

## II-153 – OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO AZO CORANTE ACID RED 27 USANDO ELETRODO ÓXIDO DE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$

**Barbara Costa Albuquerque<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

**Ana Carine da Silva Monte<sup>(2)</sup>**

Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

**Alice Charmilene Gomes Lima<sup>(3)</sup>**

Graduada em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação – PGTGA/IFCE.

**Maria Lucimar Maranhão Lima<sup>(4)</sup>**

Doutoranda em Saneamento Ambiental, Pós-Graduação em Saneamento Ambiental – Universidade Federal do Ceará – DEHA/UFC.

**Rinaldo dos Santos Araújo<sup>(5)</sup>**

Professor doutor do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida 13 de Maio, 2081 – Benfica – Fortaleza – Ceará – CEP: 60040-531 – Brasil – Tel: +55 (85) 3307-3611 – e-mail: barbara.ifce@yahoo.com.br

### RESUMO

Corantes são estruturas químicas complexas com características tóxicas e recalcitrantes a maioria dos sistemas aquáticos. Os métodos eletroquímicos apresentam-se como tecnologias promissoras para o tratamento dos efluentes têxteis por constituírem uma alternativa simples e apresentar compatibilidade ambiental, utilizando como principal reagente o elétron, considerado um “reagente limpo”. Neste trabalho empregou-se um eletrodo óxido de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  sobre substrato de titânio para a oxidação eletroquímica do corante Acid Red 27. A caracterização da superfície do eletrodo foi feita por microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica e a composição química foi determinada usando energia dispersiva de raios-X. Os ensaios de eletro-oxidação foram realizados aplicando-se potenciais de 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 V utilizando um sistema eletroquímico composto pelo eletrodo de trabalho ( $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ), um eletrodo auxiliar (Pt), um eletrodo de referência ( $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$ ) e as soluções aquosas do corante em diferentes concentrações (5, 10, 15 e 25 mg/L) em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25 mol/L e pH natural (6,0). Os resultados obtidos após 180 minutos de reação mostraram maiores eficiências de descoloração no potencial de 2,5 V, correspondentes a 88 %, 78 %, 75 % e 70 % para as concentrações de 5, 10, 15 e 25 mg/L, respectivamente. A cinética reacional encontrada foi tipicamente de primeira ordem.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletro-oxidação, Acid Red 27, ADE,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ .

### INTRODUÇÃO

Substâncias corantes são amplamente utilizadas em setores industriais como os de alimentos, têxteis e tintas, sendo ainda consideradas como perigosas fontes de contaminação ambiental por possuírem características tóxicas e recalcitrantes. Os corantes são contaminantes fáceis de serem percebidos, visto que em quantidades de 10 a 20 mg/L já são altamente visíveis, afetando a transparência e a solubilidade de gases na água (SANROMÁN *et al.*, 2004). Estima-se que, por ano, cerca de 50000 toneladas de corantes sejam descartadas pelas indústrias (FERNANDES *et al.*, 2004).

O nível de cor presente em resíduos industriais no Brasil é geralmente regulado pela resolução nº 357/2005 do CONAMA e pode variar dependendo da qualidade do corpo receptor de água (MALPASS *et al.*, 2007).

Para a remoção dos poluentes têxteis, as técnicas tradicionais de coagulação e adsorção em carvão ativado podem ser utilizadas, porém tais métodos são geralmente não destrutivos e outros pós-tratamentos, geralmente mais caros, podem ser necessários (WANG *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, o interesse por tecnologias avançadas de tratamento conhecidas como Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm crescendo. Os POAs vêm sendo aplicados para o tratamento dos mais diversos compostos xenobióticos (pesticidas, pigmentos, aromáticos, fenóis, aminas, sulfurados etc) devido a sua relativa simplicidade e alta eficácia (WANG *et al.*, 2004).

Dentre os POAs, os processos eletroquímicos têm recebido grande atenção para resolução dos problemas ambientais por ser uma alternativa simples e por apresentar compatibilidade ambiental, já que utilizam como principal reagente o elétron, considerado um “reagente limpo” (PANIZZA *et al.*, 2000). Ademais, sistemas eletrocatalíticos possuem vantagens atraentes como: versatilidade, eficiência energética, facilidade para automação e eficácia de custo (JÜTTNER *et al.*, 2000).

