

## II-192 - OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE FENOL E 2-NITROFENOL UTILIZANDO ANODOS ÓXIDOS MOX (M = Ru, Sn E Ti) SOBRE SUBSTRATO DE TITÂNIO

**Maria Ionete Chaves Nogueira<sup>(1)</sup>**

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará, Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

**Alice Charmilene Gomes Lima**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Mestranda em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará.

**Rinelle do Amaral Nepomuceno**

Graduanda em Tecnologia em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará.

**Larissa de Sousa Silvino**

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

**Rinaldo dos Santos Araújo**

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará. Professor do Instituto Federal do Ceará.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. 13 de maio, 2081 – Bairro de Fátima – Fortaleza – CE – CEP: 60040-531 – Brasil – Tel: +55 (85) 3307-3611 – e-mail: [rinaldo@ifce.edu.br](mailto:rinaldo@ifce.edu.br).

### RESUMO

O elevado efeito tóxico e carcinogênico apresentado pelos compostos fenólicos os torna nocivos à saúde humana e à vida aquática. Neste trabalho estudou-se a oxidação eletrocatalítica de fenol e 2-nitrofenol, sobre anodos óxidos de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  em meio aquoso. A caracterização química e superficial dos eletrodos foi realizada por energia dispersiva de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica. Estudos cinéticos para as degradações de soluções de fenol e 2-nitrofenol (20 mg/L) foram realizados à temperatura ambiente (28°C), sob agitação constante e aplicando-se potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0V. Parâmetros cinéticos do modelo não-linear de pseudo-primeira ordem aplicado mostraram para os três eletrodos que a constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ) é maior para o 2-nitrofenol, o que pode ser atribuído à presença dos substituintes  $\text{NO}_2$  e  $\text{OH}$ , os quais possibilitam o ataque eletrofílico em todas as posições do anel, enquanto na molécula de fenol a presença do grupo  $\text{OH}$ , direciona o ataque eletrofílico apenas nas posições orto e para da estrutura aromática. A máxima degradação alcançada foi de 85% para o fenol e 100% para o 2-nitrofenol utilizando eletrodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  sob potencial de 2,0V após 4 h de eletrólise.

**PALAVRAS-CHAVE:** Oxidação Eletroquímica, Fenol, 2-Nitrofenol, Anodos Óxidos.

### INTRODUÇÃO

O fenol e seus derivados nitrossubstituídos são poluentes comuns em águas residuárias industriais e de sistemas agrícolas. Estas substâncias estão ainda envolvidas na síntese de muitos compostos químicos, particularmente no campo dos pesticidas, inseticidas e corantes (AHMARUZZAMAN et al., 2005, MOHAMED et al., 2006).

A considerada solubilidade dos fenóis em água, aliada à alta reatividade e recalcitrância, tornam o lançamento destes compostos em corpos d'água receptores, um sério problema ambiental (BIELICKA-DASZKIEWICZ et al., 2004). No Brasil, o lançamento de efluentes contendo compostos fenólicos é controlado pela Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, a qual estabelece 0,5 mg/L como a concentração máxima de fenol a ser lançada por qualquer tipo de efluente.

Dentre os vários métodos para o tratamento de esgotos industriais contendo poluentes orgânicos, destacam-se: processos físico-químicos (adsorção e troca iônica), oxidação química (via oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio), degradação biológica (aeróbia ou anaeróbia) (POLAT et al., 2006 e SRIVASTAVA et al., 2006), além

da incineração (COMNINELLIS e NERINI, 1995) e processos eletroquímicos (KÖRBAHTI e TANYOLAÇ, 2003).

Processos eletroquímicos vêm sendo estudados como alternativa para a degradação de poluentes orgânicos. Por meio de técnicas eletroquímicas é possível promover a completa mineralização de poluentes orgânicos e assim reduzir a carga orgânica e tóxica lançada no meio ambiente (CAÑIZARES, et al., 2004). Estes métodos têm despertado bastante interesse devido sua versatilidade no tratamento de líquidos, gases e possíveis sólidos, além de se tratar de uma técnica ambientalmente correta, uma vez que utiliza como principal reagente o elétron, considerado um reagente limpo (PANIZZA et al., 2000)

Com base nestas considerações, neste trabalho foi estudada a degradação eletrocatalítica de fenol e 2-nitrofenol em meio aquoso sobre a superfície de anodos óxidos de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , aplicando-se potenciais de eletrólise de 1,0; 1,5 e 2,0 V vs ECS.

