



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

MARIA LUCIMAR MARANHÃO LIMA

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE AZO CORANTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA USANDO ANODOS DE $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$

FORTALEZA

2014

MARIA LUCIMAR MARANHÃO LIMA

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE AZO CORANTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA USANDO ANODOS DE $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Marisete Dantas de Aquino
Coorientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

FORTALEZA

2014

MARIA LUCIMAR MARANHÃO LIMA

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE AZO CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA
USANDO ANODOS DE $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil na Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Marisete Dantas de Aquino (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Horst Frischkorn
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À minha família, em especial aos meus filhos: Ruth Maria e Edvaldo Filho, a meu marido Edvaldo Lima e aos meus sobrinhos: Djalma, Tabatha, Cairo e Lizy.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me haver proporcionado coragem e determinação para a realização dessa conquista, mesmo diante de tantos desafios.

Aos meus pais, pela estrutura familiar, incentivo e apoio incondicional que sempre me concederam.

Ao meu marido, Edvaldo Lima, pela presença constante, incentivo e compreensão nos momentos em que estive ausente.

Aos meus filhos, Ruth Maria e Edvaldo Filho, pelo amor e pela disponibilização do tempo que seria dedicado a eles e que foi utilizado para a realização deste trabalho.

Às minhas irmãs, Lucilene e Lucineide (*in memoria*) e meus cunhados, Adail Garcez e Solon Marques, por todas as pequenas coisas que só os irmãos e amigos são capazes de fazer.

À professora doutora Marisete Dantas de Aquino, pela amizade, confiança, compreensão, estímulo e orientação.

Ao professor doutor Rinaldo Araújo, ao qual é difícil agradecer por tudo, mas que destaco por sua amizade, generosidade e disponibilidade em compartilhar sua experiência científica, entusiasmo, competência e compromisso com a pesquisa, permitindo assim que a realização desse trabalho fosse possível.

Às Tecnólogas em Processos Químicos: Bárbara Costa e Carine Monte e a Doutora Ionete Nogueira pela colaboração inestimável na realização desse trabalho.

À professora doutora Celli Rodrigues Muniz pela ajuda na realização das análises microscópicas e por sua valiosa amizade.

Ao IFCE pela oportunidade e flexibilização de horários para que a realização deste doutorado fosse possível.

Aos professores e amigos do IFCE pelo carinho e incentivo para realização deste trabalho.

A todos os amigos pertencentes ao Laboratório de Tecnologia Química – LTQ/IFCE - Campus de Fortaleza pela forma carinhosa com que fui tratada.

Aos professores Suetônio Mota, Horst Frischkorn, Raimundo Oliveira e Iran Eduardo, do Departamento de Hidráulica e Ambiental – DEHA/UFC, pelas valiosas sugestões a realização deste trabalho.

Aos demais professores e colegas do curso de Doutorado em Saneamento do DEHA/UFC pelo convívio e amizade.

A todas aquelas pessoas presentes em nossas vidas que nos deixam felizes pelo simples fato de existirem e estarem ao nosso lado sempre que precisamos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho, por reconhecer que quase todos os nossos êxitos dependem, em parte, das outras pessoas.

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

Albert Einstein.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado a eficiência de processos eletrooxidativos na remoção em solução aquosa e a temperatura ambiente (25°C) dos azos corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 em diferentes concentrações (5, 10, 15 e 25 mg/L) e sob diferentes potenciais de eletrólise (1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 V) usando como fase eletroquímica ativa óxidos de TiO_2 , RuO_2 e SnO_2 sobre suporte de titânio metálico. Para a degradação eletroquímica foram utilizados anodos dimensionalmente estáveis de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ preparados por decomposição térmica e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). As imagens MEV revelaram uma morfologia tipo barro rachado para os óxidos depositados no substrato de titânio, evidenciando uma elevada área superficial para a eletrocatalise. Os resultados por EDX indicaram composições experimentais muito próximas às composições nominais iniciais nos diferentes eletrodos. Estudos voltamétricos mostraram ainda elevadas estabilidades mecânica e química dos óxidos depositados. Do ponto de vista do tratamento eletroquímico as maiores eficiências de degradação eletrocatalítica para uma concentração inicial de 25 mg/L foram observadas em meio neutro (pH = 7,0) sob potencial de 2,5 V utilizando o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, as quais foram de 88,1 % para o corante Acid Red 27 e 86,4 % para o corante Acid Red 66. Em relação à modelagem cinética foi evidenciado um comportamento tipicamente de primeira ordem em todos os sistemas. Ensaio de caracterização físico-química e de toxicidade com *Aspergillus niger* em concentrações de 5 e 25 mg/L mostraram reduções de matéria orgânica entre 38,1 e 59,6 % e elevado crescimento fúngico pós-tratamento, o que confirma o caráter promissor do tratamento eletroquímico estudado na despoluição de sistemas aquosos contendo azo corantes recalcitrantes e extremamente danosos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Azo corantes, Tratamento eletroquímico, Anodos dimensionalmente estáveis, Degradação, Cinética.

ABSTRACT

This study presents the investigation about the efficiency of electrooxidation process in the degradation in aqueous solution and at room temperature (25°C) of Acid Red 27 and Acid Red 66 azo dyes in different concentrations (5, 10, 15 and 25 mg/L) under different electrolysis potentials (1.0, 1.25, 1.5 and 2.5 V) using as active electrochemical phase oxides type TiO₂, RuO₂ and SnO₂ supported on metallic titanium. For the electrochemical treatment were used dimensionally stable anodes of Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ and Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ prepared by thermal decomposition and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The SEM images showed a cracked-mud like surface for the oxides deposited on the titanium substrate, indicating a high surface area for electrocatalysis. The results of the EDX indicated experimental compositions close to the initial nominal compositions in the different electrodes. Voltammetric studies also showed elevated mechanical and chemical stabilities of the deposited oxides. From the point of view of electrochemical treatment, the main efficiencies of the electrocatalytic degradation to an initial concentration of 25 mg/L were observed in neutral medium (pH = 7.0) under the potential of 2.5 V by using the electrode Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂, which were 88.1% for the Acid Red 27 and 86.4% for the Acid Red 66. Regarding the kinetic modeling, it became evident a typical first-order behavior in all systems. Physico-chemical characterization and toxicity with *Aspergillus niger* showed moderated reductions in organic matter (38.1 to 59.6 %) and high fungal growth after treatment, confirming the promising character of the electrochemical treatment studied in the decontamination of aqueous systems containing recalcitrant azo dyes, extremely harmful to the environment.

Keywords: Azodyes, Electrochemical Treatment, Dimensionally Stable Anodes, Degradation, Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mecanismo geral para a síntese de azo corantes	28
Figura 2	Principais processos de tratamento de efluentes industriais	29
Figura 3	Esquema generalizado dos processos eletroquímicos sobre a superfície ativa de óxidos MO_x : (1) descarga da H_2O , (2) transição de OH para O na estrutura do anodo, (3,4) reações de evolução simultânea de oxigênio, (5) combustão e (6) conversão catalítica	39
Figura 4	Estrutura moleculares dos azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 empregados no tratamento eletroquímico.	48
Figura 5	Diagrama esquemático de deposição do óxido para obtenção dos anodos dimensionalmente estáveis (ADEs).	51
Figura 6	Representação esquemática dos eletrodos de trabalho empregados nos estudos eletroquímicos.	51
Figura 7	Representação esquemática da célula eletroquímica usada na eletrólise dos poluentes.	53
Figura 8	Imagens por microscopia eletrônica das superfícies do substrato de titânio (a), anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ (b), anodo de $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ (c) e anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ (d)	60
Figura 9	Espectros EDX para o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ (A), $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ (B) e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ (C)	62
Figura 10	Voltamograma cíclica para os 20 primeiros ciclos consecutivos de varredura sobre o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L. pH = 7,0; Velocidade de varredura de 20 mV/s	64
Figura 11	Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L obtidos a diferentes valores de pH. Velocidade de varredura de 20 mV/s	65
Figura 12	Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L na presença dos corantes. ($C_0 = 25$ mg/L), pH = 7,0; velocidade de varredura de 20 mV/s	66
Figura 13	Cinética de degradação electrocatalítica a 25 °C das moléculas de: Acid Red 27 em diferentes valores de pH inicial sobre anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Potencial de eletrólise = 2,5 V; $C_0 = 10$ mg/L	67

Figura 14	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C das moléculas de Acid Red 66 em diferentes valores de pH inicial sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . Potencial de eletrólise = 2,5 V; C ₀ = 10 mg/L	68
Figura 15	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 27 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . pH = 7,0	70
Figura 16	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 27 na concentração inicial de 5 mg/L (A) , 10 mg/L (B) , 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ . pH = 7,0	72
Figura 17	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 27 na concentração inicial de 5 mg/L (A) , 10 mg/L (B) , 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,4} Sn _{0,3} O ₂ . pH = 7,0	74
Figura 18	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 66 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . pH = 7,0	76
Figura 19	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 66 na concentração inicial de 5 mg/L (A) , 10 mg/L (B) , 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ . pH = 7,0	78
Figura 20	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 66 na concentração inicial de 5 mg/L (A) , 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,4} Sn _{0,3} O ₂ . pH = 7,0	80
Figura 21	Estrutura moleculares dos azo corantes empregados na pesquisa: (a) Acid Red 18; (b) Acid Red 27; (c) Acid Red 66; (d) Acid Red 151, (e) Vermelho Congo e (f) Amarelo.	82
Figura 22	Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C para diferentes azo corantes usando anodo de Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ . C ₀ = 5 mg/L, pH = 7,0; potencial de eletrólise = 2,5 V	83
Figura 23	Correlações estrutura-atividade para os diferentes corantes investigados	85
Figura 24	Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D)	86

Figura 25	Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D)	87
Figura 26	Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D)	88
Figura 27	Mecanismo de degradação para o azo corante Acid Red 27	89
Figura 28	Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 66 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D)	90
Figura 29	Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 66 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D)	91
Figura 30	Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 66 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D)	92
Figura 31	Perfil de degradação a 25 °C para os corantes AR 27 (A) e AR 66 (B) usando os diferentes eletrodos em estudo. $C_0 = 25\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$, potencial = 2,5 V	93
Figura 32	Cromatogramas de íons das amostras dos azo corantes AR 27 (A) e AR 66 (B) após tratamento eletroquímico usando o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. $C_0 = 25\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$; potencial = 2,5 V	94
Figura 33	Ensaio de toxicidade para os corantes AR 27 e AR 66 utilizando <i>Aspergillus niger</i> AN 400 para as concentrações de 5 e 25 mg/L sob tratamento eletroquímico nos diferentes eletrodos de trabalho sintetizados durante a pesquisa. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$; potencial = 2,5 V	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais sistemas usados nos Processos Oxidativos Avançados (POAs)	32
Tabela 2	Potencial de oxidação eletroquímico para os sistemas oxidantes	32
Tabela 3	Poder de oxidação de diversos materiais usados como anodo	41
Tabela 4	Propriedades físico-químicas mais comuns dos corantes investigados	48
Tabela 5	Composição química média dos elementos (Ru, Ti e Sn) na camada de óxido sobre a superfície do substrato de titânio	63
Tabela 6	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do corante AR 27 sobre anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em diferentes valores de pH inicial. Potencial de eletrólise = 2,5 V; $C_0 = 10$ mg/L	68
Tabela 7	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do AR 66 sobre anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em diferentes valores de pH inicial. Potencial de eletrólise = 2,5 V; $C_0 = 10$ mg/L	69
Tabela 8	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. pH = 7,0	71
Tabela 9	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$. pH = 7,0	73
Tabela 10	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$. pH = 7,0	75
Tabela 11	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 66 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. pH = 7,0	77
Tabela 12	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 66 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$. pH = 7,0	79
Tabela 13	Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$. pH = 7,0	81

- Tabela 14 Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica para diferentes azo corantes usando anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$; potencial = 2,5 V 83
- Tabela 15 Caracterização físico-química das soluções aquosas dos azos corantes AR 27 e AR 66 após tratamento eletroquímico com os diferentes eletrodos em estudo. 95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	Anodo Dimensionalmente Estável
AR 27	Acid Red 27
AR 66	Acid Red 66
AR 151	Acid Red 151
BDD	Eletrodo de Diamante Dopado com Boro
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDX	Energia dispersiva de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processo Oxidativo Avançado
RDO	Reação com Desprendimento de Oxigênio
UV	Espectroscopia no Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
VC	Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

abs_0	Absorbância inicial
abs_f	Absorbância final
Azo	Grupamento -N=N-
C_0	Concentração inicial
E°	Potencial de eletrólise
eV	Elétron volt
(e^-/h^+)	Elétron/lacuna
k_1	Constante cinética de primeira ordem
k_2	Constante cinética de segunda ordem
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
n	Ordem de reação
R^2	Coefficiente de correlação linear
R	Molécula orgânica
t	Tempo reacional

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Objetivos	21
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo geral</i>	21
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos</i>	22
2	REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1	Corantes	23
2.2	Tipos de corantes	25
<i>2.2.1</i>	<i>Classificação de corantes</i>	25
2.3	Tratamento Ambiental de Efluentes Contendo Corantes	29
2.4	Tratamento físico	29
2.5	Tratamento biológico	30
2.6	Tratamentos químico	30
<i>2.6.1</i>	<i>Processos Oxidativos Avançados – POAS</i>	31
<i>2.6.2</i>	<i>Processos eletroquímicos</i>	36
<i>2.6.2.1</i>	<i>Fundamentos e mecanismos eletroquímicos</i>	36
2.7.	Tipos de eletrodos	39
<i>2.7.1</i>	<i>Eletrodos de carbono e grafite</i>	40
<i>2.7.2</i>	<i>Anodos Dimensionalmente Estáveis – ADE</i>	40
<i>2.7.3</i>	<i>Eletrodos de diamante dopado com boro e eletrodos de platina</i>	42
2.8	Aplicações dos processos eletroquímicos no tratamento ambiental	43
2.9	Ensaio de toxicidade	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	48
3.1	Reagentes	48
3.2	Preparação e caracterização dos anodos de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, Ti/ Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂	49
<i>3.2.1</i>	<i>Pre-tratamento do suporte metálico e obtenção dos óxidos eletrocatalíticos</i>	49
<i>3.2.2</i>	<i>Montagem e caracterização físico-química dos eletrodos de trabalho</i>	51
3.3	Reator Eletroquímico	52
3.4	Estudos Eletrocatalíticos	53
<i>3.4.1</i>	<i>Preparo e caracterização das soluções aquosas</i>	54
<i>3.4.2</i>	<i>Eficiência de degradação/descoloração</i>	54
<i>3.4.3</i>	<i>Efeitos do pH inicial, concentração do poluente e potencial de eletrólise</i>	54

3.4.3.1	Efeito do pH	54
3.4.3.2	Efeito da concentração inicial de corante	54
3.4.3.3	Efeito do potencial de eletrólise	55
3.4.4	<i>Ensaio de oxidação eletroquímica</i>	55
3.4.5	<i>Estudos de influência dos grupos funcionais</i>	55
3.5	Cinética da oxidação eletroquímica	56
3.5.1	<i>Modelo cinético de primeira ordem</i>	56
3.5.2	<i>Modelo cinético de segunda ordem</i>	56
3.6	Caracterização físico-química das soluções aquosas	57
3.6.1	<i>pH</i>	57
3.6.2	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	57
3.6.3	<i>Cor/absorbância</i>	58
3.6.4	<i>Análise dos coprodutos de degradação</i>	58
3.6.5	<i>Avaliação da toxicidade</i>	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	Preparação e Caracterização dos anodos de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂	60
4.1.1	<i>Caracterizações eletroquímica dos eletrodos</i>	63
4.2	Estudos de degradação e cinética do tratamento eletroquímico	67
4.2.1	<i>Efeito do pH inicial na degradação dos azo corantes Acid Red 27 (AR 27) e Acid Red 66 (AR 66)</i>	67
4.2.2	<i>Efeito da concentração inicial de corante e do potencial de eletrólise na degradação do azo corante Acid Red 27 (AR 27)</i>	70
4.2.3	<i>Efeito da concentração inicial de corante e do potencial de eletrólise na degradação do azo corante Acid Red 66 (AR 66)</i>	76
4.3	Caracterizações das soluções aquosas após tratamento eletroquímico	86
4.3.1	<i>Análises UV-Vis para a degradação do azo corante AR 27</i>	86
4.3.2	<i>Análises UV-Vis para a degradação do azo corante AR 66</i>	90
4.4.	Análise de coprodutos de degradação por cromatografia iônica	94
4.5	Caracterização físico-química das soluções tratadas	95
4.6	Ensaio de toxicidade para os corantes AR 27 e AR 66	96
5	CONCLUSÕES	98
6	REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

Frente às crescentes evidências da degradação ambiental, o grande desafio consiste em manter a capacidade suporte dos ecossistemas e, ampliar a compreensão do ambiente e das novas tecnologias no que diz respeito à preservação da qualidade ambiental. A qualidade dos recursos hídricos está entre as principais preocupações ambientais, considerando que tanto a qualidade quanto a quantidade de água disponível sempre foi um indicador importante na determinação do bem-estar da sociedade.

Nesse contexto, as novas tecnologias aplicadas de modo adequado vêm ganhando espaço no desenvolvimento de processos de controle e monitoramento da poluição como um todo e, em particular na poluição da água e das águas residuárias.

Sabe-se que substâncias tóxicas têm forte influência nos ecossistemas aquáticos e nos organismos que nele vivem, podendo entrar na água por aporte direto ou escoamento superficial, onde a mobilidade das substâncias poluidoras dependerá da fluidez do meio.

Considerando que na água os contaminantes deslocam-se com as correntes por processos diversos, tais como: mistura, difusão, sedimentação, suspensão de partículas entre outros, faz-se necessário a busca constante de tecnologias de tratamento eficazes objetivando diminuir possíveis danos ambientais.

Estudos mostram que os efluentes industriais de um modo geral e, em particular, os provenientes da indústria têxtil, devido sua complexidade, possuem grande probabilidade de causar problemas ambientais por conter substâncias persistentes, tóxicas e apresentar tendência a bioacumulação e, vêm ganhando atenção especial no que diz respeito ao desenvolvimento de processos de tratamento para minimizar os impactos adversos ao ambiente.

A questão desafiadora consiste na escolha e utilização de técnicas adequadas para degradação de substâncias potencialmente poluidoras presentes nas águas residuárias, em especial nos efluentes oriundos da indústria têxtil, considerando que entre outros compostos possuem grande quantidade de corantes e, do ponto de vista ambiental, os corantes contribuem para a geração de efluentes significativamente tóxicos, com elevada carga de compostos orgânicos recalcitrantes e com intensa coloração e, em muitos casos, descartados no meio ambiente de forma inadequada.

A necessidade de acompanhamento das questões ambientais e a perspectiva de encontrar soluções viáveis para o tratamento de efluentes nos motivaram a estudar e aperfeiçoar a técnica de degradação de azo corantes em efluente têxtil por meio do tratamento eletroquímico.

O estudo se justifica devido ao parque industrial têxtil instalado em nossa região gerar volumes consideráveis de efluentes e, se tais efluentes não forem tratados de forma adequada podem causar sérios e diversos problemas ao meio ambiente. Segundo Alinasafi *et al.* (2006), efluentes têxteis contêm uma quantidade significativa de substâncias com baixa degradabilidade, como aditivos, detergentes, surfactantes e corantes. Somado ao conhecido fato dos corantes azo e seus derivados apresentarem graves efeitos a saúde humana, incluindo a ocorrência de câncer (NEAMTU *et al.*, 2002).

De acordo com Lucas *et al.* (2007), dentre os corantes, os que apresentam ligações azo (-N=N-) representam aproximadamente 70% do mercado deste insumo das indústrias têxteis. Para Cicek *et al.* (2007), corantes azóicos e seus subprodutos, como as aminas aromáticas, são altamente cancerígenos. E, conforme a literatura pertinente, os corantes pertencentes ao grupo azo, quando degradados, podem gerar produtos potencialmente tóxicos e carcinogênicos evidenciando a necessidade de técnicas de tratamento de tais contaminantes de modo eficaz e seguro (FERREIRA *et al.*, 2000, GOMES ET AL., 2012).

Em termos gerais a pesquisa se diferencia pela busca de processos ambientalmente aceitáveis com mínima utilização de insumos químicos (ácidos, bases, oxidantes, etc.), envolvendo a utilização tão somente de meios suportes heterogêneos de fácil preparação e com possibilidade de atuação sob baixos valores de potencial eletrolítico, a temperatura ambiente e, em uma larga faixa de valores de concentração inicial dos poluentes recalcitrantes.

1.1 Objetivos

Tecnicamente, os objetivos da pesquisa estão relacionados à aplicação de tratamentos eletroquímicos ou eletrocatalíticos na degradação de azo corantes em meio aquoso e sob condições ambientais.

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a degradação dos azos corantes Acid Red 27 (AR 27) e Acid Red 66 (AR 66) em solução aquosa por meio de tratamento eletroquímico utilizando anodos construídos a partir dos óxidos de titânio (TiO₂), rutênio (RuO₂) e estanho (SnO₂) sobre suporte de titânio metálico visando futuras aplicações ambientais.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar por tratamento térmico os eletrodos dos óxidos (TiO_2 , RuO_2 , SnO_2), do tipo ADE (dimensionalmente estáveis) para a aplicação em processos de oxidação eletrocatalítica dos azo corantes AR 27 e AR 66.
- Caracterizar os eletrodos preparados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica semi-quantitativa de energia dispersiva de raios-X (EDX) e voltametria cíclica (VC).
- Investigar a estabilidade dos eletrodos sintetizados bem como a influência do pH e a natureza dos processos redox superficiais segundo a técnica de voltametria cíclica.
- Avaliar as eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos de oxidação eletrocatalítica dos azo corantes AR 27 e AR 66 sob diferentes potenciais de eletrólise e de concentrações iniciais. Além de determinar correlações de estruturas/ atividades a partir dos coeficientes de partição (K_{ow}) para os corantes investigados.
- Realizar caracterização físico-química e ensaios microbiológicos de toxicidade utilizando o fungo *Aspergillus niger* AN 400 para avaliação da qualidade final das soluções tratadas.
- Investigar a formação de subprodutos após a aplicação do processo eletroquímico utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção molecular (UV) e cromatografia de íons (IC).
- Verificar a qualidade das amostras pós-tratamento frente aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira.

2 REVISAO DA LITERATURA

Dentre os inúmeros problemas ambientais uma das grandes preocupações refere-se a contaminação do solo e, dos recursos hídricos (tanto superficiais quanto subterrâneos), por contaminantes químicos provenientes dos diferentes setores industriais, em particular do setor têxtil. Este, tem sido visto com maior preocupação, por gerar um volume significativo de efluentes e, ser considerado como tendo um dos tipos de efluentes mais difíceis de serem tratados devido sua composição complexa, contendo além de outras substâncias, corantes de origem sintética com estruturas aromáticas recalcitrantes, tornando-os produtos estáveis de difícil degradação física, química e biológica.

Nesse contexto é importante ressaltar que o setor têxtil é responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e trata-se da principal atividade econômica de alguns países emergentes. O mercado têxtil e de confecção mundial é dos mais dinâmicos, realizando lançamentos no mínimo a cada quatro vezes no ano. Em 2010, o consumo *per capita* mundial de fibras foi de 11,6 kg/habitante (ABIT, 2013). O Brasil é a quinta maior indústria têxtil do mundo e a quarta indústria de confecção (ABIT, 2012). Segundo o diretor da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecções, a atividade do setor têxtil no Brasil já tem cerca de 200 anos e impulsionou muitas outras indústrias. Em números, emprega 1,7 milhões de pessoas de forma direta, o que evidencia a gigantesca importância econômica e social desse setor industrial com capilaridade em todo o território nacional (ABIT, 2012), destacando-se como a maior cadeia produtiva integrada do setor no ocidente.

2.1 Corantes

Os corantes são definidos como substâncias de origem natural ou sintética que podem ser fixadas a diversos substratos, transmitindo a eles uma cor característica. Do ponto de vista comercial, as substâncias químicas presentes em sua composição são bastante diversificadas, podendo conter compostos inorgânicos, polímeros e/ou substâncias orgânicas, formando uma matriz complexa e, tornando-os produtos estáveis e de difícil degradação.

Conforme observado por Robinson *et al.* (2001), de 4.000 corantes testados pela Ecological and Toxicological Association of the Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD), 90% dos corantes apresentam altas taxas de toxicidade, sendo os maiores valores encontrados entre os corantes classificados como azoicos, básicos e diretos. É interessante observar que a biotransformação de algumas classes de corantes, como os azos, por exemplo,

pode ser responsável pela formação de subprodutos intermediários com reconhecidos efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos (NAM *et al.*, 2001, PINHEIRO *et al.*, 2004).

De acordo com a literatura, aproximadamente 15% da produção mundial de corantes é descartado ao meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação (DOS SANTOS *et al.*, 2011). Para Murugesan *et al.* (2007) e Salles (2006), a principal fonte de perda corresponde à fixação incompleta dos corantes durante a etapa de tingimento. No Brasil, o consumo estimado de corantes gira em torno de 26.500 t/ano (MARMITT *et al.*, 2010). Do ponto de vista ambiental, a quantidade é significativa, considerando que esse valor representa o lançamento de cerca de 1,5 ton/dia de efluente contendo corante para o meio ambiente. Tais quantidades se traduzem em um dos grandes e preocupantes problemas ambientais da indústria têxtil (GUARATINI *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que os problemas ambientais relativos ao descarte de efluentes contendo corantes relacionam-se ao impedimento da penetração da luz, nos corpos d'água afetando de forma significativa o ecossistema aquático, com possíveis alterações nos ciclos biológicos, interferência nos processos fotossintéticos naturais podendo ocasionar sérios prejuízos a toda biota aquática, a médio e longo prazo, além dos impactos causados pela presença de substâncias conhecidas perigosas ao meio ambiente (PERKOWSKI e KOS, 2003). Segundo Bastian *et al.* (2009), os tipos de poluentes associados aos corantes envolvem: ácidos orgânicos, corantes não fixados, sais, retardantes, dispersantes agentes catiônicos, surfactantes, agentes igualizantes, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, aminas, benzidinas, compostos aromáticos, álcalis, agentes redutores e agentes oxidantes dentre outros.

Alguns corantes são visíveis, mesmo em baixíssimas concentrações (1ppm) e interferem no aumento da carga orgânica do efluente, modificam a cor, a transparência e a solubilidade dos gases na água residual, além de representar uma fonte de poluição visual podendo comprometer também a recreação de contato primário (KARP *et al.*, 2007, MOYA *et al.*, 2010).

Devido à composição química complexa e variada, o efluente têxtil apresenta baixa degradabilidade, elevada demanda química de oxigênio (DQO) e possui compostos recalcitrantes que podem estar associada à toxicidade crônica e/ou aguda (GUARATINI *et al.*, 2000; ALMEIDA *et al.*, 2004).

Nesse contexto, não basta apenas entender os problemas ambientais. Faz-se necessário adotar medidas eficazes de controle e monitoramento. Assim, cada vez mais, o tratamento de corantes requer atenção especial por apresentarem um grande potencial poluidor, devido à possibilidade de decomposição natural produzindo outras espécies tóxicas também

prejudiciais aos corpos hídricos e devido ao grande volume de efluentes gerados e lançados anualmente ao meio ambiente.

É importante ressaltar que um dos maiores desafios do setor têxtil é a busca de alternativas eficientes e eficazes de tratamentos de remoção/degradação desses compostos do seu efluente antes do descarte nos corpos d'água (HASSEMER, 2006).

Convém considerar que os corantes que possuem a função azo como cromóforo (estrutura aromática que absorve luz visível proporcionando cor a fibra) constitui o grupo de substâncias que tem atraído maior atenção dos estudiosos. Primeiramente por pertencer ao maior grupo de corantes produzidos mundialmente, segundo, pelo fato da biodegradação desses corantes gerar produtos potencialmente poluidores, como as aminas, benzidinas e aromáticos, substâncias extremamente danosas ao meio ambiente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.2 Tipos de corantes

Segundo a literatura existem cerca de 10.000 tipos de corantes sintéticos diferentes (MARTINEZ-HUILTLE, 2009). Com essa gama de corantes artificiais todas as cores do espectro são produzidas. Segundo Araújo (2009), numa pesquisa realizada na ChemWeb: CLAIMS U.S Patentes Data Base, com a palavra “Dyestuffs”, encontrou-se o registro de 3.900 patentes nos últimos 50 anos, evidenciando que o campo de investigação de corantes continua atual e a procura de respostas para os desafios que estes compostos requerem também.

2.2.1 Classificação de corantes

No que diz respeito a classificação de corantes, Bastian *et al.* (2009) observam que existem diferentes critérios para essa finalidade. A classificação pode ser por composição química, por solidez, excitação eletrônica quando exposto a luz, pela aplicação, etc.

A seguir apresenta-se uma rápida descrição dos principais grupos de corantes, classificações de acordo com a fibra textil segundo Bastian *et al.* (2009) e Guaratini e Zanoni (2000):

- Corantes ácidos: são corantes aniônicos, bastante solúveis em água. A aplicação é feita em fibras nitrogenadas. Possui ampla gama de coloração e as mais diferentes propriedades quanto ao tipo de tingimento e solidez. Contribuem para a diminuição do pH nos efluentes.

- Corantes básicos: são corantes catiônicos, solúveis em água. Sua coloração é em função da presença de $-NH_2$ (grupo amino). Apresentam baixa fixação possuem cores brilhantes e seu efluente é alcalino.
- Corantes diretos: são corantes aniônicos solúveis em água, ligam-se às fibras a partir de interações de Van der Waals. Apresentam compostos azoicos sulfonados e possuem alta afinidade por fibras celulósicas, caracterizam-se por possuir mais de que um grupo azo em sua estrutura.
- Corantes Sulfurosos: são corantes que após a aplicação se caracterizam por formar compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$). São altamente solúveis em água e têm sido utilizados na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores: preto, verde oliva, azul marinho. São insolúveis em água e possuem boa solidez à luz e à lavagem.
- Corantes Dispersos: são corantes coloidais não aniônicos de baixa solubilidade em água fria e sublimáveis. São aplicados na forma de dispersões aquosas ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras. Apresentam limitações importantes como a baixa resistência à lavagem, a tendência a sublimação e estão sujeitos a desaparecer com NO_2 ou ozônio atmosférico, uma condição conhecida como branqueamento gasoso. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.
- Corantes pré-metalizados: são corantes que apresentam grupos hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. O processo de tintura ocorre a partir da interação dos metais com os grupos portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras proteicas.
- Corantes reativos: são corantes que apresentam um grupo eletrofílico reativo, capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila e amino, o que confere grande estabilidade na cor do tecido tingido. Reagem quimicamente com o algodão, viscose, linho, lã e seda. São bastante rápidos na reação de tingimento, apresentam

facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. Possuem alta solubilidade e difícil degradabilidade.

- Corantes sulfurosos: são, originalmente, insolúveis em água. Mediante redutores (sulfeto de sódio e, mais recentemente, redutores ecológicos à base de dextrose) podem ser solubilizados e são aplicados á fibra do algodão a partir de um banho alcalino.
- Corante a cuba ou a tina: são insolúveis em água podendo, por redução em meio alcalino, serem solubilizados. São aplicados as fibras celulósicas onde apresentam excelente solidez à luz e aos tratamentos úmidos. Pertencem do ponto de vista químico principalmente às classes antraquinônica e indigóide.
- Corantes azo: são substratos coloridos, insolúveis em água, sendo sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. No processo utiliza-se um agente de acoplamento (naftol) e, em seguida adiciona-se um sal de diazônio provocando uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra originando um corante insolúvel em água apresentam alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e a umidade.

Particularmente, os corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 pertencem à maior classe de corantes com ampla variedade de cores, os chamados azo corantes (ABRAHAM *et al.*, 2003). Tais corantes possuem sua importância por englobar um percentual bastante significativo dos corantes comerciais, e serem mais estudados que os corantes de outras classes. Segundo Lucas *et al.*(2007), dentre os corantes, aqueles que apresentam o grupo azo (-N=N-) representam aproximadamente 70% do mercado deste insumo das indústrias têxteis.

Os azo corantes são considerados como importante fonte de poluição ambiental por conter intensa coloração, significativa toxicidade, recalcitrância, serem estáveis fotoquimicamente, e de difícil biodegradação (RUAN *et al.*, 2010). Tais características fazem com que a remoção de cor/degradação quando dos tratamentos convencionais não sejam capazes de atender satisfatoriamente aos padrões de cor dos efluentes tratados (FARIA *et al.*, 2009; PEREIRA e FREIRE, 2006; DOMINGUEZ *et al.*, 2005; ARSLAN e BALCIOGLU, 2001).