Na literatura, diversos estudos mostram que compostos orgânicos de interesse ambiental podem ser eletro-oxidados eficientemente em soluções aquosas, utilizando-se eletrodos óxidos mistos contendo Ti, Ru e Sn (PANIZZA *et al.*, 2003; CHELLAMMAL *et al.*, 2012).

Eletrodos de óxidos vêm tendo aplicação promissora em diferentes ramos da indústria eletroquímica, tais como: galvanoplastia, síntese orgânica, evolução de hidrogênio e nas reações de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (KRISTÓF *et al.*, 1993; COMNINELLIS *et al.*, 1995). Estes eletrodos são estudados em diversas aplicações devido à sua boa estabilidade eletroquímica em relação aos eletrodos metálicos convencionais, sendo, por isso, comumente designados de Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs).

Os ADEs foram desenvolvidos inicialmente por Beer, no início da década de 60, observando-se que os mesmos apresentavam maior eficiência que os correspondentes metais puros (TEIXEIRA, 2000). Um bom material eletródico deve possuir os seguintes requisitos principais (TRASATTI *et al.*, 1984): elevada área superficial; alta condutividade elétrica; excelentes propriedades eletrocatalíticas; elevada estabilidade química e mecânica; alta seletividade; disponibilidade, baixo custo e não ser poluente.

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) por ADEs é descrita na literatura de acordo com o mecanismo (Equações 1 a 3) apresentado a seguir (ALVES *et al.*, 2004):



Considerando o problema ambiental, a meta da oxidação eletrocatalítica de compostos orgânicos é elaborar materiais anódicos não tóxicos, de baixo custo e com elevada eficiência de conversão da matéria orgânica em CO<sub>2</sub>. Outro fato importante a ser considerado é que a toxicidade dos intermediários formados deve ser a menor possível.

Com base nestas considerações, neste trabalho foi estudada a degradação eletrocatalítica em meio aquoso e a temperatura ambiente (28 °C) do azo corante Acid Red 27 usando eletrodo óxido de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> sob diferentes concentrações iniciais e potenciais de eletrólise.

## MATERIAIS E MÉTODOS

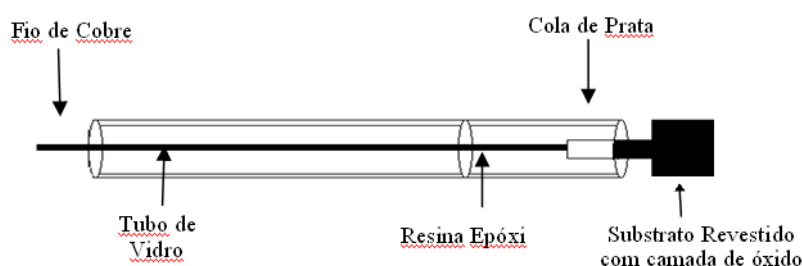
### 1. PREPARAÇÃO DO ELETRODO ÓXIDO DE Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> E MONTAGEM DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

O eletrodo óxido de Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> foi obtido sobre substrato de titânio proveniente da TiBrasil Ltda. Inicialmente, os substratos de titânio foram polidos mecanicamente com lixa de granulometria 120, seguido de desengraxe por imersão em NaOH 10 %, por 10 minutos. Após a eliminação do álcali por lavagem com água destilada, o substrato de titânio foi submetido a ataque químico por 5 minutos em H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10 % a quente, com a finalidade de aumentar a rugosidade e facilitar a adesão da solução precursora à superfície do substrato.

Os óxidos foram então depositados sobre a superfície de titânio por meio da técnica de pincelamento (*brushing coating*). Soluções de  $\text{RuCl}_3$  e  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas na concentração de 1 mol/L a partir da dissolução destes sais em álcool isopropílico. A solução precursora foi preparada a partir da mistura das soluções de  $\text{RuCl}_3$  e  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na proporção de 3:7, respectivamente.

Após pintura com a solução precursora, os substratos foram secos com jato de ar quente e levados ao forno mufla por 5 minutos a 500 °C. Em seguida, os mesmos foram acondicionados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e serem pesados. Este procedimento foi repetido até obtenção de uma massa de aproximadamente 2 mg, o que corresponde a uma camada de óxido com espessura de 2  $\mu\text{m}$ . Sequencialmente procedeu-se à etapa de calcinação em forno mufla a 500 °C por 1 h para estabilização dos óxidos formados e eliminação de impurezas residuais. O cálculo da massa de óxido a ser depositada foi feito levando-se em consideração a espessura da camada, a percentagem de cada óxido e suas respectivas densidades.

