



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

## **Oxidação anódica de ácidos aminonaftaleno-sulfónicos com ânodos de BDD e de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>**

**Ana Sofia Freire Rodrigues**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Química Industrial**  
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Maria José Alvelos Pacheco  
Co-orientador: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

**Covilhã, Junho de 2014**



À Maria Carolina e família



*“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”*

Isaac Newton, 1687

# Agradecimentos

Agradeço à Universidade da Beira Interior, que me acolheu e me ofereceu as condições necessárias para finalizar o mestrado, contando com o apoio de vários serviços nomeadamente da Biblioteca Central.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia o apoio financeiro para a bolsa de investigação (BI) no âmbito do projecto Estratégico-UI195-2011-2012, com a referência PEst-OE/CTM/UI0195/2011, da Unidade de I&D Materiais Têxteis e Papeleiros, com o título “Degradação electroquímica de poluentes farmacêuticos”.

É imprescindível agradecer a inúmeras pessoas que contribuíram para a elaboração desta dissertação. Desde já assumo que seria impossível chegar até aqui sem o apoio que todos me prestaram, cada um de sua forma.

Começo por agradecer à pessoa a quem dedico a minha escrita, pois é sem dúvida a pessoa mais importante da minha vida. Maria Carolina agradeço-te por existires, por seres a minha fonte de inspiração, por bastar olhar para ti para ganhar logo um outro ânimo, porque a tua existência me dá força para seguir sempre em frente, porque é por ti e para ti que vivo. Acompanhaste-me no trabalho laboratorial dia após dia, ainda dentro de mim, e foi contigo que desabafei, contigo nunca estive só. Bem-hajas minha filha, és o meu maior amor.

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco, por me ter orientado, por tudo o que me ensinou, pela disponibilidade, pelas palavras de apoio e de motivação. Agradeço ainda a preocupação que teve sempre com o meu bem-estar. Um enorme bem-haja por acreditar em mim.

Agradeço à minha co-orientadora Professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes, pela orientação no trabalho desenvolvido, pelos seus ensinamentos e críticas construtivas. Agradeço o cuidado que teve comigo nesta fase tão bela da minha vida. Agradeço ainda por, em 2012, perante as dificuldades colocadas no início do mestrado, me ter dado a mão e assim impedido a minha desistência. Se não fosse isso, hoje não teria chegado até aqui.

Agradeço também à Professora Doutora Lurdes Ciriaco, que me auxiliou na voltametria cíclica e esteve sempre disponível.

Agradeço a todos os Professores desta instituição que contribuíram para a minha formação académica.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Dália, Annabel, Paulo e Nuno, que sempre tornaram os dias de trabalho laboratorial bastante agradáveis, e nunca se negaram a ajudar. Agradeço a vossa disponibilidade, o vosso apoio e, mais que tudo, o vosso carinho e amizade num momento tão especial da minha vida.

Agradeço aos meus pais, porque sempre me apoiaram, ouvindo-me sempre com interesse, me deram uma força incondicional e me motivaram dia após dia. Muito obrigada. Desde que existo, sempre fizeram tudo por mim. São os melhores pais do Universo!

Agradeço aos meus irmãos, ao Frederico que esteve mais perto e foi um alicerce nesta caminhada, obrigada pelos conselhos nos momentos menos bons e por festejar comigo as minhas alegrias, à Sónia bem-hajas pela preocupação, pelo interesse e pela disponibilidade. Bem-hajam pela amizade.

Agradeço ao meu marido, Hélder, por todos os momentos a meu lado, por todo o apoio, por todo o amor e dedicação, por todas as vezes que tolerou o meu stress e insegurança, por toda a força que me deu e, mais que tudo, pela auto-confiança que sempre me deu, ao acreditar de forma tão pura e genuína nas minhas capacidades. Agradeço também a insistência para fazer o Mestrado. Bem - hajas.

Agradeço a todos os amigos e familiares que me acompanharam nesta caminhada.



# Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência das condições experimentais na degradação eletroquímica de amins aromáticas. Para tal, escolheram-se 3 ácidos aminonaftaleno-sulfônicos, com iguais grupos substituintes, mas ocupando posições diferentes nos anéis aromáticos: ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfônico (4AN1S), ácido 5-aminonaftaleno-2-sulfônico (5AN2S), ácido 8-aminonaftaleno-2-sulfônico (8AN2S). O estudo foi realizado usando dois materiais de ânodo diferentes, o diamante dopado com boro (BDD) e o dióxido de chumbo (Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>), e utilizando como eletrólito suporte o NaCl e o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os testes foram realizados com soluções de 200 mg/L das diferentes amins, usando uma densidade de corrente de 300 A/m<sup>2</sup>. Às amostras recolhidas durante os ensaios foram realizadas medidas de absorvência, de carbono orgânico total (TOC), de carência química de oxigênio (CQO) e de azoto total (TN). Foram também realizadas determinações de concentração de amina ao longo dos ensaios, por HPLC, para permitir o estudo cinético.

Os resultados mostraram uma boa electrodegradação de todas as amins testadas, com remoções de CQO, depois de seis horas de ensaios, compreendidas entre 83 e 98% para a 4AN1S, 62 e 83% para a 5AN2S e 58 e 97% para a 8AN2S. As remoções de TOC foram inferiores, embora para muitos dos casos estudados tenham apresentado valores não muito inferiores aos de CQO, o que indica uma boa mineralização das amins estudadas.

A variação da concentração das amins ao longo dos ensaios, por HPLC, serviu para concluir que a grande maioria das reações de electrodegradação das amins apresenta uma cinética de pseudo-primeira ordem.

O estudo efetuado sobre as diferentes formas de azoto envolvidas na degradação das amins permitiu concluir que na presença de sulfato de sódio como eletrólito, independentemente da amina em estudo e do ânodo utilizado, não há praticamente eliminação de azoto, havendo apenas conversão do azoto orgânico em azoto amoniacal. Quando o eletrólito é o cloreto de sódio, qualquer que seja a amina em estudo ou o ânodo usado, durante a primeira hora de ensaio há uma eliminação superior a 50% do azoto presente inicialmente como azoto orgânico. O azoto remanescente encontra-se na forma de azoto amoniacal.

## Palavras-chave

*BDD; PbO<sub>2</sub>; Degradação eletroquímica; Ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfônico; Ácido 5-aminonaftaleno-2-sulfônico; Ácido 8-aminonaftaleno-2-sulfônico.*





# Abstract

The objective of this study was to investigate the influence of the experimental conditions on the electrochemical degradation of aromatic amines. Three aminonaphthalene sulfonic acids, with equal substituent groups positioned at different positions in the aromatic rings, were chosen: 4-aminonaphthalene-1-sulfonic acid (4AN1S), 5-aminonaphthalene-2-sulfonic acid (5AN2S), 8-aminonaphthalene-2-sulfonic acid (8AN2S). The study was conducted using two different anode materials, boron-doped diamond (BDD) and lead dioxide (Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>), and using as electrolyte NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

The tests were performed with solutions of 200 mg/L of the various amines, using a current density of 300 A/m<sup>2</sup>. Samples were taken during the assays to measure absorbance and to determine total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and total nitrogen (TN). Determinations of the amines' concentration throughout the assays were also carried out, by HPLC, to collect data for the kinetic study.

The results showed a good electrodegradation of all tested amines, with COD removal, after six hours of electrolysis, between 83 and 98% for the 4AN1S, 62 and 83% for the 5AN2S and 58 and 97% for 8AN2S. The TOC removals were lower, though for many of the studied cases only slightly lower than the COD values, which indicates a good mineralization of the studied amines.

