



## ELETRO-OXIDAÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 66 USANDO ELETRODO DE $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$

Ana Carine da Silva Monte<sup>1</sup>, Julie Anne Holanda Azevedo<sup>2</sup>, Alice Charmilene Gomes Lima<sup>3</sup>, Maria Lucimar Maranhão<sup>4</sup>, Maria Ionete Chaves Nogueira<sup>5</sup>, Rinaldo dos Santos Araújo<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos – IFCE. e-mail: carine\_s\_monte@yahoo.com.br

<sup>2,3</sup>Mestrandas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental - IFCE. e-mail: alice.cefetce@yahoo.com.br, julie.cefetce@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Doutoranda em Saneamento Ambiental, Pós-Graduação em Saneamento Ambiental – Universidade Federal do Ceará – DEHA/UFC. e-mail: lucimar@ifce.edu.br

<sup>5</sup>Doutora em Saneamento Ambiental, Embrapa Agroindústria Tropical. e-mail: ionetenogueira@yahoo.com.br

<sup>6</sup>Professor Doutor do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA. e-mail: rinaldo@ifce.edu.br

**Resumo:** Corantes azo se caracterizam por sua estrutura complexa e natureza recalcitrante. Sistemas convencionais de tratamento biológico, como o processo de lodos ativados, são ineficazes para remover esses corantes de águas residuárias. Diante disto, as tecnologias oxidativas conhecidas como Processos de Oxidação Avançadas (POAs) têm atraído uma crescente atenção técnica e científica por sua elevada eficiência de degradação e mineralização da matéria orgânica. Assim neste trabalho, empregou-se eletrodo óxido de  $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  sobre substrato de titânio para a eletro-oxidação do azo corante Acid Red 66. A caracterização da superfície dos eletrodos foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura e a composição química foi determinada usando Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX). Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados utilizando uma solução de  $Na_2SO_4$  0,25 mol/L como eletrólito, aplicando-se potenciais de 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5V em um sistema eletroquímico composto pelo eletrodo de trabalho ( $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ ), um eletrodo auxiliar (Pt), um eletrodo de referência ( $Hg/Hg_2Cl_2.KCl$ ) e as soluções aquosas do corante (5 e 10 mg/L). Os maiores percentuais de descoloração atingidos, correspondentes ao tempo reacional de 240 minutos, foram de 89 % para a solução 5 mg/L de corante e 88 % para a solução de 10 mg/L, ambas sob potencial de 2,5 V. A cinética observada foi tipicamente de 1ª ordem.

**Palavras-chave:** Acid Red 66, cinética, eletro-oxidação,  $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$

### 1. INTRODUÇÃO

Os corantes azo constituem a maior classe entre os corantes sintéticos (ZOLLINGER, 1991). A preocupação com os impactos ambientais de águas residuárias contaminadas com corantes sintéticos decorrentes de indústrias, tais como têxtil, couro, papel, plásticos, farmacêutica e alimentar é crescente (WU *et al.*, 2012). Estima-se que cerca de 800.000 toneladas de corantes são produzidas anualmente em todo o mundo e cerca de 50% deles são da classe azo (ZHOU *et al.*, 2007).

Devido às exigências ambientais nos últimos anos há um significativo interesse no desenvolvimento de tratamentos inovadores de efluentes industriais, particularmente aqueles que contêm poluentes tóxicos e não-biodegradáveis, os quais não são removidos completamente pelos processos tradicionais (AWAD *et al.*, 2005).

Para a remoção de poluentes recalcitrantes, os processos físicos tradicionais de coagulação, adsorção em carbono ativado, osmose reversa e ultra-filtração podem geralmente ser usadas. No entanto, estes métodos são geralmente não destrutivos e o pós-tratamento dos materiais adsorventes ou resíduos sólidos produzidos é necessário e caro (WANG *et al.*, 2004).

Uma metodologia atraente de tratamento de poluentes recalcitrantes envolve a utilização dos chamados Processos de Oxidação Avançada (POAs), os quais são considerados como um dos métodos mais eficazes para degradar corantes azo, pois envolvem a geração de espécies oxidantes poderosas, representadas pelos radicais hidroxilo ( $\bullet OH$ ) (WU *et al.*, 2012). Os POAs convertem grande parte dos contaminantes orgânicos em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos. Na prática, radicais  $\bullet OH$  podem ser produzidos via reações envolvendo agentes oxidantes fortes, como o ozônio ( $O_3$ ), o



peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) ou semicondutores, como o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e o óxido de zinco ( $ZnO$ ).