Após a deposição da camada de óxido, foi feita a montagem final do eletrodo, como apresentado na Figura 1. Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um sistema convencional, composto pelo eletrodo de trabalho ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ), um eletrodo auxiliar (platina), um eletrodo de referência tipo calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ ) e a solução aquosa do corante Acid Red 27 a diferentes concentrações.



**Figura 1 - Diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho empregado nos estudos eletroquímicos.**

## 2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS ELETRODOS

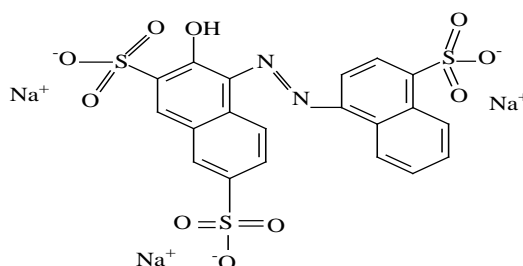
A caracterização física da superfície dos eletrodos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio PHILIPS, modelo XL-30. A análise da composição química do óxido obtido foi feita por meio da técnica semi-quantitativa de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um sistema LINK Analytical, modelo QX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico PHILIPS. Detalhes da caracterização podem ser encontrados em NOGUEIRA (2009).

## 3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS E ENSAIOS DE ELETROOXIDAÇÃO

A caracterização eletroquímica do eletrodo de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  e a estabilidade da camada de óxido foi verificada por meio de voltametria cíclica, à temperatura de 28 °C, utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 101, conectado a um computador e controlado pelo software NOVA 1.5, que permite a aquisição e tratamento dos dados experimentais.

Os estudos de degradação eletrocatalítica foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade máxima de 100 mL, consistindo de um único compartimento com tampa de teflon contendo quatro orifícios, três destinados à fixação dos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho, e um destinado à saída dos gases gerados durante a reação eletrolítica.

Experimentalmente foram empregadas soluções sintéticas do corante Acid Red 27 (Figura 2) nas concentrações iniciais ( $C_0$ ) de 5, 10, 15 e 25 mg/L utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25 mol/L como eletrólito. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (28 °C), pH natural (6,0) e sob potenciais de 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 V.



**Figura 2 - Estrutura Molecular do azo corante Acid Red 27 (AR 27).**

As alíquotas para acompanhamento cinético da degradação foram retiradas em intervalos regulares de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 e 180 minutos. As análises foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular utilizando um espectro Thermo do Scientific do modelo Genesys 10UV de feixe simples a 520 nm (região do visível), que corresponde à máxima absorção do corante em estudo.

Os parâmetros cinéticos de descoloração relacionados ao efeito da concentração inicial de corante foram obtidos a partir do modelo clássico de primeira ordem (forma linear), conforme a Equação 4 a seguir:

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = -k_1 \cdot t \quad \text{equação (4)}$$

Onde:  $C_1$  é a concentração do corante em um dado tempo reacional  $t$ ;  $C_0$  é a concentração inicial do corante e  $k_1$  é a constante de velocidade de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Para estimativa das eficiências de descoloração das amostras do corante Acid Red 27 foi utilizada a Equação 5 a seguir:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left( 1 - \frac{C_f}{C_0} \right) \times 100\% \quad \text{equação (5)}$$

Onde:  $C_f$  corresponde à concentração das soluções de corante Acid Red 27 em um dado tempo reacional  $t$  após o tratamento de eletro-oxidação e  $C_0$  é a concentração inicial da solução do corante em questão.