The variation of the amine's concentration throughout the assays, determined by HPLC, have shown that the majority of the amines electrodegradation reactions presents a pseudo-first order kinetic.

The study carried out on the different forms of nitrogen involved in the degradation of the amines allowed the conclusion that the presence of sodium sulfate as electrolyte, regardless of the amine under study and the used anode, leads to the conversion of organic nitrogen to ammonia nitrogen, without any nitrogen removal from solution. When the electrolyte is sodium chloride, whatever the studied amine or the anode used, during the first hour of the test there is a removal of 50% of the initial total nitrogen, being the remaining nitrogen in the form of ammoniacal nitrogen.

## Keywords

*BDD; PbO<sub>2</sub>; Electrochemical oxidation; 4-aminonaphthalene-1-sulfonic acid; 5-aminonaphthalene-2-sulfonic acid; 8-aminonaphthalene-2-sulfonic acid.*



# Índice

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Aminas aromáticas	3
2.2	Oxidação Anódica	6
2.2.1	Material de ânodo	9
2.2.2	Estudos de Electrodegradação de aminas aromáticas	13
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Reagentes	14
3.2	Estudos por Voltametria Cíclica	14
3.3	Ensaio de Electrodegradação de ácidos amino naftaleno-sulfônicos	16
3.4	Métodos de Análise	17
3.4.1	Carência Química de Oxigênio	17
3.4.2	Carbono Orgânico Total e Azoto Total	18
3.4.3	Espectrometria de absorção no UV-Visível	19
3.4.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	20
4	Resultados e Discussão	23
4.1	Voltametria Cíclica	23
4.2	Análise de degradação das aminas por espectroscopia UV-Visível	25
4.3	Análise de remoção de CQO, TOC e Abs	30
4.4	Análise por HPLC do decaimento das diferentes aminas	35
4.5	Evolução do azoto total, dos íões amónia e oxalato ao longo da oxidação anódica	37
5	Conclusões	40
	Referências Bibliográficas	42



# Lista de Figuras

- Figura 2.1 - Mecanismo de reacções que ocorrem na electrodegradação entre os poluentes e os materiais elétrodos ( $MO_x$ ) (Comninellis, 1994).
- Figura 3.1- Montagem usada nos ensaios de electrodegradação dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos
- Figura 3.2- Curvas de calibração das aminas naftalénicas
- Figura 3.3- Curvas de calibração do ião amónia e oxalato
- Figura 4.1 - Voltametrias cíclicas para os sistemas 1000 mg/L de amina+solução  $Na_2SO_4$ , 5 g/L: a) 4AN1S; b) 8AN2S; c) 5AN2S. Inset: Voltametria cíclica da solução de  $Na_2SO_4$ , 5 g/L. Ânodo de BDD, 10  $cm^2$ .
- Figura 4.2 - Voltametrias cíclicas para os sistemas formados pela amina (1000 mg/L) +  $Na_2SO_4$  (5 g/L) a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s. Ânodo: BDD, 10  $cm^2$ .
- Figura 4.3 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação da amina 4AN1S, ao longo das 6 h, com diferentes materiais de elétrodo e diferentes eletrólitos.
- Figura 4.4 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação da amina 5AN2S, ao longo das 6 h, com diferentes materiais de elétrodo e diferentes eletrólitos.
- Figura 4.5 - Espectros de absorção de UV-Visível para a degradação da amina 8AN2S, ao longo das 6h, com diferentes materiais de elétrodo e diferentes eletrólitos.
- Figura 4.6- Variação relativa de CQO, TOC e Abs, a 220 e 240 nm, para o ensaio realizado com a amina 4AN1S, com diferentes elétrodos (BDD e Ti/Pt/ $PbO_2$ ) e diferentes eletrólitos suporte ( $Na_2SO_4$  e NaCl).
- Figura 4.7- Variação relativa de CQO, TOC e Abs, a 214 e 244 nm, para o ensaio realizado com a amina 5AN2S, com diferentes elétrodos (BDD e Ti/Pt/ $PbO_2$ ) e diferentes eletrólitos suporte ( $Na_2SO_4$  e NaCl).
- Figura 4.8- Variação relativa de CQO, TOC e Abs, a 216 e 246 nm, para o ensaio realizado com a amina 8AN2S, com diferentes elétrodos (BDD e Ti/Pt/ $PbO_2$ ) e diferentes eletrólitos suporte ( $Na_2SO_4$  e NaCl).
- Figura 4.9 - Variação no tempo da concentração das aminas, determinada por HPLC, para os ensaios de oxidação anódica usando diferentes materiais de ânodo e de eletrólitos suporte. Insets: Variação do  $\ln$  [amina] com o tempo, para obtenção dos dados usados nos ajustes cinéticos.
- Figura 4.10 - Evolução da concentração dos iões amónia e oxalato ao longo da oxidação anódica das aminas 4AN1S, 5AN2S e 8AN2S com o elétrodo de BDD e usando como eletrólito suporte sulfato de potássio.

Figura 4.11 - Evolução da concentração em azoto total ao longo dos ensaios de oxidação anódica das aminas 4AN1S, 5AN2S e 8AN2S realizados com os ânodos de BDD e de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> e usando como eletrólito suporte sulfato de potássio ou cloreto de sódio.



# Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Sobrepotencial de evolução do oxigénio em diferentes ânodos (Chen, 2004).

Tabela 3.1- Reagentes usados ao longo do trabalho laboratorial realizado

Tabela 3.2- Ensaio das aminas naftalénicas para efeitos de comparação amina/ eléctrodo/ electrólito

Tabela 4.1- Taxas de remoção de CQO e TOC para os ensaios realizados com as diferentes aminas

Tabela 4.2 - Resultados dos ajustes cinéticos representados nos insets da Figura 4.9  
y -  $\ln[\text{amina}]$ ; x - tempo em min;



# Lista de Acrónimos

A	Área do elétrodo
Abs	Absorvência
BDD	Diamante dopado com boro
c.d.o.	Comprimento de onda
CQO	Carência Química de Oxigênio
DSA	Âodos Dimensionalmente Estáveis
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
POA	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
TC	Carbono Total
TN	Azoto Total
TOC	Carbono Orgânico Total
UV	Ultra-Violeta
4AN1S	Ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfônico
5AN2S	Ácido 5-aminonaftaleno-2-sulfônico
8AN2S	Ácido 8-aminonaftaleno-2-sulfônico



# Capítulo 1

## Introdução

A necessidade que o Homem possui de conhecer sempre mais tem sido o motor da evolução. Contudo, a evolução, nem sempre direccionada no melhor sentido, tem conduzido à degradação do seu meio ambiente. A poluição dos recursos aquíferos é uma das maiores evidências de um uso inadequado do conhecimento. É urgente debruçarmo-nos sobre a poluição da água, um bem essencial à Vida.

As principais fontes de poluição da água são águas residuais provenientes da agricultura, de atividades domésticas e da indústria. Os poluentes podem ser substâncias químicas, substâncias radioativas, minerais, compostos orgânicos sintéticos, sedimentos, agentes patogénicos, entre outras.

Os processos de purificação de efluentes líquidos usados podem ser de cariz Física, Química e Bioquímica. Nos processos Físicos inserem-se a diluição, a sedimentação, a suspensão, a filtração, processos de membranas, entre outros. A principal desvantagem destes métodos reside no facto de que não resolverem o problema da poluição, apenas transferindo os poluentes de uma fase para outra. Os tratamentos Químicos baseiam-se fundamentalmente em reações de oxidação-redução, sendo os mais comuns a oxidação química, efetuada por adição de reagentes com forte ação oxidante. Os processos bioquímicos são processos que se centram na utilização de microrganismos, que assimilam e usam o substrato/polvente no seu metabolismo, sendo os poluentes orgânicos removidos por degradação biológica. Contudo, muitas vezes os poluentes apresentam baixa biodegradabilidade, podendo sofrer acumulação nos sistemas recirculantes, tornando-se poluentes persistentes.

