

## ELETRODEGRADAÇÃO DE PONCEAU 2R UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS E Ti/Pt

Francisco Wirley Paulino Ribeiro, Sâmeque do Nascimento Oliveira, Pedro de Lima-Neto e Adriana Nunes Correia\*

Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-970 Fortaleza – CE, Brasil

Lúcia Helena Mascaro, Roberto de Matos e Ernesto Chaves Pereira de Souza

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 23/4/12; aceito em 13/8/12; publicado na web em 27/11/12

ELECTRODEGRADATION OF PONCEAU 2R USING DIMENSIONALLY-STABLE ANODES AND Ti/Pt. This paper reports the electrochemical degradation of the azo dye Ponceau 2R under galvanostatic electrolysis in the 1 to 200 mA cm<sup>-2</sup> range at room temperature using dimensionally-stable anodes of oxygen (DSA-O<sub>2</sub>), chlorine (DSA-Cl<sub>2</sub>) and a titanium electrode of platinum coated with platinum oxide (Ti/Pt). The methodology applied was efficient for removing the color of the Ponceau 2R and the highest percentage removal of total organic carbon was obtained at 200 mA cm<sup>-2</sup>. Despite not having been observed complete mineralization, approximately 80% removal of aromatic rings was estimated, resulting in drastic reduction of toxicity of the sample.

Keywords: Ponceau 2R; DSA; Ti/Pt.

### INTRODUÇÃO

Os métodos eletroquímicos de degradação de substâncias orgânicas possuem posição de destaque no campo de degradação de poluentes ambientais.<sup>1-3</sup> Os métodos de degradação eletroquímica têm sido aplicados na eliminação de diversos compostos orgânicos, que, presentes na água, são considerados como poluentes, tais como: pesticidas, fármacos e corantes.<sup>4-6</sup>

Os processos eletroquímicos apresentam como principal vantagem o uso de um “reagente limpo”, o elétron,<sup>7</sup> uma vez que evitam a utilização de substâncias tóxicas ao meio ambiente, incluindo, desta maneira, os conceitos da Química Verde. Outras vantagens que podem ser ressaltadas ao se empregar os métodos de degradação eletroquímica são: a versatilidade, a alta eficiência energética, a operação simples e o baixo custo.<sup>8,9</sup>

Os métodos eletroquímicos de degradação, baseados nas reações de oxidação, têm se mostrado como poderosas ferramentas para o tratamento de águas contendo poluentes orgânicos.<sup>10</sup> Adicionalmente, a natureza do material a ser utilizado como ânodo influencia na eficiência dos processos de oxidação de compostos orgânicos. A literatura apresenta ampla utilização de ânodos de primeira classe, também conhecidos como ânodos ativos, sendo representados pelos materiais à base de platina, óxidos de irídio (IrO<sub>2</sub>) e de rutênio (RuO<sub>2</sub>).<sup>11</sup> No caso dos óxidos, estes pertencem a uma classe de materiais conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). Esta designação denota uma classe de eletrodos de óxidos preparados termicamente, onde o substrato de titânio é recoberto pelo óxido metálico.<sup>12</sup> Outros óxidos que podem fazer parte da composição dos ADE são os de tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e de estanho (SnO<sub>2</sub>).<sup>13</sup> Os ADE apresentam como características: elevada área superficial, estabilidade e acentuada resistência química e mecânica, mesmo em altas densidades de corrente e em meios fortemente ácidos.<sup>14,15</sup>

Os ADE são utilizados na indústria de cloro e álcalis e em muitas outras aplicações, como, por exemplo, a eletrólise da água. Os ADE

também se mostraram promissores para aplicação na oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos presentes em águas residuais.<sup>16-18</sup> A utilização de ADE no tratamento de efluentes resultou em diminuição de investimentos e custos operacionais.<sup>15</sup> Desta forma, os ADE podem ser uma potencial ferramenta para a degradação de diversos compostos orgânicos, tais como os corantes. Comumente, eles consistem na mistura dos óxidos TiO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>, na proporção percentual de 70/30, também chamado de ADE-Cl<sub>2</sub>, e na composição mista dos óxidos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e IrO<sub>2</sub>, na proporção percentual de 55/45, conhecido como ADE-O<sub>2</sub>.<sup>12</sup>

Além dos ADE, os eletrodos à base de platina representam uma alternativa para a degradação eletroquímica de compostos orgânicos. Todavia, devido ao alto custo, o seu uso fica limitado. Assim, uma estratégia para utilização desse tipo de material para a degradação de poluentes orgânicos com diminuição de custos é produzir eletrodos de filme de platina sobre placas de titânio (Ti/Pt).<sup>19</sup> Podem ser citados como exemplos de trabalhos que utilizaram titânio platinizado o de Tanaka *et al.*,<sup>20</sup> que empregaram Ti/Pt para a degradação eletroquímica do Bisfenol A. Já no trabalho de Sakalis *et al.*,<sup>21</sup> Ti/Pt foi empregado na degradação dos azo corantes: Reativo Laranja 91, Reativo Vermelho 184, Reativo Azul 182 e Reativo Preto 5. Neste contexto, a utilização do ânodo de Ti/Pt aliada ao método de degradação eletroquímica se torna viável.

