

## II-330 – DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE EM EFLUENTE AQUOSO SINTÉTICO USANDO ANODO DE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$

**Maria Lucimar Maranhão Lima**<sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

**Ruth Maria Maranhão Lima**<sup>(2)</sup>

Técnica em Química pela pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará.

**Maria Ionete Chaves Nogueira**<sup>(3)</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.

**Marisete Dantas de Aquino**<sup>(4)</sup>

Engenheira de Pesca pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela École des Hautes Études en Sciences Sociales de Paris.

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

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

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Oscar Benevides, 105 – Bairro: Maraponga - Fortaleza - Ceará - CEP: 60 762 - 270 - Brasil - Tel: +55 (85) 9706 0624 - e-mail: lucimar@ifce.edu.br.

### RESUMO

Neste trabalho foi investigada a eficiência do processo eletrooxidativo na remoção em solução aquosa e a temperatura ambiente (25 °C) do azo corante Acid Red 27 em diferentes concentrações (5, 10, 15 e 25 mg/L) e sob diferentes potenciais de eletrólise (1,0; 1,25; 1,5 e 2,5 V) usando como fase eletroquímica ativa óxidos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  sobre suporte de titânio metálico. Para a degradação eletroquímica foi utilizado um anodo dimensionalmente estável de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  preparado por decomposição térmica e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). As imagens MEV revelaram uma morfologia tipo barro rachado para o óxido depositado nos substratos de titânio, evidenciando uma elevada área superficial para a eletrocatalise. Os resultados por EDX indicaram uma composição experimental muito próxima à composição nominal inicial. Do ponto de vista do tratamento eletroquímico a maior eficiência de degradação eletrocatalítica encontrada foi 88,1% para uma concentração inicial de 25 mg/L em meio neutro (pH = 7,0) sob potencial de 2,5 V. Ensaios de caracterização físico-química e de toxicidade com *Aspergillus niger* em concentrações de 5 e 25 mg/L mostraram reduções de matéria orgânica de até 59,6 % e elevado crescimento fúngico pós-tratamento, o que confirma o caráter promissor do tratamento eletroquímico estudado na despoluição de sistemas aquosos contendo azo corantes recalcitrantes e extremamente danosos ao meio ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Azo corante, Tratamento eletroquímico, Degradação, Toxicidade.

### INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros problemas ambientais uma das grandes preocupações refere-se a contaminação do solo e dos recursos hídricos (tanto superficiais quanto subterrâneos) por contaminantes químicos provenientes dos diferentes setores industriais. O setor têxtil tem sido visto com maior cuidado por gerar um volume significativo de efluentes, os quais são considerados um dos mais difíceis de ser tratar por sua composição bastante complexa representada por inúmeras substâncias persistentes, tóxicas e que apresentam grande tendência à bioacumulação.

Segundo Alinasafi *et al.*, (2006) efluentes têxteis contém uma quantidade significativa de substâncias com baixa degradabilidade, como aditivos, detergentes, surfactantes e corantes. Adicionalmente corantes azo e seus

derivados apresentarem graves efeitos a saúde humana, incluindo a ocorrência de câncer (NEAMTU *et al.* 2002).

De acordo com Lucas *et al.* (2007), dentre todos os corantes, aqueles que apresentam ligações azo representam aproximadamente 70% do mercado deste insumo das indústrias têxteis. Para Cicek *et al.* (2007), corantes azóicos e seus subprodutos, como as aminas aromáticas, são altamente cancerígenos, os quais quando degradados podem gerar produtos potencialmente tóxicos evidenciando a necessidade de técnicas de tratamento de tais contaminantes de modo eficaz e seguro. A questão desafiadora consiste na escolha e utilização de técnicas adequadas para degradação das substâncias potencialmente poluidora presente nas águas residuárias oriundas da indústria têxtil sem gerar esses subprodutos mais tóxicos.

No Brasil, o consumo estimado de corantes gira em torno de 26.500 ton/ano (MARMITT *et al.* 2010). Do ponto de vista ambiental, a quantidade é significativa, considerando que esse valor representa o lançamento de cerca de 1,5 ton/dia de efluente para o meio ambiente.