Entre os POAs, as técnicas eletroquímicas se destacam por oferecem a possibilidade de destruição ou modificação de várias moléculas para estruturas menos nocivas via oxidação anódica em eletrodos específicos (AWAD *et al.*, 2005). Processos eletroquímicos têm despertado bastante interesse devido sua versatilidade no tratamento de líquidos, gases e sólidos, além de se tratar de uma técnica ambientalmente correta, uma vez que utiliza como principal espécie o elétron, considerado um “reagente limpo” (PANIZZA *et al.*, 2000).

A eficiência dos sistemas eletroquímicos na oxidação de compostos orgânicos depende do tipo de eletrodo utilizado e das condições de potencial/corrente aplicadas (ZAGGOUT *et al.*, 2008).

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) por ADE é descrita na literatura de acordo com o mecanismo apresentado abaixo (ALVES, *et al.*, 2004):



Com base nestas considerações, este trabalho busca avaliar a degradação electrocatalítica do corante Acid Red 66 (AR 66) em meio aquoso e a temperatura ambiente ( $28^\circ C$ ) sobre a superfície do anodo óxido de  $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  aplicando-se potenciais de eletrólise de 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 V.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Preparação do eletrodo óxido de $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ e montagem do sistema eletroquímico

O eletrodo óxido de  $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  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  $H_2C_2O_4$  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  $RuCl_3$  e  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  foram preparadas na concentração de  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a partir da dissolução destes sais em álcool isopropílico. A solução precursora foi preparada a partir da mistura das soluções de  $RuCl_3$  e  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  na proporção molar 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  $500^\circ C$ . 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  $\mu m$ . Sequencialmente procedeu-se à etapa de calcinação em forno mufla a  $500^\circ C$  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 (Figura 1). Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um sistema composto pelo eletrodo de trabalho ( $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ ), um eletrodo auxiliar (Pt), um eletrodo de referência tipo calomelano saturado ( $Hg/Hg_2Cl_2 \cdot KCl$ ) e a solução aquosa do corante Acid Red 66 a diferentes concentrações.

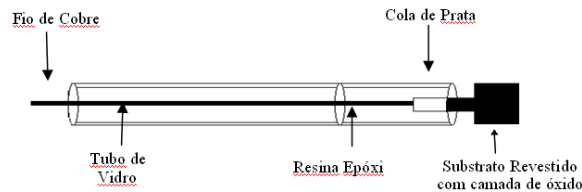


Figura 1 - Esquema de montagem do eletrodo de trabalho empregado nos estudos de eletro-oxidação.

## 2.2. 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).

## 2.3. Caracterização eletroquímica dos eletrodos e ensaios de eletro-oxidação

A caracterização eletroquímica do eletrodo de  $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  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 66 (Figura 2) nas concentrações iniciais ( $C_0$ ) de 5 e 10 mg/L utilizando  $Na_2SO_4$  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.

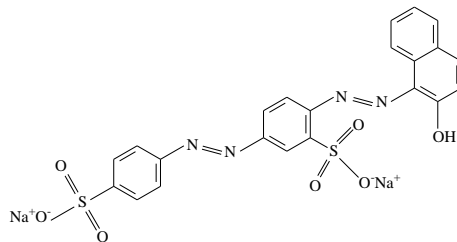


Figura 2 - Estrutura Molecular do corante Acid Red 66 (AR 66).

As alíquotas para acompanhamento cinético da degradação foram retiradas em intervalos regulares de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos. As análises foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular utilizando um espectro Thermo do Scientific modelo Genesys 10UV de feixe simples a 510 nm (região do visível), que corresponde à máxima absorção do corante em estudo. Os parâmetros cinéticos relacionados ao efeito potencial de eletrólise foram obtidos a partir do modelo clássico de primeira ordem (forma linear), conforme a Equação 4 a seguir:

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

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 66 foi utilizada a Equação 5 a seguir:

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

Onde:  $C_f$  corresponde à concentração das soluções de corante Acid Red 66 em um dado tempo reacional  $t$  após o tratamento de eletro-oxidação e  $C_0$  é a concentração inicial da solução do corante.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização morfológica e química da superfície dos eletrodos

As análises por MEV do filme óxido de  $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  mostraram uma morfologia do tipo barro rachado (*cracked-mud surface*) de elevada área superficial. Do ponto de vista químico a composição percentual detectada por EDX: 28 % de  $RuO_2$ , 3 % de  $TiO_2$  e 69 %  $SnO_2$ , a qual é muito próxima daquela presente na solução precursora (30 % de  $RuO_2$  e 70 %  $SnO_2$ ). 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.

#### 3.2. Estudos eletroquímicos de oxidação do azo corante Acid Red 66

As Figuras 3 e 4 mostram o acompanhamento da cinética de descoloração do corante Acid Red 66 a temperatura ambiente (28 °C) nas concentrações investigadas segundo o modelo de 1ª ordem.