Assim, é imprescindível investigar novas formas de “descontaminação da água” para solucionar o problema criado. Uma classe de tratamentos que se tem destacado são os processos de oxidação avançada, onde se inclui a oxidação anódica.

A presente investigação centra-se num grupo de poluentes persistentes e tóxicos, as aminas naftalenosulfónicas e na sua degradação por processos eletroquímicos, usando ânodos com elevado sobrepotencial de evolução do oxigénio. Na superfície destes ânodos ocorre a formação de radicais hidroxilo, altamente reactivos, que podem promover de uma forma não selectiva a conversão/mineralização de poluentes persistentes.

O principal objectivo do trabalho foi investigar a influência das condições experimentais na degradação eletroquímica de três aminas naftalénicas, com iguais grupos substituintes,

mas ocupando posições diferentes nos anéis aromáticos: ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfónico (4AN1S), ácido 5-aminonaftaleno-2-sulfónico (5AN2S), ácido 8-aminonaftaleno-2-sulfónico (8AN2S). O estudo foi realizado usando dois materiais de ânodo diferentes, o diamante dopado com boro (BDD) e o dióxido de chumbo (Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>), e utilizando como eletrólito suporte o NaCl e o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Esta dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos, estando uma primeira abordagem do trabalho descrita neste capítulo, a que se segue o capítulo 2, onde se apresenta uma revisão bibliográfica, onde é efectuada uma abordagem geral às aminas aromáticas em termos da sua toxicidade e biodegradabilidade, bem como, um resumo dos fundamentos e aplicações dos processos de oxidação anódica. No capítulo 3 descrevem-se os materiais e os métodos utilizados para a realização dos ensaios electroquímicos e das análises efectuadas para a monitorização da degradação destes ensaios. No capítulo 4 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. As principais conclusões e as perspectivas de trabalho futuro são, por fim, apresentadas no capítulo 5.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são contaminantes ambientais que incluem uma grande variedade de produtos orgânicos comerciais tais como herbicidas, pesticidas, corantes, fármacos, entre outros (Brillas et al., 2006). Ainda que muitos destes compostos atinjam o ambiente aquático em baixas concentrações, representam um perigo para a saúde humana, uma vez que são resistentes à degradação e de longa permanência e persistência no meio ambiente. Na realidade, os POPs apresentam o problema de acumulação nos organismos perto do topo da cadeia alimentar a um nível elevado (Inazaki et al., 2004). De entre estes poluentes, destacam-se algumas aminas aromáticas, que se encontram frequentemente no ambiente como produtos ou subprodutos de vários processos industriais (Pinheiro et al., 2004). Assim, a preocupação crescente quanto à necessidade de evitar contaminações do meio ambiente tem incentivado a procura de novas tecnologias que permitam a eliminação de POPs presentes nos mais diversos efluentes industriais e domésticos.

Os métodos convencionais de tratamento baseados na degradação biológica são os que envolvem custos menores e que permitem o tratamento de grandes quantidades de efluente. Contudo, não são muito eficientes para a remoção completa dos POPs, que apresentam baixa biodegradabilidade, pois são compostos quimicamente estáveis e resistentes ao ataque microbológico, e que podem originar produtos bióticos persistentes nas águas receptoras (Carvalho et al., 2007; Martínez-Huitl e Brillas, 2009).

Neste contexto, os métodos electroquímicos têm recebido uma grande atenção nos últimos anos, com a finalidade de eliminar estes poluentes, como é o caso das aminas aromáticas (Jüttner et al. 2000; Carvalho et al., 2007; Ciríaco et al., 2009; Pacheco et al., 2011).

#### 2.1 Aminas aromáticas

As aminas aromáticas são compostos cuja estrutura molecular possui um ou mais anéis aromáticos, podendo ter vários substituintes. Esta classe de compostos inclui moléculas simples, como a anilina, e moléculas mais complexas, com sistemas conjugados de estruturas aromáticas ou heterocíclicas e com múltiplos substituintes (Pinheiro et al., 2004).

As aminas aromáticas, para além de poderem apresentar toxicidade para a vida aquática, causando efeitos alérgicos, muitas vezes são também potencialmente carcinogénicas e mutagénicas para os seres humanos e, algumas delas conferem cor às águas, contribuindo

assim para efeitos negativos também em termos estéticos (Rnick et al., 2001; Pinheiro et al., 2004; Chen, 2006; Carvalho et al., 2008; Karim e Husain, 2009).

As principais fontes de amins no ambiente incluem vários sectores da indústria química, tais como as refinarias, a produção de corantes, têxtil, papel, plásticos, cosmética (sendo exemplo as lacas), polímeros sintéticos, adesivos e borrachas. São também provenientes da indústria farmacêutica, dos pesticidas e explosivos e ainda da combustão da gasolina e do carvão (Zhao et al., 2002; Pinheiro et al., 2004; Karim e Husain, 2009; Lu et al., 2009).

Quanto às fontes não industriais, também relacionadas com a característica carcinogénica das amins aromáticas, evidenciam-se os corantes para pintar o cabelo, os fumos do escape de automóveis e, ainda, a queima ou pirólise de matéria vegetal rica em proteínas (por exemplo, os incêndios florestais e o fumo do tabaco) (Pinheiro et al., 2004).

Uma das fontes de amins aromáticas mais referenciada na literatura é, sem dúvida, a redução da ligação azo existente em numerosos corantes utilizados em grande escala na indústria têxtil. Na realidade, uma vez que os corantes são projetados para manter a estrutura química e a cor, são, geralmente, resistentes à biodegradação completa, produzindo metabolitos, como as amins aromáticas, que podem ser mais tóxicos e mutagénicos do que as moléculas do corante (Karim e Husain, 2009; Fourcade et al., 2013).

A primeira vez que surgiu a preocupação com a exposição humana às amins aromáticas potencialmente carcinogénicas ocorreu na indústria dos corantes, no século XIX (Karim e Husain, 2009). Este problema continua atual, tendo, recentemente, os investigadores do *National Institute for Occupational Safety and Health* (EUA) relatado a existência de uma correlação entre a exposição à o-toluidina e à anilina e o aumento da incidência de cancro na bexiga (Karim e Husain, 2009). Este problema é também alvo de atenção na Europa, tendo a Comunidade Europeia feito uma lista de 22 amins aromáticas perigosas, e proibido o uso de corantes azo que possam produzir essas amins em concentrações detectáveis (cerca de 30 ppm) (CONSLEG: 1976L0769 – 16/03/2004).

Pinheiro et al. (2004), num artigo de revisão, apresentou uma lista de amins aromáticas consideradas bastante tóxicas e com maior impacto para o ambiente, nomeadamente: anilina, p-anisidina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, N, N-dimetilanilina, difenilamina, p-nitroanilina, 5-nitro-o-anisidina, 5-nitro-o-toluidina, N-nitrosodifenilamina, 2,4-diaminotolueno, p-nitrosodifenilamina, 1,2-fenilenediamina, 1,3-fenilenediamina, 4,4'-metilen-bis(2-cloroaniline), 4,4'-metilendianilina, benzidina e p-fenilenediamina. Por exemplo, o nitrosoaril ou intermediários N-Hidroxiaril foram incluídos nesta listagem devido à sua toxicidade por interagirem com a hemoglobina, causando metemoglobinemia (Pinheiro et al., 2004). No caso das cloroanilinas, a sua toxicidade está directamente relacionada com o número de átomos de cloro no composto. Os substituintes nitro também são perigosos, pois parecem ser ainda mais tóxicos que os substituintes cloro (Lu et al., 2009).