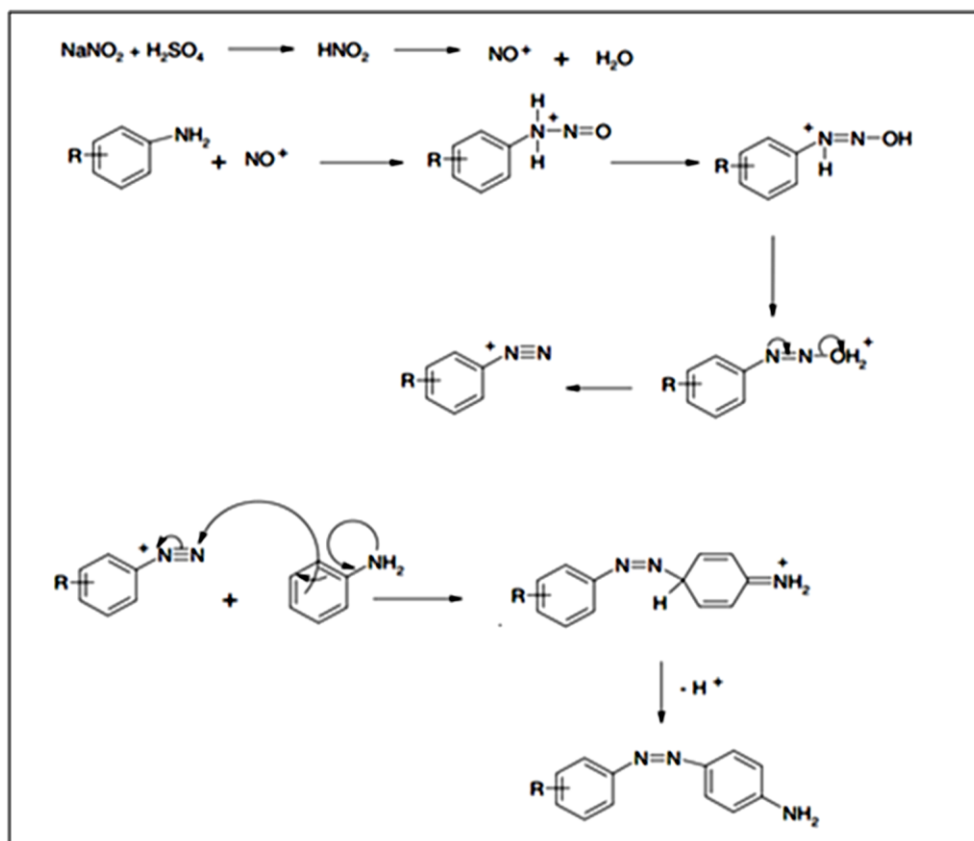
Segundo Cristino (2006), os corantes azo são produzidos pelo processo de diazotização desenvolvido em 1862, pelo pesquisador Peter Gries. O processo consiste em

dissolver uma amina aromática em ácido resfriado e misturar com uma solução de nitrito de sódio, formando sais de diazônio. Esses sais reagem com compostos aromáticos que apresentem tendência de perder elétrons, formando por meio de reação de acoplamento compostos do tipo azo (-N=N-). Essa ligação é responsável pela cor do azo composto e por provocar a conjugação dos anéis aromáticos presentes na substância.

Estudos indicam que os principais mecanismos de transformação envolvendo corantes do tipo azo têm como fundamento básico as alterações atribuídas a hidrólise, a conjugação dos substituintes, aos processos de oxidação e redução envolvidos e a velocidade de degradação que é acelerada por meio de processos catalíticos (GHATAK, 2014, BERGMANN, 2014).

A facilidade de produção, o baixo custo, a estabilidade da estrutura química e a grande variedade de cores favorecem a produção e utilização dos azos corantes (MANU e CHAUDHARI, 2002). A química da síntese de um corante azo aparenta complexidade do ponto de visto teórico, no entanto, do ponto de vista prático de obtenção, é bastante simples, como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo geral para a síntese de azo corantes.



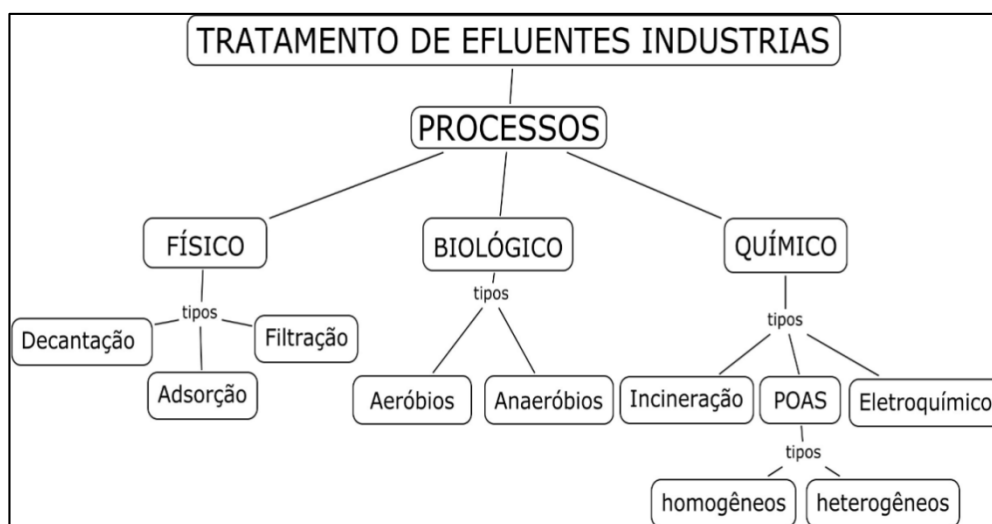
Fonte: Araújo (2005).

2.3 Tratamento ambiental de efluentes contendo corantes

Considerando a diversidade e complexidade dos efluentes industriais, existe uma preocupação constante na busca de processos de tratamento para uma aplicação adequada. Nesse contexto, é que muitas alternativas vêm sendo estudadas e avaliadas (ZAMORA *et al.*, 2002, KARIYAJANAVAR *et al.*, 2013, GHATAK, 2014).

De um modo geral, os métodos convencionais para o tratamento de efluentes industriais líquidos, podem ser classificados como: primários, mecânicos ou físicos; secundários ou biológicos e terciários ou químicos conforme Figura 2:

Figura 2 – Principais processos de tratamento de efluentes industriais.



Fonte: Adaptado de Santiago (2010).

Teixeira e Jardim (2004), por sua vez, dividem as tecnologias de tratamento de efluentes em dois grupos: os processos físicos baseados na transferência de fase, e os processos de biodegradação e oxidação química, que tem como princípio mineralização dos poluentes.

2.4 Tratamento físico

O tratamento físico baseia-se em processos de tratamentos onde predominam as operações unitárias. Envolve basicamente a transferência de fase como: filtração e ultra filtração (ZAGHBANI *et al.*, 2007), coagulação/floculação (LEE *et al.*, 2006; PAPIC *et al.*, 2004) sedimentação, osmose reversa (SOSTAR-TURK *et al.*, 2005) e adsorção (CICEK *et al.*, 2007). Estes tratamentos, embora muito utilizados, possibilitam apenas a depuração do efluente

e não a destruição dos contaminantes presentes. Dessa forma, fazem-se necessários tratamentos complementares posteriores, encarecendo o processo final (BEHNAJADY *et al.*, 2006; DAUD e HAMEED, 2008).

2.5 Tratamento biológico

Processos biológicos são aqueles que utilizam microrganismos para a degradação do substrato a ser tratado. O tratamento biológico é utilizado para remover as substâncias orgânicas biodegradáveis presentes no efluente, podendo ser utilizado para uma imensa gama de poluentes orgânicos.

Os processos de oxidação biológica podem ser classificados em anaeróbios e aeróbios (VON SPERLING, 2005; CHAN *et al.*, 2009), podendo também ser mistos. O tratamento aeróbio acontece na presença de oxigênio e a remoção dos compostos de carbono ocorre por meio de biomassa heterogênea como bactérias, fungos e protozoários, que metabolizam as substâncias orgânicas presentes no efluente gerando como principais produtos o dióxido de carbono e a água (MELLO, 2007; FARHADIAN *et al.*, 2008).

O processo anaeróbio é mais complexo, ocorrendo na ausência de oxigênio e, envolve uma espécie de consórcio de microrganismos que atuam de maneira simbiótica na conversão da matéria orgânica em CH₄, CO₂, H₂O, H₂S, NH₃ e N₂ (CHERNICHARO, 2007; FARHADIAN *et al.*, 2008).

Os tipos de processos biológicos mais difundidos são: os lodos ativados, filtros biológicos, lagoas aeradas, lagoas de estabilização e digestores anaeróbios de fluxo contínuo. (SANTOS, 2007). Com controle adequado os efluentes industriais podem ser tratados de forma eficiente com o tratamento biológico.

Mesmo sendo uma alternativa eficiente e de baixo custo, os tratamentos biológicos também possuem algumas desvantagens. De acordo Pera-Titus *et al.* (2004); Oller *et al.* (2011) e Franco *et al.* (2012), pequenas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, interferem significativamente para o bom funcionamento de um determinado sistema biológico.

2.6 Tratamento químico

Os tratamentos de efluentes industriais por processos químicos geralmente são associados a outros processos. A incineração e precipitação estão inseridos nesses tratamentos

no entanto, a eficiência é questionável: a precipitação possibilita apenas a mudança de fase e a incineração pode gerar gases mais tóxicos do que as substâncias presentes no efluente, além de ser um processo com custo elevado, conforme Freire *et al.* (2000).

Nesse sentido, formas mais eficientes de tratamento como os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado. Os POAs têm como base a formação de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) com grande poder oxidante ($E^\circ = 2,8\text{V}$), altamente reativos e capazes de degradar diversos compostos orgânica rapidamente.

2.6.1 Processos Oxidativos Avançados – POAs

Para Cisnero *et al.* (2002) e Malato *et al.* (2003), os processos oxidativos apresentam como principal vantagem a eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes em substâncias menos danosas ao meio ambiente, sem a necessidade de pós-tratamento e sem utilização de outra substâncias oxidantes.

Existem diversos processos utilizando de POAs. Os mais difundidos envolvem: o processo Fenton (PIGNATELO e KUO, 1992), o processo UVA, o tratamento com $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ASLAN-BALCIOGLU, 2001), o processo de oxidação fotocatalítica heterogênea (PEREZ *et al.*, 2002), o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (GEORGIU *et al.* 2002; NEAMTU *et al.*, 2002) e o sistema foto-Fenton (NEAMTU *et al.*, 2002, TORRADES, 2004).

Glaze *et al.* (1987) desenvolveram o conceito de POA, identificando as reações envolvendo espécies altamente reativas ($\cdot\text{OH}$) como de fácil obtenção, curta duração e não seletivas, permitindo a transformação da matéria orgânica em sub produtos mais simples ou, propiciando sua completa mineralização a CO_2 e H_2O e íons inorgânicos (GOI, 2005; LEE *et al.*, 2012; CHAMAM *et al.*, 2012; WOLS e HOFMAN-CARIS, 2012).

Conforme as observações de Guimarães *et al.* (2012), os processos oxidativos com presença do radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) como agente oxidante, além de limpos, podem ser aplicados na fase líquida, gasosa ou adsorvidos em matrizes sólidas.

Os POAs utilizados na degradação de compostos orgânicos são classificados de acordo com o sistema utilizado conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais sistemas usados nos Processos Oxidativos Avançados.

Sistema	Fotoquímico	Não fotoquímico
	UV	
	UV/H ₂ O ₂	O ₃
Homogêneo	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (foto-Fenton)	O ₃ /H ₂ O ₂
	UV/O ₃	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)
	UV/O ₃ /H ₂ O ₂	
	UV/TiO ₂	Eletro-Fenton
Heterogêneo	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Eletrocatalíticos com anodos seletivos

Fonte: adaptado de Dezotti (2008).

A Tabela 2 mostra os valores dos potenciais de oxidação de alguns compostos utilizados na degradação de moléculas orgânicas. Em geral, observa-se que o radical ($\cdot\text{OH}$) é um oxidante extremamente forte, perdendo apenas para o flúor e superando alguns agentes oxidantes comumente utilizados em processos de tratamento de poluentes orgânicos, como o O₃ e o H₂O₂.

Tabela 2 – Potencial de oxidação eletroquímico para os sistemas oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
$\cdot\text{OH}$	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23
HO ₂ \cdot	-0,30
$\cdot\text{O}_2^-$	-0,33
<i>e_{hid}</i>	-2,90

Fonte: adaptado de Rejeshwar e Ibanez (1997).

Uma breve descrição dos principais processos oxidativos está apresentada a seguir.

A fotólise direta com radiação ultravioleta (UV) é o processo oxidativo que envolve a interação da luz com a molécula a ser degradada, provocando a dissociação em fragmentos menores. Segundo Chen *et al.* (2000), Pera-Titus *et al.* (2004) e Dantas *et al.* (2010), o processo possibilita a rápida degradação de poluentes orgânicos, como os hidrocarbonetos aromáticos em soluções aquosas diluídas.

No processo fotolítico moléculas orgânicas podem absorver fótons de radiação ultravioleta, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Essas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peróxidos que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Em comparação com outros processos que envolvem geração de radicais hidroxilos, a fotólise direta tem, geralmente, baixa eficiência. Assim, a maioria dos estudos é desenvolvida objetivando quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta com um oxidante químico, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MOURÃO *et al.*, 2009).

Outro processo de destaque é o sistema fotoquímico (UV/H₂O₂), onde há geração de radicais hidroxilos ([•]OH) partindo da fotólise do H₂O₂ na presença de radiação ultravioleta.

Considerando os agentes oxidantes disponíveis, o peróxido de hidrogênio geralmente é utilizado, devido ao baixo custo, alto poder oxidante, facilidade de manuseio e não gera subprodutos. A escolha também leva em consideração a baixa cinética de oxidação, alta reatividade (capaz de oxidar compostos recalcitrantes) e geração quantitativa de radical hidroxilo, podendo ser utilizado em qualquer sistema, pois não é um oxidante específico (LIU *et al.*, 2012; BOUAFIA-CHERGUI *et al.*, 2012).

Diferentes reações envolvendo o radical ([•]OH) podem ocorrer, dependendo da estrutura do contaminante orgânico (LEGRINI *et al.*, 1993; DANESHVAR *et al.*, 2004; BEHNAJADY *et al.*, 2006).

O processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), por sua vez, vem intensificando sua utilização no que diz respeito ao tratamento de contaminantes químicos no meio ambiente. O processo clássico envolve o uso de um ou mais agentes oxidantes, geralmente envolvendo o peróxido de hidrogênio e um catalisador que pode ser um óxido ou um sal de metal comumente o ferro (íons Fe²⁺).

É interessante observar que na reação clássica de Fenton ocorre a decomposição de um agente oxidante catalisada por íons ferrosos (Fe²⁺), em solução homogênea, formando

radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) e íons férricos (Fe^{3+}) (HASAN *et al.*, 2012; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012). Os íons ferrosos, por sua vez, podem ser regenerados pela reação entre os íons férricos e o H_2O_2 , possibilitando a continuidade e finalização da reação esperada quando da utilização do processo.

Em linhas gerais, o processo Fenton é composto de quatro etapas: 1- ajuste de pH (entre 3 e 4), 2-reação de oxidação, 3-neutralização e 4-precipitação. Dessa forma, os compostos orgânicos são removidos em dois estágios: coagulação e oxidação (KANG e HWANG, 2000; GOGATE e PANDIT, 2004).

A característica principal do processo Fenton relaciona-se às concentrações dos reagentes contendo Fe^{2+} , Fe^{3+} e o H_2O_2 e às variáveis importantes da reação como: pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos presentes. É importante ressaltar que a eficiência da reação global é determinada pelos parâmetros relacionados sendo importante observar a relação mútua entre eles, em função da produção e consumo de radicais ($\cdot\text{OH}$).

O processo Fenton é utilizado com resultados bem satisfatórios no tratamento de águas residuárias provenientes de diferentes tipos de indústrias. Além disso, pode ser empregado em combinação com técnicas de biorremediação, como pré-tratamento isolado na oxidação de contaminantes específicos, produzindo compostos mais biodegradáveis ou auxiliando outros processos, em etapas de pós-tratamento de contaminantes residuais (MILLER *et al.*, 1996; NAM *et al.*, 2001; HASAN *et al.*, 2012).

Outro tratamento oxidativo muito investigado é a fotocatalise heterogênea, que vem se consolidando como o processo oxidativo de maior destaque nos últimos anos, devido principalmente à elevada eficiência na fotodegradação de vários poluentes orgânicos de difícil degradação química e biológica (KOROLOGOS *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2011, SCHNEIDER *et al.*, 2014).

Fujishima e Honda (1972) realizaram um dos primeiros trabalhos desenvolvidos nesta área. Os autores desenvolveram um processo de decomposição da água em suspensão de (TiO_2) em uma célula foto-eletroquímica gerando hidrogênio e oxigênio. Com base nesses estudos, diversos pesquisadores têm empreendido esforços no sentido de entender os processos fundamentais da fotocatalise heterogênea e aumentar a eficiência fotocatalítica com a utilização de materiais semicondutores.

Vale ressaltar que um semicondutor para utilização nos processos de fotocatalise deve ser: fotoativo; capaz de utilizar a luz visível e/ou UV próximo; biológica e quimicamente

inerte; fotoestável, ou seja, não estar sujeito a foto-corrosão anódica, por exemplo; e de baixo custo (DEZOTTI, 2008; PARSONS, 2004).

Os principais semicondutores que vêm sendo utilizados como fotocatalisadores são: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS e WO_3 . Esses compostos possuem duas regiões energéticas: uma de baixa energia e outra de alta energia. Na região de baixa energia, chamada de banda de valência (BV), não há presença de elétrons livres. Na região de alta energia, chamada de banda de condução (BC), os elétrons estão livres para moverem-se através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”, de forma que os elétrons podem ser promovidos da Banda de valência (BV) para a Banda de Condução (BC), gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica, levando à formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação e redução.

Entre os catalisadores mais utilizados nos processos de foto-oxidação, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2) devido à sua atividade catalítica, estabilidade, não toxicidade, disponibilidade comercial e baixo custo. Este semicondutor apresenta-se em três diferentes formas cristalográficas: rutilo (tetragonal), brookita (ortorrômbico) e anatase (tetragonal), sendo esta a fase mais eficiente em processos fotodegradativos, apesar da ativação desta fase requerer alta energia, o que pode ser obtido pela utilização de irradiação UV, geralmente < 380 nm (FUJISHIMA *et al.*, 1999; ALONSO *et al.*, 2002; DI PAOLA *et al.*, 2008; SANGCHAY *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2012).

Conforme observado por Dezotti (2008), as interações entre as espécies doadoras e acceptoras de elétrons com os óxidos metálicos semicondutores são determinadas pela química superficial dessa classe de compostos. Muitas partículas de óxidos metálicos suspensas em água são anfotéricas. No caso do TiO_2 , o principal grupo funcional superficial anfotérico é o “titanol” ($-\text{TiOH}$).

Outro processo POA bastante atrativo é a ozonização, principalmente devido ao caráter altamente oxidante do ozônio (O_3) que o torna eficiente na oxidação de diversos poluentes orgânicos. O O_3 vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX (BELTRÁN *et al.*, 1997; LATIFOGLU e GUROL, 2003; SOUZA, 2010; WU *et al.*, 2012).

A eficiência de remoção de carga orgânica do processo de ozonização pode ser modificada por diversos fatores, como: tempo de tratamento, quantidade de ozônio utilizado, tipo de substrato envolvido e, principalmente o pH do meio, que influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular (GOTTSCHALK *et al.*, 2000). A oxidação dos compostos

orgânicos e inorgânicos pode ocorrer, principalmente, pela ação dos oxidantes: ozônio molecular (O_3) e radicais $\cdot OH$.

A reação direta via ozônio molecular ocorre em pH ácido, geralmente maior que pH 3. O aumento de pH favorece a decomposição do ozônio em radicais livres, principalmente os radicais $\cdot OH$ que favorecem a reação indireta de oxidação dos compostos presentes. A oxidação pelos radicais $\cdot OH$ é menos seletiva e mais rápida do que a oxidação via ozônio molecular. Vale ressaltar que essas reações podem ocorrer simultaneamente, observando as condições reacionais necessárias (tempo de tratamento, dosagem de ozônio aplicada, tipo de substrato e pH (RICE, 1997; ASSALIN e DURÁN, 2006; WU *et al.*, 2012).

Tanto a oxidação de compostos orgânicos, utilizando O_3 ou através dos radicais $\cdot OH$, possibilitam a mineralização completa, ou seja, oxidação total dos compostos orgânicos contaminantes, tendo como produto final CO_2 e H_2O , ou pode formar compostos intermediários mais oxidados e com menores massas molares, de estruturas químicas mais simples ou mais biodegradáveis do que seus precursores.

Como os outros processos de oxidação avançada, a ozonização também pode ser combinada com outros processos e agentes oxidantes, como: radiação UV, H_2O_2 /catalisadores, resultando em processos de tratamentos com maior eficiência que apenas a utilização do ozônio (GLAZE *et al.*, 1987; ANDREOZZI *et al.*, 1999; GAROMA *et al.*, 2008).

2.6.2 Processos eletroquímicos

Os métodos eletroquímicos são alternativas promissoras para a degradação de compostos orgânicos. Tais processos removem ou degradam os poluentes presentes em efluentes industriais por meio de processos redox, possibilitando a completa mineralização de moléculas recalcitrantes lançadas no meio ambiente (CAÑIZARES *et al.*, 2004; CESARINO *et al.*, 2012).

2.6.2.1 Fundamentos e mecanismos

Em geral, os processos eletroquímicos utilizados no tratamento de poluentes ambientais têm como base a reação direta destes compostos na superfície dos eletrodos ou na reação indireta envolvendo a formação de espécies eletroativas no eletrodo e que reage com as substâncias poluentes (RAJESHWAR e IBBANEZ, 1996; FÓTI *et al.*, 1997; ARNOLD, 2010; SONI *et al.*, 2011). No tratamento eletroquímico, as moléculas orgânicas são degradadas por

reações que ocorrem por meio da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água da fase solvente para a espécie a ser oxidada na superfície do eletrodo de trabalho.

Estudos mostram que são investigadas variações quanto ao método de preparação dos eletrodos de óxidos comerciais e quanto ao suporte metálico utilizado objetivando aumentar a resistência e a estabilidade dos eletrodos utilizados na degradação (TEREZO e PEREIRA, 2002; FORTI *et al.*, 2003). Alguns pesquisadores já demonstraram que eletrodos de óxidos podem ser também empregados em capacitores eletroquímicos para estocagem de energia, em medidores de pH, em função da resposta dos óxidos frente às mudanças de pH e na degradação eletroquímica de compostos orgânicos (GHATAK, 2014; BOGDANOWICZ *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2013; WANG e XU, 2012; VIDOTTI *et al.*, 2010; RESENDE *et al.*, 2010; COMNINELLIS *et al.*, 2005; KIM e KIM, 1999; TRASATTI, 1995; KINOSHITA *et al.*, 1986).

É interessante observar que a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer de duas formas: direta, quando ocorre oxidação na superfície do eletrodo, ou seja, no anodo com alta atividade catalítica envolvendo a transferência direta de elétrons, ou indireta, por meio de reações com radicais adsorvidos na superfície do eletrodo. Na eletrólise direta, a taxa de oxidação é dependente da atividade do eletrodo, taxa de difusão dos poluentes e densidade de corrente.

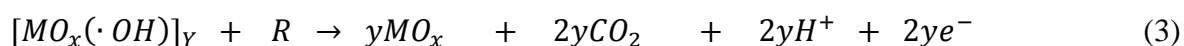
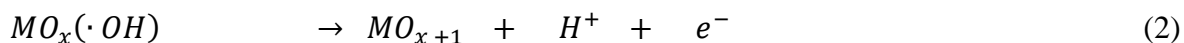
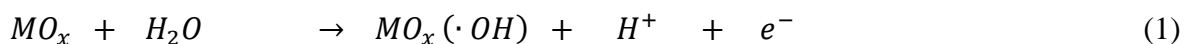
A oxidação eletroquímica de forma indireta, ratificando, se dá pela reação do substrato com espécies geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos presentes no efluente a ser tratado. Vale lembrar que as taxas de oxidação na eletrólise indireta são influenciadas pela temperatura, pH e taxa de difusão dos oxidantes gerados (MOHAN *et al.*, 2007).

Importante também é observar que um anodo para ser adequado ao uso nos processos eletroquímicos precisa apresentar as seguintes características: alto sobre potencial de oxigênio e estabilidade a corrosão (JUTTENER *et al.*, 2006).

As vantagens dos processos eletroquímicos para degradação de poluentes orgânicos estão relacionadas à utilização de elétrons no processo oxidativo (reagente limpo), uso de catalisadores óxidos estáveis; formação de várias espécies reativas na superfície do eletrodo, facilidade de operação e automação. A tecnologia eletroquímica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, organoclorados, hidrocarbonetos e outras moléculas com reconhecido potencial poluidor.

Tecnicamente, as reações de oxidação eletroquímica ocorrem inicialmente com formação de radicais hidroxilos ($MO_x(\bullet OH)$) originados da descarga eletroquímica da água adsorvida fisicamente na superfície do eletrodo (COMNINELLIS, 1996). Particularmente, o

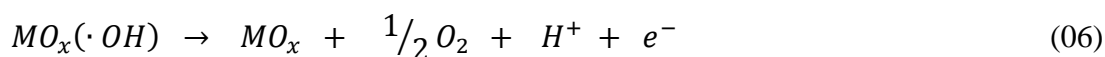
mecanismo para a degradação eletrocatalítica de compostos orgânicos utilizando óxidos eletroativos pode ser representado por meio das Equações 1, 2, 3 e 4, (ALVES *et al.*, 2004, e PELEGRINO *et al.*, 2002).



Onde: MO_x corresponde ao sítio óxido metálico em seu estado normal, $MO_x(\cdot OH)$ representa o sítio óxido metálico com radical hidroxilo adsorvido e R representa o composto orgânico.

A Equação 1 mostra a primeira etapa do processo, onde ocorre a hidrólise da água no anodo, produzindo os radicais hidroxilos ($MO_x(\cdot OH)$) adsorvidos. Na segunda etapa, Equação 2, em uma primeira possibilidade de ocorrência de reação, são formadas espécies de MO_{x+1} a partir dos radicais hidroxilos adsorvidos em sítios ativos da camada de óxido. Finalmente, a oxidação completa das substâncias orgânicas (R) ocorrem de acordo com a Equação 3 em presença das espécies contendo as diferentes formas de oxigênios ativos que podem estar presentes nas superfícies dos eletrodos. A Equação 4 representa outra possibilidade de mecanismo, por meio de oxidação seletiva.

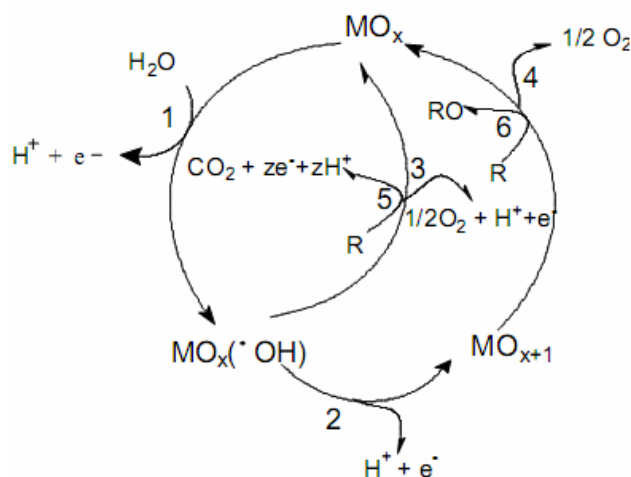
Vale ressaltar que a espécie MO_{x+1} , também é responsável pela evolução do oxigênio (Equações 5 e 6), constituindo um processo paralelo de degradação das substâncias orgânicas.



De acordo com Comninellis e Pulgarin (1991), os produtos de oxidação obtidos possuem baixa estabilidade, podendo ocorrer a quebra molecular com formação de coprodutos intermediários com menor número de carbonos. Para os pesquisadores, as reações subsequentes continuam até a mineralização dos compostos orgânicos a CO_2 e H_2O .

A Figura 3 mostra o esquema geral da conversão eletroquímica de compostos orgânicos poluentes por anodos eletrocatalíticos (MO_x):

Figura 3 - Esquema generalizado dos processos eletroquímicos sobre a superfície ativa de óxidos MO_x : (1) descarga da H_2O , (2) transição de OH para O na estrutura do anodo, (3,4) reações de evolução simultânea de oxigênio, (5) combustão e (6) conversão catalítica.



Fonte: adaptado de Comninellis (1994).

2.7 Tipos de eletrodos

Como discutido anteriormente, a degradação eletroquímica mostra-se uma importante alternativa para o tratamento de compostos tóxicos utilizando reações do tipo redox por ser um processo, entre outros aspectos, facilmente controlado.

Para Comninellis *et al.* (1994), o tipo de material com que o eletrodo é produzido influencia significativamente na eficiência e seletividade do processo. Para estes autores, o tratamento eletroquímico tem duas possibilidades principais: a conversão eletroquímica que favorece a oxidação parcial e seletiva dos poluentes, onde um composto não-biodegradável é convertido em biodegradável, e a combustão eletroquímica onde se favorece a completa combustão dos poluentes orgânicos a CO_2 . Frente a essas observações, os autores propuseram ainda um modelo para a oxidação de compostos orgânicos utilizando eletrodos óxidos metálicos com evolução simultânea de oxigênio.

De um modo geral, os materiais anódicos dos eletrodos estão divididos em duas classes: anodos classe 1 (anodos ativos), que apresentam baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio portanto, são bons eletro-catalisadores para a reação de despreendimento de oxigênio. Nessa categoria estão inseridos os eletrodos carbono-grafite, eletrodos de platina (Pt), eletrodos óxidos de irídio (IrO_2) e rutênio (RuO_2) e, anodos classe 2 (não ativos), que apresentam elevado sobrepotencial de evolução de oxigênio e portanto, são fracos eletro-catalisadores para a reação

de evolução de oxigênio. Nesse grupo encontram-se os: óxido de estanho dopado com antimônio (Sb/SnO₂), diamante dopado com boro (BDD) e dióxido de chumbo (PbO₂).

Vale ressaltar que o eletrodo no processo eletrocatalítico não é somente um doador ou receptor de elétrons. Ele efetivamente participa da reação, promovendo a catálise das reações eletroquímicas realizada pelo material que compõe o eletrodo. Em geral, o grande desafio dos pesquisadores consiste em encontrar um material eletródico capaz de eletro oxidar-se de forma eficiente, apresente baixo custo e que seja ambientalmente correto.

2.7.1 Eletrodos de carbono e grafite

Essa classe de eletrodo apresenta baixo custo e tem grande área superficial, sendo bastante utilizados para a remoção de compostos orgânicos em reatores eletroquímicos com eletrodos tridimensionais, tais como: leito fixo, eletrodos porosos, leitos fluidizados com partículas de carbono (COMNINELLIS e CHEN, 2010). Vale observar que a eletrooxidação nesse tipo de eletrodo muitas vezes é seguida por corrosão da superfície, especialmente quando se opera com altas densidades de corrente. Outros eletrodos a base de carbono, também têm sido utilizados no tratamento de compostos orgânicos: carvão ativado, lama de carbono, partículas de grafite anéis de Rashing-grafite carbono.

2.7.2 Anodos Dimensionalmente Estáveis – ADE

Os anodos dimensionalmente estáveis, ADEs, pertencem a uma classe de eletrodos extremamente importantes para a indústria eletroquímica. As aplicações tecnológicas destes materiais são imensas. Eletrodos ADEs são constituídos por uma base metálica, sobre a qual uma camada de óxidos metálicos eletro-ativa é aplicada. Para obter eletrodos com as características desejadas é essencial considerar o método de preparação, pois é ele quem confere as propriedades e características dos anodos formados.

