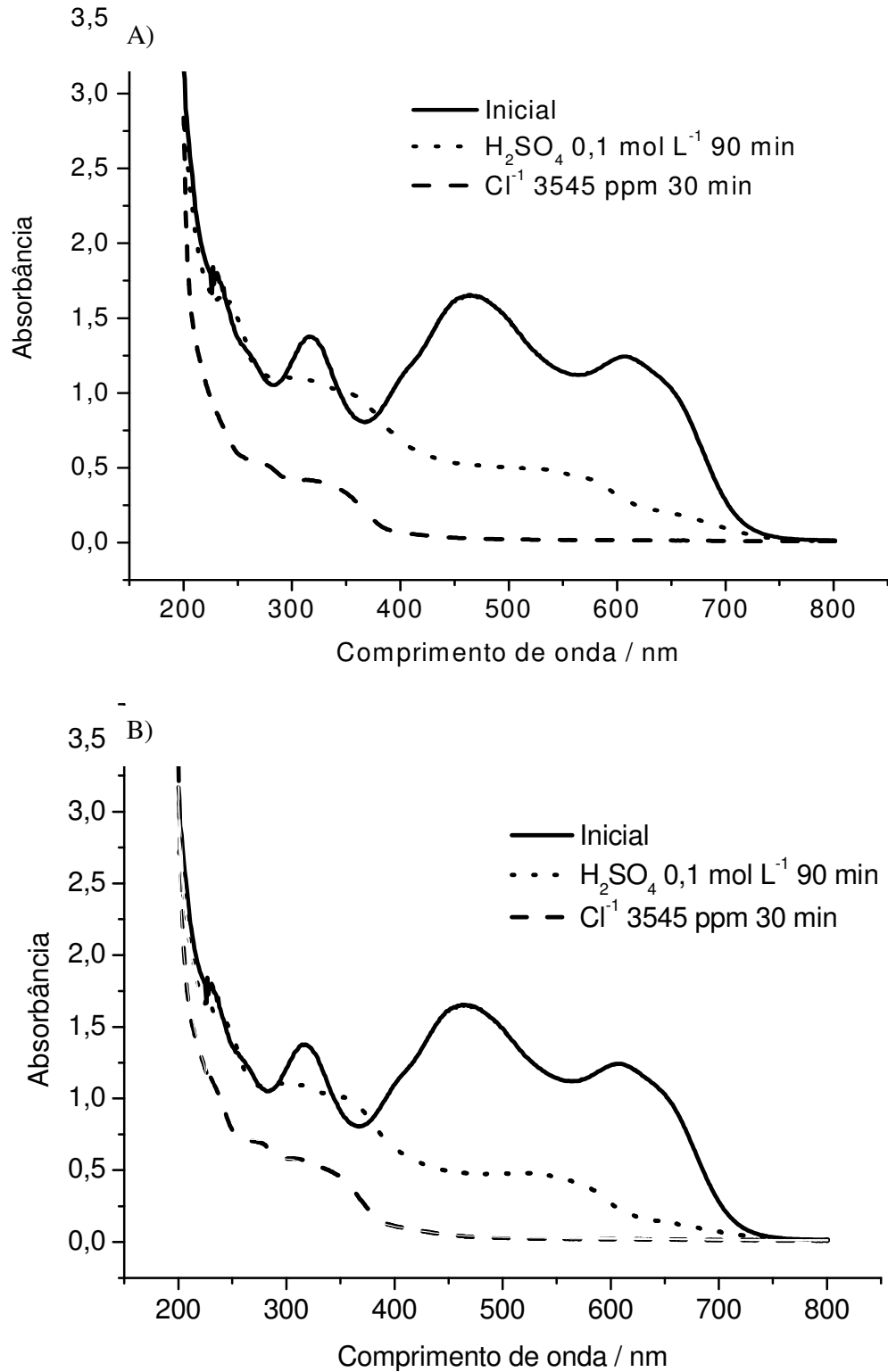


Figura 8: (A) $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Espectros de absorção da solução de PA210 100 ppm em diferentes condições: em solução de Cl^- 3545 ppm inicial e após 30 min de eletrólise, e em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} após 90 min de eletrólise. Resultados com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} .

Os resultados de absorvância na região do visível mostram que a remoção de cor foi muito eficiente para ambos os eletrodos e para todas as concentrações de cloreto, atingindo em 30 minutos de eletrólise uma remoção superior a 94% (Figura 9). Porém sem cloreto na eletrólise, somente com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a remoção de cor é consideravelmente menor, portanto pode-se atribuir às espécies de cloro ativo a quebra dos grupos cromóforos.

Na região do UV a redução da banda também é melhor para as eletrólises feitas em meio de cloreto, porém ainda é possível observar essa banda com certa intensidade. Esta banda, entretanto, não pode ser atribuída somente ao grupo AZO, pois em geral as ligações orgânicas insaturadas apresentam absorção nesta região.

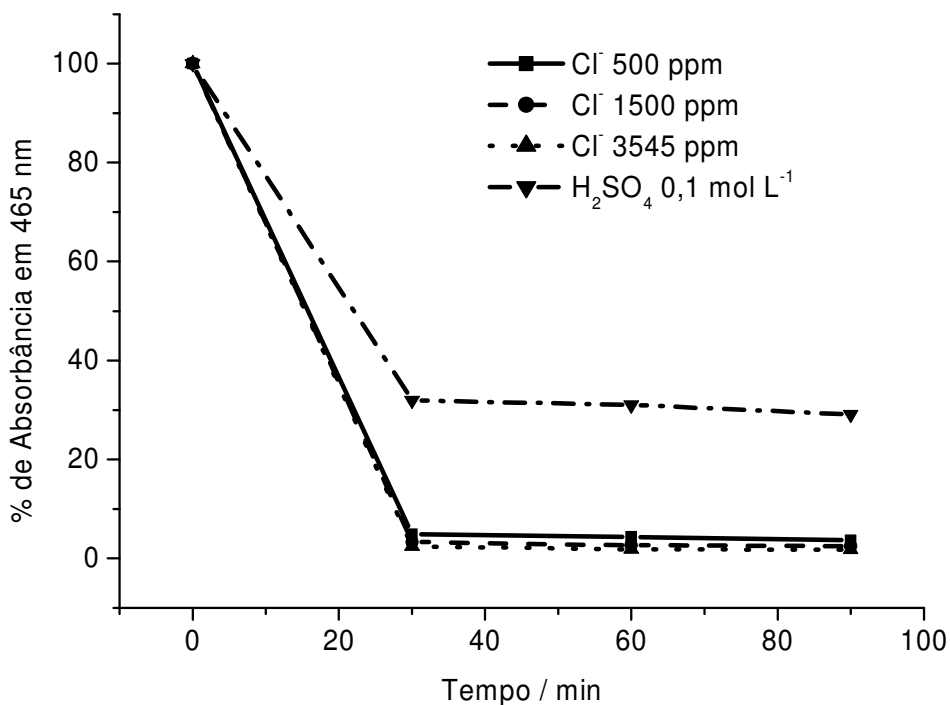


Figura 9: Decaimento da absorvância em 465 nm para 30, 60 e 90 minutos de eletrólise nos diferentes eletrólitos de suporte. Resultados para o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} .