Nesse contexto, este trabalho objetiva investigar a eficiência da degradação do corante Acid Red 27 (AR27) em solução aquosa por meio de tratamento eletroquímico utilizando um anodo preparado a partir de óxidos de titânio (TiO<sub>2</sub>), rutênio (RuO<sub>2</sub>) e estanho (SnO<sub>2</sub>) sobre suporte de titânio metálico, bem como avaliar qualitativamente a toxicidade da solução tratada utilizando *Aspergillus niger* AN 400 como microrganismo indicador.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Experimentalmente o anodo dimensionalmente estável (ADE) de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> foi preparado pelo método da decomposição térmica de precursores inorgânicos (TiCl<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). Inicialmente o substrato polido de titânio metálico (1cm<sup>2</sup>) foi impregnado por pincelamento com a solução dos precursores. Em seguida o solvente foi evaporado e o substrato calcinado em forno mufla a 500 °C até a formação da fase óxida (BARCELLOS, 2009; ZHENG *et al.* 2011). Este procedimento é repetido até a obtenção de uma massa depositada de 2,5 ± 0,5 mg; conforme a composição desejada, que corresponde a um revestimento com espessura de 2 µm. Atingida a composição desejada, retorna-se o eletrodo ao forno mufla a temperatura de 500 °C por mais 1 hora para a estabilização da camada de óxido formada e eliminação de possíveis impurezas residuais.

O Eletrodo preparado de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um microscópio PHILIPS, modelo XL-30. A operação de montagem dos eletrodos de trabalho consistiu em fazer o contato elétrico entre a placa metálica (substrato de titânio) e um fio de cobre, utilizando para isto cola condutora de prata. Após 24 horas de secagem, o conjunto foi inserido em um tubo em vidro de aproximadamente 10 cm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro interno. Na extremidade do eletrodo introduziu-se uma vedação em papel e resina epóxi para evitar infiltração de líquidos durante o uso dos eletrodos.

O tratamento foi realizado utilizando uma célula eletroquímica em vidro com volume reacional máximo de 60 mL de solução composta de um único compartimento com uma tampa de Teflon e quatro orifícios destinados à fixação do eletrodo de referência, do eletrodo auxiliar, do eletrodo de trabalho de (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>) e saída dos gases gerados durante o processo de degradação electrocatalítica da solução do corante Acid Red 27.

Experimentalmente, a eficiência de degradação foi determinada segundo a Equação 1:

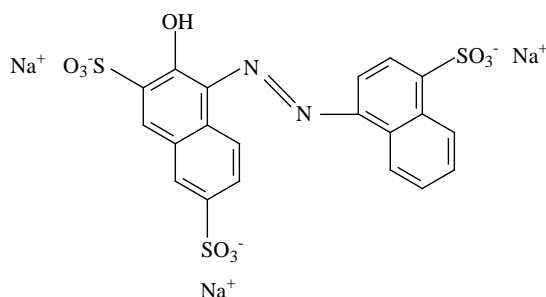
$$\text{Eficiência de degradação(\%)} = \left(1 - \frac{a_1}{a_0}\right) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:  $a_0$  é a absorbância inicial da solução do corante a ser degradada e  $a_1$  é a absorbância final da solução após tratamento electrocatalítico em um tempo de reação pré-definido.

As absorbâncias das soluções foram determinadas em um espectrofotômetro Genesys 10UV de feixe simples da Thermo Scientific no máximo comprimento de onda de absorção do corante (520 nm).

Para a avaliação da toxicidade foram preparadas placas de Petri contendo o meio de cultura Agar Sabouraud Dextrose, *Aspergillus niger* AN 400 e as soluções do corante em estudo (Acid Red 27) nas concentrações de 5

mg/L e 25 mg/L antes e após os tratamentos eletroquímicos com o anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ . Uma amostra controle (sem a presença do corante) foi utilizada para fins de comparação. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do corante AR27 usado no estudo.