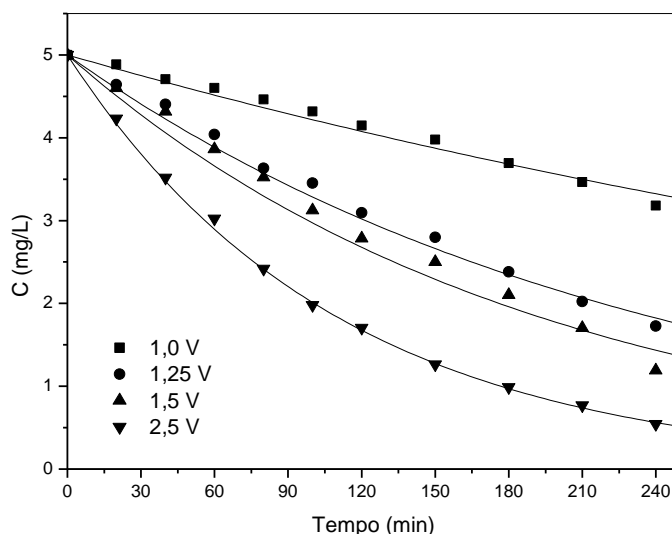


Figura 3 - Cinética de eletro-oxidação a 28 °C do corante Acid Red 66 usando anodo de  $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  sob diferentes potenciais de eletrólise.  $C_0 = 5$  mg/L,  $pH_0 = 6,0$ .

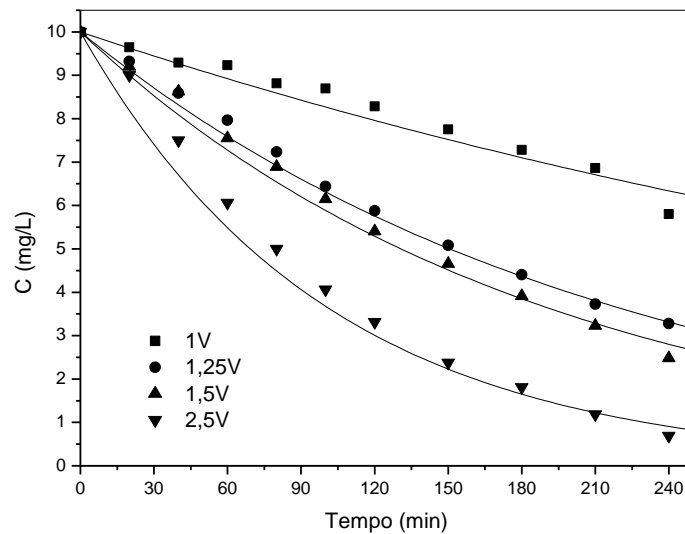


Figura 4 - Cinética de eletro-oxidação a 28 °C do corante Acid Red 66 usando anodo de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> sob diferentes potenciais de eletrólise. C<sub>0</sub> = 10 mg/L, pH<sub>0</sub> = 6,0.

A Tabela 1 apresenta os percentuais de descoloração/degradação e os parâmetros cinéticos relativos à modelagem de primeira-ordem aplicada aos dados de oxidação electrocatalítica do corante Acid Red 66 utilizando o anodo óxido Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> para as concentrações iniciais de 5 e 10 mg/L nos diferentes potenciais de eletrólise aplicados.

Tabela 1 – Eficiências de descoloração a 28 °C e valores da constante cinética de primeira ordem para a oxidação electrocatalítica do corante Acid Red 66 sob diferentes potenciais de eletrólise.

Eletrodo	C <sub>0</sub> (mg/L)	E <sub>eletrólise</sub> (V)	Eficiência de descoloração (%)	Parâmetros do modelo	
				k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	5	1,0	36,3	0,0017	0,9545
		1,25	65,4	0,0042	0,9871
		1,5	73,8	0,0052	0,9688
		2,5	89,1	0,0091	0,9989
	10	1,0	42,1	0,0019	0,9425
		1,25	64,4	0,0046	0,9951
		1,5	73,2	0,0053	0,9796
		2,5	88,1	0,0101	0,9796

Os valores da constante cinética de primeira-ordem linear apresentados na Tabela 1 mostram uma cinética mais favorável com o aumento do potencial de eletrólise na faixa de valores investigados para ambas as concentrações iniciais adotadas e um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de 1ª ordem. Em geral, as eficiências máximas de degradação para 5 e 10 mg/L foram muito próximas, caracterizando um efeito desprezível da concentração em níveis mais diluídos de contaminação para o sistema empregado. As baixas degradações a 1,0 V podem ser explicadas pela ocorrência simultânea e competitiva da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) que ocorre neste valor de potencial para anodos óxidos de Ru, Sn e Ti (ALVES *et al.*, 2004; MURAKAMI *et al.*, 1997; TRASATTI *et al.*, 1981; KÖTZ e STUCKI, 1986).