IV.3 - Remoção de carga orgânica – TOC

A remoção de carbono orgânico total é um importante fator para se determinar a eficiência do processo de oxidação. O TOC inicial para a solução de 100 ppm do corante PA210 é de 21,5 mg L⁻¹.

A remoção foi um pouco mais eficiente para a composição Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ (Figura 10) e a concentração de cloreto também parece estar diretamente ligada a mineralização do composto orgânico. Na maior concentração de cloreto temos uma remoção duas vezes maior no tempo de 30 minutos, comparado com a menor concentração, e cerca de cinco vezes maior que sem a adição de cloreto, e a remoção se mantém praticamente constante ao longo da eletrólise. Para as outras concentrações também se observa uma remoção constante ao longo do tempo. Esses dados indicam que aparentemente o aumento de tempo da eletrólise não aumenta consideravelmente a remoção da carga orgânica. Pode-se concluir que a adição de cloreto favoreceu a oxidação e que esta reação ocorre rapidamente. Os baixos valores de redução de TOC estão de acordo com outros resultados publicados para a oxidação de corantes tipo AZO^{35,37}.

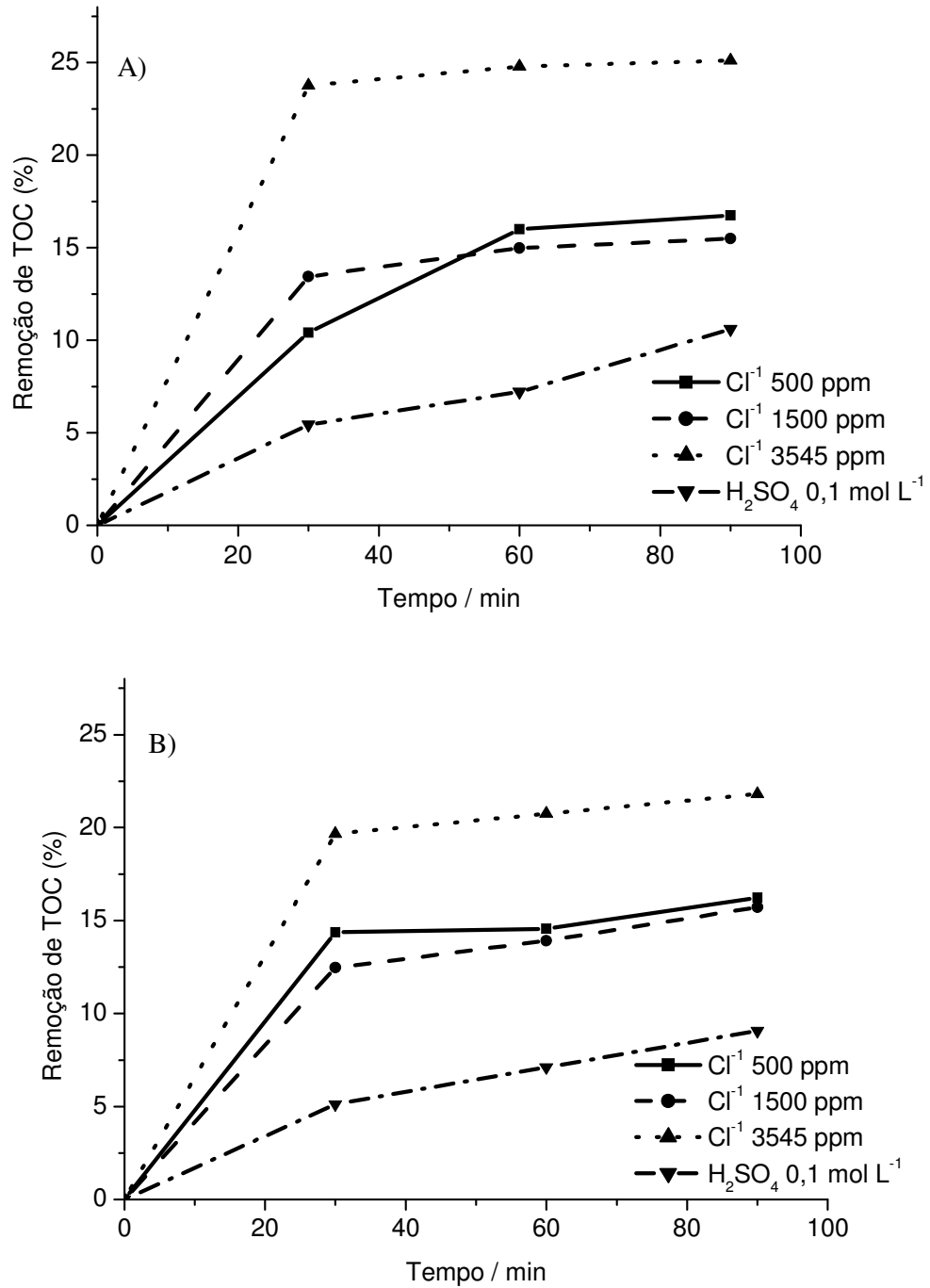
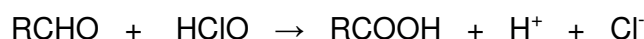


Figura 10: (A) Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ (B) Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂. A remoção de TOC, densidade de corrente de 25 mA cm⁻².