Em particular, as aminas aromáticas que apresentam um grupo ácido sulfónico no anel aromático, o que as torna bastante solúveis, são xenobióticas e apresentam elevada toxicidade (Singh et al., 2006). Muitas destas aminas, como o ácido sulfanílico e o ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfónico (4AN1S), são amplamente utilizadas como intermediários na indústria química, particularmente na produção de corantes, pesticidas, cimento, entre outras. Assim, estas aminas sendo solúveis em água e muitas delas resistentes à degradação microbiana constituem uma ameaça para o meio ambiente (Pinheiro et al., 2004).

Por tudo o que foi dito anteriormente, é de crucial importância eliminar ou minimizar o impacto causado por estes compostos, quer adoptando medidas que visem a minimização das descargas, quer desenvolvendo processos eficientes para os remover (Tan et al., 2005). Assim, tendo em conta que os métodos biológicos acarretam, de uma maneira geral, custos mais baixos, vários autores estudaram a potencial biodegradação destes compostos. Rnick et al. (2001) estudaram a degradação biológica de várias aminas aromáticas e concluíram que a potencial biodegradação dos compostos estudados variava entre o nulo (não-biodegradáveis) e o elevado, dependendo do tipo, número e posição dos substituintes no anel benzénico.

No ambiente, as bactérias são a classe de microrganismos envolvida activamente na biodegradação de poluentes orgânicos em locais contaminados (Haritash e Kaushik, 2009). Segundo estes autores, exposição destes microrganismos a níveis mais elevados de poluentes pode resultar em mudanças de adaptabilidade genética, induzindo a capacidade de degradação, que se traduz no aumento da taxa de remoção.

A formação de algumas aminas aromáticas está relacionada com a primeira etapa de biodegradação de corantes azo, em condições anaeróbicas, que envolve a redução da ligação azo (Tan et al., 1999; Aquino et al., 2013). De uma forma geral, as aminas aromáticas não são posteriormente degradadas e acumulam-se nestas condições, com a excepção de algumas aminas que contêm grupos hidroxilo ou carboxilo (Tan et al., 1999). Por outro lado, algumas aminas aromáticas contendo o grupo hidroxilo tendem a sofrer oxidação sob condições aeróbicas, embora muitas vezes com formação de compostos poliméricos que são, em geral, persistentes (Carvalho et al., 2008). No entanto, nas estações de tratamento é mais comum a degradação de algumas aminas aromáticas em condições aeróbicas (Tan et al., 1999).

Nos últimos anos, têm sido efetuados estudos no sentido de desenvolver processos em que são utilizadas peroxidases (por exemplo, *Momordica charantia*) para remover estruturas complexas de contaminantes aromáticos tóxicos dos efluentes. Neste caso, as aminas aromáticas são oxidadas pelas peroxidases, gerando radicais livres, que se juntam para formar produtos oligoméricos e poliméricos. Estes produtos tendem a precipitar em água, sendo a precipitação acompanhada pela remoção das aminas aromáticas e de outros compostos aromáticos das águas residuais (Karim e Husain, 2009). No entanto, a maioria das aminas aromáticas é resistente à acção da peroxidase.

Por tudo o que foi dito anteriormente, a degradação biológica de poluentes orgânicos é o processo mais económico, mas a resposta destes métodos para as aminas aromáticas nem

sempre é muito eficaz. Assim, estes compostos persistentes têm que ser removidos por meio de tratamentos terciários, sendo a combinação dos processos biológicos com outros processos a resposta para este problema. No estudo efectuado por Fernandes et al. (2004) concluiu-se que após a remoção de cor de um efluente da indústria têxtil contendo corantes azo, por redução em ambientes anaeróbicos, as amins aromáticas resultantes foram mineralizadas numa unidade de pós-tratamento, usando um método de oxidação anódica.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na aplicação de processos oxidativos avançados (POA), em particular a oxidação anódica, tem atraído grande interesse da comunidade científica. Estes processos, baseados na formação de radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), com elevado poder oxidante, são capazes de oxidar completamente uma vasta gama de compostos orgânicos (Panizza e Cerisola, 2009).

## 2.2 Oxidação Anódica

Nos últimos anos, um dos POAs que tem sido alvo de intenso estudo é a oxidação anódica utilizando ânodos com sobrepotencial de evolução do oxigénio elevado, como é o caso dos eléctrodos de BDD e de  $\text{PbO}_2$  (Martinez-Huitle e Brillas, 2009).

Na oxidação anódica, a electricidade é usada como uma fonte de energia limpa para a degradação de poluentes orgânicos (Cui et al., 2009). Trata-se de um processo que pode funcionar a baixas temperaturas e, na maioria dos casos, sem adição de qualquer reagente, apenas necessitando de um electrólito suporte, geralmente já presente no efluente, e sem que ocorra a formação de lamas (Santos et al., 2008; Anglada et al., 2009; Martínez-Huitle e Brillas, 2009). Nestes métodos, os poluentes orgânicos podem ser convertidos em  $\text{CO}_2$  ou, eventualmente, em produtos biodegradáveis (Comninellis, 1994).

A oxidação anódica depende de inúmeros factores, em particular, da natureza do material do eléctrodo, da composição do electrólito suporte, da densidade de corrente aplicada, sendo que estes factores influenciam a selectividade e a eficiência do processo, o mecanismo e, conseqüentemente, os produtos da reacção anódica (Muthuraman e Moon, 2012). É de realçar o facto do material de eléctrodo ser, possivelmente, o parâmetro mais importante na oxidação eletroquímica de produtos orgânicos (Panizza e Cerisola, 2005; Koparal et al., 2007).

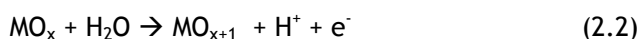
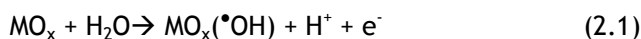
A oxidação dos poluentes na célula electrolítica pode dar-se por (Simond et al., 1997):

- Oxidação anódica directa na superfície do ânodo;
- Via radicais hidroxilo produzidos pela oxidação da água (oxidação indirecta);
- Via mediadores inorgânicos (oxidação indirecta).

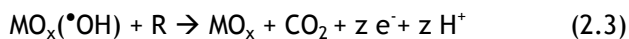
A oxidação directa ocorre, para potenciais inferiores ao sobrepotencial de evolução de oxigénio, por transferência de electrões entre os compostos orgânicos e a superfície dos eléctrodos, podendo ocorrer em eléctrodos de materiais eletrocatalíticos como a platina.

Na oxidação indirecta, os compostos orgânicos são oxidados por intermédio de espécies oxidantes geradas continuamente no ânodo, podendo esta reacção ocorrer na mediação da superfície do ânodo, como acontece com o radical hidroxilo, ou no seio da solução, como acontece com o hipoclorito.