A Figura 5 abaixo mostra os espectros moleculares antes do tratamento ( $t = 0$ ) e após 4 h de eletrólise nos potenciais estudados para as concentrações de 5 e 10 mg/L.

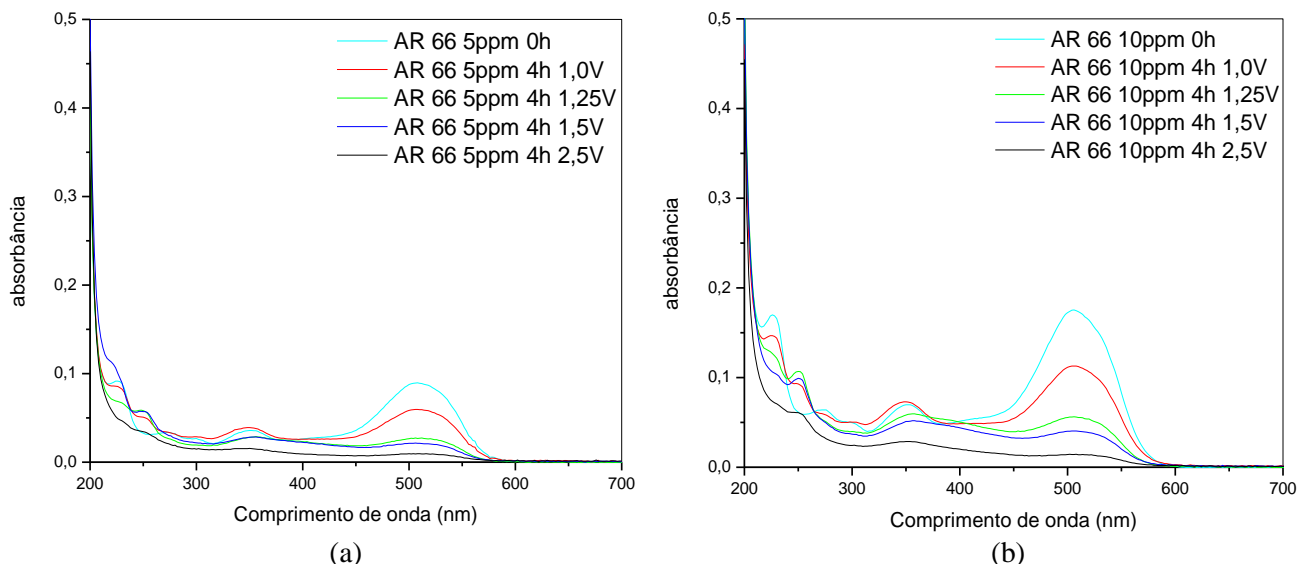


Figura 5 – Espectros de absorção molecular do corante AR 66 nas concentrações de: (a) 5 mg/L e (b) 10 mg/L após 240 min após eletro-oxidação usando anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ .

Na Figura 5 observa-se um quantitativo desaparecimento das bandas de absorção molecular dos grupos naftalênicos e fenólicos em 280 e 330 nm, respectivamente, mostrando degradações e mineralizações elevadas da molécula corante. Em relação ao grupo cromóforo (510 nm), a descoloração do corante apresenta um intenso decaimento desta banda de absorção à medida que se aumenta o potencial de eletrólise.

#### 4. 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. Os desvios máximos encontrados entre os valores experimentais e teóricos foram de 2 %.

Em geral, observa-se um aumento da eficiência de degradação/descoloração para o corante Acid Red 66 com o incremento do potencial de eletrólise, o que foi confirmado a partir do decaimento das bandas de absorção a 280, 300 e 510 nm ao final de cada ensaio de eletro-oxidação, em todas as concentrações estudadas.

A técnica de eletro-oxidação com eletrodo dimensionalmente estável de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  mostrou-se promissora na degradação do efluente têxtil contendo azo corante Acid Red 66, o que suscita maiores investigações científicas visando futuras aplicações comerciais.

#### REFERÊNCIAS

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 of phenol in neutral medium. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 626-634, 2004.

AWAD, H.S.; ABO GALWA, N. Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. **Chemosphere**, v.61, p.1327-1335, 2005.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of  $\text{RuO}_2$  by  $\text{IrO}_2$  for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**. v. 31, n. 10, p. 1311-1316, 1986.



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

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.

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

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

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.

WU, J.; ZHANG, H.; QIU, J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. **Journal of Hazardous Materials**, v.215-216, p.138-145, 2012.

ZAGGOUT, F. R.; GHALWA, N. A. Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode. **Journal of Environmental Management**, v. 86, p. 91-196, 2008.

ZHOU, M.; HE, J. Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation - A comparative study. **Electrochimica Acta**, v.53, p.1902-1910, 2007.

ZOLLINGER, H. Color Chemistry - Synthesis. Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, **VCH Publishers**, New York, 1991.