IV.4 - Organoclorados – AOX

A oxidação de compostos orgânicos por espécies de cloro ativo tem como principal desvantagem a formação dos compostos organoclorados⁵². As reações dos compostos orgânicos com espécies cloro ativo podem se dar em diversas maneiras⁵³:

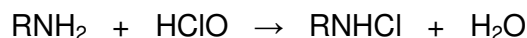
(a) Oxidação, onde o cloro é reduzido a íon cloreto (não forma organoclorado)



(b) Adição, à ligações duplas



(c) Substituição, formação de compostos N-clorados



ou compostos C-clorados



Como já discutido anteriormente, a realização das eletrólises em meio ácido favorece a formação de HClO frente ao ClO⁻, o que promove uma maior oxidação, pois o ácido hipocloroso (E = 1,482V vs ERH) é um oxidante mais forte que o íon hipoclorito (E = 0,841V vs ERH).

Na Figura 11A pode ser observado a formação / consumo dos AOX para ambos os eletrodos. Na concentração de 500 ppm de cloreto ocorre uma formação máxima de organoclorados em 30 min de eletrólise, na faixa de 9 ppm de Cl⁻ para ambos eletrodos, essa concentração é constante nas eletrólises de maior duração. Com 1500 ppm de cloreto ocorre a formação de cerca de 11 ppm de Cl⁻ em 30 min de eletrólise, essa quantidade aumenta com as eletrólises de maior duração. Já na solução com 3545 ppm há um valor máximo de 15 ppm de cloreto para o eletrodo com menor quantidade de IrO₂ em 30 min de eletrólise, porém neste caso esse valor

diminui até 11 ppm em 90 min de eletrólise, mostrando uma tendência de consumo desses produtos. Na composição com mais óxido de irídio esta formação máxima ocorre em 60 min de eletrólise e também existe uma tendência de consumo do mesmo.

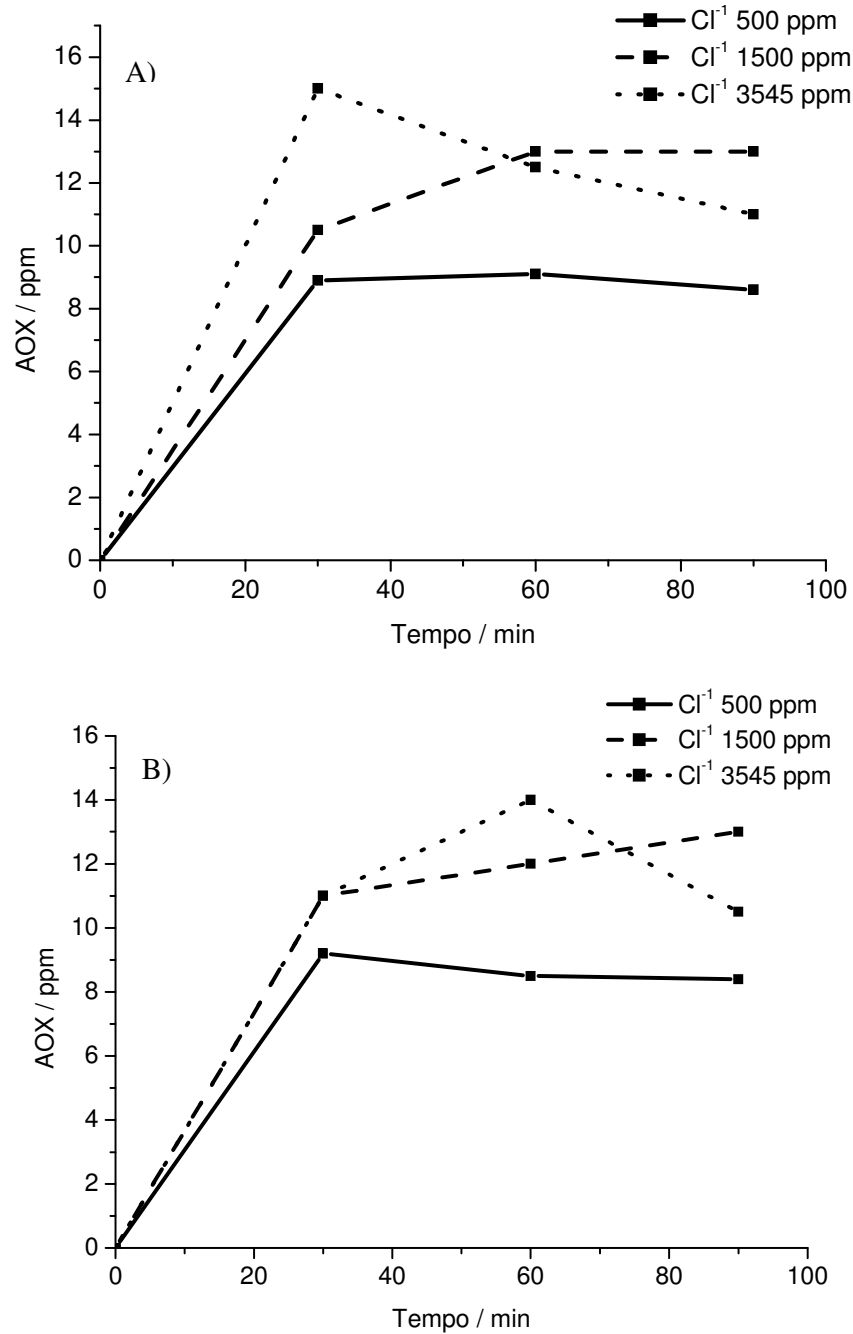


Figura 11: (A) Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ (B) Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂. A formação de organoclorados é equivalente para as duas composições. Densidade de corrente de 25 mA cm⁻².

IV.5 - Tempo de eletrólise

Tendo em vista obter melhores resultados de remoção de TOC e AOX, foram feitas eletrólises com maior tempo de duração. Eletrólises de 5 horas foram realizadas, recolhendo-se alíquotas nos tempos de 1 h e 3 h para analisar a formação de organoalogenados (Figura 12).

A variação da remoção de TOC para 5 horas eletrólises foi pouco significativa para ambos os eletrodos, permanecendo constante em relação à remoção nas eletrólises de 90 min, apresentando apenas variações normais de precisão do aparelho de medição. A formação de AOX, diferentemente do esperado, aumentou com o acréscimo do tempo de eletrólise para as duas maiores concentração de cloreto. Este dado indica que, como não ocorre aumento da mineralização do composto orgânico (não a variação de TOC) com eletrólises de maior duração, ainda esta havendo a oxidação parcial do corante e ocorrendo a formação de novas espécies organocloradas, o que pode justificar a formação de AOX. Com 500 ppm de cloreto a quantidade de AOX se manteve constante, o que pode indicar que neste caso todas as espécies de cloro ativo formados inicialmente participaram da oxidação do corante, porém devido a baixa concentração de íons cloreto a RDCI passa a ser desfavorecida em relação a RDO.