Henry B. Beer foi o pioneiro na utilização dos ADEs de óxidos de metais nobres suportados em substrato de titânio metálico. Beer relata que óxidos de metais nobres são catalizadores melhores do que o metal puro. Óxidos de rutênio e irídio, por exemplo, são os principais óxidos utilizados pela excelente atividade catalítica e estabilidade. Também são comuns combinações com óxidos de tálio (Ta₂O₅) e estanho (SnO₂) (TRASATTI, 2000). Na preparação de um ADE, quando os óxidos de metais nobres são misturados com óxidos de não

condutores ou semicondutores como tálio, zircônio e cobalto observa-se uma estabilização e aumento das propriedades catalíticas do material (PANIC *et al.*, 2005).

Segundo relatos, um avanço importante trazido pelo uso dos eletrodos ADEs na tecnologia eletroquímica está relacionado à vantagem que apresentam de serem confeccionados em diferentes formas como: placas, telas, grades e até mesmo em metal expandido, apresentando estabilidade dimensional e maior área eletroquimicamente ativa e excelentes propriedades catalíticas.

A Tabela 3 apresenta o poder de oxidação para diferentes eletrodos, com destaque para o anodo BDD, anodo onde mais se inibe a reação de evolução do oxigênio e se propicia a reação de oxidação dos compostos orgânicos. Entretanto, os custos elevados deste tipo de material ainda tornam proibitivo seu uso para aplicações ambientais em escala industrial.

Tabela 3- Poder de oxidação de diversos materiais usados como anodo.

Eletrodo	Potencial de Oxidação	Sobrepotencial de evolução de O₂	Entalpia de adsorção M-OH	Poder de oxidação
RuO ₂ – TiO ₂	1,4-1,7 V	0,18 V	Adsorção química	
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅	1,5-1,8 V	0,25 V		
Ti/Pt	1,7-1,9 V	0,3 V		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0 V	0,5 V		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2 V	0,7 V		
p-Si/BDD	2,2-2,6 V	1,3 V	Adsorção física	

Fonte: Kapalka *et al.* (2008).

Quando se utiliza um potencial de eletrólise maior do que o potencial de descarga para a oxidação da água (1,2 V) garante-se que ocorra a evolução do oxigênio no processo, impedindo a formação de filmes poliméricos de coprodutos que podem bloquear os sítios catalíticos do eletrodo (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; EZERKIS E JUSYS, 2002).

Para os eletrodos de óxidos deve ser considerado que a reação de oxidação sobre anodos ativos é mais seletiva que a reação com os anodos não-ativos. Segundo Pelegriño e colaboradores (2002), a oxidação completa do composto orgânico é mais favorecida quando o anodo ativo apresenta elevado sobrepotencial do oxigênio, representado principalmente por eletrodos que contêm óxidos tipo PbO₂, SnO₂ ou SbO₅.

Pelegrini *et al.* (2000) realizaram comparação da eficiência de eletrodos com diferentes composições na degradação de lignina. Para a remoção do carbono orgânico total (COT) foram usados os eletrodos de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (90%/10%), $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ (70%/20%/10%) e $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ (30%/60%/10%) através de processos fotoeletroquímicos, observando-se degradações de 30, 35 e 70%, respectivamente. O aumento da porcentagem de SnO_2 no eletrodo melhorou a eficiência do processo por favorecer a formação de radicais hidroxilos e/ou promover de forma mais adequada a separação de cargas, evitando a recombinação de elétrons na superfície do eletrodo.

Anodos de óxido de chumbo (PbO_2) têm uma história de utilização maior como material eletródico para a oxidação de compostos orgânicos. Tal fato deve-se à sua boa condutividade e grande sobrepotencial para a evolução de oxigênio em meio ácido, favorecendo a produção de radicais hidroxilos durante a descarga de água. A principal desvantagem deste eletrodo é a liberação de íons tóxicos, especialmente em soluções alcalinas.

2.7.3 Eletrodos de diamante dopado com boro e eletrodo de platina

Outro tipo de eletrodo muito utilizado em processos eletroquímico diz respeito ao eletrodo de diamante dopado com boro (BDD). O eletrodo BDD apresenta alta qualidade e características tecnologicamente importantes, tais como: superfície inerte com baixas propriedades de adsorção, estabilidade à corrosão, mesmo em meio ácido e elevada evolução de oxigênio sobrepotencial. Durante a eletrólise na região de descarga de água, o anodo BDD produz uma grande quantidade de radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), o qual é fracamente adsorvido na superfície anódica e, conseqüentemente, apresenta uma elevada reatividade para a oxidação orgânica o que proporciona a possibilidade de eficiente aplicação para o tratamento de águas (COMNINELLIS *et al.*, 2005; PANIZZA e CERILOSA, 2005).

Estudos têm demonstrado que os anodos BDD permitem a mineralização completa de várias espécies químicas, tais como: ácidos carboxílicos, poliacrilatos, herbicidas, cianetos, tensoativos, ácido benzóico, naftol, fenol, clorofenol, nitrofenol, corantes sintéticos e outros poluentes (COMNINELLIS e CHEN, 2010). No entanto sua utilização ainda é limitada devido à baixa viabilidade econômica.

O eletrodo de platina, por sua vez, está entre os mais indicados para aplicações industriais, em função de sua resistência química à corrosão. O comportamento deste eletrodo na oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos tem sido bastante relatado na literatura, pois

sua atividade eletrocatalítica se mostra bastante significativa, no entanto, devido ao elevado custo, o seu uso fica limitado.

2.8 Aplicação dos processos oxidativos e eletroquímicos no tratamento ambiental

Diversos estudos indicam que compostos orgânicos de interesse ambiental podem ser eletrooxidados eficientemente em soluções aquosas utilizando-se eletrodos óxidos mistos contendo Ti, Ru e Sn (PANIZZA *et al.*, 2006; CHELLAMMAL *et al.*, 2012).

Segundo Martínez-Huitlee e Brillas (2009), os processos eletroquímicos por meio de reações de oxi-redução possibilitam o tratamento de substâncias tóxicas utilizando mecanismos mais facilmente controlados com pequenas quantidades de agentes oxidantes.

Panizza *et al.* (2000), Torres *et al.* (2003), Kariyajjanavara *et al.* (2011) e Parsa *et al.* (2013) consideram como vantagem do tratamento eletroquímico: a versatilidade, a maior eficiência energética, a compatibilidade ambiental e o baixo custo de operação. No tratamento eletroquímico a degradação é realizada através do potencial ou corrente aplicada que geram eletroliticamente reagentes secundários com elevado poder oxidante (SONI *et al.*, 2011, SOLIS *et al.*, 2012), não requerendo a utilização quantitativa de outros insumos químicos.

Alaton *et al.* (2002) trataram com óxido de TiO_2/UV um efluente sintético contendo corante com tempo de exposição de uma hora e concentração de 1gL^{-1} do catalizador. Segundo os pesquisadores, o melhor resultado obtido foi encontrado em pH ácido com remoção de cor variando de 89,5 a 94,7% e remoção de COT de 12%.

Araújo (2002) estudou a degradação do corante Azul Reativo 19 presente em efluentes têxteis reais e simulados utilizando processos oxidativos avançados tipo: UV; H_2O_2 ; UV/ H_2O_2 ; Fenton e foto-Fenton. Para o efluente sintético os resultados mostraram que, as dosagens de H_2O_2 e de UV aplicadas não foram capazes de degradar o corante nas condições testadas. No entanto em condições ótimas obteve-se 91,1% de remoção de COD das amostras em 3 horas de tratamento. Quanto aos efluentes reais, o processo foto-Fenton aplicado produziu remoções de 49,7; 80,2; 19,2 e 41,8%, respectivamente para COD, cor, DBO e DQO.

Lizama *et al.* (2002) trataram o efluente simulado têxtil contendo Reactive Blue 19. usando diferentes concentrações de óxidos TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores em diferentes valores de pH. A pesquisa foi desenvolvida utilizando amostra de corante com concentração entre 30 e 70mg.L^{-1} e reatores de irradiação ultravioleta com e sem recirculação do corante. Os resultados para a operação sem recirculação e óxido com concentração g.L^{-1} determinou 90%

de redução da coloração após 20 minutos de radiação. A pesquisa identificou ainda o aumento de 0 para 50 unidades da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* após tratamento fotocatalítico.

Santana e Machado (2002) estudaram efluentes têxtil em geral com irradiação por luz visível utilizando $0,5 \text{ gL}^{-1}$ de óxido de titânio e obtiveram um resultado que variou de 24 a 34% na remoção da cor do efluente e remoções de 12% da DQO.

Mohan *et al.* (2007) investigaram a degradação do corante PA210 utilizando um reator de 1 L, de lote sequencial em regime descontínuo sob condições anaeróbias-aeróbias-anaeróbias. Em 37 dias, sendo 22 dias para aclimatação da bactéria mais 15 dias de adição da mistura contendo o corante objeto de estudo na concentração de 25 ppm mais diversos nutrientes, obtiveram uma redução de 91% da DQO. Obtiveram descoloração total em 10 dias após a adição da mistura contendo o corante.

Ozdemir *et al.* (2008) pesquisaram a descoloração do corante acid black P210 e para tanto utilizaram uma bactéria bioluminescente de *Vibrio harveyi* TEMS1. Em 24 horas de incubação, utilizando uma solução de 100 ppm do corante comercial, em condições estática e de agitação os autores observaram uma redução da cor de 94% e 34% nas condições citadas respectivamente.

Salles *et al.* (2006) estudaram o tratamento de efluente têxteis contendo corantes reativo, utilizando eletrodos de óxidos condutores do tipo ADE. Os autores trabalharam com um volume de bancada de 1000mL de efluente e com recirculação, empregando densidade de corrente de 100 mA/cm^2 e um tempo reacional de 40 minutos. As taxas de remoção de cor foram de 78%, tendo sido observado 67% na remoção de DQO.

Carvalho *et al.* (2007), utilizando eletrodos BDD, investigaram a degradação do corante ácido alaranjado 7 (AO-7). As eletrólises utilizaram 2 eletrólitos suportes: Na_2SO_4 e NaCl sob diferentes densidades de corrente. Os resultados obtidos mostraram uma eliminação de grande parte dos poluentes presentes na amostra e remoções de DQO superior a 70%.

Oliveira *et al.* (2007) desenvolveram pesquisa com eletrodos tipo $\text{Ti/Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ de área superficial de $1,28 \text{ cm}^2$, com x entre 0,001, 0,05, 0,10 0,30, objetivando a degradação do corante vermelho ácido 29 ($C_0 = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de Cl^- ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Os autores observaram a total eliminação dos sinais de absorbância do grupo cromóforo característico do corante AR 29 durante a degradação, após 5 min.

Panizza e Corisola (2007) utilizaram os eletrodos BDD, óxido ternário Ti/Ru/Sn , eletrodo de platina e eletrodo de PbO_2 objetivando comparar a eficiência de cada um para a oxidação do corante vermelho de metila A avaliação dos resultados indicou que, quando da aplicação da técnica de voltametria cíclica, na região de desestabilidade do eletrólito suporte

foram formados materiais poliméricos na superfície dos eletrodos, resultando em sua desativação. Segundo os pesquisadores, não foi possível restaurar a atividade inicial de polarização para os eletrodos de platina e de Ti/Ru/Sn, mas os eletrodos PbO₂ e BDD foram reativados por meio de eletrólise na região de potencial de decomposição do eletrólito devido a eletrogeração de radicais hidroxilas. Os resultados eletroquímicos indicaram a completa remoção de cor e do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) somente nos eletrodos de dióxido de chumbo e de BDD, enquanto os eletrodos de Ti-Ru-Sn óxido ternário e de platina permitiram apenas a oxidação parcial da molécula corante.

Andrade *et al.* (2009) avaliaram a degradação do corante reativo Alaranjado 16 utilizando um reator tipo filtro-prensa. Nos estudos desenvolvidos comparou-se o desempenho de eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e de BDD na eletrooxidação do efluente ($C_0 = 85 \text{ mg L}^{-1}$). As eletrólises foram realizadas num fluxo de 7 L min^{-1} , em diferentes densidades de correntes ($10\text{-}70 \text{ mAcm}^{-2}$). Na ausência de Cl⁻, independente do eletrodo trabalhado, observou-se a descoloração total da amostra tratada. O desempenho do eletrodo de BDD em relação ao eletrodo Ti-Pt/ β -PbO₂ foi mais fácil, pois a descoloração total foi obtida através da aplicação de apenas $1,0 \text{ A/h L}^{-1}$ contra a aplicação de $2,0 \text{ A/h L}^{-1}$ para o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂. No eletrodo Ti-Pt/ β -PbO₂ a mineralização máxima atingida foi de 85%. Segundo os autores, os resultados obtidos evidenciaram que o eletrodo BDD mostrou-se melhor ânodo para degradação eletrooxidativa do corante, tanto na presença quanto na ausência de íons cloreto.

Montanaro e Petrucci (2009) realizaram estudos de oxidação eletroquímica de um efluente simulado contendo o corante Remazol Azul Brilhante utilizando um eletrodo de boro dopado com diamante (BDD). A eletrólise foi operacionalizada em condições galvanostáticas e o monitoramento do processo foi realizado por meio de análises de remoção de cor, DQO e COT. Segundo a metodologia proposta, descoloriu-se e mineralizou-se totalmente o corante em estudo nas concentrações de 50 e 150 mg.L^{-1} . Foi observado ainda que para a remoção total do COT, comparada com o COD foi necessário um tempo maior de eletrólise. Segundo os autores este fato evidenciou a possível formação de moléculas recalcitrantes, a qual foi incrementada quando se aumentou a concentração de cloreto no meio. Os autores concluíram ainda que acinética independe da concentração inicial do corante.

Ribeiro *et al.* (2013) estudaram a degradação eletroquímica do azo corante Ponceau 2R por meio de eletrólise galvanostática sob correntes de até 200 mAcm^{-2} , à temperatura ambiente, utilizando anodos dimensionalmente estáveis (DAS-O₂ e DAS-Cl₂) e eletrodo de titânio e platina (Ti/Pt) revestido com óxido de platina. Segundo os autores, a metodologia desenvolvida foi mais eficiente para a remoção de carbono orgânico total (COT) e apesar de

não ter sido observada completa mineralização dos compostos orgânicos presentes foi estimada uma remoção de aproximadamente 80% de anéis aromáticos, resultando numa diminuição drástica da toxicidade da amostra.

Kariyajjanavar *et al.* (2013) realizaram estudos sobre a degradação do corante Vat Black 27 a partir de método eletroquímico com eletrodo de grafite. Segundo os autores, o pH inicial, a densidade de corrente e o eletrólito suporte influenciaram significativamente na degradação do corante. A remoção de cor máxima encontrada foi de 98% e a de COD foi de 68% para o corante na presença de 25g/L de NaCl. Estudos por cromatografia líquida e FTIR revelaram a quase completa destruição dos anéis aromáticos.

Khataee *et al.* (2014) utilizaram sistema eletroquímico foto assistido para a degradação de um corante diazo (DB129). Os experimentos foram realizados com óxido de Ti/RuO₂ como anodo e catodo contendo nano tubos de carbono (CNT). De acordo com os pesquisadores, a eficiência de degradação de DB129 por fotólise, oxidação eletroquímica e processos eletroquímicos foto assistido foram de 29,3; 37,2 e 92,1 %, respectivamente, após 90 min de tratamento. Segundo os autores, 93,4 % de substratos orgânicos foram mineralizados após 360 minutos de processo eletroquímico foto assistido e alguns intermediários de degradação foram identificados por GC-MS.

El-Ghenmy *et al.* (2014) avaliaram a descoloração e mineralização do corante azo Orange G (0,52- 6,34 mmol dm⁻³) a pH 3,0 e densidade de corrente entre 33,3 e 150 mA cm⁻² sob eletrodo de diamante dopado com boro (BDD). Os autores observaram a degradação quantitativa dos compostos orgânicos presentes na amostra pelos radicais hidroxilos gerados no anodo. A degradação do corante obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem e a constante de velocidade aumentou para densidade de corrente mais elevada. Subprodutos orgânicos como ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico e oxâmico) foram identificados no meio e sulfato e amônio foram os principais íons inorgânicos libertados durante a mineralização da molécula.

2.9 Ensaio de toxicidade

Segundo Ribo (1997) e Ronco *et al.* (2004), os testes de toxicidade são ensaios laboratoriais, realizados sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (águas ou sedimentos), onde os organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de amostra e aos efeitos tóxicos produzidos sobre eles.

Os testes de toxicidade são importantes para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes, uma vez que somente as análises químicas não possibilitam esse tipo de avaliação. A toxicidade é uma propriedade que reflete o potencial de uma substância em causar um efeito danoso a um organismo vivo, dependendo da concentração e das propriedades da substância química à qual o organismo é exposto e também do tempo de exposição.

Tradicionalmente, os testes de toxicidade aquática são utilizados para medir os efeitos tóxicos de substâncias particulares e de águas contaminadas. Os testes com substâncias específicas são realizados com o propósito de obter informações para registros químicos, enquanto que os testes com águas contaminadas são utilizados para verificar se há concordância dos valores obtidos com os padrões ambientais permitidos (KENDALL *et al.*, 2001).

Nesse contexto, de acordo com Dezotti (2008), os testes de toxicidade tornam-se indispensáveis, pois utilizam organismos vivos que são diretamente afetados pela contaminação que ocorre nos ecossistemas em que estão inseridos. Os ensaios toxicológicos fornecem informações sobre a potencialidade de uma substância apresentar efeito tóxico ou não, bem como a natureza desse efeito e seu grau de toxicidade; permitindo assim definir as condições em que uma substância potencialmente perigosa, de grande utilização, pode ser empregada com baixo risco para o meio ambiente.

Os testes de toxicidade devem ser rápidos, de baixo custo e fácil execução. O procedimento é simples e consiste basicamente na exposição à substância em questão, do organismo-teste por um período de tempo específico. O controle é realizado em função da quantidade de organismo que permanece vivo com o tempo de exposição (BERTOLETTI *et al.*, 1992). E, o efeito toxicológico pode ser medido pela mortalidade, menor fecundidade, imobilidade, redução da velocidade de crescimento do organismo-teste, entre outros (DEZOTTI, 2008).

Nesse estudo foi utilizado o fungo *Aspergillus niger* NA 400 para avaliar de forma qualitativa a eficiência do tratamento eletroquímico no efluente tratado. De um modo geral, os fungos se apresentam em diversas formas e tamanhos. Podem ser encontrados em todos os ambientes, principalmente naqueles onde há abundância de matéria orgânica. (OKI e FERNANDES, 2008). Os fungos são organismos eucariontes, uni e pluricelulares, heterotróficos, quimiorganotróficos, aeróbios ou microaerófilos. O gênero *Aspergillus* é o mais comum dos fungos filamentosos e o mais estudado. A taxonomia reconhece 150 espécies de *Aspergillus*, destas, apenas 30 são bem definidas e facilmente distinguidas. As colônias de *Aspergillus*, geralmente tem crescimento rápido e exuberante. Inicialmente são brancas, amareladas, passando para o marrom ou preto. (ROSA *et al.*, 2002).

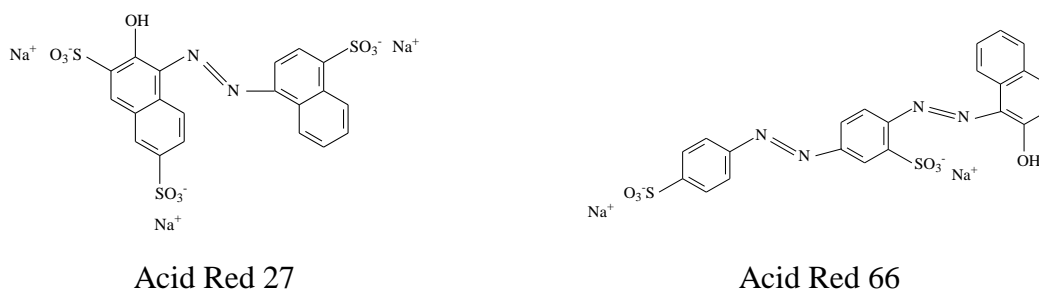
3 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizados reagentes e métodos de análises diversos, os quais serão descritos a seguir. Vale ressaltar que todas as análises foram realizada em triplicata. Particularmente, os azo corantes AR 27 e AR 66 foram escolhidos como objeto de estudo por pertencerem à maior e mais importante classe de corantes e devido aos significativos impactos ambientais que podem causar com seu descarte inadequado, tornando-se uma séria ameaça ao meio ambiente (NEAMTU *et al.*,2002).

3.1 Reagentes

As soluções dos corantes estudados foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico fornecidos pela Sigma-Aldrich. A água ultra pura (condutividade 18,2 MΩ/cm²) foi obtida de uma unidade UHQ OS-MK3 ELGA. O Sulfato de sódio, utilizado como eletrólito, foi fornecido pela Analyticals. As principais propriedades físico-químicas das moléculas em estudo (Figura 4), por sua vez, estão apresentadas na Tabela 4.

Figura 4 - Estrutura moleculares dos azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 empregados no tratamento eletroquímico.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas de interesse a pesquisa dos corantes investigados.

Propriedades	Acid Red 27	Acid Red 66
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂
Massa molar	604,47	556,48
λ _{máx} (nm)	520	510
Log K _{ow}	-2,24	1,81
Solubilidade a 20°C (g/L)	50	> 30

K_{ow} = Coeficiente de partição octanol-água.

Fonte: Daneshvaret *al.* (2004), Tunçet *al.* (2012), Acar (2004), Sigma-Aldrich-catalog, www.chemicalize.org/structure/.

3.2 Preparação e caracterização dos anodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$

Nesta etapa foram preparados os eletrodos óxidos tipo anodo dimensionalmente estável (ADE) de composições nominais $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$; $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ para os estudos de oxidação eletrocatalítica. Os anodos foram obtidos pelo método da decomposição térmica de precursores inorgânicos a partir da deposição da fase ativa por pincelamento (*brushi coating*), a qual envolve a pintura da superfície do substrato com uma solução precursora, seguido de evaporação do solvente por meio de secagem com jato de ar quente (80-90°C) e posterior calcinação em forno mufla a 500°C até a formação da fase óxida (LASSALI *et al.*, 1994; ALVES *et al.*, 1994; BARCELLOS, 2009; ZHENG *et al.*, 2011).

Experimentalmente, sais de $RuCl_3$, $TiCl_3$ 15% em HCl e $SnCl_2 \cdot H_2O$ provenientes da Sigma-Aldrich, solubilizados em álcool isopropílico (Vetec) foram utilizados no preparo das soluções dos sais (separadamente) na concentração de 1mol/L empregadas para a obtenção do filme de óxido sobre o substrato de titânio. A solução precursora foi preparada com a mistura das soluções de $RuCl_3$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ e $TiCl_3$ na proporção molar de 3:4:3, respectivamente. A massa de óxido a ser depositada sobre o suporte de titânio foi calculada a fim da obtenção de uma camada de óxido de 2 μm , o que corresponde a uma densidade de corrente de 1,02 mA/cm² do óxido ativo. Para o cálculo foi levado em consideração a espessura da camada da placa de titânio metálico, a porcentagem de cada óxido na solução precursora e suas respectivas densidades, conforme representado nas Equações 07, 08 e 09:

$$m(g) = A \cdot \delta [xTiO_2 \cdot \rho(TiO_2) + xRuO_2 \cdot \rho(RuO_2) \quad (07)$$

$$m(g) = A \cdot \delta [xSnO_2 \cdot \rho(SnO_2) + xRuO_2 \cdot \rho(RuO_2) \quad (08)$$

$$m_{(g)} = A \cdot \delta [xRuO_2 \cdot \rho RuO_2 + xTiO_2 \cdot \rho TiO_2 + xSnO_2 \cdot \rho SnO_2 \quad (09)$$

Onde: A = área do suporte metálico, δ = espessura nominal do filme de óxido a ser depositado, x = fração molar e ρ = densidade do respectivo óxido.

3.2.1 Pré-tratamento do suporte metálico e obtenção dos óxidos eletrocatalíticos

A placa de titânio de alta pureza com área de 1 cm² proveniente da Ti Brasil® foi inicialmente polida com lixa d'água com granulometria 120, objetivando melhorar a aderência do suporte para o posterior recobrimento com os óxidos desejados. Em seguida foi feito o

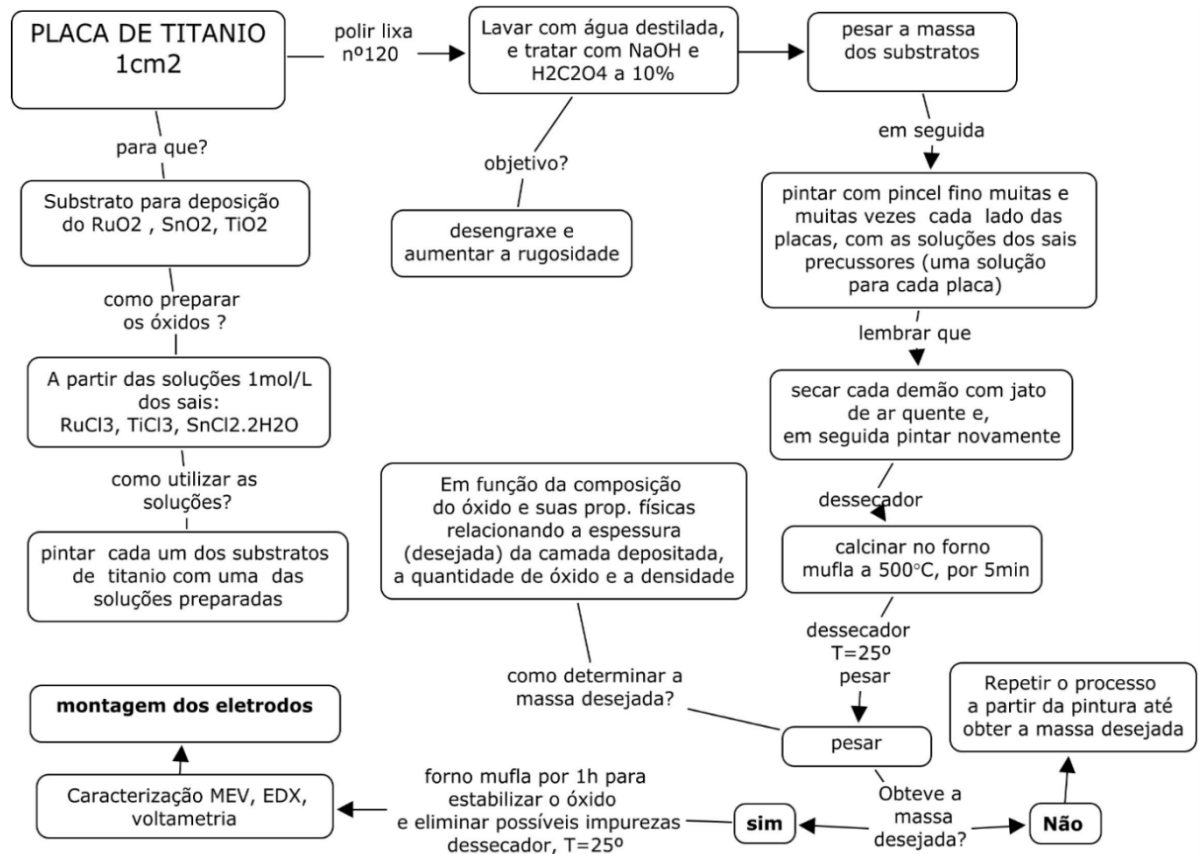
desengraxe por imersão em hidróxido de sódio (NaOH) 10 % por 10 minutos. Após a eliminação do NaOH por lavagem exaustiva com água destilada, a chapa de titânio foi submetida ao ataque químico por 5 minutos em ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 10% a quente com a finalidade de aumentar a rugosidade e facilitar a adesão da solução precursora à superfície do substrato.

O excesso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi removido por meio de lavagem com água destilada. Em seguida, o substrato foi seco com jato de ar quente (90°C) e acondicionado em dessecador até atingir a temperatura ambiente para então ser verificada a sua massa inicial.

Após pesagem, os substratos de titânio foram pintados com as soluções precursoras contendo os sais RuCl_3 e TiCl_3 misturados na proporção de 30% Ru e 70% Ti para o $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; RuCl_3 e $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 30% Ru e 70% Sn; e RuCl_3 , TiCl_3 e $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 30% Ru, 40% Ti e 30% Sn. A pintura foi repetida por diversas vezes, em ambos os lados das placas de titânio. Após essa etapa a placa de titânio foi seca com jato de ar quente e levada ao forno mufla por um período de 5 minutos à temperatura de 500°C (etapa de calcinação), sendo posteriormente transferida para dessecador até atingir a temperatura ambiente para pesagem.

Este procedimento foi repetido até a obtenção de uma massa depositada de $2,5 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$; conforme a composição desejada, que corresponde a um revestimento com espessura de $2 \mu\text{m}$. Atingida a composição desejada, retorna-se o eletrodo ao forno mufla a temperatura de 500°C pelo período de 1 hora para a estabilização da camada de óxido formado e eliminação de possíveis impurezas residuais. A Figura 5 mostra uma representação esquemática do procedimento para a deposição da camada de óxido.

Figura 5 – Diagrama esquemático de deposição do óxido para obtenção dos anodos dimensionalmente estáveis (ADEs).

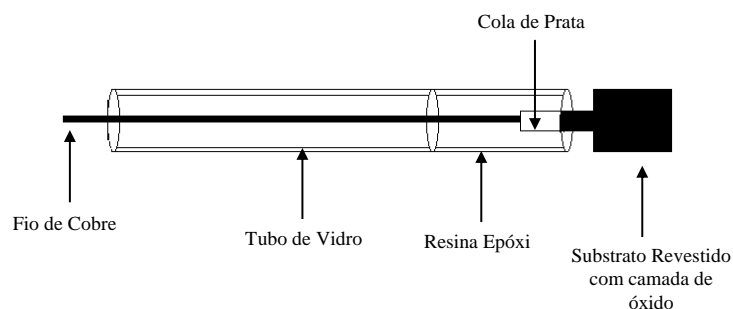


Fonte: Autor (2014).

3.2.2 Montagem e caracterização físico-química dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho destinados aos estudos de oxidação electrocatalítica foram devidamente construídos de forma a adquirirem a configuração mostrada na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática dos eletrodos de trabalho empregados nos estudos electroquímicos.



Fonte: Nogueira (2009).

A operação de montagem dos eletrodos de trabalho consistiu em fazer o contato elétrico entre a placa metálica (substrato de titânio) e um fio de cobre, utilizando para isto cola condutora de prata. Após 24 horas de secagem, o conjunto foi inserido em um tubo em vidro de aproximadamente 10 cm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro interno. Introduziu-se na extremidade do eletrodo uma vedação em papel e resina epóxi para evitar infiltração de líquidos durante o uso dos eletrodos.

A caracterização física da superfície dos eletrodos de trabalho foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio PHILIPS, modelo XL-30, a fim de se determinar a morfologia superficial das camadas obtidas. A análise da composição química dos óxidos obtidos foi feita por meio da técnica semi-quantitativa de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um sistema LINK Analytical, modelo QX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico.

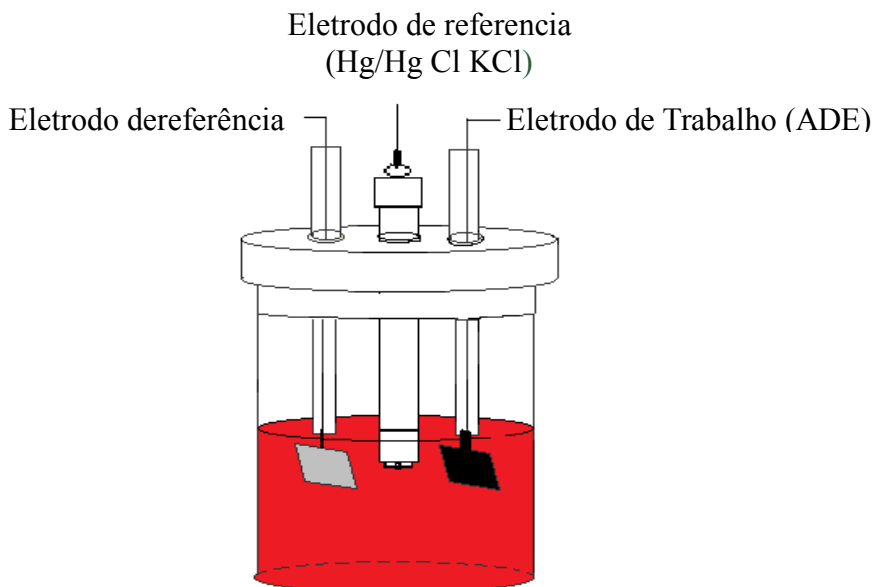
A caracterização eletroquímica dos eletrodos, indicativa da estabilidade e da natureza das reações redox superficiais foi verificada por meio da técnica de voltametria cíclica (VC). No desenvolvimento de uma curva voltamétrica a superfície é oxidada e reduzida reversivelmente através de um processo de troca de H^+ com a solução. Na varredura catódica íons H^+ são adsorvidos ou introduzidos na superfície óxida, enquanto que na varredura anódica, os mesmos são expulsos (TRASSATI e BUZZANCA, 1971; WESTON e STEELE *et al.*, 1980; ARDIZZONE *et al.*, 1982; LODI *et al.*, 1978).