Em relação aos poluentes ambientais, os corantes sintéticos merecem uma significativa atenção, pois sua utilização é intensa. A quantidade exata de corantes orgânicos sintéticos produzidos em todo mundo nos dias atuais não é conhecida. Todavia, os gastos anuais com a sua produção têm crescido continuamente. Relatórios financeiros mostraram que em 2008 foram gastos em torno de US\$ 11 bilhões com a produção de cerca de 10.000 diferentes corantes sintéticos.<sup>14</sup> Em termos de consumo de corantes no Brasil, estima-se que seja em torno de 26.500 t por ano.<sup>22</sup>

O descarte inadequado de águas residuais por setores industriais que utilizam os corantes orgânicos sintéticos em suas atividades pode originar riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Os ambientes aquáticos acabam sendo prejudicados, pois rios, lagos,

\*e-mail: adriana@ufc.br

lençóis freáticos, entre outros, acabam se tornando o destino final dos efluentes industriais contendo corantes, sendo que quantidades significativas dessas substâncias são lançadas no ambiente pelos efluentes industriais. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes.<sup>23</sup> Os efluentes gerados por essas indústrias causam a alteração da aparência do corpo d'água por sua coloração característica, impedindo a penetração de luz, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade dos gases na água.<sup>24</sup> De todas as classes de corantes orgânicos sintéticos, os azo corantes vêm se destacando como a principal classe de corantes empregados para colorir produtos em vários setores da indústria, *e.g.* setor têxtil. Os azo corantes, contendo em sua estrutura anéis aromáticos, representam atualmente uma grande fonte de poluição ambiental devido a diversas características: coloração intensa, toxicidade, recalcitrância e difícil biodegradação.<sup>25</sup> Um azo corante que pode ser citado é o Xylidine Ponceau 2R (PON 2R) (1-(2,4-Xililazo)-2-naftol-3,6-dissulfonato de sódio), também chamado de Acid red 26, Ponceau R, Ponceau 2R ou Xylidine, usado como corante para couro, lã, seda e papel.<sup>26,27</sup> Na Figura 1S, material suplementar, apresenta-se a estrutura química do PON 2R.

Na literatura se destaca a degradação do PON 2R empregando diferentes métodos. Sharma *et al.*<sup>28</sup> empregaram o método fotocatalítico utilizando óxido de zinco para a degradação desse corante. Todavia, os autores não relatam a eficiência de degradação. Yang *et al.*<sup>29</sup> utilizaram polioxotungstos nanoporosos como material fotocatalítico para a degradação dos corantes Vermelho Congo, Alaranjado de metila, PON 2R, Laranja II, Negro Azulado de Eriocromo B, Alizarina S, Vermelho Neutro, Rodamina B e Ácido Violeta 19. Os resultados obtidos para o PON 2R mostraram uma taxa de conversão em torno de 95% após 3 h de ação fotocatalítica. Changgen *et al.*<sup>30</sup> usaram o método fotocatalítico, empregando polioxometalatos contendo lantanídeos para degradação dos corantes Alaranjado de metila, Vermelho Congo e PON 2R. Nesse trabalho, os autores relataram que o percentual máximo de conversão do PON 2R foi em torno de 72,4% após 4 h de tratamento.

O uso de métodos enzimáticos para degradar PON 2R foi avaliado por Gnanamani *et al.*<sup>26</sup> com o objetivo de avaliar os produtos formados após a ação da enzima proveniente da *Streptomyces sp* sobre a molécula do corante. Os resultados mostraram máxima formação das amins aromáticas após um período de 24 h. Os produtos formados foram 2,4-xilidina, 2,6-xilidina e 2-metil-3-amino-*p*-quinona. Enayatzamir *et al.*<sup>31</sup> avaliaram a eficiência da utilização em conjunto das enzimas lacase e celobiose desidrogenase na descoloração de diferentes corantes, tais como, Azul de Remazol, Verde de metila, Violeta Direto 51, PON 2R, Marrom Bismark e Poli R-478. Os resultados obtidos para PON 2R indicaram percentual de 80% de descoloração após 15 h de incubação. No trabalho de Levin *et al.*<sup>32</sup> foi avaliada a eficiência na descoloração dos corantes Antraquinona Blue, Azul de Remazol, Azure B, Índigo Carmine, Poli R-478, Vermelho Congo, Verde de Janus, PON 2R, Verde Malaquita e Violeta de Genciana, empregando enzimas lignolíticas produzidas por fungos. O maior valor para o percentual de descoloração de PON 2R foi 94% após 24 h de tratamento. Diwaniyan *et al.*<sup>33</sup> utilizaram fungos basidiomicetos para avaliar a descoloração dos corantes Vermelho Congo, PON 2R, Poli R-478, Índigo Carmim, Verde de Lisamina B e Azul de Toluidina O. Os resultados apresentaram uma eficiência de descoloração próxima a 100% para PON 2R, mas este resultado foi obtido após 192 h de tratamento.

Constatou-se a inexistência de trabalhos utilizando métodos eletroquímicos para a degradação do corante PON 2R, fato motivador para se esta pesquisa. Aliado aos métodos eletroquímicos de

degradação, o uso dos ADE e do eletrodo de titânio platinizado (Ti/Pt) podem contribuir para a degradação e descoloração dos corantes. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo da degradação eletroquímica do corante Ponceau 2R empregando ADE-Cl<sub>2</sub>, ADE-O<sub>2</sub> e Ti/Pt.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água de alta pureza (Milli-Q, Milipore, Inc., apresentando resistividade de 18,2 MΩ cm).