## MATERIAIS E MÉTODOS

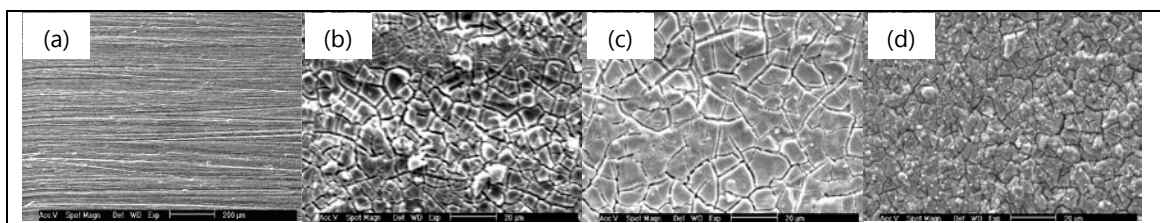
Sais de  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$  e  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) solubilizados em álcool isopropílico foram utilizados no preparo das soluções precursoras empregadas na obtenção do filme de óxido depositado sobre o substrato de titânio. O suporte de titânio, com pureza de aproximadamente 99% foi fornecido pela Companhia TiBrasil Ltda. O pH inicial em todas as soluções fenólicas a serem eletrolisadas foi 6,0. Solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25 M foi utilizada como eletrólito suporte em todos os ensaios de eletrooxidação. Os óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  foram obtidos sobre substratos de titânio pela técnica de pincelamento seguido de decomposição térmica a 500°C por 1h.

O processo de degradação foi conduzido em uma célula eletrolítica com capacidade para 50 cm<sup>3</sup> de solução, consistindo de um único compartimento e uma tampa de Teflon com quatro orifícios, três destinados à fixação dos eletrodos de referência (eletrodo de calomelano saturado ( $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ )), auxiliar (platina) e de trabalho ( $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ) e, um destinado à saída dos gases gerados durante o processo de eletrólise. O processo de eletrólise foi realizado aplicando-se potenciais constantes de 1,0; 1,5 e 2,0 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

A morfologia da superfície dos óxidos foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio PHILIPS, modelo XL-30. A composição química foi determinada pela técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um sistema LINK Analytical, modelo QX-2000 acoplado ao microscópio eletrônico. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica a 28°C, utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTA20. O monitoramento da concentração residual dos compostos fenólicos foi feito por HPLC (sistema Gilson modelo 321 UV-VIS) usando uma coluna C18 a 270 nm em modo isocrático ( $Q = 1\text{mL/min}$ ).

## RESULTADOS

Na Figura 1 estão apresentadas as micrografias da superfície do substrato de titânio (a) e dos anodos óxidos preparados de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (b),  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (c) e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  (d).



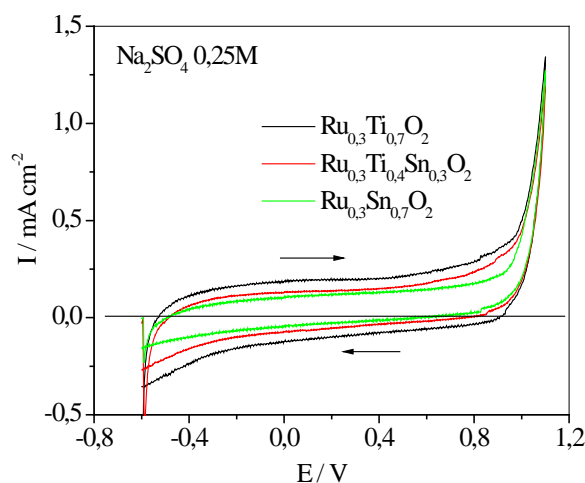
**Figura 1 - Micrografias das superfícies do substrato de titânio (a) e dos filmes de óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  (b),  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (c) e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ (d).**

Conforme pode ser observado na Figura 1, o substrato de titânio sem revestimento, apresenta superfície homogênea com ranhuras oriundas da etapa de polimento, ao passo que as superfícies dos óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , formados sobre o substrato de titânio apresentam rachaduras

características de uma morfologia descrita na literatura como barro rachado (*cracked-mud*), a qual confere elevada área superficial ao anodo dimensionalmente estável (LANZA e BERTAZZOLI, 2002).

Por meio da técnica de EDX foi possível constatar que a composição química apresentada pelas camadas dos óxidos obtidos foi bem próxima à das soluções precursoras utilizadas para obtenção dos mesmos. Os desvios máximos entre a composição nominal e a composição química ficaram em torno de 2% para os metais Ru, Ti e Sn, o que permite constatar a elevada eficiência da metodologia utilizada na preparação dos eletrodos.