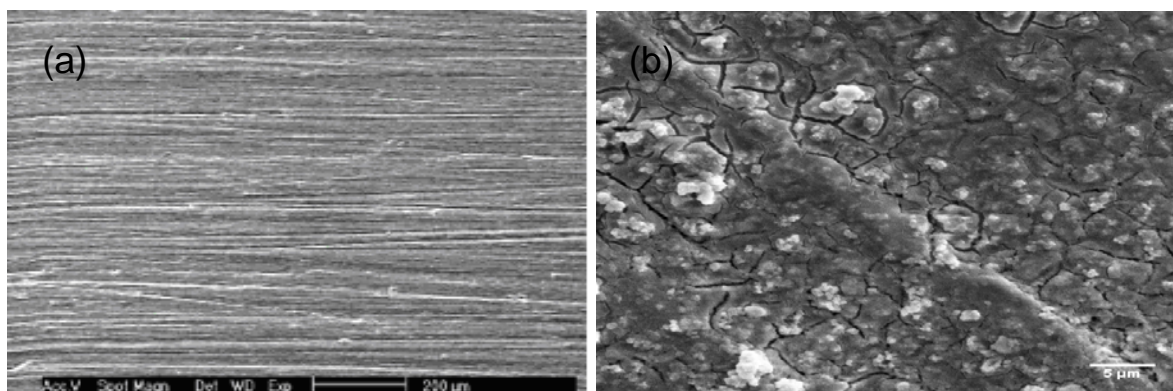


**Figura 1 - Estrutura molecular do azo corante Acid Red 27 (AR27).**

## RESULTADOS

### Caracterização do eletrodo de trabalho

A Figura 2 a seguir apresenta a micrografia das superfícies do substrato de titânio e do eletrodo de trabalho por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 2 – Imagens por microscopia eletrônica das superfícies do substrato de titânio (a) e do anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  (b).**

A micrografia da superfície do substrato de Titânio realizada por análise MEV mostrou uma superfície íntegra e homogênea, enquanto que para o eletrodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}$  observa-se a deposição de uma crosta sobre a superfície do eletrodo, provavelmente devido ao óxido formado. As rachaduras com uma morfologia tipo barro rachado (*cracked-mud surface*) tipicamente caracterizada por fendas, fissuras e micro rachaduras conferem ao eletrodo uma elevada área superficial, conforme relatado por Lanza e Bertazzoli (2002).

O espectro por EDX para o anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  obtido por decomposição térmica está apresentado na Figura 3.

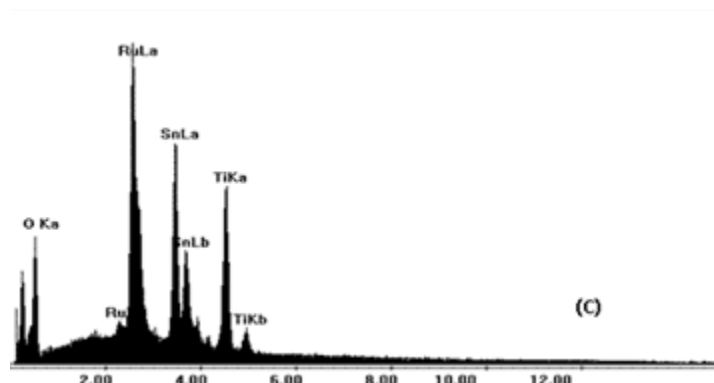


Figura 3 – Espectro por EDX para o anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ .

A análise por EDX mostrou composições muito próximas daquelas presentes na solução precursora (30% de Ru, 40% de Ti e 30% de Sn) para cada um dos óxidos, sendo encontrados valores de 31% para o Ru, 38% para o Ti e 31% para o Sn. Tal proximidade permitiu constatar a boa eficiência do processo utilizado para obtenção do eletrodo utilizado no estudo. A caracterização eletroquímica do eletrodo mostrou elevada estabilidade do material mesmo após centenas de ciclos voltamétricos entre -0,6 e 1,1 V vs ECS (resultados não apresentados).

A Figura 4 mostra os perfis de degradação por absorção molecular do azo corante Acid Red 27 nas diferentes concentrações e potenciais testados após tratamento sobre o anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ .

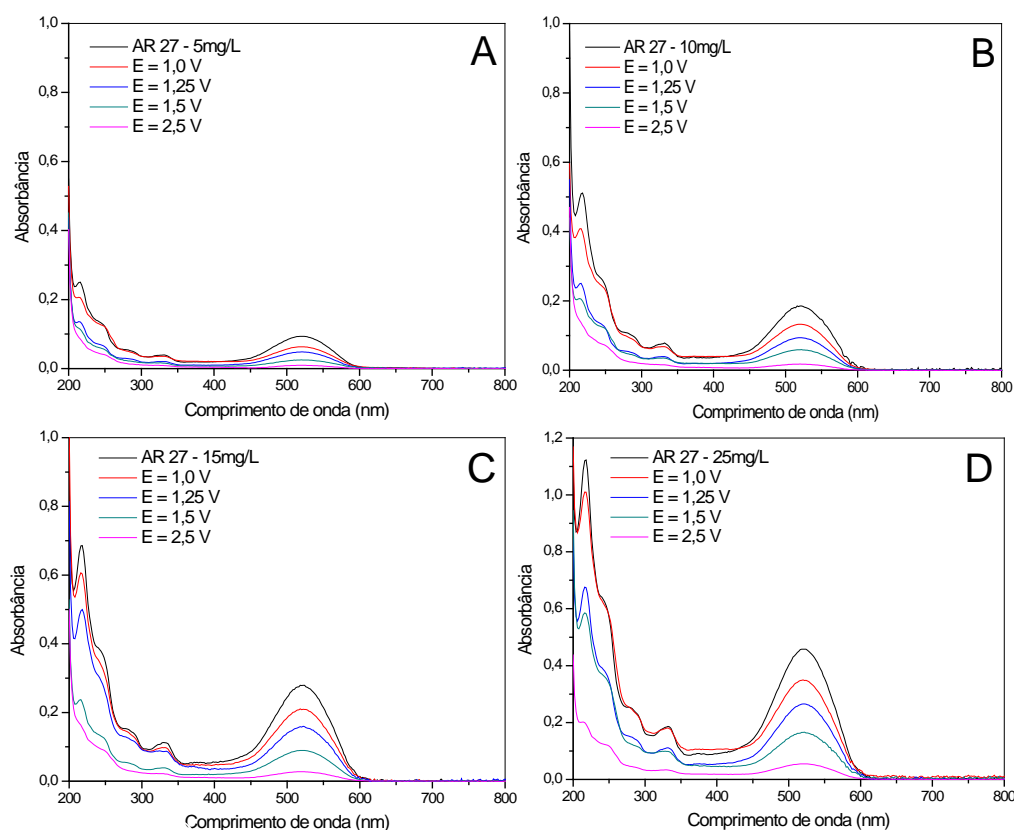


Figura 4 - Espectros no UV-Vis para a degradação do corante AR 27 usando eletrodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  nas concentrações de 5mg/L (A), 10mg/L (B), 15 mg/L (C) e 25mg/L (D).

A Tabela 1 apresenta os resultados de degradação do AR27 sobre o anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ .

**Tabela 1 – Eficiências de degradação (%) para a degradação eletrocatalítica do azo corante AR 27 em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ . pH = 7,0.**

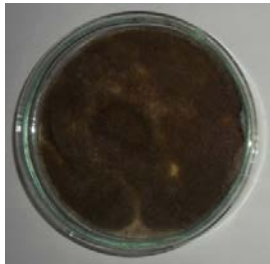
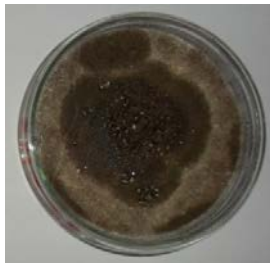

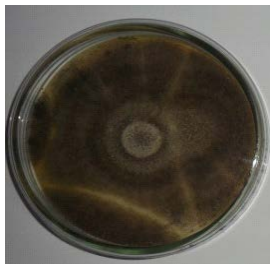
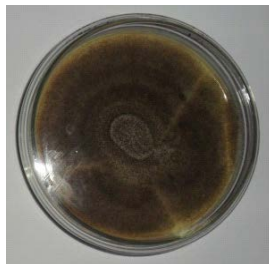
Corante	Conc. (mg/L)	Potencial (V)	Eficiência de degradação (%)
5		1,00	30,8
		1,25	51,1
		1,50	71,7
		2,50	93,5
10		1,00	27,2
		1,25	48,9
		1,50	68,3
		2,50	90,9
15		1,00	24,9
		1,25	43,1
		1,50	67,7
		2,50	89,6
25		1,00	22,2
		1,25	41,2
		1,50	63,1
		2,50	88,1