### Eletrodos e sistema eletroquímico

Os ânodos empregados nos estudos de degradação foram ADE-Cl<sub>2</sub> (Ti/70% TiO<sub>2</sub> + 30% RuO<sub>2</sub>), ADE-O<sub>2</sub> (Ti/55% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 45% IrO<sub>2</sub>), ambos da De Nora do Brasil Ltda., e o titânio platinizado (Ti/Pt) foi produzido em laboratório, como descrito por Freitas *et al.*<sup>34</sup> Todos os eletrodos possuíam área geométrica de 3 cm<sup>2</sup>. O sistema para a realização das eletrólises consistia em uma célula eletroquímica com três eletrodos, sendo um ânodo (ADE ou Ti/Pt) e dois cátodos de platina em forma de rede. Na célula eletroquímica foram adicionados 80 mL da solução de PON 2R 50 ppm e NaClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte. As eletrólises foram realizadas à temperatura ambiente, com solução sob agitação magnética, pela aplicação de densidade de corrente de 10, 25, 50, 100, 150 e 200 mA cm<sup>-2</sup> usando uma fonte de corrente contínua (modelo Sun cc 1002). O tempo máximo de eletrólise foi de 120 min.

### Caracterização eletroquímica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados empregando célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (ADE ou Ti/Pt), Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> em KCl saturado como referência e rede de platina como eletrodo auxiliar. Os experimentos foram realizados empregando potenciostato modelo PGSTAT 30 (Autolab). A caracterização eletroquímica do eletrodo de Ti/Pt foi realizada por voltametria cíclica em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> no intervalo de -0,2 a 1,3 V a 100 mV s<sup>-1</sup>.

### Caracterização física por microscopia de força atômica

Para a caracterização morfológica dos eletrodos foi utilizado foi um microscópio SPM 5500 (Agilent Technologies), operando em modo contato intermitente (Acoustic AC Mode). Os *cantilevers* utilizados foram de silício (NanoSensors™) com frequência de ressonância entre 146 e 236 kHz, constante de força entre 21 e 98 N m<sup>-1</sup>, com cobertura reflexiva de alumínio e altura dos *tips* entre 10 e 15 μm. A velocidade de varredura empregada foi de 1,3 linhas s<sup>-1</sup> e área de cada imagem de 1,0 μm<sup>2</sup>.

### Procedimentos de análise

Para o acompanhamento da degradação eletroquímica e consequente descoloração do corante PON 2R, foram coletadas amostras a cada 15 min de eletrólise. As técnicas empregadas para tal acompanhamento foram espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) com varredura na faixa de 700 a 200 nm por meio de espectrofotômetro Cary 50 (Varian) com célula de quartzo com caminho óptico de 1 cm e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (CLAE-UV) modelo 20A (Shimadzu).

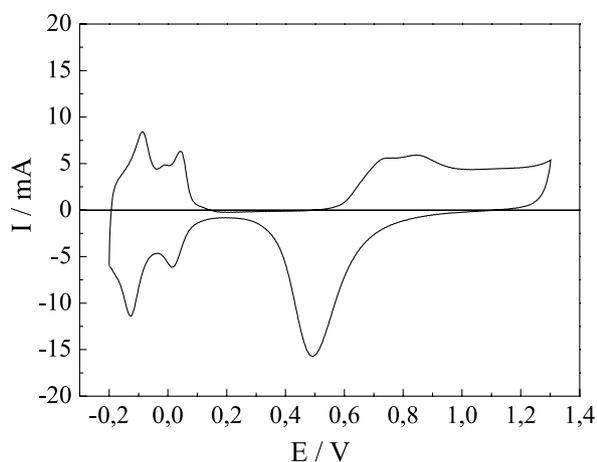
A coluna usada foi C18 (250 x 4,6 mm) e dois solventes foram utilizados como fase móvel: o solvente A (solução de acetato amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>) e solvente B (acetonitrila). Um gradiente de eluição foi empregado com a seguinte programação: inicialmente a fase móvel continha 3% do solvente B, em seguida a porcentagem do solvente B foi aumentando linearmente até 60% após 18 min, com essa proporção sendo mantida por 2 min. O retorno às condições iniciais foi estabelecido após 10 min.<sup>35</sup> O volume de injeção foi de 20 mL. Para o acompanhamento de possível formação de íons inorgânicos utilizou-se cromatógrafo de íons modelo Pro 850 (Metrohm), com detector de condutividade e coluna de ânions A Supp 5 com 150 mm. O eluente utilizado foi solução de carbonato de sódio 3,2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e bicarbonato de sódio 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, com fluxo de 0,7 mL min<sup>-1</sup>. Para as análises de carbono orgânico total (COT) foi empregado analisador modelo TOC-VCPN (Shimadzu).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização eletroquímica de Ti/Pt

A caracterização eletroquímica do eletrodo de Ti/Pt foi realizada no intuito de verificar a formação do filme de platina sobre a superfície de titânio, por meio do aparecimento dos picos característicos de adsorção e de dessorção de hidrogênio e de oxigênio.

A Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico para o eletrodo de Ti/Pt em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 1.** Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/Pt em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> com varredura realizada no intervalo de -0,2 a 1,3 V a 100 mV s<sup>-1</sup>

O perfil voltamétrico observado na Figura 1 é semelhante ao esperado para o eletrodo de platina policristalino neste eletrólito, apresentando os picos característicos de adsorção e de dessorção de hidrogênio e de oxigênio, demonstrando a deposição da platina sobre o substrato de titânio.<sup>34</sup>

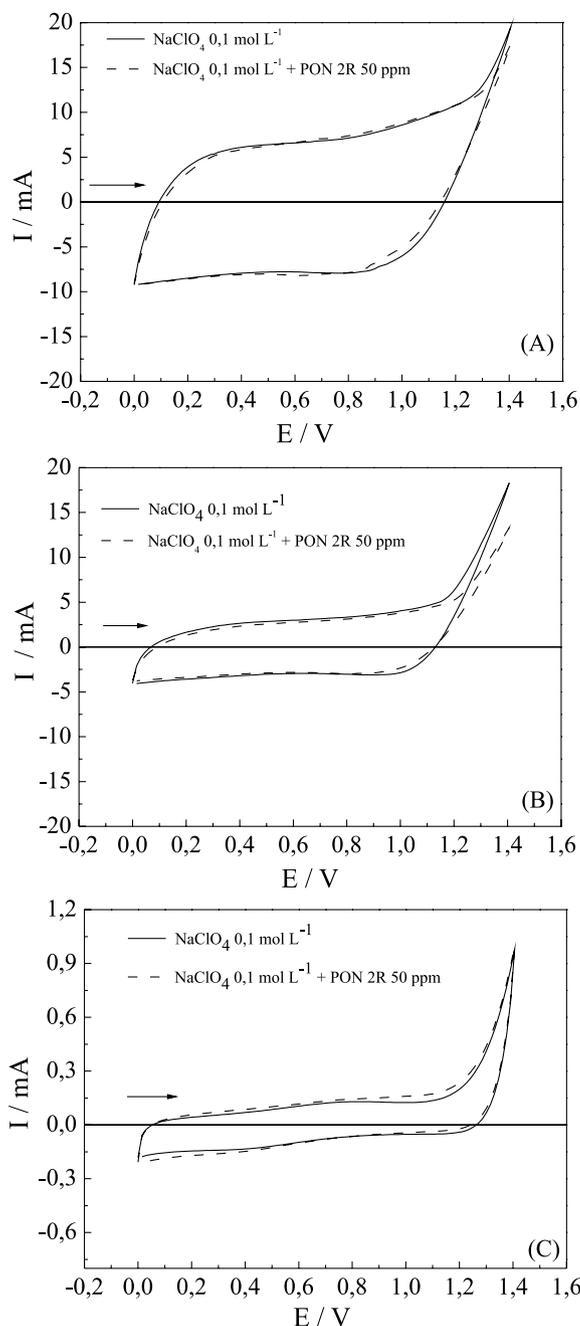
### Caracterização física dos eletrodos de Ti/Pt e ADE

A caracterização física dos ADE e Ti/Pt foi realizada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). As imagens tridimensionais obtidas por AFM para ADE-O<sub>2</sub>, ADE-Cl<sub>2</sub> e Ti/Pt são apresentadas na Figura 2S, material suplementar.

Pelas imagens, observou-se que os ânodos apresentam acentuada rugosidade, características do material depositado sobre o titânio, e que as superfícies dos ADE apresentam maior rugosidade, caracterizada pela presença de aglomerados bem definidos. Esses aglomerados são atribuídos à presença de irídio e de rutênio.

### Comportamento eletroquímico do PON 2R

A degradação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer de forma direta, quando ocorrem reações de redução e/ou de oxidação sobre a superfície do eletrodo, ou de forma indireta, em que espécies altamente reativas, geradas na superfície do eletrodo reagem com as moléculas orgânicas levando à sua degradação. Para verificar qual o mecanismo de degradação do PON 2R sobre os ADE e Ti/Pt, se direto ou indireto, foram realizados experimentos de voltametria cíclica no intervalo de 0,0 a 1,4 V a 50 mV s<sup>-1</sup> em meio de NaClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de PON 2R 50 ppm. A Figura 2 mostra os voltamogramas cíclicos para os ânodos em meio de NaClO<sub>4</sub> na presença e ausência do corante.



**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de NaClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na ausência (linha contínua) e na presença de PON 2R 50 ppm (linha tracejada) obtidos no intervalo de 0,0 a 1,4 V a 50 mV s<sup>-1</sup> para os eletrodos: (A) ADE-O<sub>2</sub>, (B) ADE-Cl<sub>2</sub> e (C) Ti/Pt

Os voltamogramas obtidos somente na presença do eletrólito de suporte apresentaram potenciais semelhantes para a reação de desprendimento de oxigênio, em torno de 1,15 V. Outro fator importante observado foi a diferença nos valores de corrente e, conseqüentemente, a carga associada ao fenômeno capacitivo. Os ADE apresentaram os maiores valores de corrente capacitiva, mostrando voltamogramas com perfis semelhantes aos observados na literatura.<sup>36</sup>

Segundo Trassati,<sup>37</sup> a carga associada ao fenômeno capacitivo pode ser proporcional ao número de sítios ativos da superfície resultando, assim, em uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa do material.<sup>38</sup> Portanto, pelos voltamogramas obtidos na presença do eletrólito de suporte, pode-se claramente observar que a ordem crescente da área eletroativa é  $Ti/Pt < ADE-Cl_2 < ADE-O_2$ .