Experimentalmente, as curvas voltamétricas foram obtidas em um sistema potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 101 utilizando o software NOVA 1.5, que permitiu a aquisição e tratamento dos dados experimentais. Inicialmente, para avaliação da estabilidade dos eletrodos foram realizados 20 ciclos voltamétricos sucessivos sobre a superfície dos anodos de trabalho preparados.

3.3 Reator eletroquímico

A célula eletroquímica utilizada na eletrólise dos poluentes está representada na Figura 7. Este reator comporta um volume reacional máximo de 60 mL de solução e consiste de um único compartimento com uma tampa de Teflon, a qual apresenta quatro orifícios, três destinados à fixação dos eletrodos de referência, um eletrodo auxiliar, um de trabalho e, um eletrodo destinado à saída de gases gerados durante o processo de degradação eletrocatalítica.

Figura 7 – Representação esquemática da célula eletroquímica usada na eletrólise dos poluentes.



Fonte: adaptado de Nogueira (2009).

Em todos os experimentos eletroquímicos utilizou-se como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado - ECS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$) e o eletrodo de platina (Pt) foi utilizado como eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência é caracterizado por servir de padrão para a aplicação de um potencial fixo sobre o eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar (também conhecido como contra-eletrodo) é utilizado para fechar o circuito possibilitando o processo redox. É este eletrodo que recebe a corrente gerada quando se aplica um potencial ao eletrodo de trabalho, impedindo que ocorra a polarização do eletrodo de referência.

Os eletrodos de trabalho utilizados foram representados pelos anodos dimensionalmente estáveis de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ obtidos através da técnica de decomposição térmica já descrita anteriormente.

3.4 Estudos eletrocatalíticos

Nesta parte da pesquisa estão descritos os principais procedimentos envolvendo os estudos de avaliação da eficiência de degradação para os efeitos de concentração do poluente e potencial de oxidação e ainda a modelagem cinética do tratamento eletrocatalítico aplicado. Para validação estatística dos resultados os ensaios de degradação e as respectivas análises de caracterização foram realizados em triplicata.

3.4.1 Preparo e caracterização das soluções aquosas

Os azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 foram selecionados como moléculas modelo para o preparo das soluções aquosas a serem eletrodegradadas.

3.4.2 Eficiência de degradação/descoloração

O monitoramento da remoção da cor na solução aquosa foi realizado com um espectrofotômetro Thermo Genesys 10S sendo observada a redução de absorbância no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada molécula, obtidos a partir da varredura espectral (200 a 1000 nm) das soluções aquosas dos azo corantes analisados. Experimentalmente, a eficiência de degradação foi determinada segundo a Equação 10:

$$\text{Eficiência de degradação}(\%) = \left(1 - \frac{a_1}{a_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde: a_0 é a absorbância inicial da solução de corante a ser degradada e a_1 é a absorbância da solução de corante em tempo de reação pré-definido.

3.4.3 Efeitos do pH inicial, concentração do poluente e potencial de eletrólise

Ensaio foram realizados objetivando investigar a contribuição do pH, da concentração inicial do corante e do potencial de eletrólise para a eficiência do processo de degradação estudado.

3.4.3.1 Efeito do pH

Para investigar o efeito do pH inicial sobre a eficiência de remoção/degradação, o pH natural (6,5 a 7,0) dos Acid Red 27 e Acid Red 66 foi ajustado para 3,0 (meio ácido) e pH 11,0 (meio alcalino) usando soluções de H_2SO_4 e NaOH , ambos na concentração de 0,1 mol/L.

3.4.3.1 Efeito da concentração inicial de corante

O efeito da concentração inicial (C_0) para as moléculas modelo em estudo foi observado para valores de: 5, 10, 15 e 25 mg/L de cada molécula corante.

3.4.3.2 Efeito do potencial de eletrólise

O efeito do potencial de eletrólise foi verificado aplicando-se potenciais de: 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 *vs* ECS sobre a superfície dos eletrodos de trabalho (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂; Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂). Os valores de potencial variaram entre o mínimo valor de potencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e o maior valor de sobrepotencial que favorece a oxidação do composto orgânico com inibição da formação de filme polimérico de coprodutos que bloqueiam os sítios ativos do catalisador (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; EZERSKIS e JUSYS, 2002).

3.4.4 Ensaio de oxidação eletroquímica

Os estudos de degradação eletrocatalítica foram realizados na célula eletroquímica(reator) descrita na Figura 7. Experimentalmente foram empregadas soluções aquosas dos poluentes modelos (azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66) na mesma concentração inicial ($C_0 = 10$ mg/L) e usando Na₂SO₄ 0,25 mol/L como eletrólito suporte. O sulfato de sódio foi escolhido em função de ser um eletrólito forte e porque nas condições de eletrólise aplicadas não sofre decomposição, evitando a formação de outros pares redox que possam interferir nas características reacionais do sistema em estudo.

Antes de cada ensaio o eletrólito suporte foi desaerado sob fluxo de gás nitrogênio (N₂) durante 30 min para evitar interferência do gás oxigênio (O₂) adsorvido. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (25 °C) para o mesmo valor de pH inicial em todos os potenciais inicialmente selecionados (1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 V).

3.4.5 Estudos de influência dos grupos funcionais

Com objetivo de avaliar o efeito dos grupos funcionais estruturais dos compostos em estudo sobre a eficiência e cinética de degradação foram realizados tratamentos eletrocatalíticos nas condições otimizadas para diferentes azo corantes ($C_0 = 5$ mg/L), representados pelo Acid Red 27, Acid Red 66, Acid Red 151, Acid Red 18, Vermelho Congo e Amarelo Crepúsculo. Os reagentes foram fornecidos pela Sigma-Aldrich do Brasil e utilizados sem qualquer procedimento prévio de purificação.

3.5 Cinética da oxidação eletroquímica

A modelagem cinética de degradação das soluções aquosas para os processos estudados foi realizada para dois modelos cinéticos distintos: primeira e segunda ordem, a fim de se verificar qual deles melhor correlaciona os dados experimentais obtidos.

3.5.1 Modelo cinético de primeira ordem

Inicialmente, realizou-se a modelagem cinética de descoloração das soluções aquosas dos corantes AR27 e AR 66 segundo o modelo clássico de primeira ordem, representado na Equação 11. Neste método, segundo Levenspiel (1999), faz-se a integração de uma equação diferencial resultante do modelo e, procede-se com o ajuste entre a curva C versus t prevista teoricamente através dos dados obtidos experimentalmente. Admitindo-se uma cinética de primeira ordem, a Equação 11 definirá a lei de velocidade:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (11)$$

Onde: C = concentração da molécula orgânica na amostra a um dado tempo t reacional e
 k_1 = constante cinética de primeira ordem (min^{-1})

Realizando o procedimento de linearização (separação das variáveis e integração) da equação 11, obtém-se de forma direta o valor de k_1 , conforme a Equação 12:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad (12)$$

Onde: C_0 = concentração inicial do poluente orgânico.

3.5.2 Modelo cinético de segunda ordem

A modelagem cinética de segunda ordem foi obtida partindo da Equação 13:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (13)$$

Onde: C é a concentração da amostra a um dado tempo t reacional e k_2 é a constante cinética de segunda ordem ($L.mg^{-1}min^{-1}$).

Considerando $C = C_0$ e $t = 0$, a Equação 13 pode ser integrada até a forma linear apresentada na Equação 14:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (14)$$

Onde: C_0 = concentração inicial do poluente orgânico.

Para correlação dos dados experimentais aos modelos propostos foi aplicado regressão não-linear dos valores segundo o algoritmo de Levenberg-Marquardt, o qual minimiza uma função objetivo tipo *chi-square*, baseando-se o ajuste no método dos mínimos quadrados.

3.6 Caracterização físico-química das soluções aquosas

As análises físico-químicas para caracterização das soluções aquosas dos poluentes foram realizadas segundo as metodologias descritas no Standard Methods for the examination of water and wastewater (APHA, 2005). Assim, para o monitoramento da qualidade dos efluentes aquosos produzidos no pós-tratamento foram executadas as análises de pH, demanda química de oxigênio (DQO) e cor residual.

3.6.1 pH

Os valores de pH das soluções aquosas das amostras corantes foram medidos usando um pHmetro da marca Marconi (modelo MA-522).

3.6.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Esta análise permite mensurar, de maneira indireta, a quantidade total de oxigênio requerida para oxidação de uma amostra com uma dada carga de matéria orgânica a dióxido de carbono e água. Quanto maior o valor da DQO, menos biodegradável será a amostra. A determinação da DQO foi realizada pelo método titrimético com refluxo fechado (APHA 5220

C), onde a amostra é oxidada em meio ácido na presença de um catalisador (prata) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a temperatura de 150 °C por um período de tempo de duas horas.

3.6.3 Cor/absorbância

A degradação dos compostos foi monitorada por espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis) utilizando-se um espectro Thermo Scientific modelo Genesys 10UV de feixe simples observando as seguintes faixas para cada corante: 520 nm para o Acid Red 27, 510 nm para o Acid Red 66, 510 nm para o Acid Red 151, 505 nm para o Acid Red 18, 490 nm para o Vermelho Congo e 482 nm para o Amarelo Crepúsculo.

3.6.4 Análise dos coprodutos de degradação

Para a determinação de possíveis coprodutos de degradação formados durante o processo eletrocatalítico utilizaram-se as técnicas de espectrofotometria de absorção molecular entre 200 – 800 nm (como citado anteriormente) e cromatografia de íons (IC).

A análise qualitativa por cromatografia iônica foi realizada em cromatógrafo Thermo-Dionex modelo ICS 2100 usando uma coluna Dionex Ion Pac AS11-HC (2 x 250 mm) à temperatura de 30 °C, com fluxo de 0,38 mL/min, corrente de 33 mA e tendo como eluente uma solução de hidróxido de potássio (KOH), com gradiente de eluição de 0 min – 1 mM; 5 min – 15 mM; 20 min – 35 mM; 27 min – 1 mM.

3.6.5 Avaliação da toxicidade

Para avaliação preliminar e qualitativa das características tóxicas das amostras foram preparadas placas de Petri contendo o meio de cultura Agar Sabouraud Dextrose, *Aspergillus niger* AN400 e as soluções dos corantes em estudo (Acid Red 27 e Acid Red 66) nas concentrações de 5 mg/L e 25 mg/L antes e após os tratamentos eletroquímicos nos diferentes anodos em estudo: $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. Uma amostra controle, com ausência de corante, foi utilizada para fins de comparação. Cloranfenicol foi utilizado como antibiótico em todas as placas para prevenir o desenvolvimento de outras formas microbianas.

A linhagem de *Aspergillus niger* AN 400 empregada foi cedida pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental do Instituto Federal do Ceará (LATAM/IFCE) e vem sendo

extensivamente utilizada por Marinho e Rodrigues (2012) em estudos de degradação de moléculas poluentes de interesse ambiental.

Os esporos utilizados de *Aspergillus niger* NA 400 foram cultivados em placas de Petri, em meio de cultura Ágar Sabouraud Dextrose, acrescidos de 1mL solução de Vishniac por litro de meio de cultura, por três dias, em estufa bacteriológica na temperatura de 30°C. Logo após o crescimento eles foram removidos e contados gerando a solução de esporos para uso no teste de inibição do fungo ao corante. Experimentalmente foram preparadas 34 placas de Petri, cada uma inoculada com 2×10^6 esporos de *Aspergillus niger*. As placas foram incubadas a 30 °C por 7 dias e observadas diariamente a fim de se verificar o crescimento fúngico.

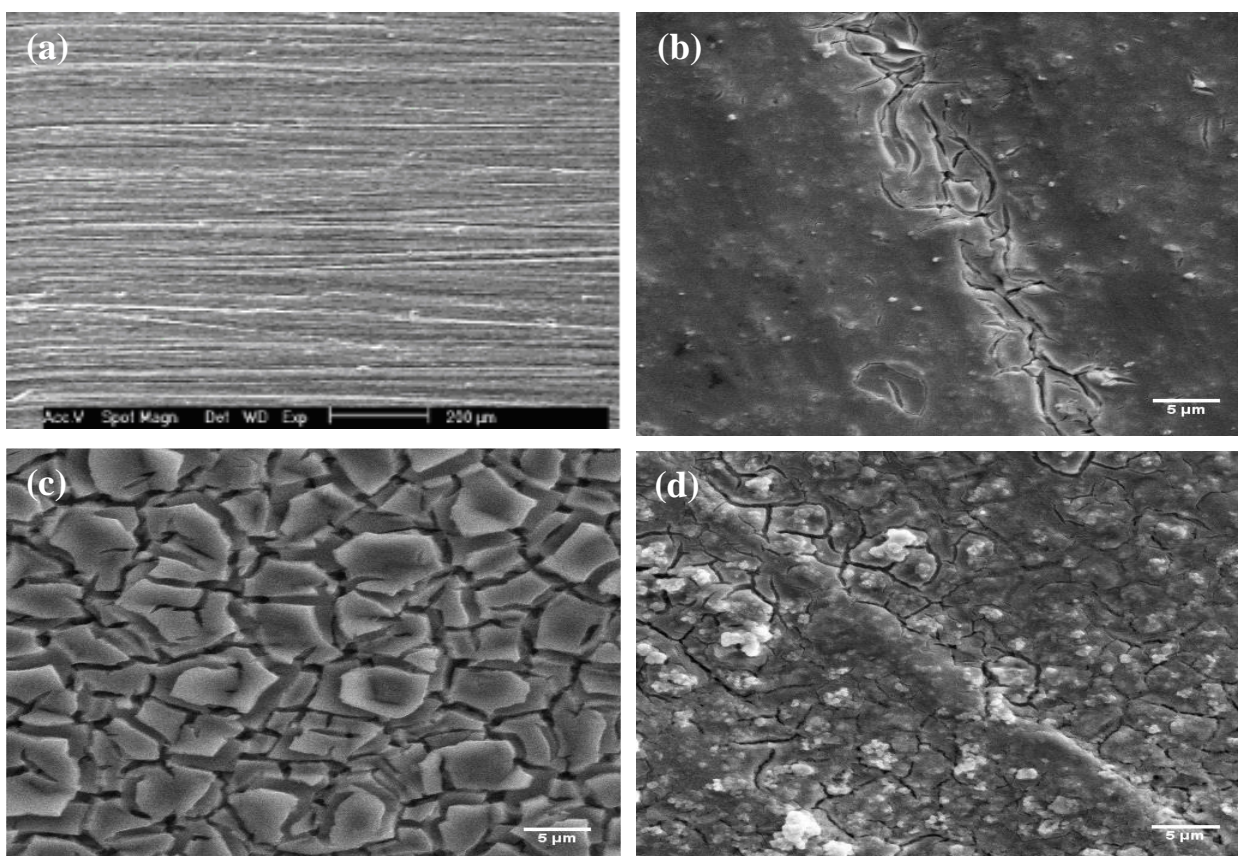
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões relativos às etapas de síntese e caracterização dos eletrodos de trabalho e dos estudos eletrocatalíticos e de caracterização das soluções corantes após tratamento eletroquímico estão apresentados a seguir.

4.1 Preparação e caracterização dos anodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$

As características superficiais do substrato de titânio e dos filmes de óxidos depositado sobre placas titânio foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas estão apresentadas a seguir na Figura 8.

Figura 8 – Imagens por microscopia eletrônica das superfícies do substrato de titânio (a), anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (b), anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ (c) e anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (d).



Fonte: Autor (2014).

Na Figura 8(a), a micrografia da superfície do substrato de Ti realizada por análises MEV mostra uma superfície íntegra e homogênea com ranhuras provenientes do polimento, o que facilita a deposição, enquanto que a superfície do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (Figura 8b) apresenta abundante deposição de placas e crostas, com diâmetros entre 3 e 7 μm . A Figura 8c, por sua vez, apresenta detalhe de uma ranhura longitudinal no anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, mostrando a ocorrência de micro rachaduras, geralmente associadas a ocorrência de deposição de uma crosta (provavelmente devido ao óxido) sobre a superfície do eletrodo. Para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (Figura 8d) tem-se a nítida percepção da deposição de uma crosta sobre a superfície do eletrodo, porém, a coesão entre seus elementos não foi tão consistente, ocasionando a presença das rachaduras micrométricas e de grânulos nanométricos.

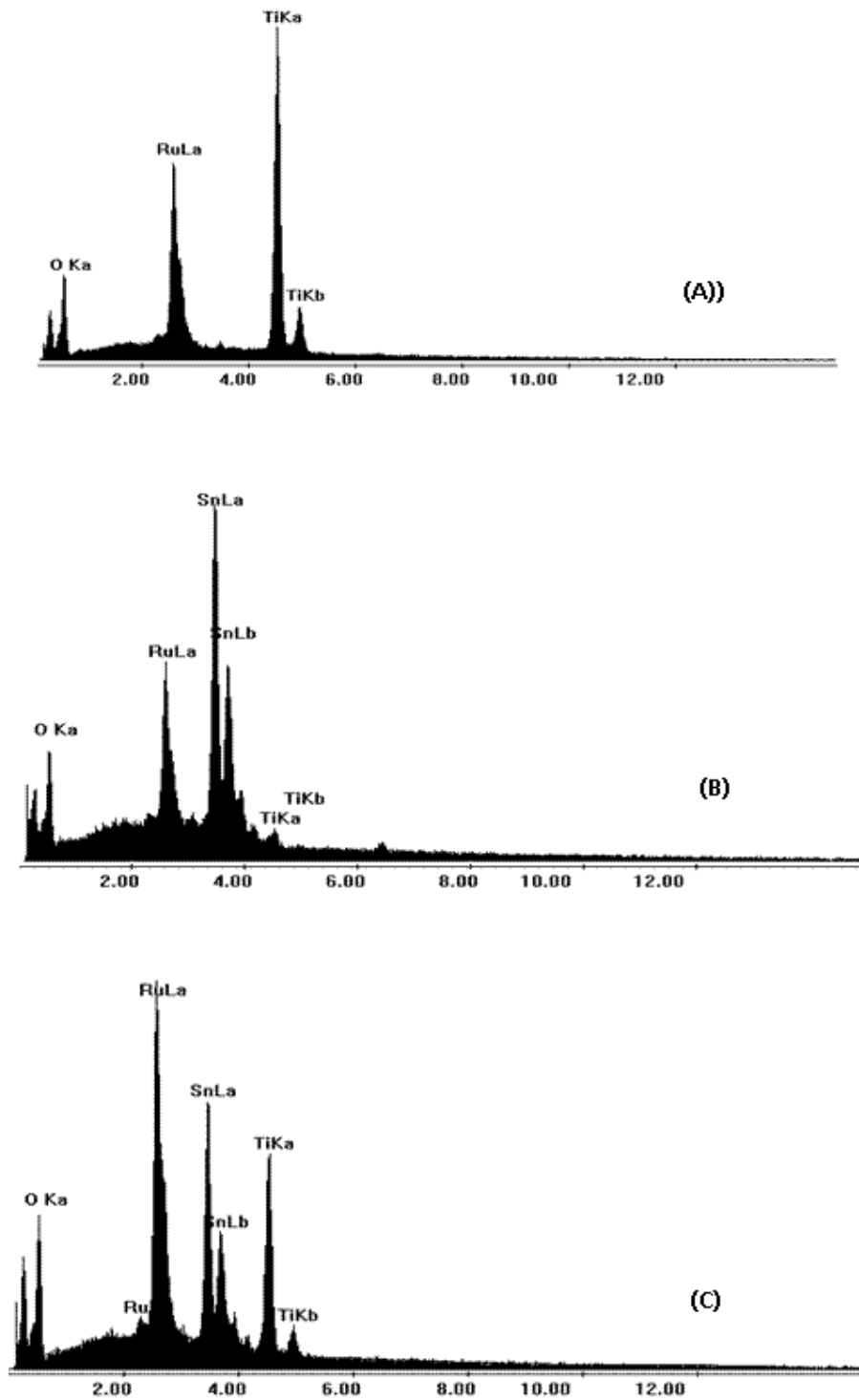
Em todos os substratos de Ti revestidos com os óxidos catalíticos observaram-se rachaduras com características de uma morfologia tipo barro rachado (*cracked-mud surface*), caracterizada por fendas, fissuras e micro rachaduras, que conferem ao eletrodo uma elevada área superficial, conforme relatado por Lipp e Pletcher (1997) e Lanza e Bertazzoli (2002).

Em geral, a técnica de preparação por decomposição térmica conduz a uma estrutura de camadas de óxidos compacta e pouco hidratada sobre o suporte ou substrato metálico. Superfícies oxidadas apresentando morfologia identificada como “barro rachado” apresentam, em média, condutividade três vezes inferior que a do tipo camada de mono cristais, caracterizando-as como semicondutoras (TRASATTI e O’GRADY, 1980). As propriedades elétricas do RuO_2 governam as propriedades da mistura ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$) para composições acima de 30-40 % em mol de RuO_2 e temperaturas de calcinação acima de 500°C.

A composição química da superfície do substrato de titânio e dos óxidos de TiO_2 , RuO_2 e SnO_2 depositados sobre a mesma foi estimada pela técnica semi-quantitativa de EDX. Os espectros foram determinados em diferentes posições sobre a superfície anódica (global, rachadura, interior da rachadura), de acordo com a Figura 8.

Os espectros de EDX para os anodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ obtidos por decomposição térmica estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Espectros EDX para o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (A), $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ (B) e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (C).



Fonte: Autor (2014).

As médias dos resultados de determinação da composição química dos óxidos obtidos por EDX estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5– Composição química média dos elementos (Ru, Ti e Sn) na camada de óxido sobre a superfície do substrato de titânio.

Composição Nominal/at%			Composição Experimental/at%		
Ru (%)	Ti (%)	Sn (%)	Ru (%)	Ti (%)	Sn (%)
30	70	0	28	72	0
30	0	70	29	0	71
30	40	30	31	38	31

Fonte: Autor (2014).

Do ponto de vista químico, as composições médias percentuais detectadas por EDX são muito próximas das composições presentes na solução precursora para cada um dos óxidos. Tal proximidade permite constatar a boa eficiência do processo utilizado para obtenção dos eletrodos utilizados nos estudos.

Adicionalmente, a obtenção de óxido com percentuais de rutênio inferiores a 30 % (composição nominal) pode ser atribuída, neste caso, a falhas na formação da camada do óxido, como por exemplo, aquelas decorrentes de rachaduras largas, que possibilitariam uma incidência maior de radiação sobre o substrato de titânio, implicando na quantificação de maiores teores deste elemento, decorrente assim não de sua presença na camada do óxido binário, mas sim da exposição do suporte de Ti (NOGUEIRA, 2009). Outra possibilidade diz respeito à difusão preferencial do Ti para superfície durante a calcinação (segregação superficial), conforme relatado por Battisti *et al.* (1989) e Lin e Wen (1993).

4.1.1 Caracterizações eletroquímica dos eletrodos

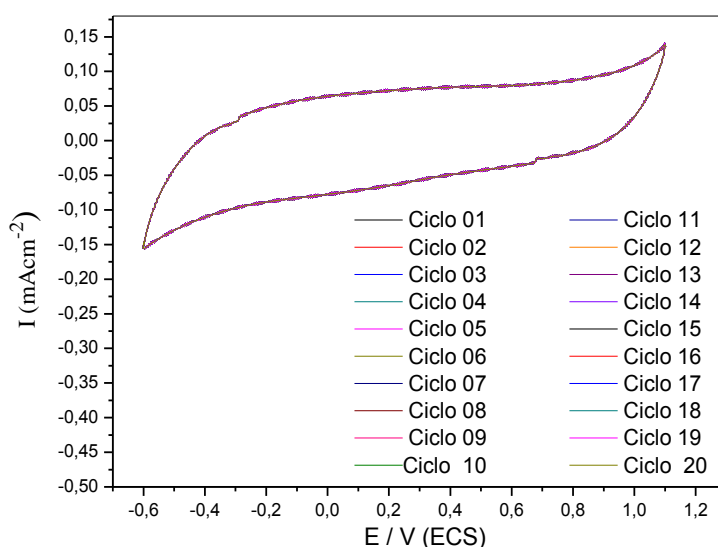
A caracterização eletroquímica dos eletrodos óxidos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ foi verificada por meio de voltametria cíclica à temperatura ambiente (25 °C). As curvas voltamétricas foram registradas dentro do intervalo de potenciais de despreendimento de gás hidrogênio (H_2) (fase catódica) e de gás oxigênio (O_2) (fase anódica), correspondente a valores de potencial entre - 0,6 e 1,1 V *vs* ECS.

Em geral, os ensaios voltamétricos permitem observar as características de estabilidade, a natureza e localização dos processos redox sobre o eletrodo, a distribuição e

heterogeneidade dos sítios electrocatalíticos e ocorrência indesejável de processos de corrosão ou erosão da superfície eletródica ativa (TRASATTI, 1984; TRASATTI, 1991).

A estabilidade e condicionamento da superfície do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, usado como modelo foram realizados a partir do levantamento dos vinte primeiros ciclos, voltamétricos usando como eletrólito uma solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L em meio neutro (pH = 7), sob velocidade de varredura de 20 mVs, conforme apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Voltamograma cíclico para os 20 primeiros ciclos consecutivos de varredura sobre o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L, pH = 7,0. Velocidade de varredura de 20 mV/s.

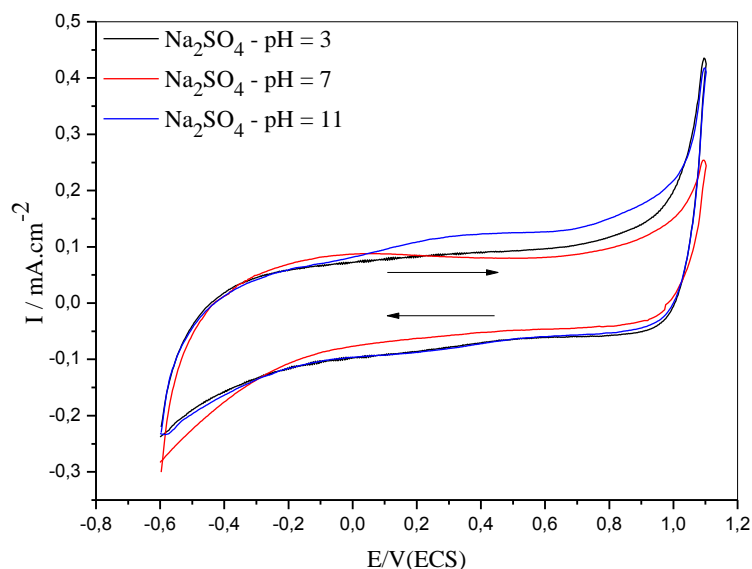


Fonte: Autor (2014).

A análise dos 20 ciclos voltamétricos apresentados na Figura 10 permite observar uma elevada estabilidade do óxido preparado, haja vista que todos os ciclos voltamétricos (20 varreduras) estão praticamente sobrepostos e quase nenhuma variação de corrente se evidencia ao longo da curva. Segundo Alves *et al.* (2004), Murakami *et al.* (1997), Trasatti e Lodi (1981) e Kötze e Stucki (1986), três processos redox são identificados sob anodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio neutro: o primeiro ocorre entre -0,4 a 0,0 V e corresponde a transição redox Ru(II)/Ru(III) , o segundo ocorre entre 0,2 e 0,6 V e se refere a transição redox Ru(III)/Ru(IV) e o terceiro entre 1,0 e 1,3 V que corresponde a reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

Adicionalmente, o efeito do pH inicial sobre a natureza das reações eletródicas para o anodo de trabalho $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (Figura 11) foi verificado a partir das voltametrias cíclicas realizadas em meio ácido (3,0), neutro ou natural (7,0) e alcalino (11,0).

Figura 11– Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L obtidos a diferentes valores de pH. Velocidade de varredura de 20 mV/s.

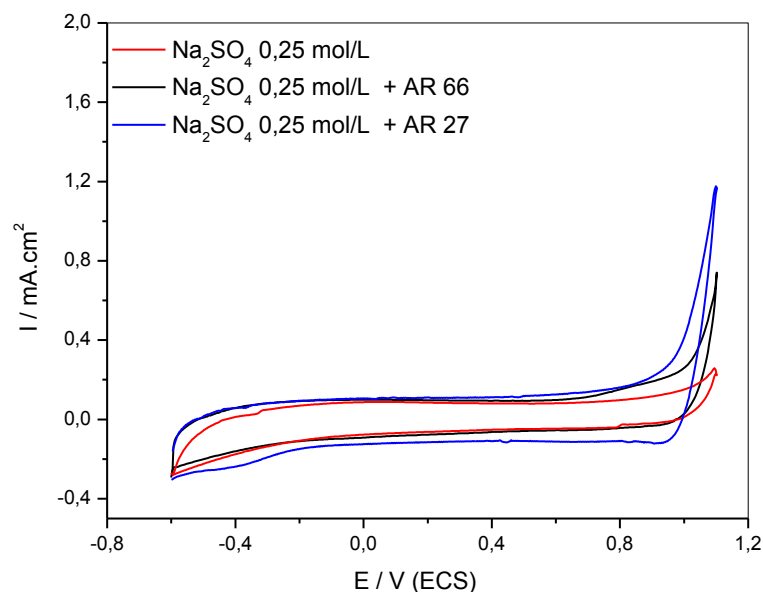


Fonte: Autor (2014).

Em geral, observa-se que a janela de potencial não se desloca em função do pH do meio. Para o meio ácido ($\text{pH} = 3,0$) e neutro ($\text{pH} = 7,0$), os voltamogramas não apresentam picos definidos para as transições redox dos pares Ru (II)/Ru (III) e Ru (III)/Ru (IV) . Por outro lado, em meio alcalino ($\text{pH} = 11$) a transição Ru (III) /Ru (IV) está bem evidenciada e um terceiro par redox pode ser observado em torno de 0,90 - 1,0 V, o qual corresponde a transição Ru (IV)/Ru (VI) em eletrodos de Rutênio, conforme relatado por Lin e Wen (1993) e Ito *et al.* (1994). Em geral, os resultados obtidos mostram que, indistintamente, a reação de oxidação dos corantes pode ser conduzida em toda a faixa de pH estudada.

Dando continuidade aos estudos electrocatalíticos e visando a identificação dos processos electrooxidativos envolvendo o corante na superfície eletródica, foram levantados os voltamogramas cíclicos sobre o óxido de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L, conforme a Figura 12. A velocidade de varredura aplicada foi de 20 mV/s para uma faixa de potencial entre -0,6 e 1,1 V vs ECS (Eletrodo Calomelano Saturado).

Figura 12– Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L na presença dos corantes ($C_0 = 25$ mg/L), pH = 7,0; velocidade de varredura de 20 mV/s.



Fonte: Autor (2014).

Na Figura 12 observa-se que os voltamogramas obtidos em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L e de Na_2SO_4 0,25 mol/L contendo corante AR 27 e AR 66 na concentração de 20 mg/L são muito semelhantes até o potencial próximo a 0,5 V na varredura anódica (oxidação). Como no voltamograma realizado no meio suporte (Na_2SO_4 0,25 mol/L), o aumento de corrente só ocorre em aproximadamente 1,0 V; indicando que as reações de oxidação dos compostos orgânicos iniciam em potencial inferior ao da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), minimizando assim o efeito competitivo entre as duas reações e aumentando a eficiência eletrocatalítica para a reação de interesse (NOGUEIRA, 2009).

Segundo Li *et al.* (2005), a evolução de oxigênio causa uma diminuição da eficiência de corrente para oxidação direta e indireta de compostos orgânicos. Com base nesse fato, o uso de materiais anódicos com elevados potenciais de evolução de oxigênio é desejável, já que os mesmos podem diminuir a produção de gás. Assim, quanto maior o sobrepotencial de um dado material para a reação de desprendimento de oxigênio, maior será também o tempo de vida dos radicais ($\cdot\text{OH}$) no anodo, permitindo uma maior transferência do oxigênio adsorvido para conversão (oxidação) da matéria orgânica.