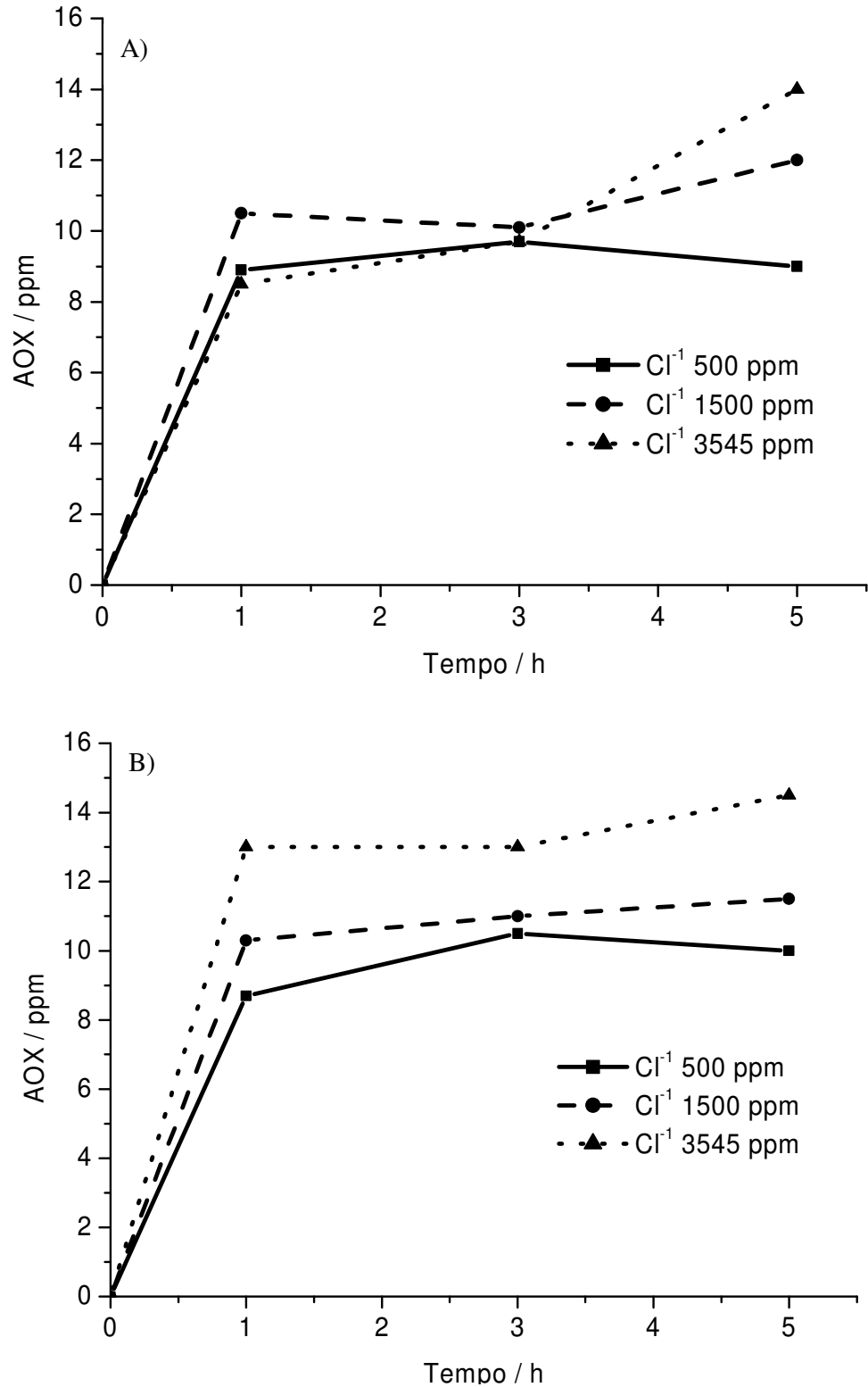


Figura 12: (A) Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ (B) Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂. Comportamento em relação ao AOX para eletrólises de 5 h. Densidade de corrente de 25 mA cm⁻².

IV.6 - Densidade de corrente

Foi avaliado a variação da densidade de corrente da eletrólise no eletrodo de composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, pois a composição com maior quantidade de irídio apresenta um maior tempo de vida e assim é capaz de suportar maiores correntes²⁴, e também porque ambos os eletrodos apresentaram resultados parecidos para remoção de cor, AOX e TOC.

Foi fixado como eletrólito de suporte a solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de 500 ppm de Cl^- , pois, como observado, nesse parâmetro ocorre menor formação de organoclorados. Foram retiradas alíquotas para análises de AOX em 1h e 3h de eletrólise.

O aumento da corrente pouco melhorou a degradação do AOX (Figura 13), porém a eficiência de corrente é consideravelmente menor (discutido no próximo tópico), pois não houve alteração quanto à remoção de carga orgânica. Isso pode indicar que os subprodutos formados possuem grande resistência a oxidação, pois com o aumento da densidade de corrente são atingidos maiores potenciais de oxidação, o que não resultou em uma maior mineralização do corante.