Com a adição de PON 2R na solução contendo o eletrólito de suporte, não foi observado, nas voltametrias cíclicas, nenhum outro processo eletroquímico adicional, indicando que não houve a transferência direta de elétrons. Assim, o mecanismo de degradação eletroquímica do corante é de forma indireta, conforme o modelo de oxidação seletiva de compostos orgânicos proposta por Cominellis, que é mediada pela formação de radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) na superfície do eletrodo.<sup>39</sup>

### Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Para a degradação de azo corantes contendo anéis aromáticos, dois aspectos podem ser investigados. Primeiro, a remoção da coloração, que ocorre com a destruição dos grupos cromóforos da molécula, e o segundo é a destruição dos sistemas aromáticos presentes na molécula, garantindo que produtos secundários mais tóxicos do que o composto original não estejam sendo formados. Para avaliar esses dois aspectos, é preciso estudar a evolução do espectro eletrônico do corante com o tempo de eletrólise, empregando a técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. O espectro de absorção do corante PON 2R em meio de  $NaClO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi obtido na faixa de 700 a 200 nm, como pode ser visto na Figura 3.

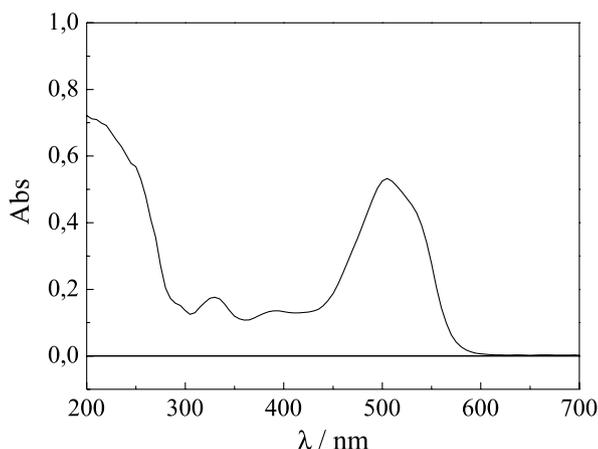


Figura 3. Espectro de UV-Vis obtido para o corante PON 2R em meio de  $NaClO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  obtido entre 700 e 200 nm

O espectro apresentou uma banda na região do visível com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 505 nm.<sup>32,40</sup> Em adição, foi observada a presença de mais três bandas de menor intensidade na região do ultravioleta com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 390, 330 e 295 nm. A banda na região do visível, responsável pela coloração do PON 2R, é atribuída à transição  $n \rightarrow \pi^*$ , referente ao grupo azo ( $-N=N-$ ).<sup>41</sup> As bandas com máximos na região do ultravioleta são atribuídas à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , referente a sistemas com anéis aromáticos.

### Efeito da densidade de corrente

Para verificar o efeito da densidade de corrente aplicada e o tempo na descoloração e degradação do PON 2R, utilizando ADE e  $Ti/Pt$ , a cada 15 min de eletrólise, eram retiradas alíquotas da célula eletroquímica e analisadas por UV-Vis e por CLAE-UV. Para todas as densidades de corrente aplicadas e para todos os eletrodos foi observada uma diminuição nas intensidades das bandas características do PON 2R em função do aumento do tempo de eletrólise, sugerindo que está ocorrendo a degradação da molécula do corante. A diminuição da banda com  $\lambda_{\text{máx}} = 505 \text{ nm}$  indica que o grupo cromóforo da molécula está sendo desfeito, fato evidenciado pela diminuição da intensidade da coloração da solução. Os espectros também mostraram que houve diminuição da intensidade das bandas na região do ultravioleta, que pode ser atribuída à diminuição da carga aromática do sistema em função da quebra de ligações nos anéis aromáticos.

A redução da coloração é importante, pois ambientes aquáticos contendo coloração diferente da natural têm diminuição da penetração da luz, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade dos gases na água.<sup>24,42</sup> Assim, o percentual de remoção da coloração da solução do PON 2R em função da densidade de corrente aplicada foi calculado a partir da Equação 1.<sup>43</sup>

$$\% \text{ descoloração} = \left( 1 - \frac{Abs_t}{Abs_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

em que  $Abs_t$  é a absorbância em um determinado tempo de eletrólise e  $Abs_0$  é a absorbância da solução antes da eletrólise, com os valores de absorbância sendo acompanhados pela banda com  $\lambda_{\text{máx}} = 505 \text{ nm}$ , responsável pela coloração do PON 2R. A Figura 4 apresenta os percentuais de descoloração em função da densidade de corrente aplicada para os diferentes eletrodos.