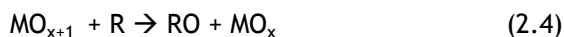
Segundo estudos efectuados por Comninellis (1994), a natureza do material de ânodo influencia fortemente a selectividade e a eficiência da oxidação dos compostos orgânicos. O mesmo autor constatou que a oxidação de muito destes compostos só ocorria, sem perda de actividade do ânodo, a potenciais elevados, na zona de evolução de oxigénio, com a formação de radicais hidroxilo. O mesmo autor constatou ainda que alguns ânodos favoreciam a oxidação parcial e selectiva dos poluentes, enquanto outros, favoreciam a mineralização (Comninellis, 1994; Panizza et al., 2001). Para interpretar estes resultados, foi proposto um modelo para a oxidação de compostos orgânicos em eléctrodos de óxidos de metais ( $MO_x$ ), com libertação simultânea de  $O_2$ . Assim, o mecanismo pode ser descrito de acordo com o esquema apresentado na figura 2.1. Inicialmente, ocorre a oxidação da água com formação de radicais hidroxilo que, dependendo do tipo de ânodo, ficam fracamente adsorvidos, dando origem a  $MO_x(^{\bullet}OH)$  (equação 2.1) ou fortemente adsorvido, com incorporação do oxigénio na estrutura do óxido (equação 2.2):



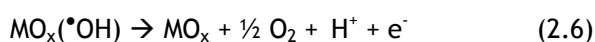
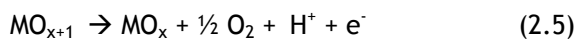
Por outro lado, também pode ocorrer a combustão do composto orgânico, por reacção com o radical hidroxilo fracamente adsorvido (equação 2.3):



Outra reacção possível é a oxidação selectiva parcial do composto orgânico (R), por reacção com  $MO_{x+1}$  (equação 2.4):



Na ausência de compostos orgânicos, ambas as formas descritas anteriormente produzem oxigénio molecular (equações 2.5 e 2.6):



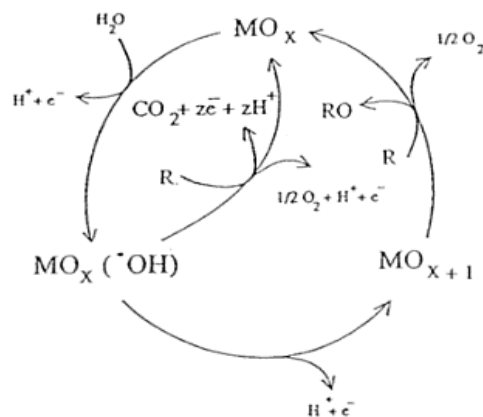


Figura 2.1- Mecanismo de reacções que ocorrem na electrodegradação entre os poluentes e os materiais eléctrodos ( $MO_x$ ) (Comninellis, 1994).

De acordo com este modelo, os ânodos podem ser classificados em activos e não activos (Panizza e Cerisola, 2009; Muthuraman and Moon, 2012). Nos ânodos activos, o metal aumenta o seu estado de oxidação pela reacção com os radicais hidroxilo. Neste caso, os eléctrodos participam na oxidação de acordo com a equação 2.4 e o par redox actua como um mediador na conversão dos compostos orgânicos.

Os eléctrodos não activos são aqueles que já se encontram no seu estado de oxidação máximo, e que não participam na oxidação, e, de uma maneira geral, conduzem à mineralização dos compostos orgânicos (equação 2.3). Na prática, a maioria dos ânodos exhibe um comportamento misto (Panizza and Cerisola, 2009).

A existência de oxidação indirecta ou mediada, com diferentes espécies heterogéneas formadas a partir da água, conduz a dois grandes métodos: a conversão electroquímica e a combustão ou incineração electroquímica. Na conversão electroquímica os produtos orgânicos são selectivamente transformados em compostos biodegradáveis, normalmente ácidos carboxílicos, enquanto na combustão electroquímica os compostos orgânicos são completamente mineralizados, isto é, são oxidados a  $CO_2$  e iões inorgânicos. Este radical é o segundo radical mais forte, em termos de poder oxidante, só sendo superado pelo  $F_2$  (Martínez-Huitle e Brillas, 2009).

Os passos controladores de um processo de electrodegradação de um composto orgânico podem ser a transferência de massa da solução para a superfície do electrodo (processo controlado por difusão) ou a transferência de electrões para a superfície do ânodo (“controle cinético”) (Comninellis, 1994; Panizza et al., 2001).

Comninellis e colaboradores (Comninellis, 1994; Panizza et al., 2001) desenvolveram um modelo matemático teórico que permite estimar a evolução do CQO e a eficiência de corrente para a combustão electroquímica de compostos orgânicos.

Quando a velocidade da reacção é controlada pelo transporte de massa (difusão), a taxa de oxidação da espécie orgânica pode ser seguida pela diminuição da CQO, que é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial CQO}{\partial t} = -\frac{Ak_m CQO}{V} \quad (2.7)$$

onde a CQO é a carência química de oxigénio (mg O<sub>2</sub>/ L), t é o tempo (s), A é a área do eléctrodo (m<sup>2</sup>), V é o volume da solução (m<sup>3</sup>) e km é o coeficiente de transferência de massa. Da integração da equação 2.7 desde t = 0 e CQO inicial (CQO<sub>i</sub>) até t e CQO obtém-se a seguinte equação:

$$CQO = CQO_i \exp\left(-\frac{Ak_m t}{V}\right) \quad (2.8)$$

Sempre que a densidade de corrente aplicada é superior a um certo limite de densidade, j<sub>lim</sub>, definido como:

$$j_{lim} = \frac{1}{8} Fk_m CQO \quad (2.9)$$

o processo electroquímico é controlado por transporte de massa, sendo F a constante de Faraday. Neste caso, a eficiência de corrente instantânea (ECI) será dada por (Panizza et al., 2001):

$$ECI = \frac{j_{lim}}{j_{exp}} \quad (2.10)$$

### 2.2.1. Material de ânodo

Tal como foi referido anteriormente o material de eléctrodo pode ser o parâmetro mais importante na oxidação electroquímica de compostos orgânicos, influenciando os mecanismos e os produtos obtidos. A eficácia da oxidação anódica para o tratamento de efluentes depende largamente das propriedades dos ânodos e das substâncias orgânicas envolvidas no processo (Cui et al., 2009). De uma maneira geral, os materiais de eléctrodo têm de satisfazer determinadas características, tais como (Pacheco, 2006):

- apresentarem estabilidade mecânica, química e electroquímica;
- terem boa condutividade eléctrica e resistência à desativação;
- não participarem em reacções que possam conduzir a um aumento de poluição;
- serem de fácil preparação e de custo reduzido.

De facto, a natureza dos materiais de ânodo influenciam a seletividade e a eficiência dos processos electroquímicos. Assim, têm sido usados diferentes materiais como eléctrodo,

nomeadamente materiais tais como  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , Pt,  $\text{IrO}_2$ , carbono vítreo, grafite e mais recentemente o Diamante Dopado com Boro (BDD).

Tradicionalmente, os materiais de ânodo mais utilizados foram a platina, a grafite, o carbono vítreo e o paládio. Esses materiais mostraram degradar compostos orgânicos, mas com eficiências de processo baixas, principalmente devido ao envenenamento das suas superfícies e posterior deteiorização (Comninellis e Pulgarin, 1991). Eléctrodos tradicionais, tais como a grafite, o carbono vítreo e o níquel, não são efetivos para a oxidação anódica (Cui, et al., 2009; Costa et al., 2009; Panizza e Cerisola, 2005), pois podem apresentar uma rápida perda de actividade.

Mais tarde, surgiram os designados ânodos dimensionalmente estáveis (DSA) feitos de óxidos metálicos depositados num substrato metálico, geralmente, titânio, dependendo o seu comportamento do óxido metálico utilizado. Assim, os eléctrodos preparados com uma camada de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  parecem não apresentar uma elevada reatividade para a oxidação de compostos orgânicos (Comninellis, 1994; Simond et al., 1997), enquanto os eléctrodos com  $\text{PbO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  têm demonstrado ser mais eficientes na sua degradação (Ciríaco et al., 2009; Santos et al., 2013)

A actividade anódica depende do valor do sobrepotencial de evolução do oxigénio para o material usado como ânodo, como se apresenta na tabela 2.1 (Chen, 2004).