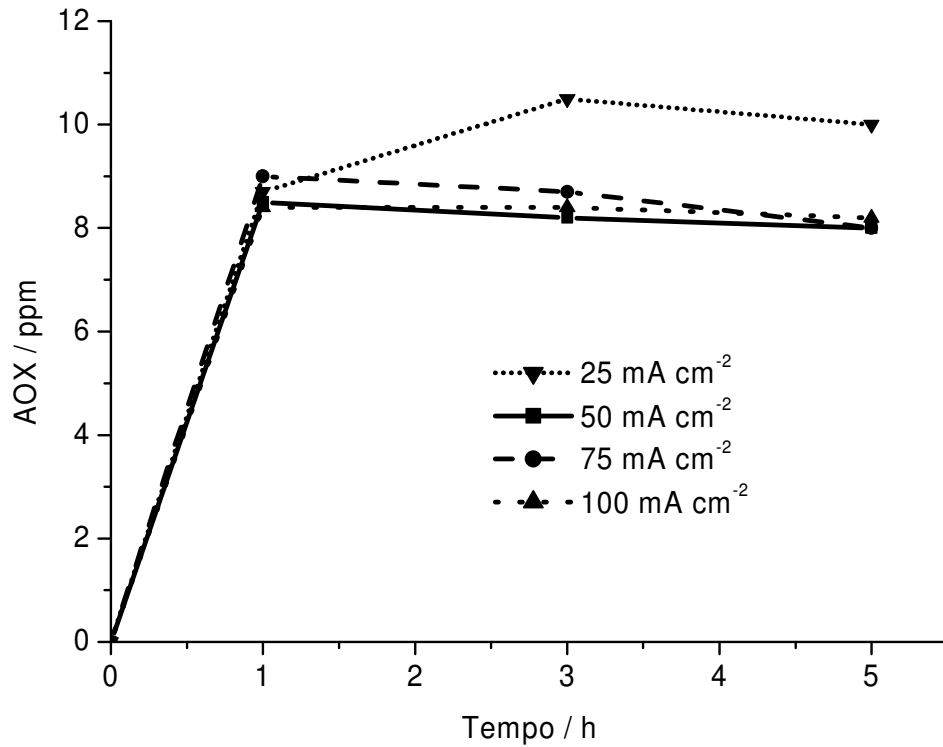


Figura 13: Formação de compostos organoclorados para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, em diversas densidades de corrente.

IV.7 – Relação entre TOC e AOX

Noma et al.⁵⁴ utilizaram a razão entre TOC e AOX como uma indicação da quantidade média de carbonos que estão ligados por duplas ligações em compostos orgânicos para avaliar o potencial de formação de substâncias organocloradas em águas residuais. Estes autores assumiram que apenas um cloro se liga a cada dupla ligação e para determinar esta relação, foi adicionado excesso de hipoclorito de sódio a amostra a ser estudada, deixando reagir por 24h a 20 °C com o pH ajustado a 7. Depois disso foi medido o valor de AOX, que é chamado de AOXFP (potencial de formação de AOX)⁵⁴. O valor de TOC dessa amostra foi dividido pelo valor de AOXFP encontrado, resultando na relação final.

Noma *et al* obtiveram uma relação entre 15 - 190 de TOC / AOXFP para 47 amostras de água lixiviadas de aterros e Koczwara *et al*⁵⁵, estudando lodo ativado, obtiveram uma relação entre 44 – 160. Esta relação pode ser utilizada como uma indicação de potencialidade de formação de substâncias organocloradas em meios orgânicos complexos.

O corante PA210 possui todos os átomos de carbono ligados por duplas ligações e, portanto, seria de se esperar que a razão TOC/AOX fosse igual a 1 caso houvesse uma reação de cloração completa. Partindo desse princípio, neste trabalho a relação entre TOC e AOX pode indicar a quantidade média de carbonos que existe para cada cloro que se liga a uma dupla ligação da molécula e essa relação também pode indicar o potencial tóxico dos produtos formado, onde quanto menor for essa relação, maior é o potencial tóxico.

Os resultados de TOC e AOX são expressos em unidade de mg L⁻¹, e por isso antes de calcular a relação de TOC / AOX ambos foram convertidos a mol L⁻¹. No caso do TOC o resultado foi dividido pela massa do carbono, e no AOX foi dividido pela massa do cloreto.

Na Figura 14: essa relação é demonstrada para eletrólises com tempos de 30, 60 e 90 minutos nos diversos eletrólitos de suporte para ambos os eletrodos. Com 500 ppm de Cl⁻ observa-se uma maior relação de TOC / AOX, dando a impressão de ser a melhor condição, porém isso ocorre porque nesse eletrólito se tem a menor redução de TOC. Utilizando 1500 ppm de Cl⁻ como eletrólito essa relação diminui para ambos os eletrodos, e conforme aumenta-se o tempo de eletrólise ocorre um decréscimo desta relação pois, conforme já demonstrado, ocorre uma maior redução de TOC em eletrólises mais longas, porém a quantidade de AOX se mantém praticamente constante. Com 3545 ppm de Cl⁻ (HCl 0,1 mol L⁻¹) essa relação

aumentou para o $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$, pois ocorreu uma redução de AOX e o TOC se manteve constante, para o outro eletrodo nesta condição ocorreu uma diminuição seguido por um aumento, o que ocorre devido a diminuição de AOX para a eletrólise realizada por 90 minutos.

Como pode ser observado na figura 15 para as eletrólises de 5 h a relação diminui diretamente com a concentração do cloreto no eletrólito, pois como já mostrado, quanto maior a concentração de cloreto maior é a formação de AOX, já para as diferentes densidades de corrente a relação se manteve constante.

Em todos os casos estudados a relação de TOC / AOX se manteve na faixa de 3 a 7, mostrando que o corante PA210 possui uma grande quantidade de ligações duplas que permanecem após a eletrólise. Pela fórmula estrutural o corante apresenta 34 carbonos e 17 ligações duplas entre carbonos, o que resulta em uma relação de 1 entre TOC e AOX. Esta diferença entre o valor teórico e o valor experimental indica que deve haver uma quebra das duplas ligações sem a adição de cloro nos átomos de carbono participantes destas ligações. Por outro lado esta diferença pode ser atribuída também às diversas outras substâncias orgânicas (aditivos) que estão presentes na fórmula comercial do corante.

Estes resultados indicam que este azocorante é muito suscetível a formação de compostos organoclorados, pois, como já explicado, uma das principais reações responsável pela formação de compostos organoclorados é a adição a duplas ligações⁵⁶, especialmente anéis aromáticos⁵⁴. Entretanto os valores encontrados para a razão TOC/AOX mostram que nem todos os carbonos sofreram a adição de cloro.