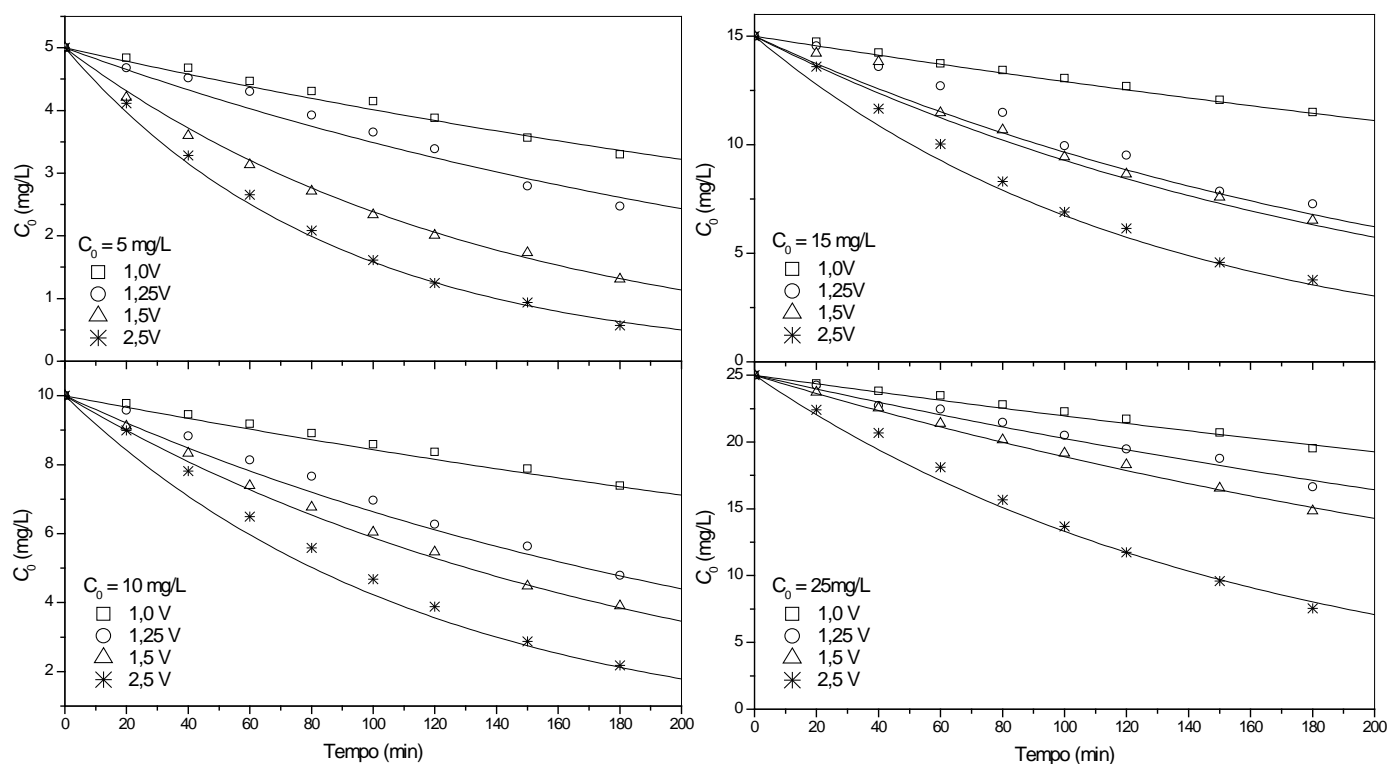
## RESULTADOS

### 1. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO ELETRODO DE $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$

As análises por MEV do filme óxido de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  mostraram morfologia do tipo barro rachado (*cracked-mud*) de elevada área superficial. Do ponto de vista químico a composição percentual detectada por EDX foi de 28 % de  $\text{RuO}_2$ , 3 % de  $\text{TiO}_2$  e 69 %  $\text{SnO}_2$ , a qual é muito próxima daquela presente na solução precursora (30 % de  $\text{RuO}_2$  e 70 %  $\text{SnO}_2$ ). Tal proximidade entre os valores apresentados na composição nominal da solução precursora e os valores obtidos pela técnica de EDX para a camada de óxido depositada, permitem constatar a eficiência do processo utilizado para obtenção do eletrodo de trabalho utilizado.

### 2. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 27

A Figura 3 mostra as cinéticas de descoloração do corante Acid Red 27 à temperatura ambiente (28 °C) em diferentes concentrações segundo o modelo de 1ª ordem.



**Figura 3 – Cinéticas de descoloração oxidativa do corante Acid Red 27 em diferentes potenciais de eletrólise para concentrações iniciais de 5, 10, 15 e 25 mg/L. T = 28 °C, pH = 6,0.**

Na Tabela 1 estão apresentados os percentuais de descoloração e os parâmetros cinéticos relativos à modelagem cinética aplicada aos dados da oxidação electrocatalítica do Acid Red 27 utilizando o eletrodo óxido de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> nas diferentes concentrações e nos potenciais de eletrólise testados.