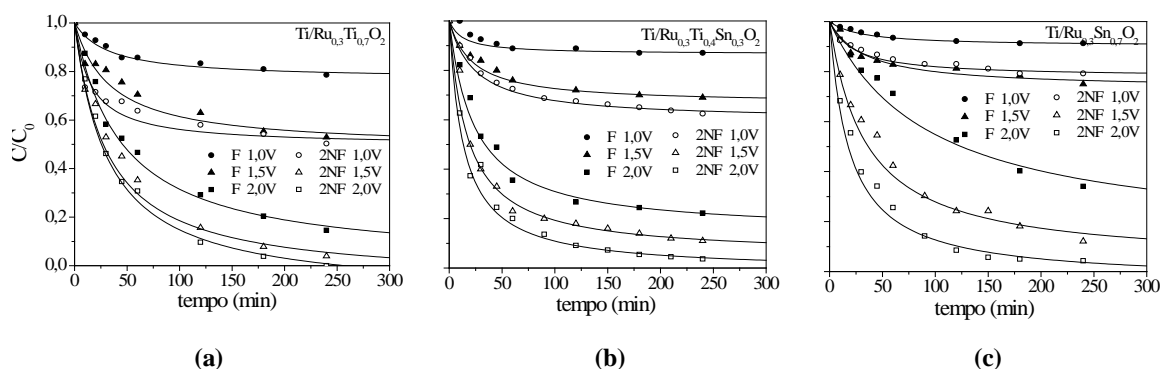
A caracterização eletroquímica dos eletrodos de óxido foi realizada por meio de voltametrias cíclicas registradas em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25 M, dentro do intervalo de potenciais de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio, correspondendo à faixa entre -0,6 e 1,1 V vs ECS. Na Figura 2 está apresentada a sobreposição dos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  obtidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25M (eletrólito suporte), velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V vs ECS,  $T = 28^\circ\text{C}$ .



**Figura 2 – Voltamogramas cíclicos obtidos sobre os óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25M (eletrólito suporte).  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , potencial entre -0,6 e 1,1V,  $T = 28^\circ\text{C}$ .**

De acordo com a Figura 2 ocorre uma diminuição da área voltamétrica à medida que se aumenta o teor de estanho na composição do óxido, observa-se ainda em todos os voltamogramas um aumento de corrente característico da reação de desprendimento de oxigênio, em aproximadamente 0,9V.

Na Figura 3 estão apresentadas as variações da concentração de fenol e 2-nitrofenol com o tempo de eletrólise, nos potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0 V vs ECS utilizando como eletrodos de trabalho os anodos óxidos de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ .



**Figura 3 – Cinética de degradação do fenol e do 2-nitrofenol sobre anodos de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  (a),  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  (b) e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  (c) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25 M.  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $T = 28^\circ\text{C}$ .**

A modelagem cinética da degradação foi realizada segundo a equação empírica de CHAN e CHU (2003), representada pela equação 1 a seguir:

$$C/C_0 = 1 - (t/(\rho + \sigma t)) \quad \text{equação (1)}$$

Onde:  $C$  é a concentração residual do composto no sistema após um dado tempo  $t$ ,  $1/\rho$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $1/\sigma$  é a constante de capacidade oxidativa e  $C_0$  é a concentração inicial da molécula fenólica.

Na Tabela 1 estão apresentados os percentuais de degradação e os parâmetros cinéticos relativos à modelagem cinética aplicada aos dados de oxidação eletroquímica do fenol e do 2-nitrofenol utilizando os anodos óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  e potenciais constantes de 1,0; 1,5 e 2,0V.

**Tabela 1: Valores das constantes cinéticas para a oxidação eletrocatalítica de fenol e 2-nitrofenol segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem aplicado.**

Eletrodo	Molécula	$E_{\text{eletrólise}}$ (V)	Remoção (%)	Parâmetros do modelo	
				$1/\rho$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$1/\sigma$
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	F	1,0	21,4	0,007	0,231
		1,5	47,1	0,015	0,517
		2,0	85,4	0,022	0,995
	2NF	1,0	49,7	0,033	0,506
		1,5	96,1	0,034	1,067
		2,0	100	0,035	1,124
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$	F	1,0	12,9	0,011	0,134
		1,5	31,1	0,015	0,335
		2,0	77,8	0,036	0,857
	2NF	1,0	37,5	0,016	0,402
		1,5	89,1	0,053	0,951
		2,0	96,4	0,074	1,013
$\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	F	1,0	8,69	0,003	0,098
		1,5	25,1	0,008	0,269
		2,0	65,9	0,009	0,881
	2NF	1,0	20,8	0,010	0,222
		1,5	87,9	0,023	0,968
		2,0	95,7	0,055	1,041

Conforme observado na Figura 3 e Tabela 1, ocorre um aumento da cinética e da eficiência de degradação dos compostos fenólicos sobre os três eletrodos de óxidos utilizados à medida que se aumenta o potencial de eletrólise.