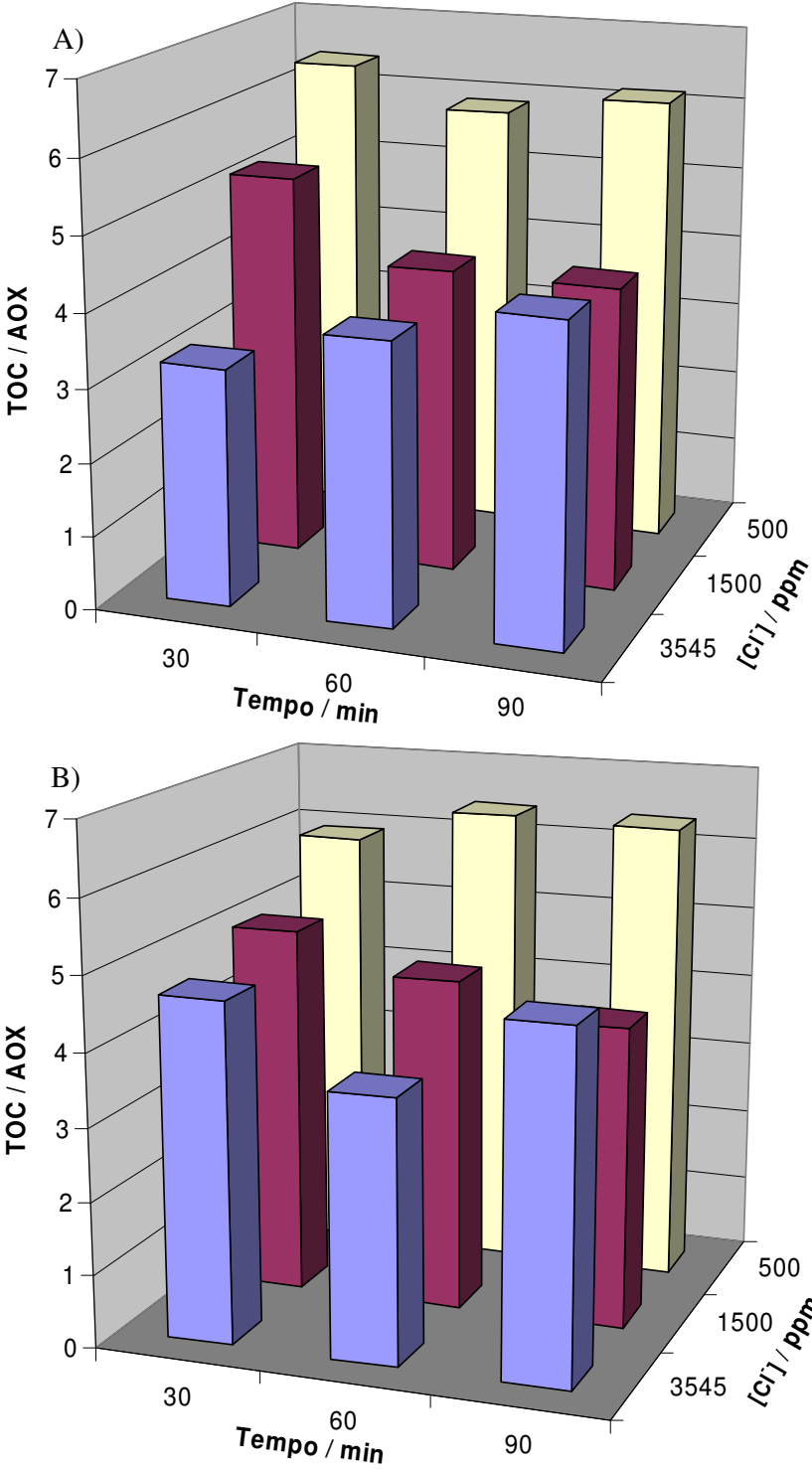


Figura 14: A) Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂ (B) Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂. Relação TOC / AOX em mol L⁻¹ de C por mol L⁻¹ de Cl. Densidade de corrente de 25 mA cm⁻².

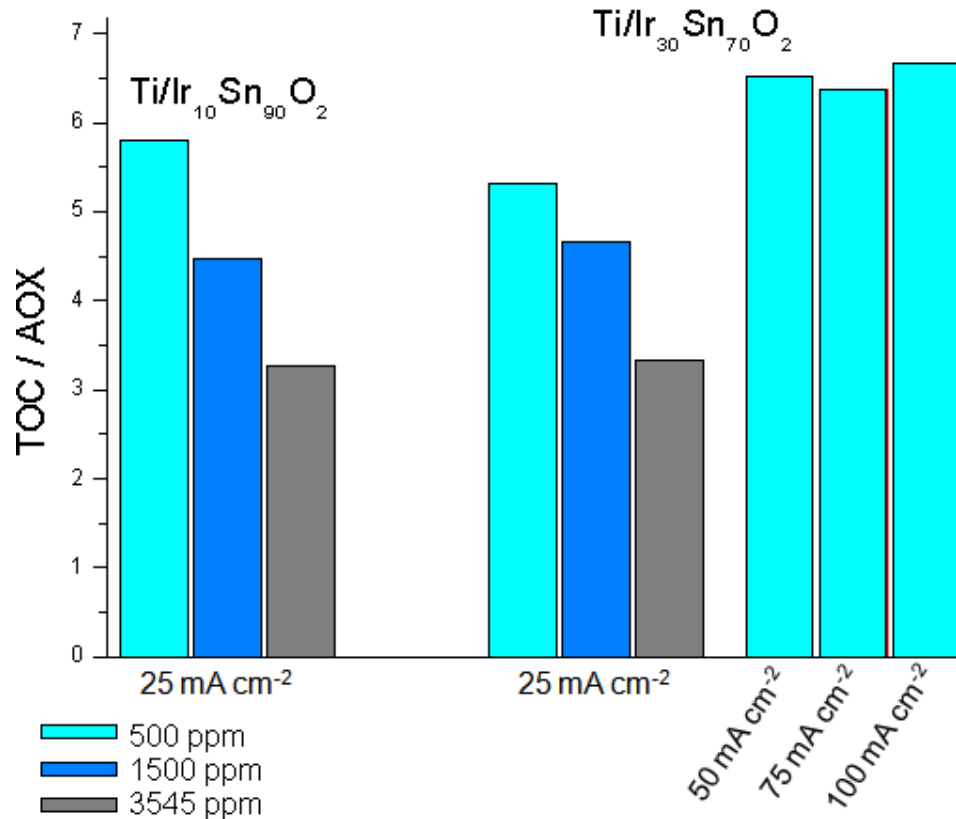


Figura 15: Relação TOC / AOX em mol L⁻¹ de C por mol L⁻¹ de Cl⁻ para as diferentes densidades de corrente e concentrações de Cl⁻ em eletrólises de 5 h.