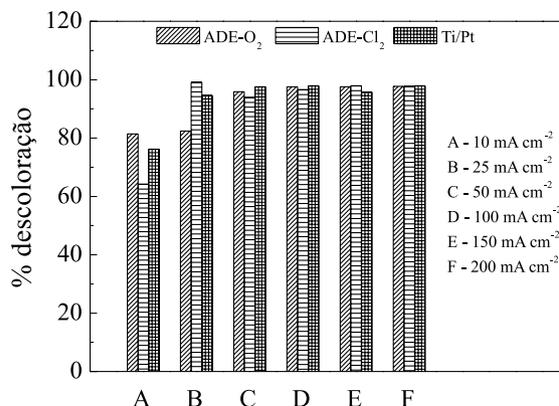


Figura 4. Percentual de descoloração da solução contendo  $NaClO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e PON 2R  $50 \text{ ppm}$  em função da densidade de corrente para os ADE e  $Ti/Pt$

Os percentuais de descoloração apresentaram valores próximos a 100%, indicando boa eficiência em termos de quebra das ligações dos grupos cromóforos da molécula. Para  $ADE-O_2$ , os percentuais de descoloração ficaram em torno de 80% para 10 e  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ ; todavia, a partir de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , os percentuais aproximaram-se de 100%. Para  $ADE-Cl_2$ , os percentuais de descoloração foram próximos a 100% a partir de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Em outras palavras, a descoloração do PON 2R sobre esse eletrodo foi praticamente independente da densidade de corrente a partir desse valor. O eletrodo de  $Ti/Pt$  apresentou percentual em torno de 75% em  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , mas a partir de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  foi observada a descoloração em torno de sua totalidade. Em termos comparativos de eficiência na descoloração do PON 2R, o  $ADE-Cl_2$

se mostrou mais eficiente, tomando como base o baixo custo, ou seja, a aplicação de menores valores de densidade de corrente.

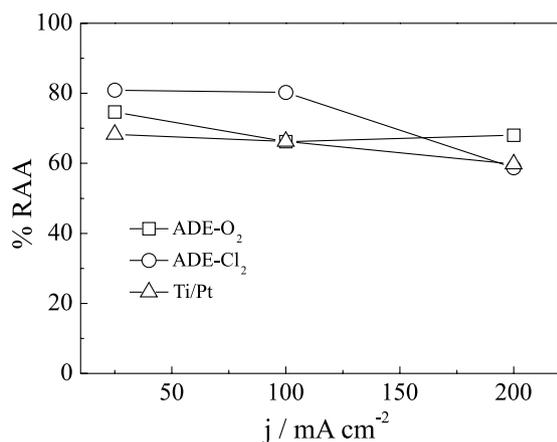
Uma relação linear entre  $\ln(C/C_0)$ , onde  $C$  é a concentração do corante em um determinado instante e  $C_0$  a concentração inicial do corante, e o tempo foi observada, indicando que a descoloração do PON 2R obedece a uma cinética de pseudoprimeira ordem. Resultados semelhantes foram obtidos para degradação eletroquímica de outros azo corantes sobre os ADE e Ti/Pt.<sup>44,19</sup>

### Redução da carga aromática

Como já comentado, outro aspecto a ser considerado no estudo de degradação dos azo corantes é a destruição de sistemas aromáticos, pois se sabe que intermediários de reação podem ser formados durante sua oxidação e alguns deles podem ser mais persistentes e ainda mais tóxicos que o composto inicial. Nesse contexto, a redução dos sistemas aromáticos foi avaliada por CLAE-UV. O percentual de remoção de anéis aromáticos (%RAA) foi calculado empregando-se a Equação 2.<sup>41</sup>

$$\%RAA = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

em que  $A_t$  é a área dos picos ao final da eletrólise e  $A_0$  é a área dos picos da amostra antes de iniciar a eletrólise. Como a importância desta Equação é a redução da carga aromática, o detector de UV foi ajustado para  $\lambda = 240$  nm. A Figura 5 apresenta os percentuais de remoção de anéis aromáticos em função da densidade de corrente aplicada para os diferentes eletrodos.



**Figura 5.** Percentual de remoção dos anéis aromáticos obtidos nas densidades de corrente de 25, 100 e 200 mA cm<sup>-2</sup> para os ADE e Ti/Pt

Para os três eletrodos, observou-se que o aumento da densidade de corrente proporcionou uma diminuição dos valores de %RAA, indicando que as reações paralelas, tais como o desprendimento de oxigênio, podem estar prevalecendo sobre as reações de quebra dos anéis aromáticos. Os maiores percentuais de redução de anéis aromáticos foram obtidos em  $j = 25$  mA cm<sup>-2</sup>, sendo que o maior valor de %RAA foi em torno de 80% para o ADE-Cl<sub>2</sub>.

Ao comparar os percentuais de remoção dos anéis aromáticos com os percentuais de remoção da coloração, pode-se perceber que para todas as densidades de corrente e todos os ânodos empregados, os valores de %RAA foram menores que % de descoloração. Esse comportamento pode ser devido ao fato do ataque das espécies reativas formadas na superfície dos eletrodos ocorrer preferencialmente no grupo azo (-N=N-), que apresenta menor energia de absorção como observado por UV-Vis. Então, sugere-se que, após o ataque do

grupo azo, ocorre a quebra dos anéis aromáticos, ou seja, o sistema  $\pi$  conjugado é desfeito.