Tabela 2.1- Sobrepotencial de evolução do oxigénio em diferentes ânodos (Chen, 2004).

Ânodo	Sobrepotencial / V	Condições
Pt	1,6	$\text{H}_2\text{SO}_4$ :0,5M
$\text{IrO}_2$	1,6	$\text{H}_2\text{SO}_4$ :0,5M
Grafite	1,7	$\text{H}_2\text{SO}_4$ :0,5M
$\text{SnO}_2$	1,9	$\text{H}_2\text{SO}_4$ :0,5M
$\text{PbO}_2$	1,9	$\text{HClO}_4$ :1 M
Ti/BDD	2,3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ :0,5M

Os ânodos com baixo potencial para evolução do oxigénio, tais como carbono, grafite,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ , ou platina, têm um comportamento “activo”, permitindo apenas a oxidação parcial dos compostos orgânicos (Muthuraman and Moon, 2012). Por outro lado, a mineralização completa de compostos orgânicos pode ser obtida com grande eficiência pela oxidação usando ânodos não activos, que possuem um elevado sobrepotencial de evolução do oxigénio, sendo exemplos deste tipo de eléctrodos o  $\text{SnO}_2$ , o  $\text{PbO}_2$  e o BDD.

O BDD e o Ti/ $\text{PbO}_2$  foram os usados neste trabalho, pelo que serão tratados com maior detalhe nas subsecções seguintes.

## Eléctrodo de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>

Os eléctrodos de PbO<sub>2</sub> são aplicados em processos industriais tais como conversão de energia, síntese, processos de reciclagem e tratamento ambiental (Lee et al., 2000). Estes eléctrodos podem ser obtidos pelo método termo-eletróquímico (Laurindo et al., 2000; Andrade et al., 2006) ou por eletrodeposição (Andrade et al., 2006). No método termo-eletróquímico produz-se o eléctrodo Ti/PbO através da decomposição térmica de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e, posteriormente, oxida-se eletróquimicamente o chumbo a PbO<sub>2</sub> (Laurindo et al., 2000). Assim, o PbO<sub>2</sub> pode ser eletrógerado quer em soluções ácidas como alcalinas, que contenham iões Pb<sup>2+</sup>.

Os eléctrodos de dióxido de chumbo são caracterizados por um elevado sobrepotencial de evolução do oxigénio, sendo por isso um dos ânodos mais usados para a degradação eletróquímica de poluentes, particularmente quando são dopados com alguns catiões metálicos, o que melhora a transferência do átomo de oxigénio (Awad e Galwa, 2005).

Em suma, os ânodos de PbO<sub>2</sub> têm sido estudados devido à sua elevada condutividade eléctrica, e elevado sobrepotencial para a evolução de oxigénio, para além da sua inércia química e do baixo custo que apresentam quando comparados com os de BDD. Os eléctrodos PbO<sub>2</sub> apresentam uma elevada capacidade de oxidação de poluentes orgânicos, uma vez que podem reagir com o radical hidroxilo fisicamente absorvido (PbO<sub>2</sub> (•OH)) na superfície do ânodo (Zhu et al., 2008). Segundo Quiroz e colaboradores (2005), os ânodos Pb/PbO<sub>2</sub> apresentam boas propriedades electrocatalíticas para a oxidação de p-nitrofenóis.

A mineralização do m-cresol com PbO<sub>2</sub> é muito menos eficiente do que com o BDD, devido à menor capacidade de oxidação do PbO<sub>2</sub>(•OH). Todavia, é necessário um menor tempo de electrólise para o desaparecimento total do m-cresol com PbO<sub>2</sub> do que com o BDD (Flox et al., 2009).

Pereira (2009) verificou que o B-PbO<sub>2</sub>, aplicando uma densidade de 50 mA cm<sup>-2</sup>, foi o material de eléctrodo que apresentou o melhor desempenho em termos da redução da concentração herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético e da obtenção de uma maior taxa de redução do carbono orgânico.

A actividade electrocatalítica do dióxido de chumbo depende do eletrólito suporte. Para a degradação dos corantes Acid Blue e Basic Brown, de entre vários eletrólitos estudados, o que levou à completa degradação destes corantes foi o NaCl (Awad e Galwa, 2005).

O aspecto mais crítico deste ânodo é a eventual libertação de iões chumbo para a solução (Panizza e Cerisola, 2005; Costa, et al., 2009; Martínez-Huitle e Brillas, 2009).

## Eléctrodo de BDD

Para obter BDD, os eléctrodos de diamante podem ser dopados com diferentes concentrações de átomos de boro. Para uma dopagem moderada de  $10^8$  átomos de Boro por  $\text{cm}^3$  a resistividade é  $10^4 \Omega \text{ cm}$  e o eléctrodo tem um comportamento semi-condutor, enquanto numa dopagem elevada de  $10^2$  a  $10^{21}$  átomos de Boro por  $\text{cm}^3$ , a resistividade diminui para  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  e, conseqüentemente, o material assume o comportamento de semi-metal (Panizza e Cerisola, 2005).

O eléctrodo de BDD pode ser obtido por deposição de vapor químico em vários substratos, tais como o silício (Si), titânio (Ti), nióbio (Nb), tântalo (Ta), molibdénio (W) ou carbono vítreo. O Si como substrato é muito frágil, o Nb, o Ta e o W são muito caros e a estabilidade da camada de diamante depositada no substrato de Ti ainda não é satisfatória, porque podem aparecer fissuras e causar a separação do filme de diamante durante a electrólise (Panizza e Cerisola, 2005).

A tecnologia eletroquímica usada para a oxidação de vários tipos de poluentes sofreu um importante desenvolvimento com o surgimento dos eléctrodos de BDD (Panizza e Cerisola, 2005; Kraft, 2007; Luong et al., 2009). Os primeiros estudos conduzidos com estes eléctrodos foram nas áreas de eletrosíntese, eletroanálises, e tratamento eletroquímico de efluentes e desinfecção de água potável (Panizza e Cerisola, 2005; Pecková et al., 2009). Com a utilização de filmes de diamante sintético, dopados, é possível realizar os processos oxidativos com elevada eficiência de corrente e sem perda de actividade, conduzindo à oxidação parcial ou total dos compostos orgânicos (Pacheco, 2006).

O eléctrodo de BDD possui propriedades importantes que o distinguem dos eléctrodos convencionais (Koparal et al., 2007), tais como, uma janela de potencial extremamente larga em eletrólitos aquosos e não aquosos ( $> 3\text{V}$ ); estabilidade química mesmo em meios fortemente agressivos; estabilidade à corrosão; superfície inerte com baixas propriedades de adsorção e uma forte tendência para resistir à desativação; capacidade de dupla dupla e correntes de fundo muito baixas; sobrepotencial elevado para a evolução de oxigénio. As propriedades anteriormente mencionadas fazem do BDD um material bastante promissor para diversas aplicações em eletroquímica, nomeadamente, na degradação de compostos orgânicos com elevadas eficiências de corrente e com a possibilidade de conduzir à completa mineralização de uma vasta gama de compostos orgânicos (Panizza e Cerisola, 2005; Ciríaco et al., 2009; Kapalka et al., 2009, Martinez- Huitle and Brillas, 2009; Pecková et al., 2009; Cavalcanti et al., 2013).