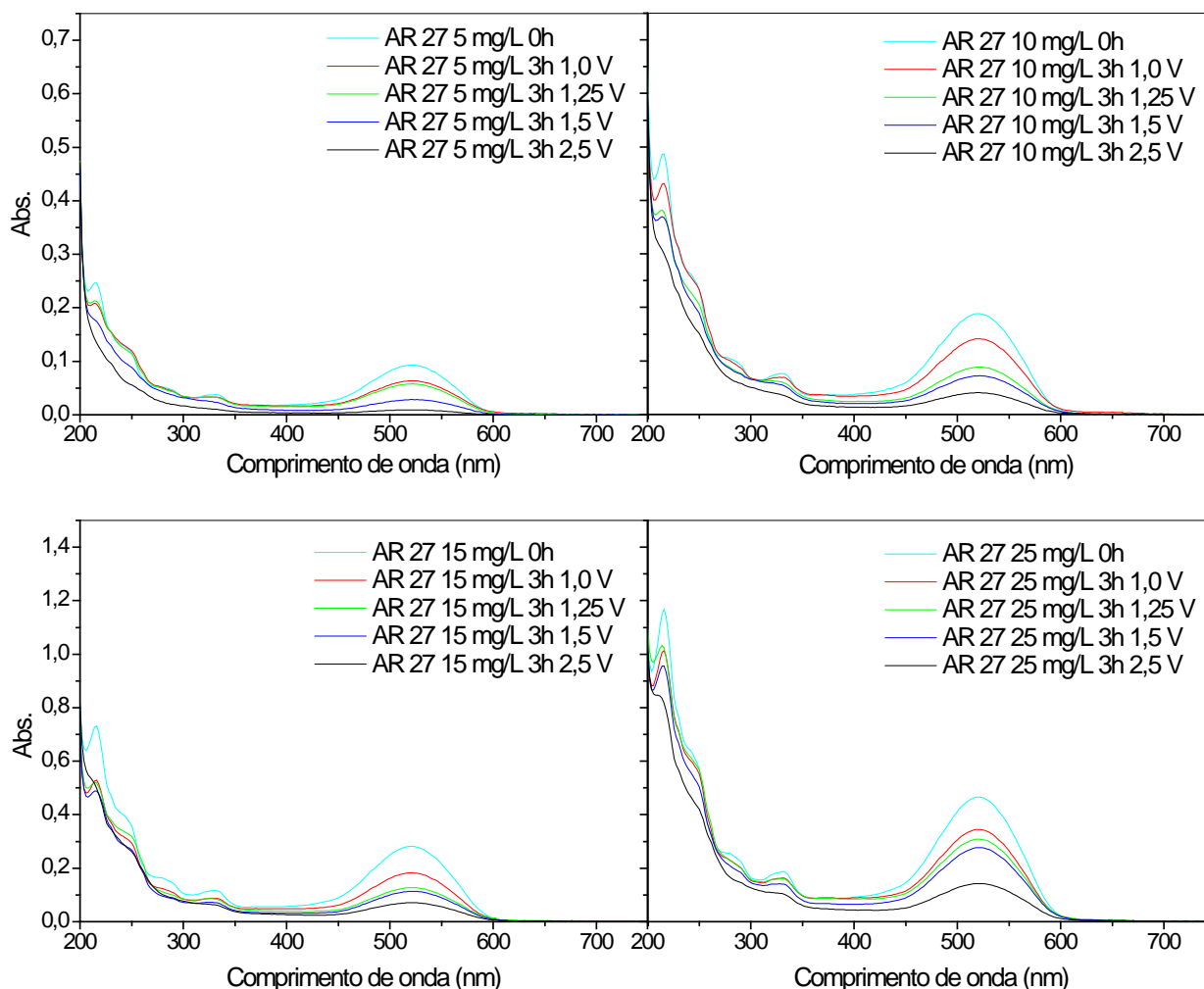
**Tabela 1 – Eficiências de descoloração e parâmetros cinéticos para a oxidação electrocatalítica do azo corante AR 27 sob diferentes concentrações e potenciais de eletrólise.**

Eletrodo	C <sub>0</sub> (mg/L)	E <sub>eletrólise</sub> (V)	Eficiência de descoloração (%)	Parâmetros do modelo	
				k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	5	1,0	34,1	0,0023	0,9878
		1,25	50,5	0,0036	0,9629
		1,5	73,8	0,0072	0,9973
		2,5	88,5	0,0119	0,9966
	10	1,0	26,1	0,0017	0,9938
		1,25	52,1	0,0041	0,9931
		1,5	60,9	0,0053	0,9979
		2,5	78,2	0,0086	0,9949
	15	1,0	23,3	0,0015	0,9951
		1,25	51,4	0,0044	0,9694
		1,5	56,5	0,0048	0,9822
		2,5	74,8	0,0081	0,9937
	25	1,0	21,9	0,0013	0,9824
		1,25	33,4	0,0021	0,9813
		1,5	40,6	0,0028	0,9946
		2,5	69,8	0,0063	0,9895