### Análises por cromatografia de íons e carbono orgânico total

Com a intenção de verificar se além da formação de subprodutos orgânicos haveria a formação de íons inorgânicos resultantes da quebra da molécula do PON 2R, foram realizados experimentos de cromatografia de íons. Como há a presença de átomos de nitrogênio e de enxofre na molécula do corante, os ânions esperados seriam nitrato, nitrito e sulfato. Os resultados obtidos para os três eletrodos indicaram que, nas amostras eletrolisadas em 10, 25 e 200 mA cm<sup>-2</sup>, foi observada a presença de íons nitrato, fornecendo indícios de mineralização do corante, evitando a formação de amins aromáticas. O ânion nitrito não foi evidenciado, enquanto a análise de sulfato foi impossibilitada devido à sobreposição do ânion perclorato proveniente do eletrólito utilizado.

Para avaliar a influência da degradação eletroquímica na mineralização da matéria orgânica presente, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) antes e após o término da eletrólise, que durou 120 min. As densidades de corrente avaliadas foram 25, 100 e 200 mA cm<sup>-2</sup>, sendo os percentuais de remoção do COT para PON 2R apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Percentuais de remoção de carbono orgânico total (COT) das amostras contendo corante PON 2R em função de diferentes densidades de corrente após 120 min de eletrólise

j/mA cm <sup>2</sup>	ADE-O <sub>2</sub> $\Delta$ COT/%	ADE-Cl <sub>2</sub> $\Delta$ COT/%	Ti/Pt $\Delta$ COT/%
25	-	-	-
100	2%	10%	12%
200	7%	11%	15%

Os resultados obtidos mostraram que apenas em 100 e 200 mA cm<sup>-2</sup> houve diminuição do COT. A estabilidade da estrutura química do corante pode explicar o fato de ser observada uma redução da carga orgânica somente em valores elevados de densidade de corrente.

As maiores taxas de diminuição de COT foram obtidas em 200 mA cm<sup>-2</sup> para os três eletrodos empregados, e a redução máxima da carga orgânica ficou em 15% empregando-se Ti/Pt. Assim, demonstrou-se que em elevadas densidades de corrente, o Ti/Pt apresentou praticamente a mesma eficiência de descoloração frente aos ADE. No entanto, na realização dos experimentos de degradação observou-se que o aumento da densidade de corrente acarretou um aumento na reação de desprendimento de oxigênio nos ânodos. Considerando-se que a rugosidade superficial e a área eletroativa dos ânodos podem influenciar na diminuição de matéria orgânica, determinou-se a correlação entre os resultados obtidos por AFM e por voltametria cíclica.

Nas imagens de AFM foi possível observar que os ADE apresentaram superfícies mais rugosas e pelos voltamogramas cíclicos ficaram evidentes maiores valores de área eletroativa, sendo que para esses ânodos foram obtidos os menores percentuais de diminuição de COT do corante PON 2R. De acordo com o mecanismo de formação de oxigênio sobre ADE, os radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo são os responsáveis pela reação de desprendimento de oxigênio. Observou-se que o aumento da densidade de corrente levou ao aumento da quantidade de oxigênio formada. Portanto, a quantidade de radicais hidroxilas disponíveis para o ataque oxidativo ao corante foi menor, acarretando menor diminuição de COT. Em termos de redução de matéria orgânica, o eletrodo de Ti/Pt se mostrou mais eficiente. Vale ressaltar que, apesar de não ter havido completa

mineralização do PON 2R no período de tempo e nas densidades de corrente estudadas, houve acentuada diminuição da carga aromática, indicando a quebra da molécula do corante.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os eletrodos ADE-O<sub>2</sub>, ADE-Cl<sub>2</sub> e Ti/Pt apresentaram eficiência satisfatória para a descoloração do corante PON 2R, com percentuais próximos de 100% e obedecendo a uma cinética de pseudoprimeira ordem. Por voltametria cíclica observou-se que não houve processos redox envolvendo a molécula de PON 2R, evidenciando que o corante passa por oxidação indireta. Assim, o mecanismo de degradação envolve a participação de espécies reativas formadas na superfície do eletrodo. Pelos resultados de cromatografia de íons, observou-se a presença de íons nitrato após a eletrólise, sugerindo que houve diminuição da probabilidade de formação de aminas aromáticas, compostos que apresentam elevada toxicidade. Os dados de COT indicaram que o maior percentual de remoção da matéria orgânica foi obtido a 200 mA cm<sup>-2</sup> empregando-se o Ti/Pt e que, apesar de não ter ocorrido mineralização completa da matéria orgânica, foram obtidos altos percentuais de remoção de anéis aromáticos, representando diminuição de toxicidade das amostras. Os resultados sugeriram que o método eletroquímico aliado aos ADE ao eletrodo de Ti/Pt foi eficiente na degradação do corante PON 2R. Assim, comprova-se que os métodos eletroquímicos representam uma alternativa viável para remoção de azo corantes presentes em meio aquoso.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre no seguinte material: Figura 1S, onde pode ser vista a estrutura química do corante Ponceau 2R e Figura 2S, que apresenta as imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica dos ânodos: (A) ADE-O<sub>2</sub>, (B) ADE-Cl<sub>2</sub> e (C) Ti/Pt.