IV.8 - Eficiência de corrente

A eficiência de corrente nos processos de oxidação eletroquímicos é definida como a parte da corrente que é utilizada para oxidação do composto orgânico, tendo em vista que reações paralelas, especialmente a de desprendimento do oxigênio, consomem a outra fração da corrente. A eficiência de corrente foi calculada considerando os valores de TOC, pela seguinte relação empírica⁵⁷:

$$EC(\%) = 267 FV \frac{(TOC)_0 - (TOC)_t}{8I\Delta t} \quad (\text{eq. 19})$$

onde $(\text{TOC})_0$ e $(\text{TOC})_t$ são os valores de carbono orgânico total (g L^{-1}) nos tempos 0 e t (s); I é a corrente (A); F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}) e V é o volume da amostras (L).

Os resultados da Tabela 2 mostram que a eficiência de corrente é melhor para as maiores concentrações de cloreto e para menores tempos de eletrólise. O aumento da densidade de corrente resulta em uma perda de eficiência.

Tabela 2: Eficiência de corrente para a remoção de TOC, para 25 mA cm^{-2}

	EFICIÊNCIA DE CORRENTE (%)			
	30 min	60 min	90 min	5 horas
Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂				
H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹	2,10	1,39	1,36	--
Cl⁻ 500 ppm	4,00	3,07	2,14	0,68
Cl⁻ 1500 ppm	5,17	2,88	1,98	0,60
Cl⁻ 3545 ppm	9,14	4,76	3,22	1,08
Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂				
H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹	1,97	1,37	1,16	--
Cl⁻ 500 ppm	5,53	2,80	2,10	0,63
Cl⁻ 1500 ppm	4,79	2,67	2,01	0,60
Cl⁻ 3545 ppm	7,57	3,99	2,80	0,93
50 mA cm⁻²	--	--	--	0,25
75 mA cm⁻²	--	--	--	0,18
100 mA cm⁻²	--	--	--	0,15

V – Conclusões

A eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto demonstrou ser muito eficiente para a remoção de cor, conseguindo-se uma diminuição do pico de absorbância máximo no visível superior a 94% para todas as condições aqui estudadas. A remoção de TOC foi relativamente baixa, porém está de acordo com outros trabalhos que estudaram a mineralização de azocorantes, tendo em sua melhor condição neste trabalho uma remoção de 25%.

A formação de AOX foi consideravelmente alta nas eletrólises aqui realizadas. Esta formação de AOX pode ser atribuída à alta complexidade do corante, pois o mesmo possui grande quantidade de ligações insaturadas e aromáticas, como é visto por sua forma estrutural e foi comprovada pela relação TOC / AOX.

A baixa remoção de TOC pode ser atribuída à complexidade dos subprodutos que são formados durante a eletrólise, especialmente os compostos organoclorados que são conhecidamente compostos persistentes.

O aumento da concentração de cloreto no eletrólito de suporte parece estar diretamente ligado ao aumento da mineralização do corante, pois maiores quantidades de espécies de cloro ativo são formadas.

O aumento da densidade de corrente não melhorou a mineralização de molécula orgânica, mostrando que os subprodutos formados da eletrólise apresentam uma alta resistência à oxidação, mesmo nos potenciais mais altos obtidos com o aumento da corrente.

Podemos sugerir, baseados nos resultados obtidos, que a eletro-oxidação do corante pode ser representada pelo seguinte esquema:



onde R representa as substâncias que podem ser formadas e que não possuem cloro em suas estruturas. A formação de CO₂ é justificada pela diminuição de TOC, a formação de AOX foi determinada experimentalmente e formação de R foi sugerida devida ao valor encontrado para a razão TOC / AOX.

Também é importante ressaltar que o corante utilizado é de uso comercial, e que, portanto, as observações experimentais se referem não somente ao corante mas ao conjunto de espécies presentes nesta formulação. Evidentemente, podem existir nesta formulação outras moléculas orgânicas de alta complexidade e de difícil oxidação e que podem levar também a formação de organoclorados. Entretanto, como o corante deve ser a espécie predominante nestas formulações, os resultados podem ser atribuídos principalmente ao comportamento desta espécie.

VI - Referências Bibliográficas

- ¹LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. **“Green Chemistry” – Os 12 Princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa.** *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- ²Informe Setorial n. 18, setembro/2001: **Panorama do setor de couro no Brasil.** Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/>>. Acesso em 11 de outubro de 2004.
- ³World Class Leather: Brazilian Leather. 2004. Disponível em: <www.brazilianleather.com.br>. Acesso em 11 de Outubro de 2004.
- ⁴PACHECO, J. W. F. *Curtumes*. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p.
- ⁵IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R., PINTO, A. C.; PASSINO, R. **Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR).** *Water Research*, v. 36, p. 2205-2214, 2002.
- ⁶SCHARANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. Fr. **Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions.** *Chemosphere*, v. 56, p. 411-423, 2004.
- ⁷BAJZA, Z.; VRCEK, I. V. **Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 50, p. 15 – 18, 2001.
- ⁸SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. **Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation.** *Desalination*, v. 164, p. 249-259, 2004.
- ⁹SONG, Z.; EDWARDS, S. R.; HOWLAND, K.; BURNS, R. G. **Analysis of a retan agent used in the tanning process and its determination in tannery wastewater.** *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 6, p. 1285 – 1293, 2003.
- ¹⁰SILVA, L. M.; SATANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C. **Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production.** *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 880-888, 2003.
- ¹¹NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- ¹²BERTAZOLI, R.; PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico.** *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
- ¹³RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. **Environmental Electrochemistry – Fundamentals and Application in Pollution Abatement.** San Diego, Califórnia: Academic Press, 1997.
- ¹⁴PINHEDO, L. **Remoção de molécula orgânica poluidora de águas residuais: Estudo de caso ácido húmico.** 2003. 99 f. Tese (Doutorado em Ciências e

- Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- ¹⁵CHEM, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 11-41, 2004.
- ¹⁶SANTOS, A. L. **Investigação das propriedades eletroquímicas de eletrodos de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{RuO}_2$: Aplicação para a eletrooxidação de benzoquinona.** 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- ¹⁷PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; CERISOLA, G. **Electrochemical degradation of anionic surfactants.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, p. 357-361, 2005.
- ¹⁸RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANAVELU, K. **Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment.** *Chemical Engineering & Technology*, v. 28, n. 1, 2005.
- ¹⁹OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. B. **Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using $\text{Ti}/\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir O-x}(2)$ electrodes.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, n. 5, p. 583 – 592, 2007.
- ²⁰DE PAULI, C.P.;TRASATTI, S. **Composite materials for electrocatalysis of O_2 evolution IrO_2 SnO_2 in acid solution.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 538, p. 145 – 151, 2002.
- ²¹PROFETI, D.; LASSALI, T. A. F.; OLIVI, P.; **Preparation of $\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ti}_x\text{O}$ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and lifetime study.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, n. 8, p. 883 – 888, 2006
- ²²LASSALI T, A. F.; BULHÕES, L. O. S.; ABEID, L. M. C.; BOODTS, J. F. C.; **Surface Characterization of Thermally Prepared, Ti-Supported, Ir-Based Electrocatalysts Containing Ti and Sn.** *Journal of Electrochemical Society*, v. 144, n. 10, p 3384 – 3354, 1997.
- ²³COSTA, C. R.; BOTTA ,C. M.; ESPINDOLA E. L. G.; OLIVI, P. **Electrochemical treatment of tannery wastewater using $\text{DSA}^{\text{®}}$ electrodes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, p. 616 - 627, 2006.
- ²⁴PROFETI, D. **Filmes de óxido mistos de estanho e irídio: caracterização e estudo da atividade para a eletrooxidação de etanol.** 2004. 107 f. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- ²⁵PINHEDO, L. **Remoção de molécula orgânica poluidora de águas residuais: Estudo de caso ácido húmico.** 2003. 99 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- ²⁶CHEM, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 11-41, 2004.
- ²⁷AWAD, H. S.; GALWA, N. A. **Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO_2 electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors.** *Chemosphere*, v. 61, p. 1327-1335, 2005.

- ²⁸PANIZZA, M.; CERISOLA, G. **Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, n. 20, p. 5470-5475, 2004.
- ²⁹CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. **Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 9, p.1923-1931, 2004.
- ³⁰HERNLEM, B. J. **Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA[®] electrodes in a recycled batch cell.** *Water Research*, v. 39, p. 2245-2252, 2005.
- ³¹COSTA, C. R.; OLIVI, P. **Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater.** *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 7, p. 2046 - 2052, 2009
- ³²MALPASS G. R. P.; MIWA D. W.; MORTARI D. A.; MACHADO S. A. S.; MOTHEO A. J. **Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration.** *Water Research*, v. 41, n. 13, p. 2969 – 2977, 2007.
- ³³WU, M.; ZHAO, G.; LI, M.; LIU, L.; LI, D. **Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 26 - 31, 2009.
- ³⁴AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. **Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect.** *Electrochimica Acta*, 2008.
- ³⁵RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. **Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 2, p. 203-212, 2006.
- ³⁶CHU, W.; TSUI, S. M. **Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system.** *Water Research*, v. 36, n. 13, p. 3350 – 3358, 2002.
- ³⁷CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 983 - 989, 2006.
- ³⁸FERNANDES, A.; MORAO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONCALVES, I. **Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7.** *Dyes and Pigments*, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004.
- ³⁹OZDEMIR, G.; PAZARBASI, B.; KOCYIGIT, A.;OMEROGLU, E. E.; YASA, I.; KARABOZ, I. **Decolorization of Acid Black 210 by *Vibrio harveyi* TEMS1, a newly isolated bioluminescent bacterium from Izmir Bay, Turkey.** *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 24, n. 8, p. 1375 – 1381, 2008.
- ⁴⁰MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; SARMA, P. N. **Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic–aerobic–anoxic microenvironment conditions.** *Ecological Engineering*, v. 31, n. 4, p. 242 – 250, 2007.

- ⁴¹LI, M.; LI, J.; SUN, H. **Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 15, n. 1, p. 37 – 42, 2008.
- ⁴²NACHIYAR, C. V.; RAJKUMAR, G. S. **Degradation of a tannary and textile dye, Navitan Fast Blue S5R by Pseudomas aeruginosa,** *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 19, n. 6, p. 609 - 614, 2003.
- ⁴³AHLSTROM, L. H.; RAAB, J.; MATHIASSEN, L. **Application of standard addition methodology for the determination of banned azo dyes in different leather types.** *Analytica Chimica Acta*, v. 552, n. 1-2, p. 76 - 80. 2005.
- ⁴⁴USERS MANUAL TOC-V_{CPH/CPN} **Total Organic Carbon Analyzer Shimadzu**
- ⁴⁵OPERATING INSTRUCTIONS IDC Analytical system multi X 2000 *Analytik Jena*
- ⁴⁶BERNARDI, M. I. B.; SOLEDAD, L. E.; SANTOS, I. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method.** *Thin Solid Films*, v. 405, p. 228-233, 2002.
- ⁴⁷**CRC Handbook of chemistry and physics**, 76 ed., 1995-1996.
- ⁴⁸**The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**, 12 ed., 1996.
- ⁴⁹**Catálogo da Acros**, 2002-2003.
- ⁵⁰SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. **A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent.** *Water Research*, v. 35, n. 9, p. 2129 – 2136, 2001.
- ⁵¹SANROMAN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, M. T.; CAMESELLE, C. **Electrochemical decolourisation of structurally different dyes.** *Chemosphere*, v. 57, n. 3, p. 233 – 239, 2004.
- ⁵²COMNINELLIS, C.; NERINI, A. **Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, n. 1, p. 23 – 28, 1995.
- ⁵³EMMANUEL, E.; KECKG, G.; BLANCHARD, J.; VERMANDE, P.; PERRODIN, Y. **Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater.** *Environment International*, v. , n. 30, p. 891 – 900, 2004.
- ⁵⁴NOMA, Y.; YAMANE, S.; KIDA, A. **Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes.** *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 3, n. 2, p. 126 – 134, 2001.
- ⁵⁵KOCZWARA, M. K.; KIRSCH, E. J.; GRADY, C. P. L. JR. **Formation of Organic Chlorine in Activated sludge effluents.** *Water Research*, v. 13, n. 12, p. 1863 – 1869, 1982.
- ⁵⁶SCHOWANEK, D.; RACIOPPI, F.; MATTHIJS, E.; BOYKO, R.; GABBA, M.; BUSCHINI, A.; GARDINI, G.P. **Quantitative in situ monitoring of organohalogen compounds in domestic sewage resulting from the use of hypochlorite bleach.** *Water Research*, v. 30, n. 9 , p. 2193 – 2205, 1996.

- ⁵⁷RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANIVELU, K. **Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment.** *Chemical Engineering and Technology*, v. 28, n.1, p. 98 - 105, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)