Os valores da constante cinética de primeira ordem apresentados na Tabela 1 mostram, em geral, uma cinética mais favorável com o aumento do potencial de eletrólise na faixa de valores investigados para as concentrações

monitoradas. Os valores mais promissores da eficiência de degradação foram encontrados para o potencial de 2,5 V; correspondente a valores de 88,5 %; 78,2 %; 74,8 % e 69,8 % para as concentrações iniciais de 5, 10, 15 e 25 mg/L, respectivamente.

A Figura 4 mostra os espectros moleculares dos corantes antes do tratamento ( $t = 0$ ) e após 3h de eletrólise nos potenciais e concentrações estudados.



**Figura 4 – Espectros de absorção molecular do azo corante AR 27 em diferentes concentrações e potenciais após tratamento eletro-oxidativo sobre anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ .  $T = 28^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ .**

Na Figura 4 pode-se observar um quantitativo desaparecimento das bandas de absorção molecular dos grupos naftalênicos (280 nm) e fenólicos (330 nm), mostrando uma elevada degradação da molécula corante. Em relação à descoloração do corante observa-se um expressivo decaimento da banda cromófora a 520 nm à medida que se aumenta o potencial de eletrólise.

## CONCLUSÕES

A determinação da composição química do óxido de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  pela técnica semi-quantitativa de EDX mostrou a eficiência da metodologia de preparação utilizada na obtenção do mesmo, encontrando desvios máximos entre os valores experimentais e teóricos de 2 %.

Em geral, observa-se um aumento da eficiência de degradação/descoloração para o corante Acid Red 27 com o incremento do potencial de eletrólise, o que foi confirmado a partir do decaimento das bandas de absorção a 280, 300 e 520 nm ao final de cada ensaio de eletro-oxidação, em todas as concentrações estudadas.

O melhor resultado de degradação/descoloração, equivalente a 88,5 % de remoção do azo corante foi obtido aplicando-se potencial de 2,5 V em uma solução com concentração inicial de 5 mg/L.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANDRADE, A. R. Investigation of the influence of the anode composition of DAS-type electrodes on the electrocatalytic oxidation on phenol in neutral medium. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 15, p. 626-634, 2004.
2. BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/ 2005: Diário Oficial da União, nº 053, de 18 de março de 2005.
3. CHELLAMMAL, S.; KALAISELVI, P.; GANAPATHY, P.; SUBRAMANIAN, G. Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated on Ti anode, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.
4. 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.
5. FERNANDES, A.; MORÃO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONÇALVES, I. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, v. 61, p. 287-296, 2004.
6. JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Eletochimica Acta*, v. 45, p. 2575-2594, 2000.
7. KRISTÓF, J.; LISZI, J.; SZABÓ, P.; BARBIERI, A.; DE BATTISTI, A. Thermoanalytical investigation on the formation of IrO<sub>2</sub>-based mixed oxide coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 23, p. 615-624, 1993.
8. MALPASS, G. R. P.; MIWA D. W.; MORTARI D. A.; MACHADO S. A. S.; MOTHEO A. J. Decolorization of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration. *Water Research*, v. 41, p. 2969-2977, 2007.
9. 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.
10. PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research*, v. 34, n. 9, p. 2601-2605, 2000.
11. PANIZZA, M.; OUATTARA, L.; BARANOVA, E.; COMNINELLIS, C. DAS-type anode based on conductive porous p-silicon substrate. *Electrochemistry Communications*, v. 5, n. 4, p. 365–368, 2003.
12. SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, M. T.; CAMESELLE, C. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes. *Chemosphere*, v. 57, p. 233-239, 2004.
13. TEIXEIRA, D. G. Estudo Eletroquímico dos Eletrodos NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do tipo Spinel em Meio Alcalino. Fortaleza, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, 74p, 2000.
14. TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, v. 29, p. 1503-1512, 1984.
15. WANG, A.; QU, J.; LIU, H.; GE, J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*, v. 55, p. 1189-1196, 2004.