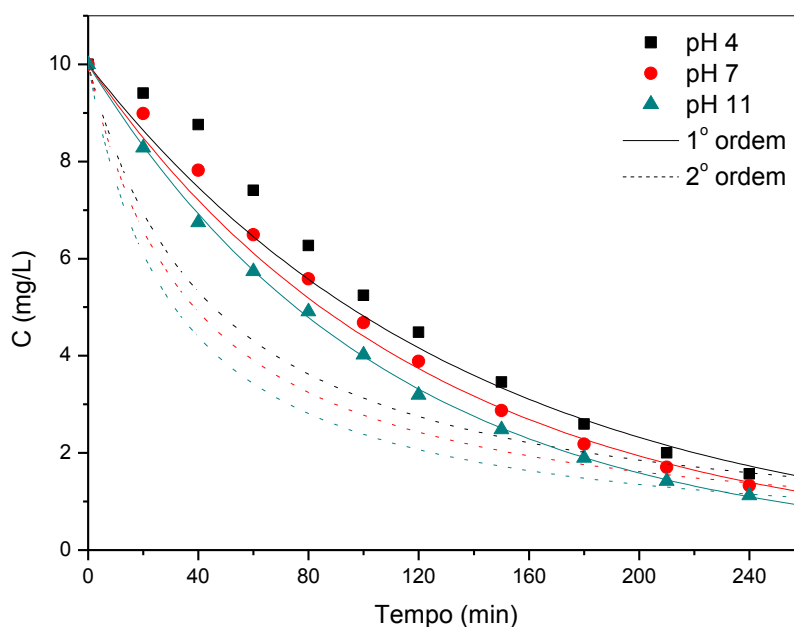
4.2 Estudos de degradação e cinética do tratamento eletroquímico

A modelagem cinética de descoloração das soluções de AR 27 e AR 66 foram realizadas a partir de dois modelos cinéticos diferentes: mecanismo de primeira e de segunda ordem, objetivando verificar qual modelo melhor correlaciona aos dados experimentais obtidos.

4.2.1 Efeito do pH inicial na degradação dos azo corantes Acid Red 27 (AR 27) e Acid Red 66 (AR 66)

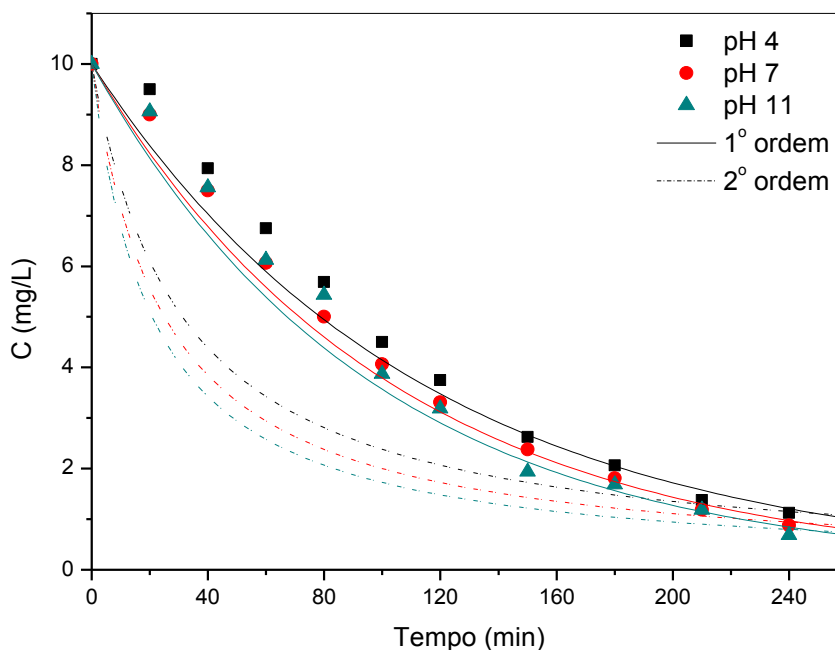
Experimentalmente, as eletrólises foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C) em diferentes meios: neutro (pH = 7,0); ácido (pH = 4) e alcalino (pH = 11) sob potencial fixo de 2,5 V e concentração inicial de 10 mg/L de corante. As Figuras 13 e 14 apresentam os perfis cinéticos de primeira e segunda ordem para as moléculas investigadas AR 27 e AR 66.

Figura 13 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C das moléculas de: Acid Red 27 em diferentes valores de pH inicial sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Potencial de eletrólise = 2,5 V; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$.



Fonte: Autor (2014).

Figura 14 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C das moléculas de Acid Red 66 em diferentes valores de pH inicial sobre anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Potencial de eletrólise = 2,5 V; C₀ = 10 mg/L.



Fonte: Autor (2014).

As Tabelas 6 e 7 apresentam as eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos relativos às modelagens cinéticas de 1ª e 2ª ordem aplicadas aos dados de oxidação eletrocatalítica das moléculas do Acid Red 27 (AR 27) e Acid Red 66 (AR 66), utilizando o anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ nos diferentes pHs estudados.

Tabela 6 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do corante AR 27 sobre anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes valores de pH inicial. Potencial de eletrólise = 2,5 V; C₀ = 10 mg/L.

Moléculas	pH	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de Degradação (%)
AR 27	4	0,0073	0,9767	0,0022	0,9093	84,3
	7	0,0082	0,9934	0,0026	0,9197	86,7
	11	0,0092	0,9993	0,0032	0,9242	88,8

Fonte: Autor (2014).

Tabela 7 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação electrocatalítica do AR 66 sobre anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes valores de pH inicial. Potencial de eletrólise = 2,5 V; C₀ = 10 mg/L.

Moléculas	pH	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 66	4	0,0088	0,9821	0,0032	0,8951	88,8
	7	0,0097	0,9908	0,0041	0,8687	91,3
	11	0,0103	0,9791	0,0048	0,8188	93,1

Fonte: Autor (2014).

Em geral, as eficiências de degradação para as moléculas em estudo apresentaram uma ligeira vantagem para a operação em meios neutro e alcalino, onde os coeficientes de transferência de massa são mais elevados e favorecem o mecanismo catalítico na superfície do eletrodo (YAVUZ e KOPARAL, 2006).

Segundo Chellammal *et al.* (2012), a eficiência de degradação é praticamente independente do pH numa faixa de valores entre 2 e 10, quando se utilizam eletrodos óxidos de Sn, Ir, Ti e Ru sobre titânio. Notadamente, o meio alcalino (pH = 11) tende a desfavorecer o processo, provavelmente devido a um efeito de solubilidade do óxido de RuO₂ que se intensifica em meio básico (BARONI, 2010), o que não foi observado nesta pesquisa para o sistema reacional estudado.

Os valores máximos de eficiência de degradação foram 88,8% para o AR 27 e 93,1 % para o AR 66 a pH = 11 e sob potencial de 2,5 V. Nas condições experimentais testadas optou-se operacionalmente pela utilização do meio neutro (pH = 7); em função das elevadas eficiências de oxidação alcançadas e por não demandar qualquer custo operacional com a acidificação/alcalinização em um futuro *scale-up* do processo. Este mesmo comportamento foi verificado por Yavuz e Koparal (2006) em seus estudos de oxidação electroquímica a 15 mA/cm² usando um eletrodo tipo Ti/RuO₂.

Do ponto de vista cinético para ambos os corantes, no pH ideal adotado (pH = 7,0), o modelo de primeira ordem foi o que melhor ajustou os dados experimentais com valores de R² superiores aos encontrados para o modelo de segunda ordem.

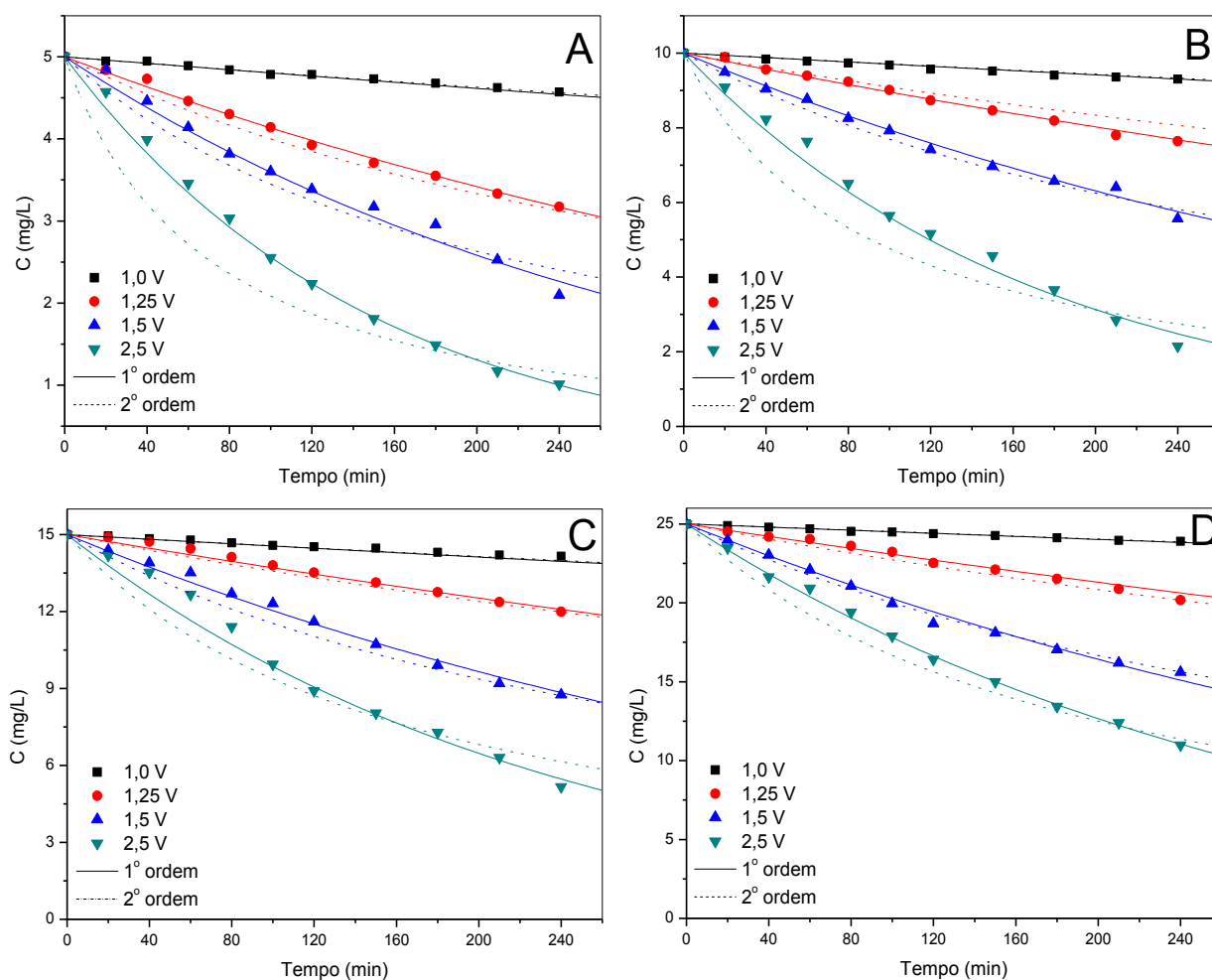
A análise dos resultados das Tabelas 6 e 7 mostra que o pH praticamente não interfere na eficiência de degradação dos corantes AR 27 e AR 66 para o meio ácido, básico e neutro testados com valores variaram apenas de 84,3 a 88,8% para o AR 27 e de 88,8 a 93,1

para o AR 66. Quanto aos parâmetros cinéticos, os resultados obtidos evidenciam o modelo de ordem 1 como o mais adequado à interpretação cinética de degradação tanto do AR 27, quanto do AR66. Identificados pelos elevados valores do coeficiente de correlação (R^2).

4.2.2 Efeito da concentração inicial de corante e do potencial de eletrólise na degradação do azo corante Acid Red 27 (AR 27)

O efeito da concentração inicial do azo corante Acid Red 27 sobre a eficiência e cinética do processo de degradação eletrocatalítica para os diferentes eletrodos preparados nos diferentes potenciais de eletrólise testados está apresentado a seguir. Para o Eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ os resultados experimentais no tratamento eletroquímico do azo corante AR 27 estão apresentados na Figura 15 e na Tabela 8.

Figura 15 - Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 27 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. pH = 7,0.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 8 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação electrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. pH = 7,0.

Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 27	5	1,0	0,0004	0,9908	0,00008	0,9913	8,61
		1,25	0,0019	0,9966	0,0005	0,9959	36,6
		1,5	0,0033	0,9811	0,0011	0,9429	58,1
		2,5	0,0067	0,9972	0,0033	0,9547	79,8
	10	1,0	0,0003	0,9825	0,00003	0,9915	6,99
		1,25	0,0011	0,9944	0,0001	0,9936	23,6
		1,5	0,0023	0,9901	0,0003	0,9793	44,4
		2,5	0,0058	0,9831	0,0014	0,9001	78,5
	15	1,0	0,0003	0,9914	0,00002	0,9922	5,63
		1,25	0,0009	0,9836	0,00007	0,9915	20,1
		1,5	0,0022	0,9922	0,0002	0,9856	41,6
		2,5	0,0042	0,9835	0,0005	0,9563	65,6
	25	1,0	0,0002	0,9901	0,00008	0,9931	4,38
		1,25	0,0008	0,9891	0,00004	0,9871	19,3
		1,5	0,0021	0,9885	0,0001	0,9952	37,6
		2,5	0,0034	0,9978	0,0002	0,9845	56,1

Fonte: Autor (2014).

Os dados apresentados na Tabela 8 indicam que para o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em uma mesma concentração a eficiência de degradação aumenta significativamente quando se aumenta o potencial aplicado. Para a concentração de 5 mg/L, a taxa de degradação é 9 vezes maior, variando de 8,61 para 79,8 % quando o potencial é aumentado de 1,0 para 2,5 V. Para as concentrações de 10 mg/L e 15 mg/L, as taxas de degradação aumentam em cerca de 11 vezes, com valores máximos a 2,5 V de 78,5 e 65,6 %, respectivamente. Na concentração de 25mg/L (mais recalcitrante) de AR 27, a taxa de degradação (4,3 %) é 12,8 vezes mais eficiente para o potencial aplicado de 2,5V (56,1 %). Por outro lado, a concentração tem um efeito inverso, verificando-se uma redução na eficiência de degradação com o aumento de C₀. No potencial aplicado de 1,0 V, quando a concentração varia de 5 para 25 mg/L, a eficiência de degradação sofre uma redução em torno de 49%, passando de 8,61% para 4,38% de eficiência,

enquanto que para um potencial de 2,5 V a redução é de cerca de 30% na degradação, variando de 79,8 para 56,1 %. Assim como para a eficiência de degradação, observou-se também uma diminuição dos valores da constante cinética de primeira ordem (k_1 , min^{-1}), por exemplo, a 2,5 V a constante cinética foi duas vezes menor quando se variou a concentração de 5 mg/L ($0,0067 \text{ min}^{-1}$) para 25 mg/L ($0,0034 \text{ min}^{-1}$). Estudos realizados por Maezono (2011) e Mozia, (2005) a partir de concentrações bem mais altas de corante, mostram perdas significativas de eficiência degradativa (cerca de 50%), sugerindo uma menor disponibilidade de radicais $\bullet\text{OH}$ devido ao excesso de moléculas de poluente no meio reacional.

Para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, os resultados para os efeitos de concentração inicial e potencial de eletrólise estão apresentados na Figura 16 e Tabela 9.

Figura 16 - Cinética de degradação electrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 27 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$. pH = 7,0.

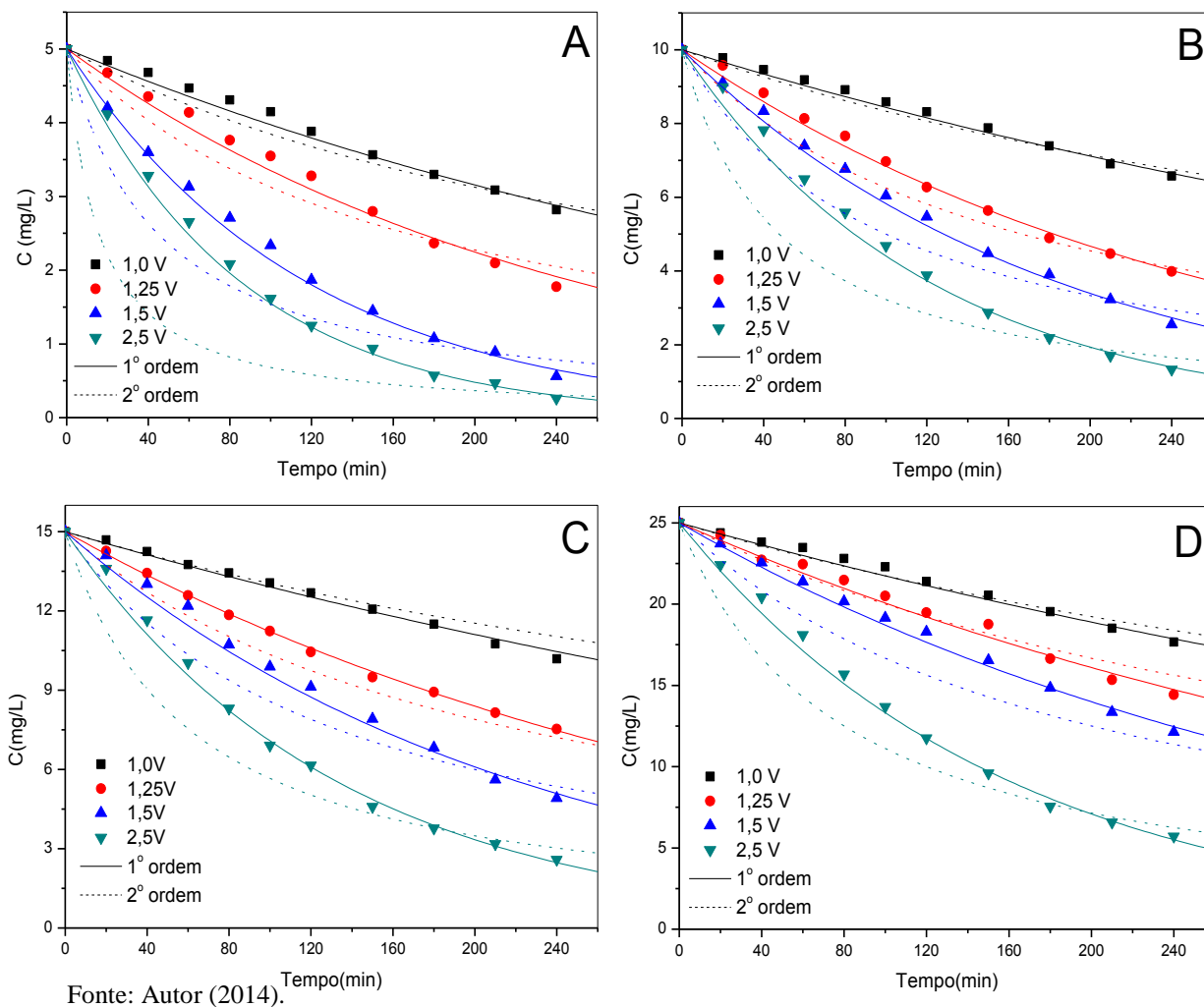


Tabela 9 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação electrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂. pH = 7,0.

Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 27	5	1,0	0,0023	0,9856	0,0006	0,9775	43,6
		1,25	0,0041	0,9841	0,0015	0,9488	64,5
		1,5	0,0085	0,9913	0,0057	0,8631	88,8
		2,5	0,0117	0,9941	0,0127	0,8142	94,8
	10	1,0	0,0017	0,9891	0,0002	0,9838	34,2
		1,25	0,0038	0,9948	0,0006	0,9817	60,1
		1,5	0,0054	0,9935	0,0011	0,9375	67,2
		2,5	0,0082	0,9934	0,0026	0,9197	89,1
	15	1,0	0,0015	0,9901	0,0001	0,9833	32,1
		1,25	0,0029	0,9985	0,0003	0,9937	49,8
		1,5	0,0045	0,9901	0,0006	0,9544	73,2
		2,5	0,0075	0,9959	0,0013	0,9596	82,7
	25	1,0	0,0014	0,9859	0,00007	0,9821	29,4
		1,25	0,0022	0,9846	0,0001	0,9715	42,3
		1,5	0,0029	0,9926	0,0002	0,9728	51,5
		2,5	0,0063	0,9948	0,0006	0,9642	77,2

Fonte: Autor (2014).

Como esperado, os valores das constantes cinéticas de primeira-ordem linear (k_1 , min⁻¹) apresentados na Tabela 9 mostram uma cinética muito mais favorável com a diminuição da concentração e aumento do potencial de eletrólise na faixa de valores investigados para a molécula monitorada de AR 27. Para o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, nas condições trabalhadas (pH = 7,0; T = 25 °C), as melhores taxas de degradação no potencial de 2,5 V, melhor potencial para a degradação, nas diferentes concentrações iniciais testadas variaram entre 77,2 e 94,8 %. Em geral, os resultados mostram uma melhor performance degradativa do eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ em relação ao eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, com um aumento de 27 % na eficiência para a concentração de 5 mg/L e de 16 % na concentração de 25 mg/L sob potencial de 2,5V. Segundo Boodts *et al.* (1990) e Comninellis e Pulgarin (1993), a melhor atividade

eletrocatalítica do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ provavelmente está relacionada a maior atividade redox do Sn (em substituição ao titânio), ao alto sobrepotencial para RDO e alta estabilidade química e eletroquímica em solução aquosa, associados ao grande intervalo de energia *band gap* de 3,5 eV do SnO_2 do sistema.

Para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, os resultados experimentais para os efeitos de concentração inicial de corante AR 27 e potencial de eletrólise estão apresentados na Figura 17 e Tabela 10.

Figura 17 - Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 27 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. pH = 7,0.

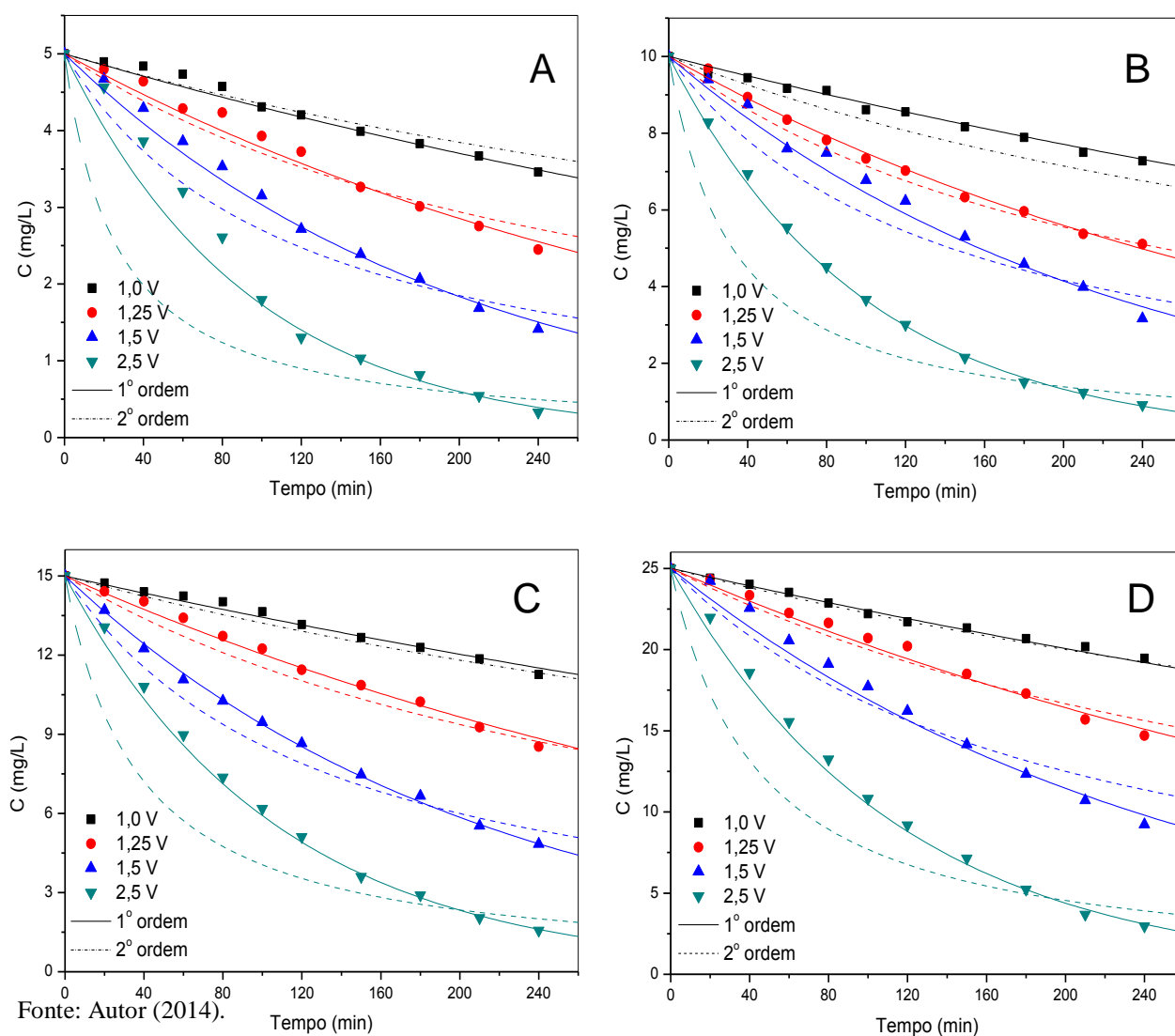


Tabela 10 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação electrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂. pH = 7,0.

Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 27	5	1,0	0,0015	0,9811	0,0004	0,9852	30,8
		1,25	0,0028	0,9806	0,0009	0,9677	51,1
		1,5	0,0051	0,9915	0,0021	0,9506	71,7
		2,5	0,0106	0,9798	0,0102	0,8229	93,5
	10	1,0	0,0013	0,9912	0,0002	0,9904	27,2
		1,25	0,0029	0,9953	0,0004	0,9954	48,9
		1,5	0,0044	0,9842	0,0008	0,9351	68,3
		2,5	0,0101	0,9984	0,0039	0,9158	90,9
	15	1,0	0,0011	0,9842	0,00009	0,9833	24,9
		1,25	0,0022	0,9909	0,0002	0,9792	43,1
		1,5	0,0047	0,9984	0,0006	0,9682	67,7
		2,5	0,0093	0,9973	0,0023	0,9021	89,6
	25	1,0	0,0011	0,9929	0,00005	0,9958	22,2
		1,25	0,0021	0,9849	0,0001	0,9734	41,2
		1,5	0,0039	0,9853	0,0003	0,9592	63,1
		2,5	0,0087	0,9950	0,0012	0,9022	88,1

Fonte: Autor (2014).

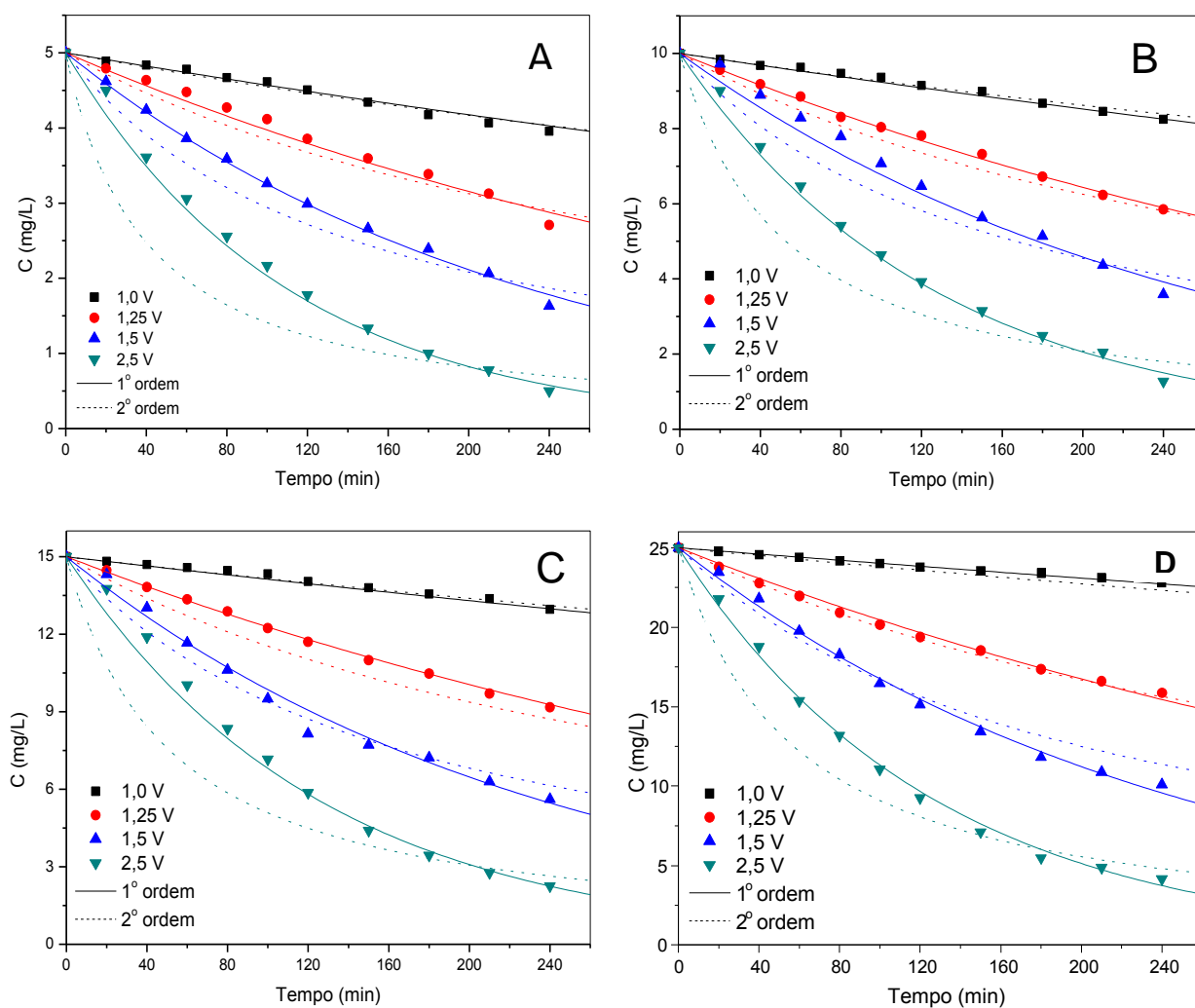
Os valores apresentados na Figura 17 e Tabela10 ratificam o comportamento crescente da taxa de degradação e cinética reacional em relação ao efeito de incremento do potencial de electrólise e descrente com o aumento da concentração já verificados para os eletrodos de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂. A eficiência de degradação do AR 27 sob tratamento electroquímico com o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ variou de 88,1 a 93,5% para as concentrações entre 5 e 25 mg/L sob potencial de 2,5 V. Em comparação aos outros sistemas, na concentração de 25 mg/L e sob 2,5 V o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ apresentou eficiência 11 e 32 % superiores aos eletrodos de Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, respectivamente. Ainda nesta condição, do ponto de vista cinético, o valor de k_1 encontrado foi de 0,0087 min⁻¹, o qual é superior aos observados nos eletrodos de Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ (0,0067 min⁻¹) e de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ (0,0034 min⁻¹).

Desta forma, o eletrodo ternário de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ se mostrou eficiente na degradação do corante AR 27, apresentando uma composição mais equilibrada de Sn (30%) e titânio (40%), que supera moderadamente os 70% de Sn no eletrodo binário de Ru e Sn e os 70% de titânio no eletrodo binário de Ru e Ti.

4.2.3 Efeito da concentração inicial de corante e do potencial de eletrólise na degradação do azo corante Acid Red 66 (AR 66)

Para o Eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, os resultados experimentais no tratamento eletroquímico do azo corante AR 66 estão apresentados na Figura 18 e Tabela 11.

Figura 18 – Cinética de degradação electrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 66 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. pH = 7,0.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 11 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 66 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. pH = 7,0.

Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 66	5	1,0	0,0009	0,9879	0,0002	0,9871	20,8
		1,25	0,0023	0,9788	0,0007	0,9566	45,8
		1,5	0,0043	0,9921	0,0016	0,9432	67,4
		2,5	0,0091	0,9928	0,0066	0,8634	90,1
	10	1,0	0,0008	0,9892	0,00009	0,9869	17,6
		1,25	0,0022	0,9967	0,0003	0,9865	41,5
		1,5	0,0039	0,9804	0,0007	0,9443	64,1
		2,5	0,0079	0,9904	0,0024	0,8651	87,3
	15	1,0	0,0006	0,9831	0,00004	0,9831	13,6
		1,25	0,0021	0,9761	0,0002	0,9687	38,8
		1,5	0,0042	0,9845	0,0005	0,9873	62,6
		2,5	0,0079	0,9936	0,0016	0,9411	84,9
25	1,0	0,0004	0,9934	0,00002	0,9964	8,83	
	1,25	0,0021	0,9912	0,0001	0,9993	36,5	
	1,5	0,0041	0,9939	0,0003	0,9926	59,6	
	2,5	0,0079	0,9923	0,0009	0,9686	83,3	

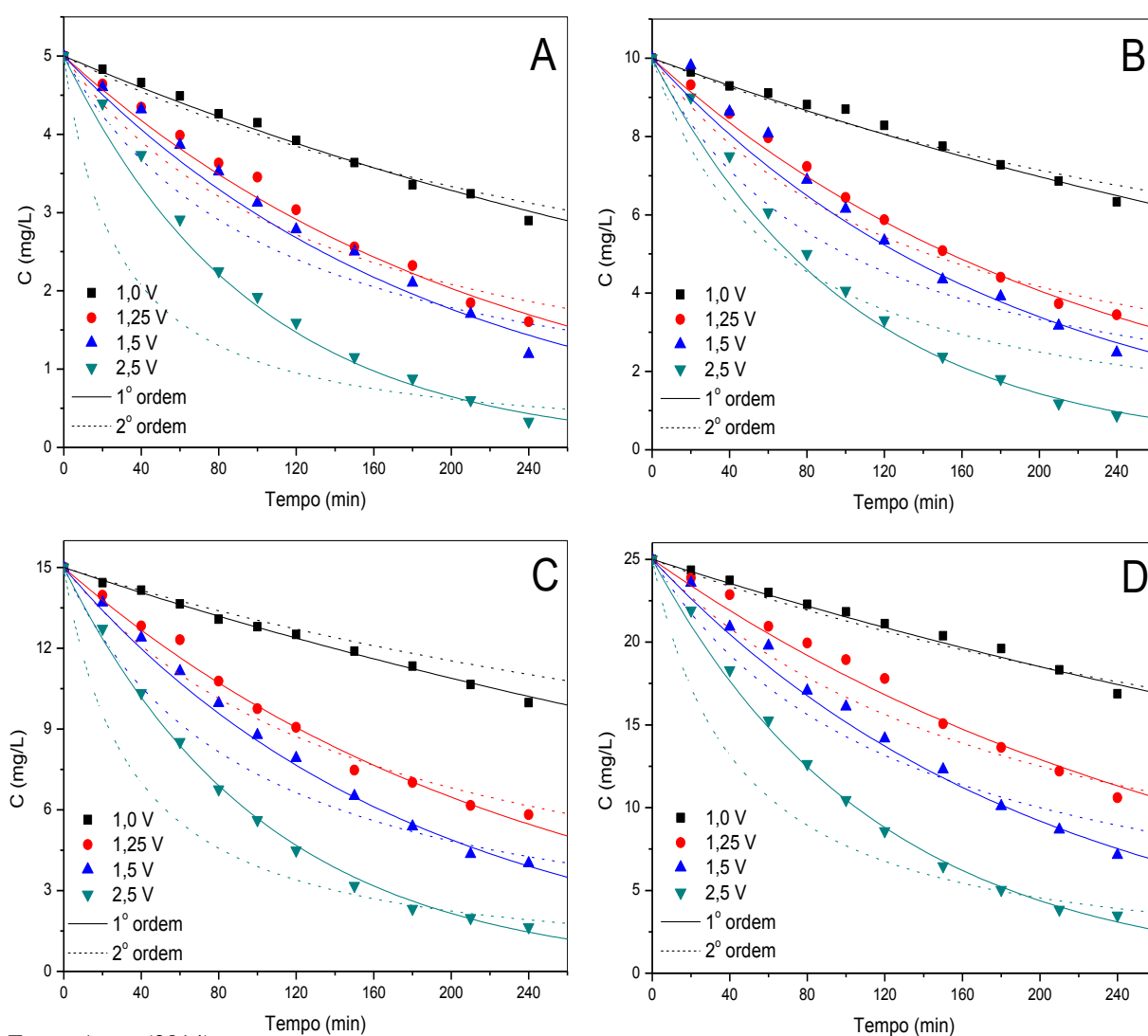
Fonte: Autor (2014).

Semelhante aos resultados encontrados na degradação da molécula de AR 27, para o corante AR 66 a variação da taxa de degradação/descoloração diminui à medida que se aumenta a concentração e cresce com o incremento do valor de potencial de eletrólise na faixa de valores estudados. O tratamento com o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foi bem satisfatório, com eficiência de degradação entre 83,3 e 90,1% para o potencial aplicado de 2,5V na faixa de concentração entre 5 e 25 mg/L. Estes valores são bem superiores aos observados no tratamento da molécula de AR 27, que apresentou degradações apenas de 56,1 % na concentração de 25 mg/L sob potencial de 2,5 V. Para as mesmas condições experimentais, observa-se a maior dificuldade de degradação do AR 27 sobre o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, provavelmente devido a estrutura mais complexa de sua molécula que apresenta dois grupos naftalênicos, apenas um grupamento azo e uma conformação estericamente mais impedida. A cinética reacional para o

Acid Red 66 ($0,00794 \text{ min}^{-1}$) é também cerca 2,3 vezes mais rápida que para o Acid Red 27 ($0,0034 \text{ min}^{-1}$).

Para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, os resultados experimentais para os efeitos de concentração inicial de corante AR 66 e potencial de eletrólise estão apresentados na Figura 19 e Tabela 12.

Figura 19 - Cinética de degradação eletrocatalítica a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do azo corante AR 66 na concentração inicial de 5 mg/L (A), 10 mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$. $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 12 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação electrocatalítica do azo corante AR 66 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂. pH = 7,0.

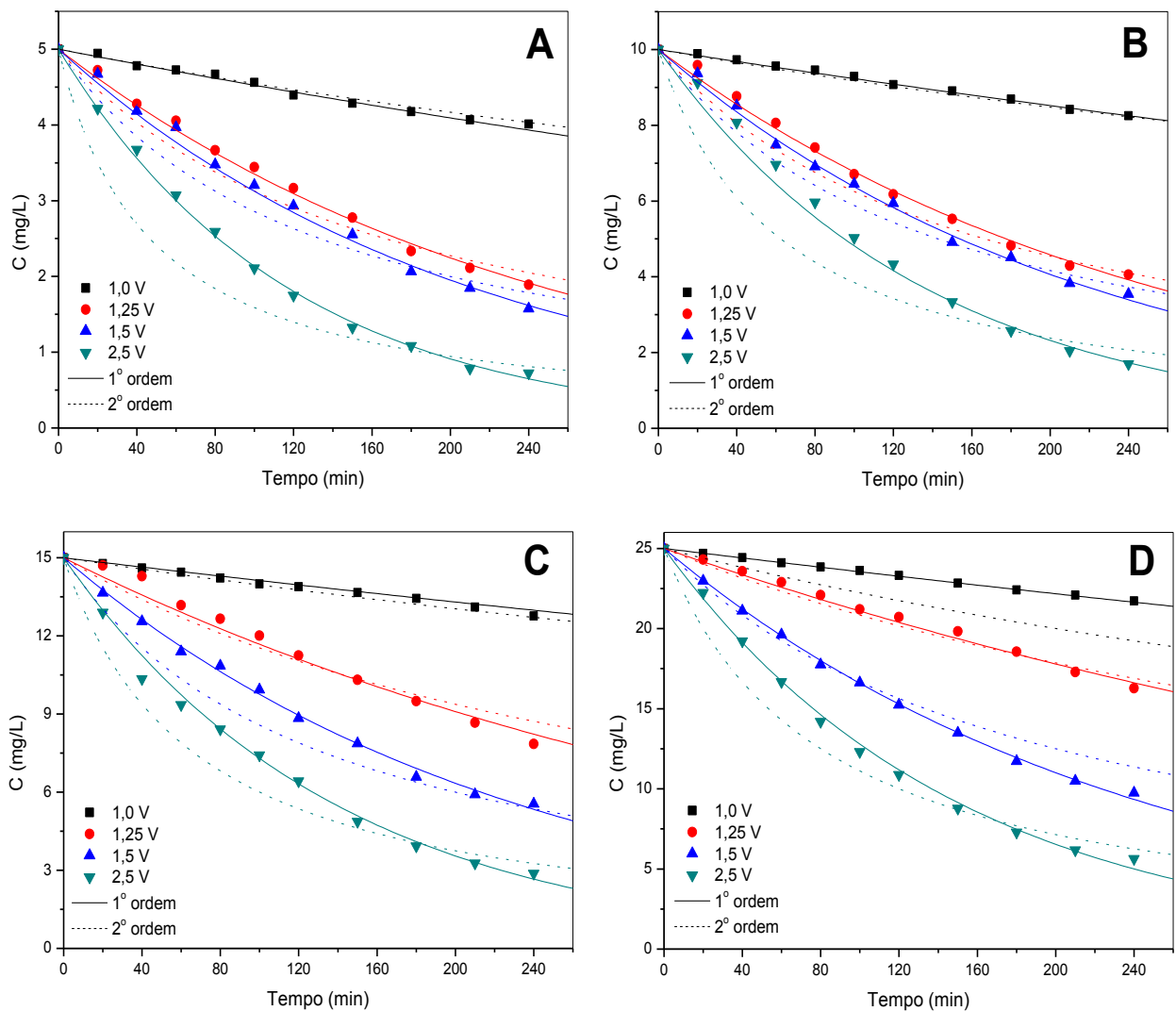
Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 66	5	1,0	0,0021	0,9898	0,0006	0,9791	42,1
		1,25	0,0045	0,9854	0,0017	0,9442	67,9
		1,5	0,0052	0,9688	0,0023	0,8739	76,1
		2,5	0,0102	0,9834	0,0095	0,7809	93,4
	10	1,0	0,0018	0,9834	0,0002	0,9708	36,7
		1,25	0,0045	0,9952	0,0008	0,9744	65,5
		1,5	0,0054	0,9805	0,0012	0,9358	75,2
		2,5	0,0097	0,9908	0,0041	0,8687	91,3
	15	1,0	0,0016	0,9944	0,0001	0,9849	33,5
		1,25	0,0042	0,9896	0,0005	0,9855	61,2
		1,5	0,0056	0,9948	0,0008	0,9607	73,2
		2,5	0,0097	0,9931	0,0023	0,9501	89,1
	25	1,0	0,0015	0,9827	0,00007	0,9691	32,5
		1,25	0,0033	0,9817	0,0002	0,9591	57,6
		1,5	0,0051	0,9908	0,0004	0,9482	71,4
		2,5	0,0087	0,9948	0,0011	0,9508	86,1

Fonte: Autor (2014).

Em geral, as taxas de degradação para o potencial aplicado de 2,5 V na faixa de concentração entre 5 e 25 mg/L variaram entre 86,1 e 93,4%, as quais são muito próximas da encontrada sob o anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e podem ser consideradas bastante promissoras para futuras aplicações ambientais. A cinética reacional, por sua vez, é um pouco mais favorecida, com valor de 0,0087 min⁻¹ para o Acid Red 66 e 00063 min⁻¹ para o Acid Red 27 sobre o anodo em estudo. Estes resultados mostram uma performance electrocatalítica muito semelhante para ambos os eletrodos na degradação da molécula de Acid Red 66, a qual por sua vez mostrou uma reatividade muito homogênea frente as condições oxidativas (sítios metálicos e radicais OH) presentes nas superfícies eletródicas. Referência para este anodo com azo ou outro processo com esta molécula.

Para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, os resultados experimentais para os efeitos de concentração inicial de corante AR 66 e potencial de eletrólise estão apresentados na Figura 20 e Tabela 13.

Figura 20 – Cinética de degradação electrocatalítica a 25 °C do azo corante AR 66 na concentração inicial de 5 mg/L (A) , 10 mg/L (B) , 15 mg/L (C) e 25 mg/L (D) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. pH = 7,0.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 13 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂. pH = 7,0.

Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Eficiência de degradação (%)
AR 66	5	1,0	0,0013	0,9961	0,0003	0,9906	28,6
		1,25	0,0048	0,9933	0,0019	0,9501	70,1
		1,5	0,0055	0,9961	0,0023	0,9441	75,1
		2,5	0,0129	0,9883	0,0184	0,7633	96,4
	10	1,0	0,0012	0,9967	0,0001	0,9988	24,6
		1,25	0,0041	0,9941	0,0007	0,9731	62,4
		1,5	0,0051	0,9933	0,0009	0,9881	68,6
		2,5	0,0094	0,9939	0,0035	0,8587	90,6
	15	1,0	0,0011	0,9944	0,00008	0,9925	23,1
		1,25	0,0026	0,9944	0,0003	0,9831	47,3
		1,5	0,0044	0,9908	0,0005	0,9401	67,5
		2,5	0,0088	0,9945	0,0018	0,9471	87,1
	25	1,0	0,0009	0,9971	0,00004	0,9973	19,7
		1,25	0,0017	0,9925	0,00009	0,9846	34,9
		1,5	0,0042	0,9989	0,0003	0,9746	63,8
		2,5	0,0076	0,9897	0,0009	0,9026	86,4

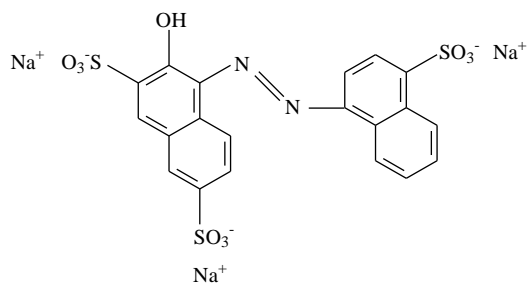
Fonte: Autor (2014).

Conforme a Tabela 13, para o tratamento do AR 66 com Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ no potencial de 2,5V observa-se uma performance eletrooxidativa levemente superior, atingindo-se degradações entre 86,4 e 96% na faixa de concentração entre 5 e 25 mg/L investigada neste trabalho. A cinética reacional é levemente mais lenta (0,0076 min⁻¹) que a encontrada para a molécula de AR 27 (0,00876 min⁻¹) a 25 mg/L e sob potencial de 2,5 V. Os resultados obtidos confirmam que a molécula de Acid Red 66 pode ser indistintamente degradada no tratamento eletroquímico para os três eletrodos de trabalho preparado, o que constitui ganho operacional, haja vista o emprego comercial no mundo do eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂.

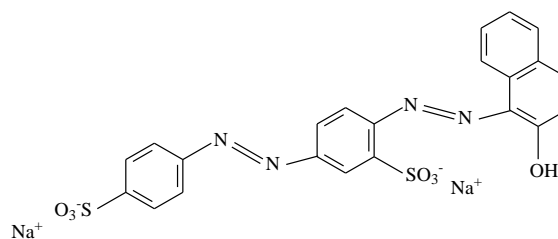
Para o estudo da influência da estrutura molecular (grupos funcionais) de azo corantes (Figura 21) sobre a eficiência e cinética do processo eletroquímico, foram realizados

estudos de degradação sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ nas condições reacionais ótimas definidas anteriormente.

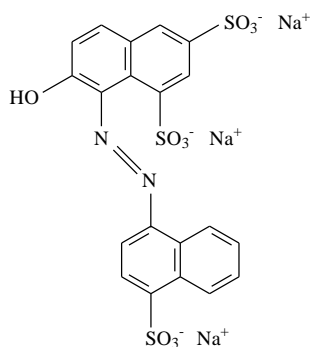
Figura 21 - Estrutura moleculares dos azo corantes utilizados no estudo de avaliação dos efeitos dos grupos funcionais sobre o tratamento eletrocatalítico: (a) Acid Red 27; (b) Acid Red 66; (c) Acid Red 18; (d) Acid Red 151, (e) Vermelho Congo e (f) Amarelo Crepúsculo.



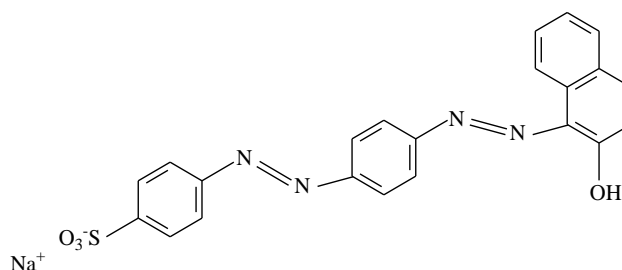
Acid Red 27



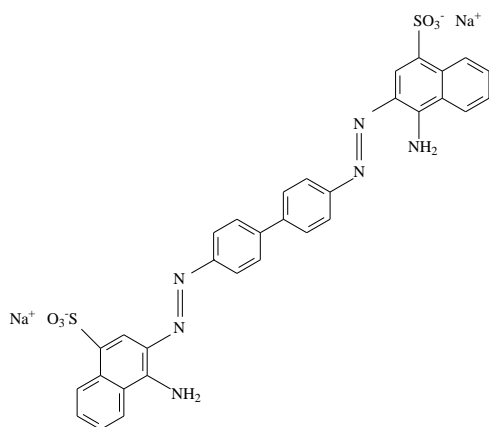
Acid Red 66



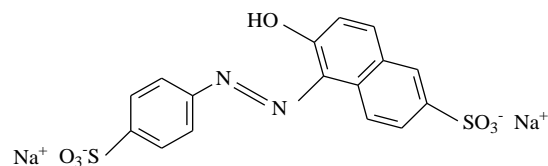
Acid Red 18



Acid Red 151



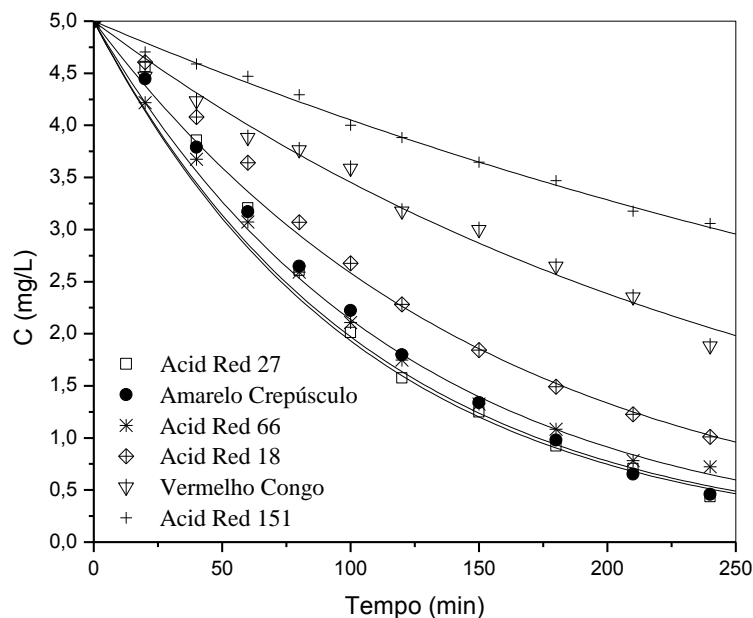
Vermelho Congo



Amarelo Crepúsculo

A Figura 22 e a Tabela 14 apresentam os perfis cinéticos e de degradação das várias estruturas azo corante sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$.

Figura 22– Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C para diferentes azo corantes usando anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$; potencial de eletrólise = 2,5 V.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 14 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica para diferentes azo corantes usando anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$; potencial de eletrólise = 2,5 V.

Corante	k_1 (min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
Acid Red 151	0,0021	0,9947	38,8
Vermelho Congo	0,0037	0,9819	62,4
Acid Red 18	0,0066	0,9945	79,8
Amarelo Crepúsculo	0,0093	0,9843	90,9
Acid Red 27	0,0106	0,9797	93,5
Acid Red 66	0,0129	0,9928	96,4

Fonte: Autor (2014).

Na Figura 22 e Tabela 14 observa-se que as eficiências de degradação na concentração de 5mg/L para os corantes Acid Red 66, Amarelo Crepúsculo e Acid Red 27 são bem próximas e muito elevadas (entre 90,9 e 96,4 %). Estas moléculas possuem mais altos valores de polaridade estrutural em função dos menores valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}).

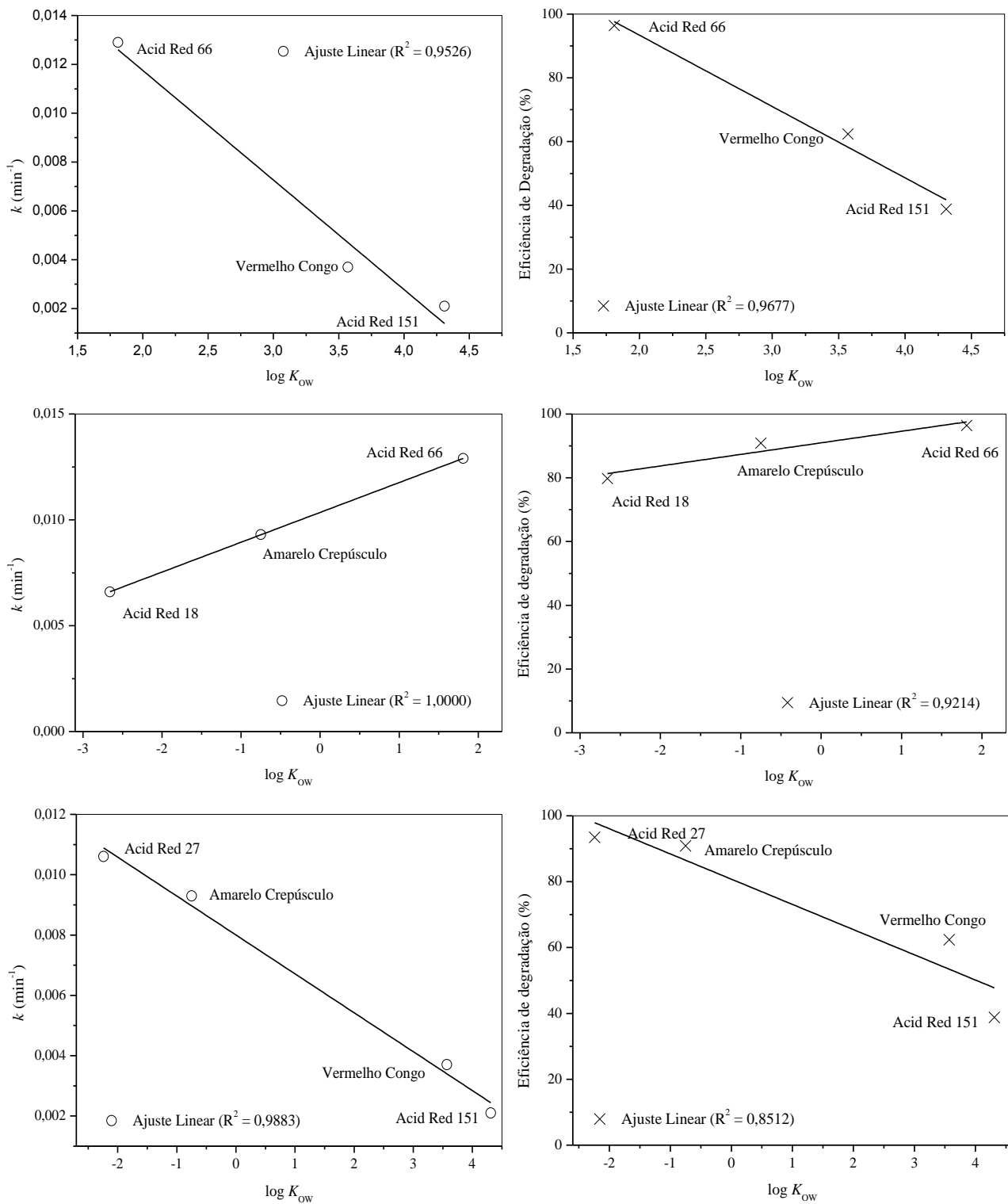
Por outro lado, corantes como o Acid Red 151 (38,8%), Vermelho Congo (62,4%) e Acid Red 18 (79,8%) apresentaram menores constantes cinéticas de primeira ordem e eficiências de degradação e, provavelmente por serem mais hidrófobas ou apresentarem maior complexidade estrutural.

Da análise dos dados é possível verificar que as características próprias de cada molécula corante como: solubilidade, planaridade molecular, formação de pontes de hidrogênio, associação molecular, quantidade de elétrons π , impedimento estérico, bem como a interação dos grupos funcionais ($-SO_3$, $-N=N-$, naftalenos, benzenos, hidroxilas e aminas) sobre a superfície dos eletrodos interferem significativamente na eficiência de degradação. Os resultados mostraram uma tendência a redução da eficiência de degradação à medida que os efeitos estruturais hidrófobos são acentuados em cada estrutura.

A Figura 23 apresenta as correlações entre o coeficiente de participação octanol-água (K_{ow}) dos diferentes azo corantes investigados e os parâmetros de cinética e de eficiência degradativa sobre os eletrodos empregados. Particularmente, o coeficiente de participação octanol-água (K_{ow}) foi usado como propriedade físico-química estrutural de interesse, por representar uma medida da afinidade das moléculas pelas fases polares (solvente aquoso e superfície eletródica) característico do sistema reacional.

Em geral, os resultados obtidos mostram, para os diferentes azo corantes com moléculas similares, considerando seus grupos estruturais azo, sulfonato, hidroxila, benzeno, e naftaleno, boas correlações entre o $\log K_{ow}$ e a constante cinética de primeira ordem (R^2 entre 0,953 e 1,000) e com a eficiência degradativa (R^2 entre 0,851 e 0,968). O comportamento verificado indica uma tendência de redução da cinética reacional e eficiência eletrodegradativa com o aumento do caráter hidrofóbico da estrutura (maior K_{ow}), o que foi verificado nas diferentes sequências de moléculas selecionadas.

Figura 23 - Correlações estrutura/atividade para os diferentes corantes investigados.



Fonte: Autor (2014).

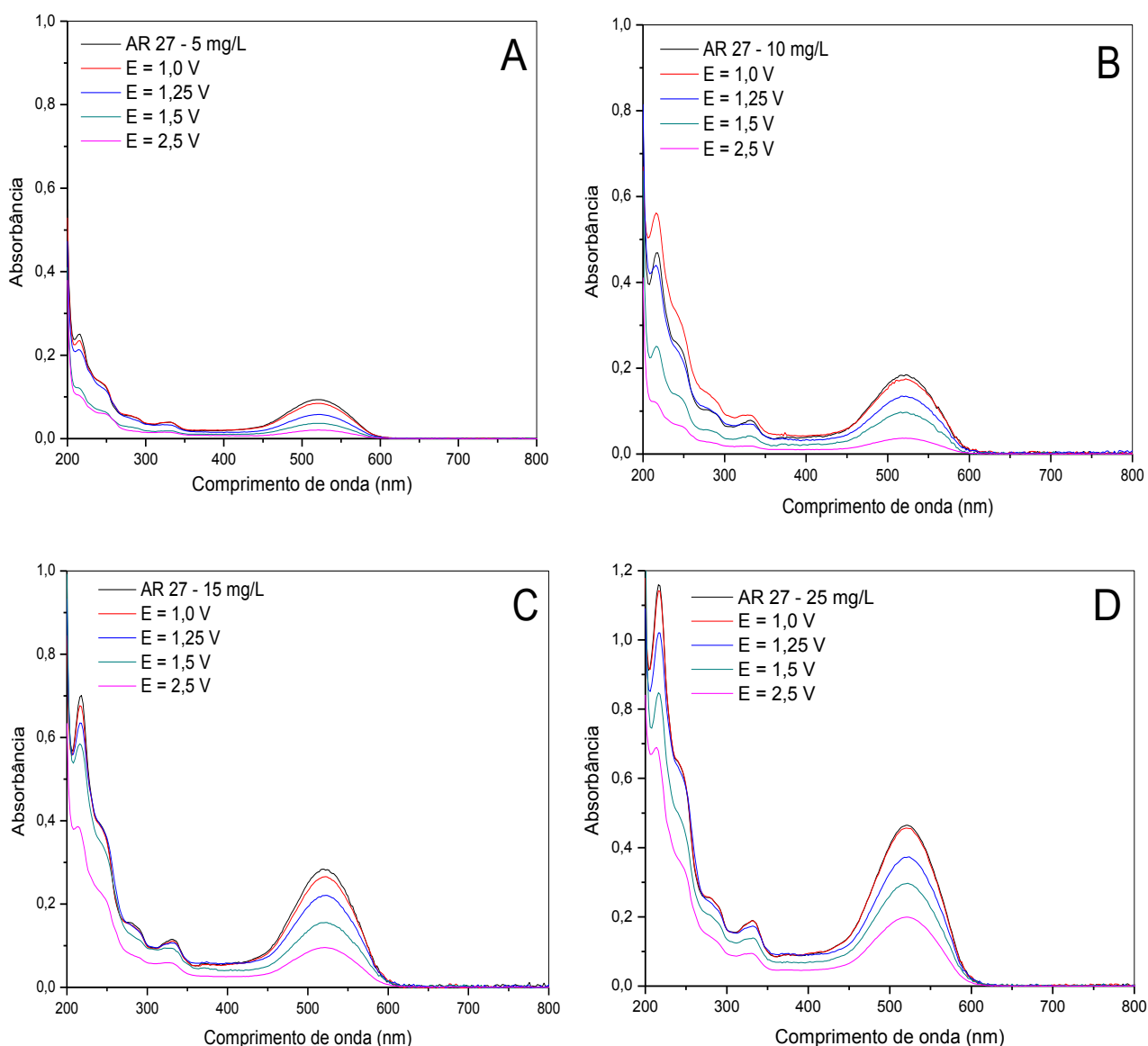
4.3 Caracterizações das soluções aquosas após tratamento eletroquímico

Nessa etapa das investigações foram realizadas análises no UV-Vis, cromatográficas e físico-químicas para caracterização das soluções aquosas tratadas, visando conhecer a natureza dos produtos de degradação e a qualidade dos efluentes produzidos.

4.3.1 Análises UV-Vis para a degradação do azo corante AR 27

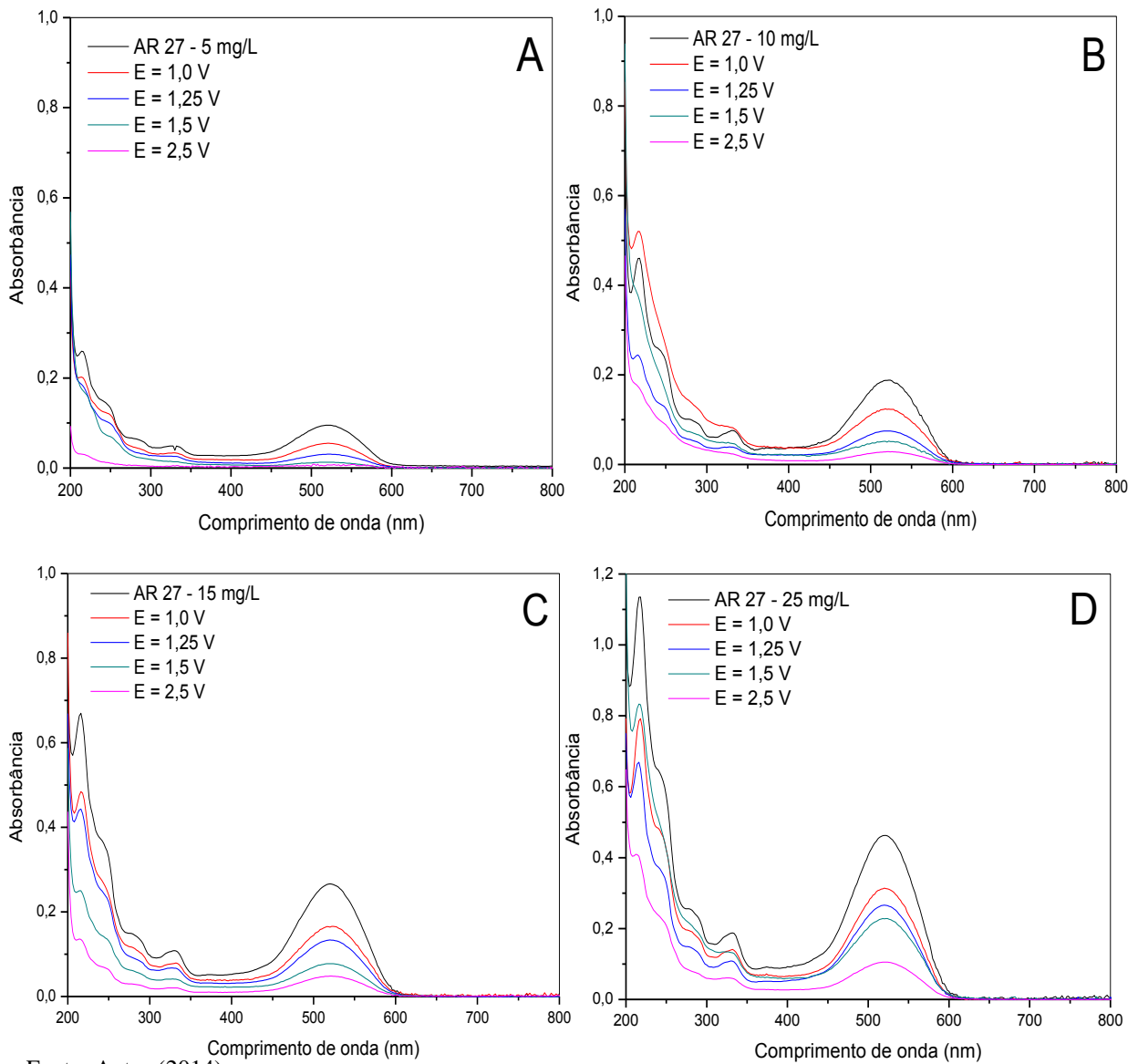
As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os perfis de absorção da molécula de Acid Red 27 nas diferentes concentrações e potenciais testados após tratamento sobre os diferentes anodos preparados.