Tal como já foi mencionado anteriormente, dependendo do potencial aplicado, a oxidação de compostos orgânicos com eléctrodos BDD pode seguir dois mecanismos: transferência directa de electrões na região de potencial antes da evolução de oxigénio (estabilidade de água), e a oxidação indirecta através de radicais hidroxilo eletrogerados, na região de potencial de evolução de oxigénio (decomposição água) (Panizza e Cerisola, 2005; Pacheco, 2006). Assim, a oxidação a potenciais inferiores à da evolução do oxigénio pode

resultar na desativação do eletrodo devido à formação de um filme passivante na sua superfície, como consequência da polimerização radicalar de produtos que são gerados anodicamente (Panizza e Cerisola, 2005). A potenciais na região de evolução do oxigênio, são gerados radicais hidroxilo que atuam como mediadores do processo de oxidação na vizinhança da superfície do eletrodo, propiciando a que os poluentes orgânicos sejam totalmente mineralizados (Panizza e Cerisola, 2005; Brillas et al., 2006; Kapalka et al., 2009). De facto, segundo Cavalcanti et al. (2013), o BDD é actualmente considerado o ânodo mais potente para oxidação anódica.

### **2.2.2. Estudos de electrodegradação de aminas aromáticas**

A oxidação anódica de algumas aminas aromáticas tem sido estudada usando diferentes materiais de ânodo e sob diferentes condições: o ânodo de Pt foi utilizado no estudo electrodegradação da anilina (Brillas et al., 1998), de cloroanilinas (Meinero and Zerbinati, 2006) e do 5-amino-6-metil-2-benzimidazolona (Torres et al, 2003); O cloridrato de 4-amino-dimetil-anilina foi eletrodegradada usando um ânodo de um óxido ternário de Ti/Ru-Ti-Sn (Zhang et al. 2006); os ânodos de Pt e de Ti-TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> foram usados para degradar o 1-aminonaftaleno-3,6-dissulfónico (Socha et al, 2005).

O ânodo de BDD foi usado na oxidação anódica de várias aminas benzénicas com diferentes grupos substituintes, tais como o ácido 3-amino-4-hidroxi-5-nitrobenzenosulfónico, ácido 5-amino-2-metoxibenzenosulfónico, 2,4-dihidroxianiline e benzeno-1,4-diamina (Pacheco et al., 2011), tendo sido obtidos remoções de CQO superiores a 90% e remoções de TOC superiores a 60%. O ânodo de BDD também foi usado na oxidação anódica de aminas aromáticas, como a anilina e os ácidos ortanílico, metanílico e sulfanílico (Santos et al., 2010).

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Nesta secção, para além de se referirem os equipamentos e os reagentes utilizados durante o presente trabalho, faz-se uma descrição da célula electrolítica e das montagens utilizadas para os ensaios de electrodegradação dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos com o ânodo de BDD e Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>. Finalmente, apresenta-se uma descrição dos métodos usados para a monitorização dos ensaios de electrodegradação, medições de Carência Química de Oxigénio (CQO), Carbono Orgânico Total (TOC), Azoto total (TN), Análises Espectrofotométricas de absorção na zona do UV-Visível, Análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

### 3.1. Reagentes

Na tabela 3.1. apresentam-se, a marca, o grau de pureza e a estrutura molecular de todos os reagentes utilizados nos ensaios de degradação electroquímica e nos métodos analíticos usados.

### 3.2. Estudos por Voltametria Cíclica

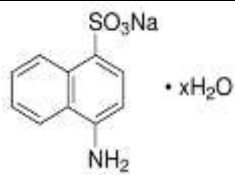
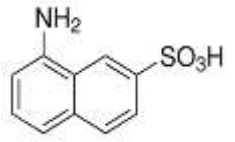
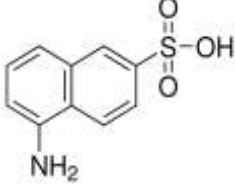
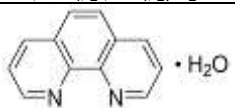
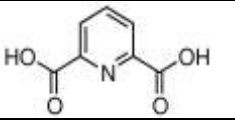
Os métodos voltamétricos são usados para investigar processos electroquímicos na superfície de eléctrodos e como ferramenta para quantificação de analitos (Pecková et al, 2009).

No presente trabalho, foi estudado o comportamento electroquímico de soluções do electrólito suporte (sulfatos; 5g/L) e de soluções deste com os ácidos aminonaftaleno-sulfónicos estudadas 4AN1S, 8AN2S e 5AN2S com concentrações de 1000 ppm.

Estes estudos voltamétricos foram efectuados numa célula electrolítica convencional, de compartimento único, com três eléctrodos, como eléctrodo de trabalho foi utilizada uma placa de BDD (A= 1 cm<sup>2</sup>), como eléctrodo de referência um eléctrodo comercial de Ag/AgCl, KCl (sat), e como eléctrodo auxiliar uma placa de platina (A= 2 cm<sup>2</sup>). Os voltamogramas foram obtidos usando-se um Potenciostato/Galvanostato Voltalab 40, modelo PGZ301, com aquisição automática de dados através do *software* VoltaMaster 4.

Os voltamogramas cíclicos foram traçados para três intervalos de potencial entre -1 a 1 V, -2 a 2 V e -3 a 3 V (vs Ag/AgCl<sub>sat</sub>) utilizando-se para cada intervalo três velocidades de varrimento, 100 mV/s, 500 mV/s e 1000 mV/s.

Tabela 3.1- Reagentes usados ao longo do trabalho laboratorial realizado

		Reagente	Marca	Grau de pureza	Estrutura Molecular		
Ensaio de Electrodegradação	Ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfônico (4AN1S)		Aldrich	97%			
	Ácido 8-aminonaftaleno-2-sulfônico (8AN2S)		Sigma	≥97%			
	Ácido 5-aminonaftaleno-2-sulfônico (5AN2S)		Aldrich	95%			
	cloreto de sódio		Absolve	99,8%,	NaCl		
	sulfato de sódio anidro		Merck	≥99%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	sulfato de potássio		Scharlau	99%	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	Teste CQO	ácido sulfúrico		(Sigma-Aldrich)	95-97%,	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Sulfato de Prata		Carlo Erba	98,5%,	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Sulfato de mercúrio		VWR Prolabo		HgSO <sub>4</sub>			
Dicromato de potássio		Panreac	99%,	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
		Fluka	99%,	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O			
1,10-fenantrolina monohidratada		Sigma-Aldrich	≥99.5 %				
Sulfato de ferro (II) heptahidratado		VWR Prolabo	99,5%,	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O			
Teste TOC e TN		Ácido clorídrico	Pronalab	37%,	HCl		
HPLC	PDA	A	Dihidrogenofosfato de sódio		Merck	98-100%	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
			dihidrogenofosfato de potássio tri-hidratado		Merck	≥99.0 %	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
		B	Metanol		Fluka	99,8%	CH <sub>3</sub> OH
	Cromatografia Iônica	Aniões	Ácido Ftálico		Merck	≥99.0 %	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
			Tris (hidroximetil)aminometano		Sigma	≥99.7 %	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>
		Catiões	D-L Ácido Tartárico		Fluka	0,1M	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
			Ácido Dipicolino		Fluka	0,02 M	
			Ác. Bórico		Aldrich	99,97 %	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

### 3.3. Ensaio de Electrodegradação de ácidos aminonaftaleno-sulfónicos

Os ensaios electroquímicos dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos foram realizados numa célula de compartimento único. A célula é constituída por um ânodo de BDD ou de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, com área imersa de 10 cm<sup>2</sup>, e uma placa de aço inoxidável com igual área, como cátodo. Nos ensaios de oxidação anódica com BDD usou-se uma fonte de alimentação da marca Laboratory DC, modelo GPS-3030D; e nos ensaios com o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> utilizou-se uma fonte de alimentação da marca Multimatrix, modelo XA3033. As placas de agitação usadas foram das marcas Metrohm e Agimatic-E, respectivamente, para os ensaios com BDD e com o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>. Na figura 3.1 encontra-se representada a montagem usada.