Os valores de degradação mostram que para a molécula de fenol o maior percentual de degradação (85,4%) é atingido quando se utiliza o eletrodo de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  e potencial de 2V. Para a molécula de 2-nitrofenol, obteve-se degradação de 100% utilizando o mesmo eletrodo e aplicando-se o mesmo potencial.

Quando se utiliza o eletrodo de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  as melhores taxas de degradação obtidas foram 77,8% para a molécula de fenol e 96,4% para a molécula de 2-nitrofenol, em ambos os casos aplicando-se potencial de 2V. Para o eletrodo de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  foram atingidas degradações máximas de 65,9% para o fenol e de 95,7% para o 2-nitrofenol aplicando-se potencial de 2V.

Os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 1 mostram que a molécula nitrossubstituída é mais facilmente degradada que a molécula de fenol. Comportamento semelhante foi observado por JIANG et al., (2010).

Segundo estes autores, isto ocorre porque o grupo  $\text{NO}_2$  é elétron-retirador, sendo, portanto, um forte desativante e meta-dirigente. Já o grupo  $\text{OH}$  é elétron-doador, aumentando a densidade eletrônica nas posições orto e para. Quando os dois substituintes  $\text{NO}_2$  e  $\text{OH}$  estão presentes no anel benzênico, como é o caso da molécula de 2-nitrofenol, o ataque eletrofílico do radical hidroxil ocorre em todas as posições do anel aromático (orto, para e meta). No caso da molécula de fenol, o único grupo substituinte no anel benzênico é o  $\text{OH}$ , e, portanto o ataque eletrofílico ocorre seletivamente apenas nas posições orto e para. Assim, a molécula de 2-nitrofenol se torna mais susceptível ao ataque eletrofílico do que a molécula de fenol e conseqüentemente é degradada com maior facilidade.

## CONCLUSÕES

A composição química dos óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  determinada pela técnica semi-quantitativa de EDX mostrou a eficiência da metodologia de preparação utilizada na obtenção dos mesmos.

O aumento do teor de estanho na composição da camada de óxido provocou uma diminuição da área voltamétrica.

Os experimentos de oxidação mostraram um aumento da eficiência de degradação à medida que se aumentou o potencial de eletrólise. As degradações médias alcançadas a 2,0 V em todos os eletrodos testados foram superiores a 95% para o 2-nitrofenol e 65% para o fenol. O anodo óxido de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  apresentou performance oxidativa ligeiramente superior aos eletrodos óxidos de  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  e  $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , correspondente a 85% de degradação para o fenol e 100% para o 2-nitrofenol sob potencial de 2,0V após 4 h de eletrólise.

A molécula de 2-nitrofenol foi mais facilmente oxidada que a molécula de fenol, o que pode ser atribuído à presença de dois grupos substituintes, o grupo  $\text{NO}_2$ , meta dirigente e o grupo  $\text{OH}$ , orto/para dirigente. Nesta condição a estrutura aromática da molécula de 2-nitrofenol sofre ataque do radical  $\cdot\text{OH}$  em um maior número de posições, aumentando a reatividade reacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 14-24, 2005.
2. BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; DEBICKA, M.; VOELKEL, A. Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1052, p. 233-236, 2004.
3. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. *Electrochemical Acta*, v. 49, p. 4641-4650, 2004.
4. CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, 2003.
5. COMNINELLIS, CH.; NERINI, A. Anoxic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 23-28, 1995.
6. JIANG, Y.; ZHU, X.; LI, H.; NI, J. Effect of nitro substituent on electrochemical oxidation of phenols at boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, v. 78, p. 1093-1099, 2010.
7. KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAÇ, A. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research*, v. 37, p. 1505-1514, 2003.
8. 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, p. 345-351, 2002.
9. MOHAMED, F. S. H.; KHATER, W.A.; MOSTAFA, M.R. Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, p. 47-52, 2006.
10. PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water research*, v. 34, p. 2601-2605, 2000.
11. POLAT, H.; MOLVA, M.; POLAT, M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignine. *International Journal of Mineralogy Process*, v. 79, p. 264-273, 2006.
12. SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A*, v. 272, p. 89-104, 2006.