Figura 24 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).



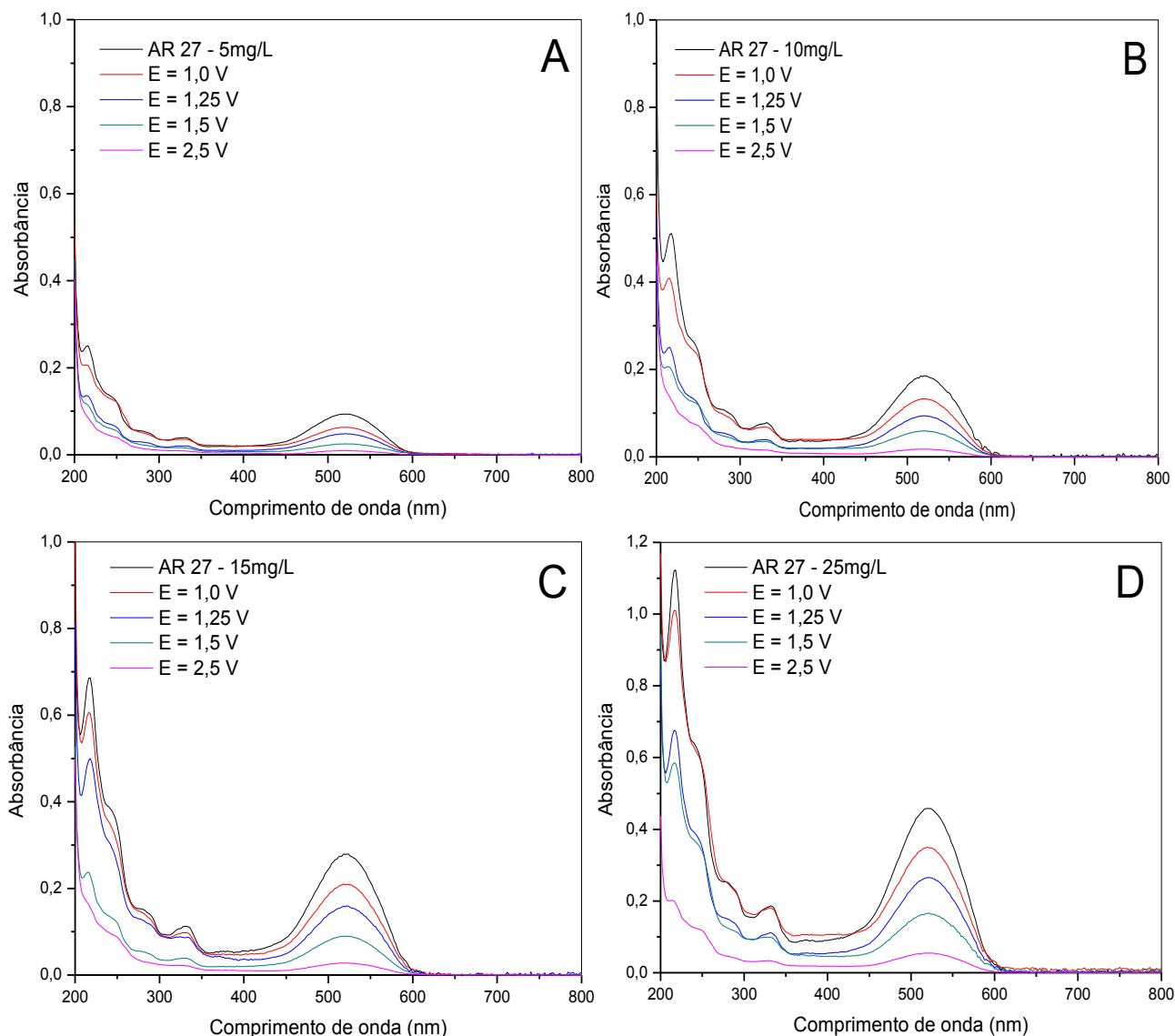
Fonte: Autor (2014).

Figura 25 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).



Fonte: Autor (2014).

Figura 26 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).



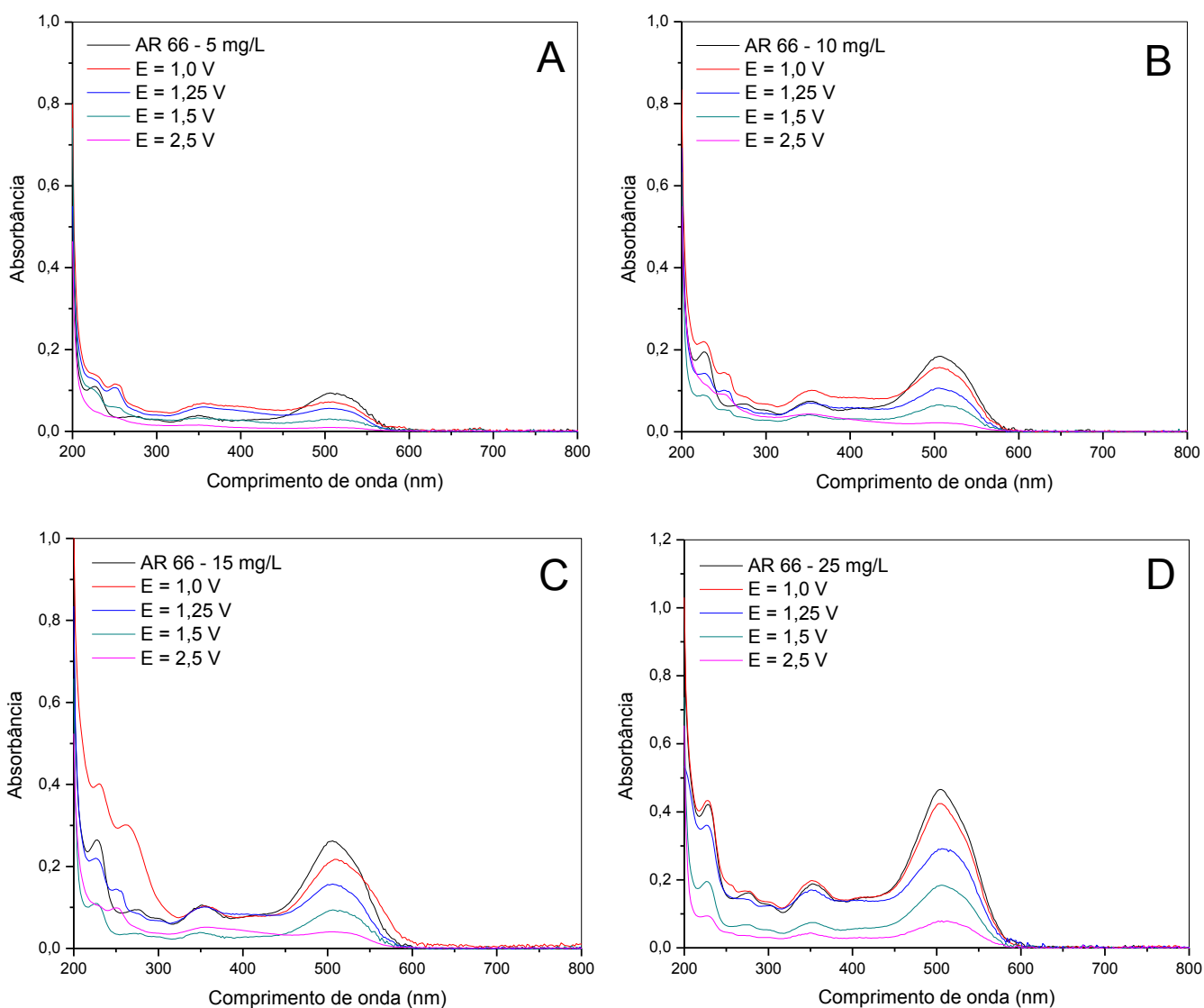
Fonte: Autor (2014).

Analicamente, para o AR 27 observa-se uma banda principal na região do visível com absorção máxima de 520 nm e duas bandas localizadas na região UV em 220 e 340, referentes às regiões aromáticas benzênica e naftênica, respectivamente. Em geral, observa-se nos espectros UV-Vis das amostras para os três eletrodos que houve uma redução significativa do grupamento cromóforo (-N=N-), o que se traduz em elevadas (77,2 a 96,4 %) taxas de descoloração, à exceção do AR 27 na concentração de 25 mg/L, onde a eficiência electrocatalítica foi apenas moderada. Na região do ultravioleta observam-se reduções moderada das bandas referentes à parte aromática (200 a 350 nm), indicando a ocorrência de processos de

4.3.2 Análises UV-Vis para a degradação do azo corante AR 66

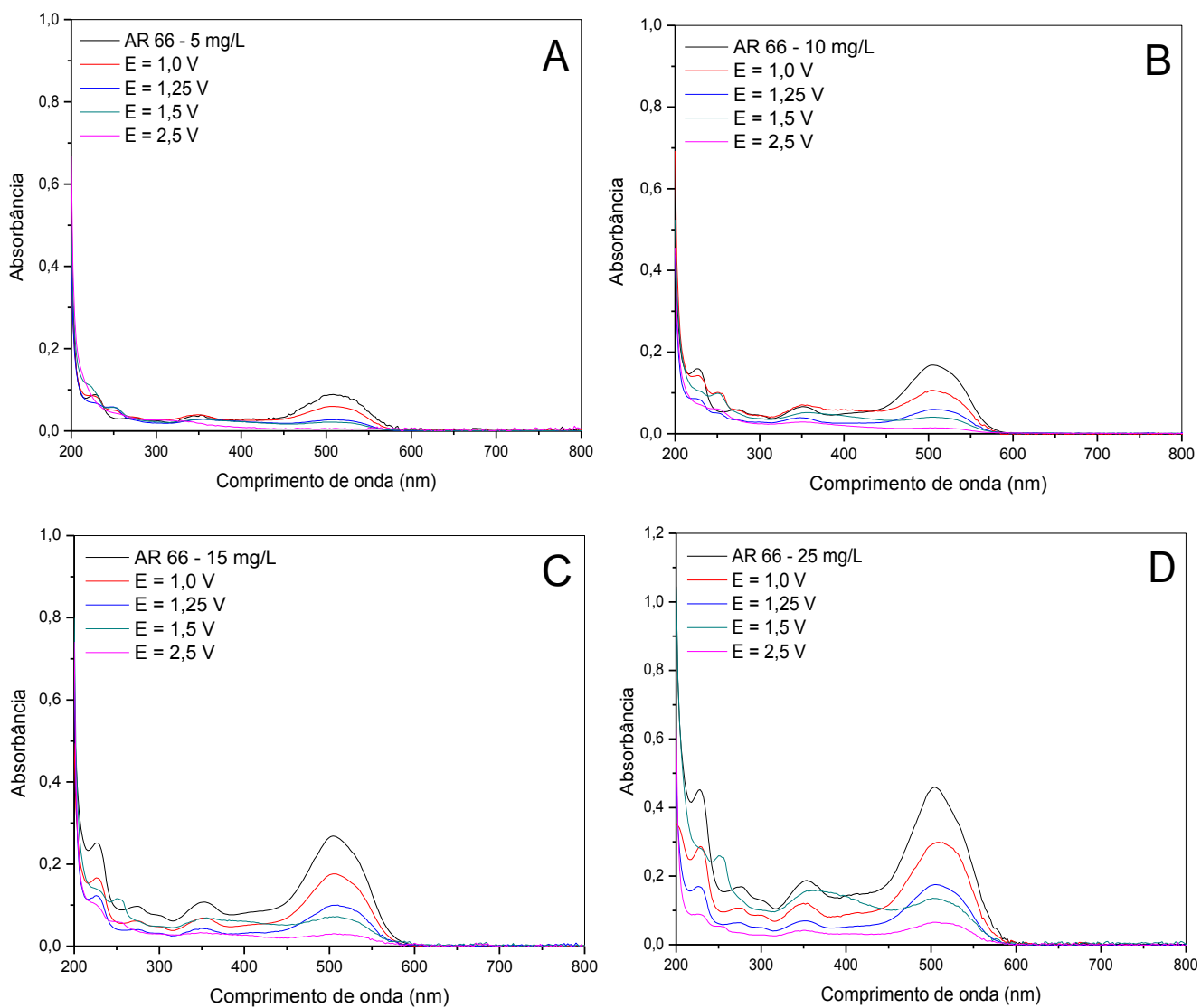
As Figuras 28, 29 e 30 apresentam os perfis de absorção da molécula de Acid Red 66 nas diferentes concentrações e potenciais testados após tratamento sobre os diferentes anodos preparados.

Figura 28 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 66 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).



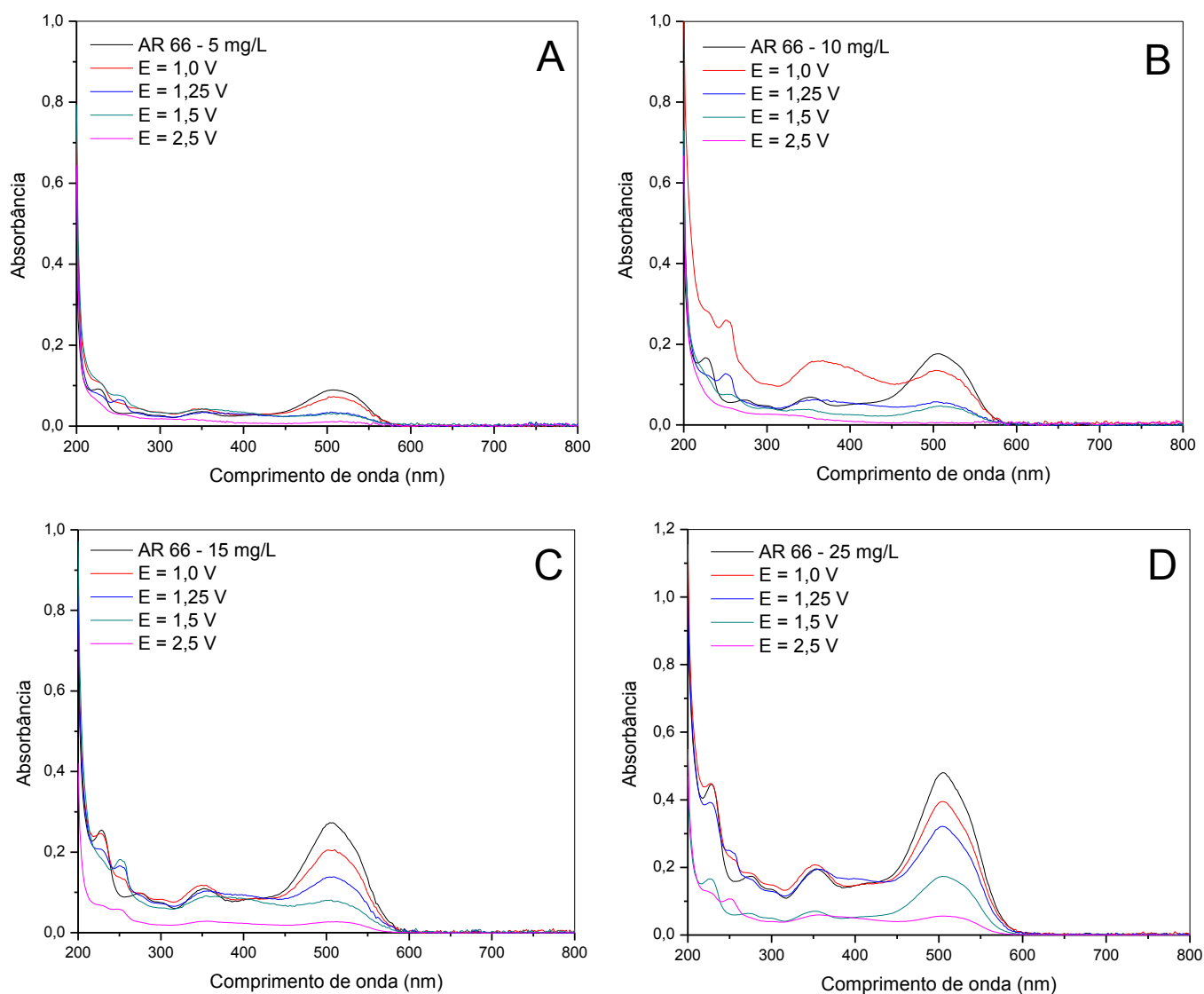
Fonte: Autor (2014).

Figura 29 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 66 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).



Fonte: Autor (2014).

Figura 30 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 66 usando eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).

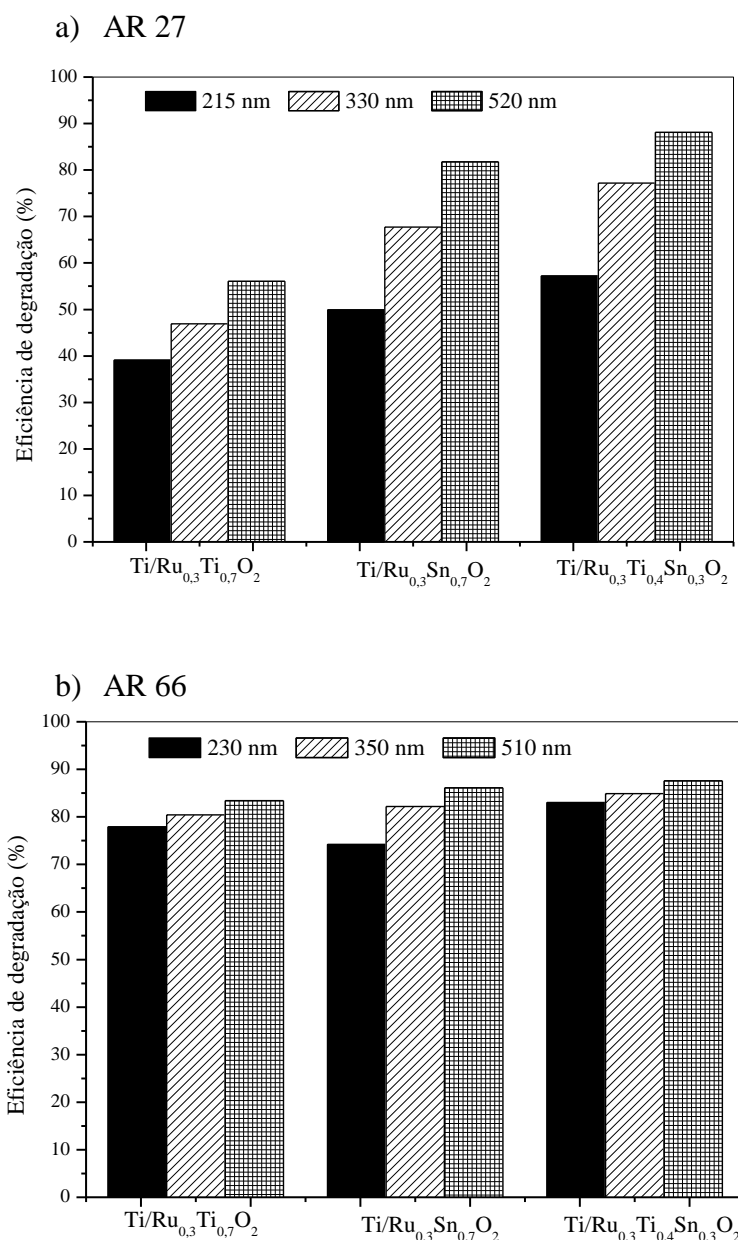


Fonte: Autor (2014).

O espectro de absorção UV-Vis para a molécula do corante AR 66 apresenta duas bandas de absorção na região UV, uma a 350 nm referente à parte naftênica da molécula e outra a 230 nm referente à parte benzênica, além da banda a 510 nm referente ao grupamento cromóforo azo(-N=N-). O perfil geral dos espectros para o AR 66 é muito semelhante ao verificado na degradação do AR 27, sugerindo mecanismos reacionais da mesma natureza.

Para fins de comparação, a Figura 31 apresenta os resultados para o perfil detalhado da degradação de ambos os azo corantes em estudo a partir da análise no UV-Vis das bandas de absorção referentes aos grupos aromáticos (210 a 230 nm), naftalênicos (310 a 350 nm) e cromóforo (510 a 520 nm) das respectivas estruturas moleculares.

Figura31–Perfis de degradação a 25°C para os corantes AR 27 (a) e AR 66 (b) usando os diferentes eletrodos em estudo. $C_0 = 25\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$, potencial de eletrólise = 2,5 V.



Fonte: Autor (2014).

Comparando-se os perfis de degradação nos diferentes eletrodos investigados, observa-se para o corante Acid Red 27 (Figura 31a) que a eficiência de degradação do grupo cromóforo ($\lambda = 520\text{nm}$) variou de 55 a 90%. Aparte benzênica ($\lambda = 215\text{nm}$) apresentou taxa de degradação entre 40 e 58%, enquanto que a eficiência de degradação para a parte naftênica ($\lambda = 330\text{nm}$) situou-se entre 45 e 80%. Na Figura 31b para o Acid Red 66a degradação do grupo cromóforo ($\lambda = 510\text{nm}$) variou entre 82 e 88%, da banda aromática benzênica ($\lambda = 230$) entre 75 e 85% e da parte naftênica ($\lambda = 350\text{nm}$) entre 80 e 85%.

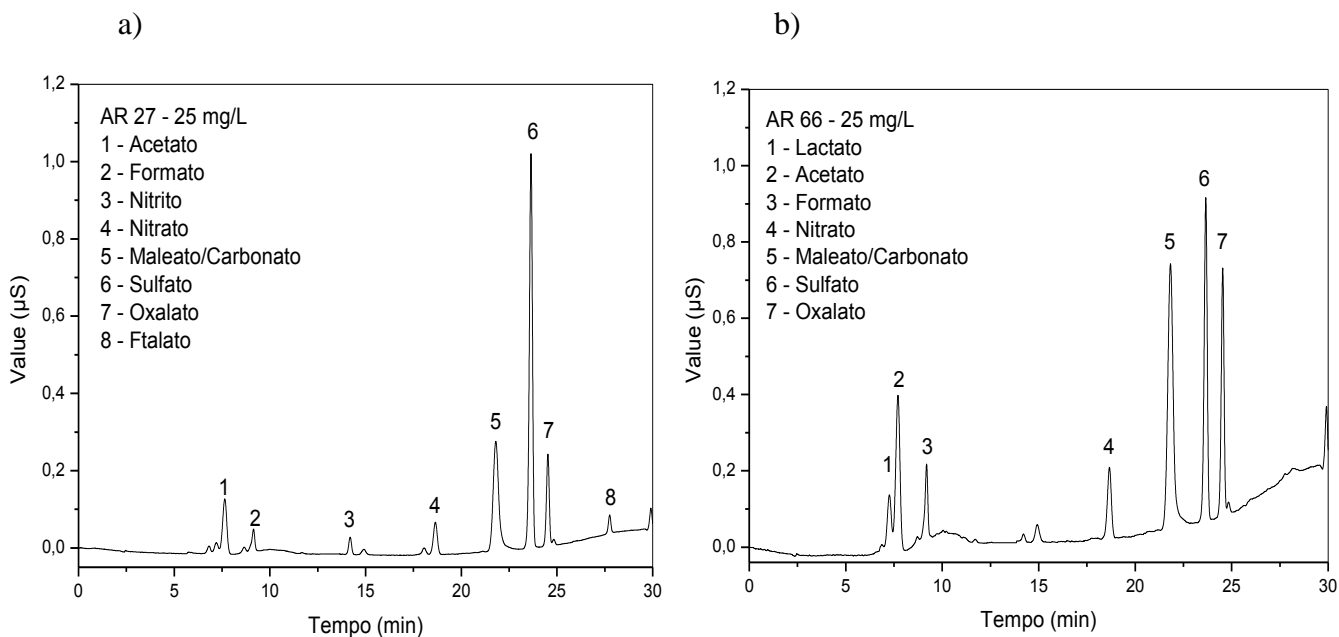
Tunç *et al* (2012) encontraram resultados semelhantes para a degradação do AR 66 utilizando o processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), correspondente a uma descoloração de 99,6 %, ao fim de 180 min de tratamento nas condições ótimas do processo. A redução dos picos correspondentes à parte aromática da molécula (228 a 354 nm) foi inferior à observada para o grupo azo, indicando uma baixa taxa de mineralização.

As eficiências de tratamento encontradas mostram uma descoloração elevada (entre 82 e 90 %) para ambas as moléculas sobre os eletrodos contendo Sn ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$). Adicionalmente, ratifica-se o caráter mais recalcitrante para o AR 66, onde as degradações dos grupos naftalênicos e principalmente benzênicos, mais recalcitrantes, foram, em média, 30 a 40% superiores às observadas para o azo corante AR 27.

4.4. Análise de co-produtos de degradação por cromatografia iônica

A Figura 32 apresenta os cromatogramas de íons para a análise qualitativa das soluções dos azo corantes após tratamento eletroquímico.

Figura 32 – Cromatogramas de íons das amostras dos azo corante AR 27 (a) e AR 66 (b) após tratamento eletroquímico usando o eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. $C_0 = 25\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$; potencial de eletrólise = 2,5 V.



Fonte: Autor (2014).

Na Figura 32 para ambas as amostras de azo corante degradadas foi identificada a presença dos ânions dos ácidos orgânicos de cadeia curta, representados pelo formiato, acetato,

lactato, maleato oxalato e ftalato, além dos ânions de carbonato, nitrito, nitrato e sulfato, confirmando o mecanismo reacional proposto por Daneshvar *et al.* (2004) e Devlin e Harris (1984) e os resultados encontrados por Karkmaz *et al.* (2004) e Solomons e Fryhle (2011). Todas estas espécies são formas químicas mais simples, indicando a mineralização do corante a compostos menos tóxicos e mais atraentes do ponto de vista ambiental.

4.5. Caracterização físico-química das soluções tratadas

A Tabela 15 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas após tratamento eletroquímico das soluções aquosas dos azo corantes.

Tabela 15 -Caracterização físico-química das soluções aquosas dos azos corantes AR27 eAR66 após tratamento eletroquímico com os diferentes eletrodos em estudo.

Eletrodo/ Corante	C_0 (mg/L)	abs_0	abs_f	pH ₀	Parâmetros			Redução DQO (%)	Eficiência de degradação (%)	
					pH _f	[DQO] ₀ (mgO ₂ /L)	[DQO] _f (mgO ₂ /L)			
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	AR27	5	0,094	0,021	7,0	6,0	6,41	2,61	59,6	77,7
		25	0,465	0,199	7,0	6,2	31,8	18,6	41,5	57,2
	AR66	5	0,092	0,009	7,0	6,2	10,8	4,61	57,7	90,2
		25	0,457	0,078	7,0	6,1	52,8	32,7	38,1	82,9
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	AR27	5	0,095	0,007	7,0	6,1	6,38	3,61	44,3	92,6
		25	0,462	0,105	7,0	5,9	30,6	17,5	42,7	77,3
	AR66	5	0,088	0,006	7,0	5,8	11,4	5,91	48,6	93,2
		25	0,409	0,062	7,0	6,0	53,5	32,7	38,9	84,8
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,4} Sn _{0,3} O ₂	AR27	5	0,094	0,009	7,0	5,8	5,98	3,31	45,4	90,4
		25	0,458	0,055	7,0	5,8	32,4	19,2	40,8	88,1
	AR66	5	0,086	0,009	7,0	6,1	11,2	5,51	42,2	89,5
		25	0,433	0,054	7,0	6,2	53,2	31,1	41,5	87,5

Fonte: Autor (2014).

Os dados apresentados na Tabela 15 mostram, para ambas as soluções, uma tendência de acidificação do meio reacional ao fim dos tratamentos eletroquímicos,

provavelmente devido a formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta. Os percentuais de remoção de DQO para concentrações iniciais de 5 mg/L nos diferentes eletrodos e ambas azo moléculas variaram entre 42 e 60 % e entre 38 e 42 % para níveis de 25 mg/L. Particularmente, destaca-se que os valores de cor e DQO estão em conformidade com os padrões para lançamento de efluentes definidos a partir da Resolução CONAMA 430/2011.

4.6 Ensaio de toxicidade para os corantes AR 27 e AR 66

Considerações sobre aspectos toxicológicos de efluentes tratados são importantes no que diz respeito ao potencial poluidor dos mesmos.

Os dados apresentados na Figura 33 revelam de forma qualitativa o grau de toxicidade dos corantes após tratamento com os eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, permitindo estabelecer uma relação entre a concentração de corante na amostra, a eficiência de degradação do processo e o efeito causado no que diz respeito a presença ou não de substâncias tóxicas nas amostras tratadas em relação ao crescimento de *Aspergillus niger* AN 400.

Em tempo, na amostra controle se observa elevado crescimento do *Aspergillus niger* nas condições de incubação utilizadas. Por outro lado nas soluções originais contendo os corantes AR 27 e AR 66 a 5 e 25 mg/L observa-se uma inibição no que diz respeito ao crescimento fúngico associado ao caráter tóxico dos corantes investigados, principalmente para a maior concentração testada de AR 27, que se apresenta como a espécie mais tóxica e recalcitrante.