Na Tabela 4 observa-se que a eficiência de degradação do AR 27 segundo tratamento eletroquímico com eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  variou de 88,1 a 93,5% para concentrações entre 5 e 25 mg/L sob potencial de 2,5 V, enquanto que os potenciais entre 1 e 1,5 V não se mostraram efetivos para a eletro-catálise. A concentração inicial do corante apresentou leve efeito sobre a eficiência de degradação, implicando em variações máximas de 5,4 % para quantidades entre 5 e 25 mg/L. Em tempo, observou-se nos espectros UV-Vis das amostras que houve uma redução significativa do grupamento cromóforo (-N=N-) o que se traduz em uma taxa de descoloração/degradação média de aproximadamente 90 %.

Na região do ultravioleta observam-se reduções moderada das bandas referentes à parte aromática (200 a 350 nm) variando de 58% para a banda benzênica a 80% para a região naftalênica. Estes valores indicam a ocorrência de processos de mineralização parcial do corante com formação de outros compostos orgânicos mais simples, conforme observado por Gao *et al.*, (2012).

A fim de verificar a toxicidade dos efluentes gerados na degradação eletroquímica do azo corante AR27 verificou-se crescimento de *Aspergillus niger* ao longo de 7 dias de cultivo na amostra tratada para as concentrações iniciais de 5 e 25 mg/L.



Amostra controle		
Acid Red 27	5mg/L	25mg/L
Amostras iniciais		
Amostras tratadas com anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$		

**Figura 5 – Resultados do ensaio de toxicidade para o corante AR 27 utilizando *Aspergillus niger* AN 400 após tratamento eletroquímico.**

Em geral a partir dos resultados obtidos verificou-se intenso crescimento do fungo após tratamento eletroquímico, o que evidencia a presença de produtos com baixa toxicidade nas amostras investigadas.

## CONCLUSÕES

Em geral observa-se que o anodo preparado apresentou ótima concordância entre suas porcentagens atômicas nominais e experimentais evidenciando composição semelhante à das soluções percussoras utilizadas, o que demonstra a eficiência do método de decomposição térmica/pincelamento na preparação do anodo ADE.

Nas condições ótimas de estudo (pH = 7,0, T = 25°C, E° = 2,5V) o tratamento eletroquímico apresentou ótima eficiência de descoloração/degradação das soluções aquosas dos corantes para o uso do eletrodo de  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ . As degradações de corante variam entre 88,1 a 93,4 % para concentrações entre 25 e 5 mg/L do AR 27. Os espectros UV-Vis das amostras tratadas apresentaram diminuição da banda cromóforas do azo corante AR 27 bem como da parte aromática (benzênica e naftalênica), caracterizando eficiência elevada quanto ao processo de descoloração e degradação dos corantes.

Após tratamento eletroquímico com eletrodo de  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$  o perfil de crescimento fúngico observado foi semelhante ao da amostra controle, comprovando a eficiência do processo eletrocatalítico aplicado.

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALINSAFI, A.; MOTTA, M.; BONTÉ, S. L. **Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge.** Dyes and Pigments, v. 69, p. 31-39, 2006.
2. NEAMTU, M.; SIMICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTUP, A. **Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dye in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation.** Dyes Pigments, v. 53, p. 93-99, 2002.
3. LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. **Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, n. 3, p. 345-351, 2002.
4. MARMITT, S.; PIRROTA, V.; STULP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios.** Química Nova, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.
5. LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J. A. **Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's Reagent-Yeast.** Water Research, v. 41, p. 1103-1109, 2007.
5. CIÇEK, F.; OZER, D.; OZER, A.; OZER, A. **Low cost removal of reactive dyes using wheat bran.** Journal of Hazardous Materials, v. 146, n. 1-2, p. 408-416, 2007.
6. BARCELLOS, T. S. **Eletro-oxidação do ácido maléico utilizando diferentes composições de anodos dimensionalmente estáveis.** Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 98p, 2010.
7. ZHENG, F.; LI, W.; FENG, C.; JIN, Y.; GUOB, X.; CUIA, J. **Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process.** Chemical engineering Journal, v. 175, p. 349-355, 2011.
8. GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J.; SHAO, L. **Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube micro channel reactor: Decolorization and mechanism.** Chemosphere, v. 89, p. 190-197, 2012.