## AGRADECIMENTOS

À Capes (PROCAD-NF n° 2424/2008), CNPq, FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Malpass, G.; Miwa, D. W.; Machado, S. A. S.; Motheo, A. J.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *180*, 145.
- Zhou, M.; Särkkä, H.; Sillanpää, M.; *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *78*, 290.
- Scialdone, O.; Randazzo, S.; Galia, A.; Silvestri, G.; *Water Res.* **2009**, *43*, 2260.
- de Aquino-Neto, S.; Andrade, A. R.; *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 1863.
- Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M. J.; Lopes, A.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1464.
- Silva, R. G.; de Aquino-Neto, S.; Andrade, A. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 126.
- Migliorini, F. L.; Braga, N. A.; Alves, S. A.; Lanza, M. R. V.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1683.
- Rezende, L. G. P.; Prado, V. M.; Rocha, R. S.; Beati, A. A. G. E.; Sotomayor, M. D. P. T.; Lanza, M. R. V.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1088.
- Wu, M. Zhao, G.; Li, M.; Liu, L.; Li, D.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 26.
- Li, L.; Goel, R. K.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 521.
- Pannizza, M. Em *Electrochemistry for the Environment*; Comminellis, C.; Chen, G.; eds.; Springer: New York, 2010, chap. 2.
- Pelegrino, R. L.; Di Iglia, R. A.; Sanches, C. G.; Avaca, L. A.; Bertazzoli, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 60.
- Msindo, Z. S.; Sibanda, V.; Potgieter, J. H.; *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 691.
- Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; *Appl. Catal., B* **2009**, *87*, 105.
- Turro, E.; Giannas, A.; Cossu, R.; Gidarakos, E.; Mantzavinos, D.; Katsaounis, A.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 460.
- Panizza, M.; Ovattara, L.; Baranova, E.; Comminellis, C.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 365.
- Costa, C. R.; Botta, C. M. R.; Espindola, E. L. G.; Olivi, P.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 616.
- Zhou, M.; Liu, L.; Jiao, Y.; Wang, Q.; Tan, Q.; *Desalination* **2011**, *277*, 201.
- Gomes, L.; Freitas, R. G.; Malpass, G. R. P.; Pereira, E. C.; Motheo, A. J.; *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 117.
- Tanaka, S.; Nakata, Y.; Kimura, T.; Yustiawati, K. M.; Kuramitz, H.; *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 197.
- Sakalis, A.; Fytianos, K.; Nickel, U.; Voulgaropoulos, A.; *Chem. Eng. J.* **2006**, *119*, 127.
- Marmitt, S.; Pirrota, V.; Stülp, S.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 384.
- Prevot, A. B.; Fabbri, D.; Pramauro, E.; Baiocchi, C.; Medana, C.; *J. Chromatogr., A* **2008**, *1202*, 145.
- Moya, R.; Hernández, M.; García-Martín, A. B.; Ball, A. S.; Arias, M. E.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 2224.
- Ruan, X.; Liu, M.; Zeng, Q.; Ding, Y.; *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *74*, 195.
- Gnanamani, A.; Bhaskar, M.; Ganeshjeevan, R.; Chandrasekar, R.; Sekaran, G.; Sadulla, S.; Radhakrishnan, G.; *Process Biochem.* **2005**, *40*, 3497.
- Yoshioka, N.; Ichihashi, K.; *Talanta* **2008**, *74*, 1408.
- Sharma, A.; Rao, P.; Mathur, R. P.; Ameta, S. C.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *86*, 197.
- Yang, Y.; Wu, Q.; Guo, Y.; Hu, C.; Wang, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *225*, 203.
- Changgen, F.; Xiaoxi, Z.; Xia, L.; *J. Rare Earths* **2009**, *27*, 717.
- Enayatzamir, K.; Tabandeh, F.; Yakhchali, B.; Alikhani, H. A.; Couto, S. R.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 176.
- Levin, L.; Malignani, E.; Ramos, A. M.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4554.
- Diwaniyan, S.; Kharb, D.; Raghukumar, C.; Kuhad, R. C.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2010**, *210*, 409.
- Freitas, R. G.; Santos, M. C.; Oliveira, R. T. S.; Bulhões, L. O. S.; Pereira, E. C.; *J. Power Sources* **2006**, *158*, 164.
- Yoshioka, N.; Ichihashi, K.; *Talanta* **2008**, *74*, 1408.
- Turro, E.; Giannas, A.; Cossu, R.; Gidarakos, E.; Mantzavinos, D.; Katsaounis, A.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 460.
- Trassati, S.; *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 225.
- Panizza, M.; Ouattara, L.; Baranova, E.; Comminellis, C.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 365.
- Comminellis, C.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1857.
- Levin, L.; Forchiassin, F.; Viale, A.; *Process Biochem.* **2005**, *40*, 1381.
- El-Desoky, H. S.; Gnoneim, M. M.; Zidan, N. M.; *Desalination* **2010**, *264*, 143.
- Enayatzamir, K.; Tabandeh, F.; Yakhchali, B.; Alikhani, H. A.; Couto, S. R.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 176.
- Gayathri, P.; Dorathi, P. J.; Palanivelu, K.; *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 566.
- Zhou, M.; Sarkka, H.; Sillanpää, M.; *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *78*, 290.