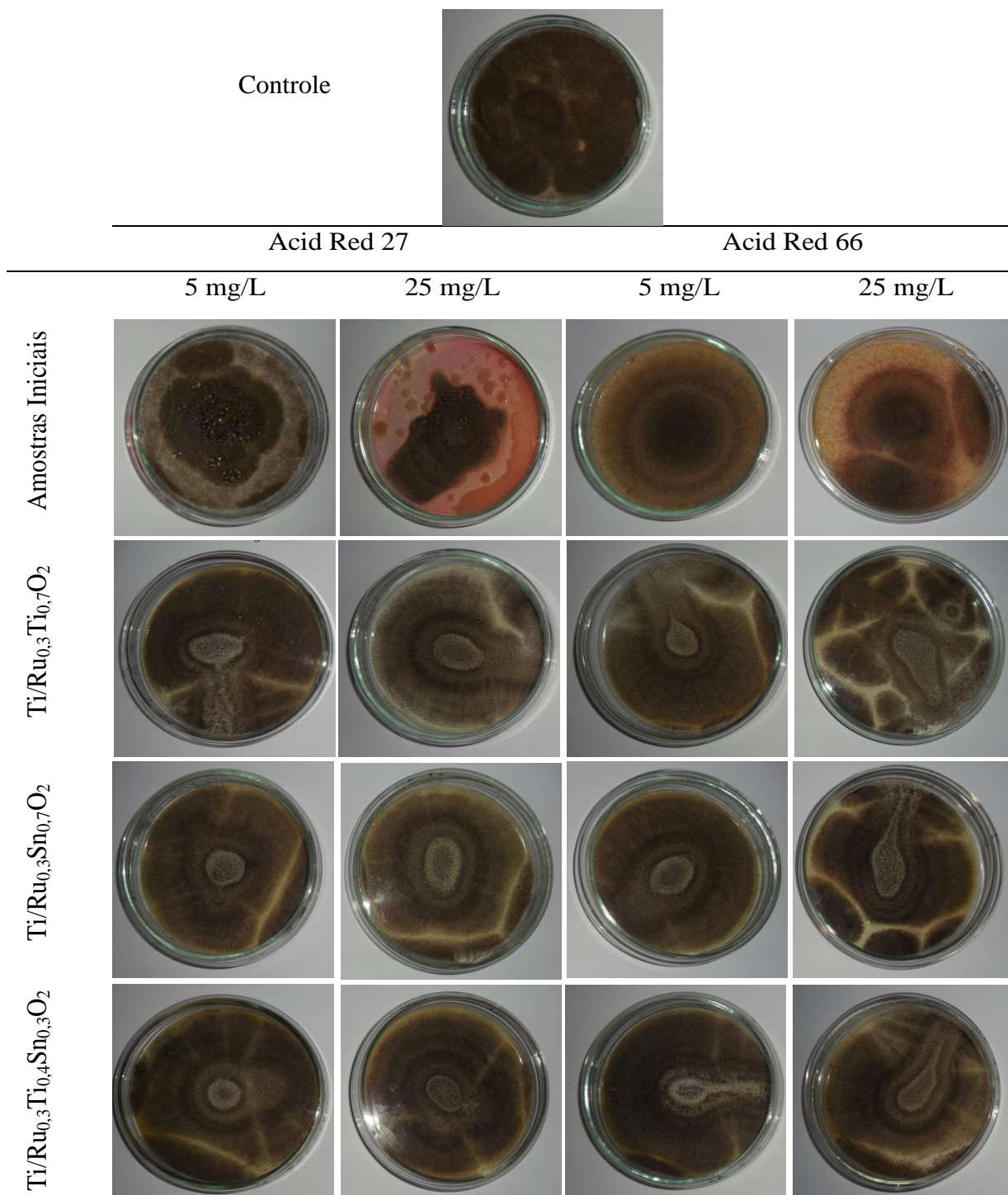
Após tratamento eletroquímico verifica-se um quantitativo crescimento de *Aspergillus niger* ao longo do tempo de 7 dias de cultivo nas amostras tratadas para ambas as concentrações iniciais.

Vale ressaltar que no caso particular de compostos orgânicos de elevada toxicidade e complexidade, como os presentes nas nossas amostras modelo (AR 27 e AR 66) são poucos os organismos capazes de não somente degradá-los, mas também de suportar as condições adversas que esses compostos impõem ao ambiente em que se encontram depositados (OKADA, 2010). Freires *et al* (2000) reforçam a importância do desenvolvimento de novos processos que possibilitem a degradação total ou parcial de poluentes orgânicos com a finalidade de diminuir ou eliminar a toxicidade dos intermediários e subprodutos formados.

Em geral, a partir dos resultados obtidos verifica-se que o crescimento de fungo em todos os eletrodos é muito semelhante, o que evidencia a presença de produtos de mesma natureza, com baixa toxicidade nas amostras investigadas. Isso confirma um mecanismo de

degradação muito semelhante para os dois corantes (AR 27 e AR 66) nas mesmas condições de estudo. Na Figura 33 apresentam-se os ensaios de toxicidade para as amostras de AR 27 e AR 66 tratadas eletroquimicamente.

Figura 33 - Ensaio de toxicidade para os corantes AR 27 e AR 66 utilizando *Aspergillus niger* AN 400 após tratamento eletroquímico nos diferentes eletrodos de trabalho sintetizados durante a pesquisa. T = 25 °C, pH = 7,0; potencial de eletrólise = 2,5 V.



Fonte: Autor (2014).

5 CONCLUSÕES

Em geral, nas condições estudadas o pH do meio não interferiu no mecanismo das reações envolvidas, o que possibilita a operação em pH neutro, com maior simplicidade de execução e menores custos operacionais.

A eficiência do processo eletroquímico utilizado variou entre 79,8 a 93,5% para o AR 27 e de 90,1 a 96,4% para o AR 66, considerando os três eletrodos investigados: $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$.

Os eletrodos investigados apresentaram ótima concordância entre suas porcentagens atômicas nominais e experimentais evidenciando composição semelhante à das soluções percussoras utilizadas, o que demonstra a eficiência do método de decomposição térmica/pincelamento na preparação dos anodos ADEs.

Os óxidos preparados apresentaram elevada estabilidade eletroquímica e morfologia tipo barro rachado, características que evidenciam a elevada atividade catalítica para a degradação de poluentes ambientais.

Nas condições ótimas de estudo ($\text{pH} = 7,0$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $E^\circ = 2,5\text{V}$) o tratamento eletroquímico apresentou maior eficiência de descoloração/degradação das soluções aquosas dos corantes para o uso do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. Neste caso as degradações variam entre 88,1 a 93,4 % para concentrações entre 25 e 5 mg/L do AR 27 e de 86,4 a 96,4 para o AR 66 nas mesmas concentrações.

Nos estudos cinéticos de degradação o mecanismo reacional foi melhor descrito a partir do modelo de 1ª ordem, com valores de R^2 variando entre 0,91 a 0,99 para as condições experimentais estabelecidas na pesquisa.

Os espectros UV-Vis das amostras tratadas apresentaram diminuição das bandas cromóforas dos azos corantes AR 27 e AR 66, bem como da parte aromática (benzênica e naftalênica), caracterizando eficiência elevada quanto ao processo de descoloração e degradação dos corantes.

A degradação situou-se entre 80 e 90% para o cromóforo, 40 a 60 % para a estrutura benzênica e 60 a 80% para os grupos naftalênicos para o corante AR 27. Para o AR 66 foi observado uma eficiência de degradação muito boa tanto para a parte cromófora, quanto para a parte aromática (benzênica e naftênica), a qual variou entre 80 e 90%. A análise dos dados evidenciou a melhor eficiência para o eletrodo ternário de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$.

As eficiências de remoção da DQO entre 41 e 60 % podem ser consideradas satisfatórias e promissoras quando da utilização do tratamento eletroquímico para o tratamento ambiental de efluentes contendo azo corantes.

A caracterização dos co-produtos mostrou a presença de íons acetato, lactato, formiato, carbonato/maleato, oxalato, nitrito, nitrato, sulfato, ftalato no efluente tratado, o que evidencia a eficiência de degradação/mineralização dos corantes pesquisados. No entanto, embora os mecanismos de reação teóricos para o processo sugiram a degradação dos corantes em CO₂ e H₂O, os ensaios analíticos evidenciam somente a presença de moléculas mais simples, de menor massa molecular e bem menos danosas ao meio ambiente.

O estudo de toxicidade para ambos os azo corantes mostrou considerável inibição de crescimento de *Aspergillus niger* nas concentrações testadas, principalmente a 25 mg/L. Após tratamento eletroquímico com eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ o perfil de crescimento fúngico observado é semelhante ao da amostra controle, comprovando a eficiência do processo electrocatalítico aplicado.

Os dados obtidos evidenciam que o tratamento pode ser extrapolado para uma escala real com resultados promissores.

À luz das definições e ensaios realizados no decorrer da pesquisa pode-se afirmar que a oxidação eletroquímica é uma alternativa com ótimas chances de sucesso na remoção de cor/degradação de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos tóxicos e recalcitrantes.

O tratamento utilizando ADE é relativamente simples, eficiente, economicamente viável e ambientalmente correto, confirmando que se aplicado de modo adequado, a tecnologia eletroquímica tem papel positivo e decisivo em estudos futuros de proteção ambiental.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. **Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção – 2015/2018**. São Paulo, SP, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Cenários - Desafios - Perspectivas - Demandas**. Brasília, 2013.

ABRAHAN, T. E., SENAN, R. C., SHAFFIQU, T. S. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnol. Prog.** v. 19, p. 1372-1376, 2003.

ACAR, E. Oxidation of acid red 151 solutions by peroxone (O₃/H₂O₂) process. **Master of Science in Chemical Engineering**. Department of Chemical Engineering - Middle East Technical University. Ankara, Turkey, 2004.139p.

ALATON, C. D., KUZHIKANNIL, J.J. Effects of UV/H₂O₂ pre oxidation of a reactive dyebath effluente: comparison of O₃, H₂O₂/ UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALINASAFI, A., MOTTA, M., BONTÉ, S.L., *et al.* Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. **Dyes and Pigments**, v. 69, pp.31-39, 2006.

ALMEIDA, E; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamentos de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

ALONSO, M. D. H.; CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; SORIA, J.; LODDO, V. AUGUGLIARO, V. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 257-267, 2002.

ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1585-1589, 1994.

ALVES, P. D. P., SPAGNOL, M.TREMILIOSI-FILHO, G., ANDRADE, A. R. Investigation of the influence of the anode composition of DAS-type eletrodes on the electrocatalytic oxidation on phenol in neutron medium. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 626-634, 2004.

ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2024-2030, 2009.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th. Ed. Washington: **American Public Health Association**, 2005.

ARAUJO, MACHADO, M. E. Corantes para têxteis, Corantes sintéticos. **DQB, FCUL. Universidade de Lisboa**. Faculdade de Ciências, 2005.

ARAUJO, R. N. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton: Aplicação em efluentes têxteis. **Dissertação. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP**, 2002.

ARDIZZONE, S.; CARUGATTI, A.; LODI, G.; TRASATTI, S. Surface structure of ruthenium dioxide electrodes and kinetics of chlorine evolution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, n. 8, p. 1689-1693, 1982

ARNOLD, R. L. Dyes and Pigments. **New Research**, 1st ed, Nova Science Publishers, 2010.

ARSLAN, I., BALCIOGLU, I. A. Degradation of Ramazol Black B dye its simulated dye bath wastewater by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. **Coloration Technology**, v. 117, n. 1, p. 38-42, 2001.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, p.76-86, 2006.

BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1-9, 2012.

BARCELLOS, T. S. Eletro-oxidação do ácido maléico utilizando diferentes composições de anodos dimensionalmente estáveis. **Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 98.p.**, 2010.

BARONI, P. Degradação de fenol por processo eletroquímico foto-assistido em escala piloto. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 98p. 2010.**

BASTIAN, E. Y.; ONISHI, R. J. L.S.; MARTIN, E. SAN.*et al.* Guia técnico ambiental da Indústria Têxtil. São Paulo, **CETESB, SINDTEXTIL**, 2009.

BATTISTI, A.; LODI, G.; CAPPADORIA, M.; BATTAGLIN, G.; KOTZ, R.I. Influence of the valve metal oxide on the properties of Ruthenium based mixed oxide electrodes. **Electrochemical Society**, v. 136, p. 2596-2598, 1989.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; FATHI, H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 816-821, 2006.

BELTRÁN, F. J.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation - part 2: ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2415-2428, 1997.

BERGMANN, M. E. H., KOPARAL, A. S., IOURTCHOUK, T. Eletrochemical advanced oxidation processes, formation of halogenate and perhalogenate species: A critical Review. **Critical Reviews in Environmental Science and technology**, v .44, p. 348-390, 2014.

BOGDANOWICZ, R.; FABIAŃSKA, A.; GOLUNSKI, L.; SOBASZEK, M.; . GNYBA, M.; RYL, J.; K. DAROWICKI, K.; OSSOWSKI, T.; JANSSENS, S. D.; HAENEN, K., SIEDLECKA, E. M. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 39, p.82-88, 2013.

BOODTS, J. F. C. TRASATI, S. Effect of composition on the electrocatalytic activity of the ternary oxide Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂. **Journal Electrochemistry Soc.**, v. 137, p. 3784-3789, 1990.

BOUAFIA-CHERGUI, S.; OTURAN, N.; KHALAF, H.; OTURAN, M. A. A photo-Fenton treatment of a mixture of three cationic dyes. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 181-187, 2012.

BRASIL - **Resolução CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente) Nº 430/2011 - www.mma.gov.br/port/conam - acesso em 14/10/2013.

CAÑIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 1, p. 87-94, 2004.

CARVALHO, C.; FERNANDES, A.; LOPES, A.; PINHEIRO, H.; GONÇALVEZ, I. Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. **Chemosphere**, v. 67, n. 7, p. 1316-1324, 2007.

CESARINO, I; MORAES, F. C.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S. Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 672, p. 34-39, 2012.

CIÇEK, F. et al. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 408-416, 2007.

CISNERO, R. L.; ESPINOSA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradação of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 1-18, 2009.

CHEN, J.; PEIJNENBURG, W. J.; QUAN, X.; YANG, F. Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons. **Science of The Total Environment**, v. 246, p. 11-20, 2000.

CHAMAM, M.; FÖLDVÁRY, C. M.; HOSSEINI, A. M.; TUNGLER A.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Mineralization of aqueous phenolate solutions: A combination of irradiation treatment and wet oxidation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 1484-1488, 2012.

CHELLAMMAL, S.; KALAISELVI, P.; GANAPATHY, P.; SUBRAMANIAN, G. Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂ coated on Ti anode, **Arabian Journal of Chemistry**, 2012. , <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.030>.

CHELLAMMAL, S.; KALAISELVI, P.; GANAPHATHY, P.; SUBRAMANIAN, G. Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂ coated on Ti anode. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG**, 2^a ed., v. 5, 380p, 2007.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 23-28, 1995.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 703-708, 1991.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, p. 108-112, 1993.

COMNINELLIS, C.; DUO, I.; MICHAUD, P. A.; MARSELLI, B.; PARK, S. M. Application of synthetic boron-doped diamond electrodes in electrooxidation processes. **Diamond Electrochemistry**, p. 449-476, 2005.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. Electrochemistry for the environment. New York, **Springer**, 2010.

CRISTINO, W. Tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo violeta 5: comparação entre os processos oxidativos avançados irradiados e não irradiados. São Caetano do Sul, SP: Escola de Engenharia Mauá, 2006.

DANESHVAR, N., RABBANI, M., MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M. A. Photooxidative the degradation of Acid Red 27 (AR27): kinetic modeling of the reaction and the influence of operational parameters. **J. Environ. Health Sci.**, v. 39, p. 2319-2332, 2004.

DANTAS, R. F.; ROSSITERB, O.; TEIXEIRA, A. K. R.; SIMÕES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 143-147, 2010.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 938-944, 2010.

DEVLLIN, H. R.; HARRIS, I. J.; Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, p. 387-392, 1984.

DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: **E-papers serviços editoriais**, 2008. 354p.

DI PAOLA, A.; CUFALO, G.; ADDAMOA, M.; BELLARDITA, M.; CAMPOSTRINI, R.; ISCHIA, M.; CECCATO, R.; PALMISANO, L. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 317, p. 366–376, 2008.

DOMINGUEZ, J. R., BELTRAN, J., RODRIGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈⁻², O₃, H₂O₂, S₂O₈⁻², Fe⁺³/H₂O₂ and Fe⁺³/H₂O₂/C₂O₄⁻²) for dyestreatment. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 389-395, 2005.

DOS SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; DE FARIA, L. A.; DE FREITAS, A. C.; DA SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante Vermelho GRLX-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.

EL-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; SIRÉS, I.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. **Electrochimica Acta**, v. 130, 1, p. 568-576, 2014.

EZERKIS, Z.; JUSYS, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline. Part IV: A gas chromatography mass spectrometry study. **Journal of applied Electrochemistry**, v. 32, n.5, p. 543-550, 2002.

FARIA, P. C. C., ÓRFÃO, J.J.M., PEREIRA, M. Mineralization of substituted aromatic compounds by ozonation catalyzed by cerium oxide an cerium oxide-activated carbon composite. **Catalysis Letters**, v. 127, n. 1-2, p. 195-203, 2009.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review. **Water Research**, v. 42, p. 1325-1341, 2008

FORTI J. C., OLIVI P., DE ANDRADE A. R., Eletrochemical behavior of ethanol oxidation on a Ti/Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂electrode. The role of experimental parameters in the selectivity of the products. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 4, p. 222-226, 2003.

FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, Ch. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. **Curr. Top. Electrochem.** v.5, p.71-91, 1997.

FRANCO, M.; CHAIREZ, I.; POZNYAK, T.; POZNYAK, A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. 555-560, 2012.

FREIRE, R. S., PEREGRINI, R. KUBOTA, L.T., DURAN, N. PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos Industriais contendo espécies organocloradas. **QuímicaNova**, v. 23 p. 504-511, 2000.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **TiO₂ Photocatalysis - Fundamentals and applications**, Tokyo: BKC, 1999.

GAROMA, T.; GUROL, M. D.; OSIBODU, O.; THOTAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. **Chemosphere**, v. 73, p. 825-831, 2008.

GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J.; SHAO, L. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube micro channel reactor: Decolorization and mechanism. **Chemosphere**, v. 89, p. 190-197, 2012.

GHATAK, H. R. Advanced Oxidation Processes for the treatment of Biorecalcitrant Organics in Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 1167-1219, 2014

GEORGIU, D., MELIDIS, P. AIVASIDIS, A., GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes pigments**, v. 52, p. 69-78, 2002.

GLAZE, W. H. Drinking water treatment with ozone. **Environmental Science and Technology**, v. 21, p. 224-230, 1987.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOI, A. Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation. **Thesis on Chemistry and Chemical Engineering. Faculty of Chemical and Materials Technology**, Department of Chemical Engineering, Tallinn University of Technology, 170p, 2005.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understand ozone and its application. 2nd ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.M. Corantes Texteis, **Química Nova**, v. 23 n. 1, p.71-78, 2000.

GUIMARÃES, J. R.; FARAH, C. R. T., MANIERO, M. G., FADINI, P. S. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 96-101, 2012.

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 298-307, 2012

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. **Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**, 2006.

ITO, M.; MURAKAMI, Y.; KAJI, H.; OHKAWAUCHI, H.; YAHIKOZAWA, K.; TAKASU, Y. Preparation of ultrafine RuO₂-SnO₂ binary oxide particles by a sol-gel process. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p.1243-1245, 1994.

JÜTTNER, K., GALLA, U. and SCHMIEDER, H., Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, issues 15-16, p. 2575-2594, 2000.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, p. 2786-2790, 2000.

KARIYAJJANAVARA, P., JOGTTAPPAA N., NAYAKAB Y. A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical Method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 952-961, 2011.

KARIYAJJANAVARA, P.; NARAYANA, J.; NAYAKA A. Y. Degradation of textile dye C.I. Vat Black 27 by electrochemical method by using carbon electrodes. **Electrochemical** v.1, p. 975-980, 2013.

KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARAD, C. & HERRMANN, J.M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye Amaranth. mineralization of the azo group to nitrogen. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v.51, n.3, p. 183-194, 2004.

KARP, S. G., WOICIECHOWSKI, A. L., SAAR, J. H. Isolamento e identificação de microrganismos envolvidos na descoloração biológica de corantes textéis. **Simpósio Nacional de Bioprocessos (SINAFERM)**. Curitiba, PR, Brasil, 29-01, julho-agosto, 2007.

KAPALKA, A.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of applied Electrochemistry**, v. 38, n.1, p. 7-16, 2008.

KENDALL, R. J.; ANDERSON, T. A.; BAKER, R. J.; BENS, C. M.; CARR, J. A.; *et al.* Em Casarett and Doull's Toxicology – **The Basic Science of Poisons**; Klaassen, C. D., ed.; 6th ed., MacGraw-Hill: New York, 2001, cap. 29.

KHATAEE, A. AKBARPOUR, A.; VAHID B. Photoassisted electrochemical degradation of an azo dye using Ti/RuO₂ anode and carbon nanotubes containing gas-diffusion cathode. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, n. 3, p. 930-936, 2014.

KIM, I-H.; KIM, K-B. Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors. **Electrochem. Solid State Lett.**, v. 2, p. 359-361, 1999.

KINOSHITA, E.; INGMAN, F.; EDWALL, G.; GLAB, S. An examination of the palladium-palladium oxide system and its utility for pH-sensing electrode. **Electrochim. Acta**. v. 31, p. 29-38, 1986.

KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase. **Atmospheric Environment**, v. 45, 7089-7095, 2011.

KOTZ, R. STRUCKI, S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1311-1316, 1986.

KUSVURAN, E., IRMAK, S., YAVUZ, H. I., SAMIL, A., ERBATUR, O. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of reactive Black 5 azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, p.109-116, 2005.

KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagents. **Water Res.** 26, p. 881-889, 1992.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 345-351, 2002.

LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic Activity of the ternary oxide Ru_{0.3}Pt_xTi_(0.7-x)O₂ for chlorine evolution. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1545-1549, 1994.

LATIFOGLU, A.; GUROL, M. D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes. **Water Research**, v. 37, p. 1879-1889, 2003.

LEE, J.W. *et al.* Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 196-203, 2006.

LEE, H.; PARK, S. H.; KIM, S. J.; KIM, B. H.; YOON, H. S.; KIM, J. S.; JUNG, S. C. The effect of combined processes for advanced oxidation of organic dye using CVD TiO₂ film photo-catalysts. **Progress in Organic Coatings**, v. 74 p. 758- 763, 2012.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. **Edgard Blucher**, 2000.

LI, 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.

LI, X.; CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water research**, v. 39, n.10, p. 1972-1981, 2005

LIN, S-M.; WEN, T-E. Oxygen evolution on Ir-Ru-Sn ternary oxide-coated electrodes in H₂SO₄ solution. **Journal of Electrochemical society**, v.140, n.8, p. 2265-2271, 1993.

LIPP, L.; PLETCHER, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 7, p. 1091-1099, 1997.

LIZAMA, E. A. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v.76, p.235–246, 2002.

LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, H. T. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 1-6, 2007.

LIU, Q. Y.; LIU, Y. X.; LU, X. J. Combined photo-fenton and biological oxidation for the treatment of aniline wastewater. **Procedia Environmental Sciences**, v. 12, p. 341-348, 2012.

LODI, G.; ZUCCHINI, G.; BATTISTI, A.; SIVIERI, E.; TRASATTI, S. On some debated aspects of the behavior of RuO₂ film electrodes. **Materials Chemistry** v. 3, p.179-188, 1978.

LÓPEZ-GRIMAU, V., GUTIÉRREZ, M.C. Decolourisation of simulated reactive dye bath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 106–112, 2006.

LUCAS, M. S., DIAS, A. A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERES, J. A. degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's Reagent-Yeast. **Water Research**, v. 41, p. 1103-1109, 2007.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., ALARCON, D., MALDONADO, M. I. CACERES, J., GEERNJAK, W. Applied studies in solar photo catalytic detoxification on overview. **Solar Energ.**, v. 75, p. 329-336, 2003.

MANU, B., CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorization of simulated wastewater containing azo dye. **Bioresource Technology**, v. 82, p. 225-231, 2002.

MARMITT, S., PIRROTA, V., STULP.S. **Química Nova**, 33, 384, 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p.105-145, 2009.

MELLO, J. M. M. Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina - Centro de Tecnologia, Florianópolis, 151p., 2007.**

MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L.; ROEHL, M. E.; ALVAREZ, P. J. J. Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 30, p. 2579-2586, 1996.

MOHAN, 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.

MONTANARO, D.; PETRUCCI, E. Eletrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**. v.153, p.138-144, 2009.

MOYA, R.; HERNÁNDEZ, M.; GARCÍA-MARTÍN, A. B.; BALL, A. S.; ARIAS, M. Contributions to a better comprehension of redox-mediated decolouration and detoxification of azo dyes by a laccase produced by *Streptomyces cyaneus* CECT 3335. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2224-2229, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. **Desalination**, v. 185, p. 449-456, 2005.

MURAKAMI, Y.; ITO, M.; KAJI, H.; TAKASU, Y. Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes. **Applied Surface Science**, v. 121, p. 314-318, 1997.

MURUGESAN, K.; NAM, *et al.* Decolorization of reactive dyes by a thermostable laccase produced by *Ganoderma lucidum* in solid-state culture. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p. 1662-1672, 2007.

NAM, S. RENGANATHA, V., TRATNYEK, P. G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe III-EDTA-H₂O₂ system. **Chemosphere** v. 45, p. 59-65, 2001.

NEAMTU, M., SIMICEANU, I., YEDILER, A., KETTUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dye in aqueous solution by the UV/H₂O₂ Oxidation. **Dyes Pigments**, v. 53, p. 93-99, 2002.

NOGUEIRA, M. I. C. Tratamentos adsorptivos e de oxidação avançada de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em solução aquosa. **Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará**, 175p, 2009.

OKADA, W. S. Otimização da produção de inóculo fúngico de *Psilocybe castanella* CCB 444 para biorremediação de solos. 2010. **138 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.**

OKI, Y. FERNANDES, G.W. Fungos: amigos ou inimigos? **Ciência hoje**, v.42, n^a 252. P.64-66, 2008

OLIVEIRA, F. H.; OSUGUI, M. E., PROFETTI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)IrO_{2(x)} electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n.5, p.583-592, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011

OZDEMIR, G.; PAZARBASI, B.; KOCYIGIT, A.; OMEROGU, 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.

PALOMINOS, R. A., MONDACA, M. A.; GIRALDO, A.; PENUELA, G.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H. D. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspension. **Catalysis Today**, v. 144, 100-105, 2009.

PANIC, V. V.; DEKANSKI, A.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B.; MILONJIC, S.; NIKOLIC, B. On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, p. 67-76, 2005.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2601-2605, 2000.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. **Advances in Chemistry Research**, v. 2, p. 31-38, 2006.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1-2, p. 95-101, 2007.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, n. 2, p. 236-240, J 2010.

PAPIC, S. *et al.* Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 291-298, 2004.

PARSA, J. BASIRI; GOLMIRZAEI, M; ABBASI, M. Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone electrolysis process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.034>

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. 1st ed., London: IWA Publishing, 2004.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 832-838, 2006

PEREZ, M., TORRADES, F. DOMENECH, X., PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Res.** v. 36, p. 2703-2710.

PERKOWSKI, J.; KOS, L. Descolouration of model dye house wastewater with advanced oxidation processes. **Fibres e Textiles**, v. 11, n.3, p. 67-71, 2003.

PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURAN, N.; ZAMORA, P.P.; ANDRADE, A. R. Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 8, p. 953-958, 2000.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A. ; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative Study of Commercial Oxide electrodes Performance in Eletctrochemical degradation of Organics in Aqueous Solutions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n.1, p. 60-65, 2002.

PIGNATELLO, J. Dark and photo-assisted Fe^{+3} catalyses degradation of clorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environ. Sci. technol.** 26, p. 944-951

PINHEIRO, H. M., TOURAUD. E., THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and pigments**, v.61, p.121-139, 2004

R.L. ARNOLD, R.L. **Dyes and Pigments: New Research**. 1st ed, Nova Science Publishers 2010.

REJESHWAR, K.; IBBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry**. Academic Press. London. 1997, 776p.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. E.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V.; Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Quimica Nova**, v. 33, p. 1088-1092, 2010.

RIBEIRO, F. W. P., OLIVEIRA, S. N., LIMA-NETO, P., CORREIA, A. N., MASCARO L. H., MATOS, R., SOUZA, E. C. P., LANZA, M. R. V. Eletrodegradação de ponceau 2R utilizando anodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 85-90, 2013.

RIBO, J. M.; *Environ. Toxicol. Water Qual.* 1997, 12, 283.

RICE, R. C. Applications of ozone for industrial wastewater treatment – A review. **Ozone: Science & Engineering**, v.18, p. 477-515, 1997.

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dye in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3. p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, K. MARINHO, G. Fungos e águas residuárias industriais; nova tecnologia/ coordenação **Laboratório de Tecnologia Ambiental do IFCE** – Recife: Imprima, 2012.

RONCO, A.; BÁEZ, M. C. D.; GRANADOS, Y. P. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas - Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones; Morales, G. C., ed.; **Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo**: Ottawa, 2004, cap. 1.

ROSA, C. A. R.; CAMPOS, S. G.; BARONI, F. A.; Práticas de micologia veterinária. UFRRJ. Instituto de Veterinária. **Departamento de Micologia e Imunologia Veterinária**. Micologia Veterinária. Prática 8. Seropédica, 2002

RUAN, X.; LIU, M., ZENG Q., DING, Y. **Sep. Sci. technol.** p. 74-195, 2010.

SALLES, P.T.F., PELEGRINI, N.N. B., PELEGRINI, R. T. Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SANGCHAY, W.; SIKONG, L.; KOOPTARNOND, K. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 590-596, 2012.

SANTANA, V. S. MACHADO, N. R. C.F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Ni₂O₅, sob irradiação visível. **Acta Scientiarum**, v. 24, n.6. p. 1681-1686, 2002.

SANTOS, A. B. Avaliação de Técnicas de sistemas de tratamento de esgotos. Fortaleza: **Banco do Nordeste do Brasil**, 2007.

SCHNEIDER, M. V., ROSA, M. F., LOBO, V. S., BARICCATTI, R. A. Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. **Eng. Sanitária e Ambiental**. v.19, n.1, 2014.

SOLIS M.; SOLIS A.; PEREZ H. I.; MANJARREZ, N.; FLORESA M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 1723–1748, 2012.

SONI, B. D.; PATEL, U. D.; RUPARELIA, J. P. Effects of Ti/RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ electrode for decontamination of dyes from wastewater. **Institute of Technology, Nirma University**, Ahmedabad-382 481, 08-10 december 2011.

SOSTAR-TURK, S.; SIMONIČ, M.; PETRINIĆ, I. Wastewater treatment after reactive printing. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 2, p. 147-152, 2005.

SOUZA, B. M. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 160p., 2010.

SUN, H.; FENG, X.; WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Combination of adsorption, photochemical and photocatalytic degradation of phenol solution over supported zinc oxide: Effects of support and sulphate oxidant. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 270-277, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, v. 3, 2004.

TEREZO, A.J. AND PEREIRA, E.C. Preparation and characterization of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes. **Materials Letters**. v. 53, p. 339-345, 2002.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, p. 441-446, 2004.

TORRADES, F., MONTANO, J.C., DOMENECH, X., PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted Photo-Fenton conditions. **Solar Energy**, v. 77, p. 573-581, 2004.

TORRES, R. A.; TORRES, W.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Electrochemical degradation p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure–reactivity relationship assessment. **Chemosphere**, v. 50, p.97-104, 2003.

TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. **Electrochemical Acta**, v. 29, n. 11, p. 1503-1512, 1984.

TRASATTI, S. Physical Electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochemical Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991.

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide a new interesting electrode material Solid state structure and electrochemical behavior. **Electroanalytical Chemistry and interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. 1-5, 1971

TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis. **Int. J. Hydrogen Energy**. V.20, p.835-844, 1995.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DAS. **Electrochimica Acta**, 2000 45 (15-16); p. 2377-2385.

TRASATTI, S.; LODI, G. Electrode of conductive metallic oxides, part A and B. Elsevier, Amsterdam, ed. S. Trasatti, p. 521-626, 1981.

TRASATTI, S.; O'GRADY, W. E. Advanced in electrochemistry and electrochemical Engineering, vol. 12, New York: **Wiley-Interscience**, 1980, 17.

TUNÇ, S; GURKAN, T; DUMAN, O. Online spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**. v. 181-182, p. 431-442, 2012.

VIDOTTI, M.; TORRESI R.; TORRESI, S. I. C. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas Propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2176-2186, 2010.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, 3ª ed, Belo Horizonte: **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais**, v. 1, 452p., 2005.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 251-325, 2012.

WESTON, J. E.; STEEL, B. C. H. Proton diffusion in crystalline ruthenium dioxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 10, n.1, p. 49-53, 1980

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, v. 46, p. 2815-2827, 2012.

WU, D.; YANG, Z.; WANG, W.; TIAN, G.; XU, S.; SIMS, A. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater. **Chemosphere**, v. 88, p. 1108-1113, 2012.

YANG, X.; ZOU, R.; HUO, F.; CAI, D.; XIAO, D. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-SbO₃-NbO₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 367-373, 2009.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n.2, p. 296-302, 2006.

YU, Y.; WANG, J.; PARR, J. F. Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials. **Procedia Engineering**, v. 27, p. 448-456, 2012.

ZHENG, F.; LI, W.; FENG, C.; JIN, Y.; GUOB, X.; CUIA, J. Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. **Chemical engineering Journal**, v. 175, p. 349-355, 2011.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 1, p. 117-124, 2007.

ZAMORRA, P., KUNZ, A. P.; MORAES, S. G., DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes Têxteis. **Química Nova**, 25, 78-82. 2002.