Figura 3.1- Montagem usada nos ensaios de electrodegradação dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos

Nos ensaios realizados, a concentração inicial dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos foi de 200 mg/L, tendo-se utilizado Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 g/L) ou NaCl (5 g/L) como electrólito suporte.

Todos os ensaios foram realizados à mesma densidade de corrente, 30 mA/cm<sup>2</sup>, tendo-se utilizado para cada ensaio 220 mL de solução. A duração dos ensaios foi de 6 horas, e foram recolhidas amostras de 10 mL, em intervalos de uma hora. A velocidade de agitação

utilizada foi de 200 rpm. Na tabela 3.2 encontra-se uma compilação dos ensaios realizados para as diferentes aminas.

Tabela 3.2- Ensaios das aminas naftalénicas para efeitos de comparação amina/ eléctrodo/ electrólito

Amina	Eléctrodo	Electrólito (5g/L)
4AN1S	BDD	Cloretos
		Sulfatos
	Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Cloretos
		Sulfatos
8AN2S	BDD	Cloretos
		Sulfatos
	Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Cloretos
		Sulfatos
5AN2S	BDD	Cloretos
		Sulfatos
	Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Cloretos
		Sulfatos

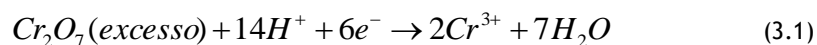
### 3.4. Métodos de Análise

De seguida apresentam-se os métodos de monitorização usados para avaliar a eficácia da eletrodegradação das diferentes aminas naftalénicas.

#### 3.4.1. Carência Química de Oxigénio

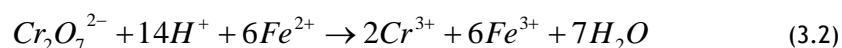
O método utilizado no presente trabalho para a determinação da Carência Química de Oxigénio foi o método titrimétrico com refluxo fechado descrito no Standard Methods (Greenberg et al.,1985).

A CQO é uma medida do oxigénio equivalente da matéria orgânica contida numa amostra que seja susceptível de ser oxidada por um oxidante forte. Esta matéria orgânica é oxidada a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente (amarelo) a crómio trivalente (verde) de acordo com a reacção 3.1:

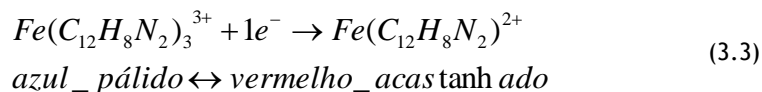


Depois da oxidação, o dicromato em excesso é titulado e os equivalentes de oxidantes consumidos durante a reacção são convertidos em mg O<sub>2</sub>/L de amostra.

No método de titulação volumétrica, utiliza-se o Sulfato Ferroso Amoniacal como titulante em que este fornece ferro (II) à solução, tal como é apresentado na reacção 3.2:



A cor vermelha acastanhada da ferroína é devida à formação de um complexo do ião ferroso com a fenantrolina, que tem lugar quando todo o dicromato é reduzido a Cr (III), e portanto um excesso de sulfato ferroso amoniacal resulta num excesso de Fe (II), como se verifica pela reacção 3.3:



A reacção da matéria orgânica com o dicromato é efectuada na presença de sulfato de mercúrio que é usado para eliminar interferências do ião cloreto; e na presença de sulfato de prata que actua como catalisador.

Experimentalmente procedeu-se da seguinte forma: colocou-se num tubo de digestão 1 mL de solução de digestão de dicromato de potássio, 1,5 mL de amostra e 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/AgSO<sub>4</sub> (através do doseador de ácido Socorex Calibrex 520). Cada amostra foi feita em duplicado, e foram efectuados sempre três brancos, nos quais se adicionou 1,5 mL de água destilada, e também dois padrões, nos quais a amostra é uma solução hidrogenoftalato de potássio com um valor de CQO de 500 mg O<sub>2</sub>/L. Depois de se adicionar ao tubo de digestão as quantidades acima referidas, estes foram fechados e homogeneizados (num vortex da marca VWR VV3), e sofreram digestão a 150°C, no digestor Merk Spectroquant TR 420, durante duas horas. Por fim, depois de arrefecer, transferiu-se o conteúdo do tubo para um erlenmeyer, adicionou-se 4 gotas de ferroína e titulou-se o excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal, usando-se um titulador automático da marca Metrohm, modelo 876 Dosimat Plus,

### 3.4.2. Carbono Orgânico Total e Azoto Total

Os teores de Carbono Orgânico Total (TOC) e Azoto Total (TN) foram determinados recorrendo-se a um analisador TOC da Shimatzu, modelo TOC-V<sub>CSH</sub>, acoplado a uma unidade de medida de TN, modelo TNM-1.

O TOC é uma medida de carbono orgânico presente numa amostra (mg C/L), estando assim correlacionado com o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra. Nos ensaios de degradação, este parâmetro permite avaliar a taxa de mineralização (transformação dos produtos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos) ao longo da electrodegradação. No equipamento usado, a concentração em carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total (TC) e a concentração de carbono inorgânico. No caso do presente trabalho, como as amostras não continham formas de carbono inorgânico, considerou-se que o valor de TOC seria igual ao de TC.

A amostra é injectada numa câmara de combustão a 680°C, com um catalizador de Pt adsorvido em partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com um fluxo de ar puro, para que a matéria orgânica seja oxidada a H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, e este último é quantificado num analisador de infravermelho dispersivo.

Antes das leituras, todas as amostras com pH superior a 6 foram sujeitas a uma correcção de pH, utilizando-se uma solução de HCl 1 M, de forma a assegurar um pH entre 2 a 3. Para a determinação deste parâmetro, todas as amostras foram diluídas 7,5 vezes. A calibração foi efectuada com soluções de hidrogenoftalato de potássio.

O TN é uma medida de azoto total presente numa amostra (mg N/L). Assim, este parâmetro permitirá valiar a potencial eliminação azoto da solução devido à formação de uma das suas espécies gasosas. Tal como foi descrito anteriormente para o TOC, o azoto existente na amostra é oxidado na câmara de combustão formando-se monóxido de azoto e dióxido de azoto. Estas espécies azotadas reagem então com o ozono (gerado no aparelho) para formar dióxido de azoto num estado excitado. Esta espécie excitada, quando regressa para o estado fundamental emite uma radiação, que irá ser medida por um detector de quimilumniscência.

Para a determinação do TN, as amostras foram todas diluídas 2 vezes. A calibração foi efectuada com soluções de nitrato de potássio.

### **3.4.3. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível**

A espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível é um método que se baseia na absorção de fótons de luz por uma molécula. A absorção de radiação electromagnética na região do UV-visível tem por base sobretudo transições electrónicas ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). As bandas características do naftaleno situam-se pelos 221, 286 e 312 nm (Silverstein et al., 1994).

Neste trabalho em concreto, foram seguidas as alterações dos espectros das amostras recolhidas ao longo do tempo de electrólise dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos. As alterações no perfil do espectro destes compostos, nomeadamente, a diminuição ou aumento de algumas das suas bandas características e o aparecimento de novas bandas a comprimentos de onda distintos, poderão fornecer informações gerais sobre a fragmentação dos compostos iniciais e/ou a formação de novos compostos.

Os espectros foram traçados num intervalo de varrimento de comprimentos de onda entre 200 e 600 nm. Os espectros foram traçados num espectrofotómetro de absorção no UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-1800.

Para o traçado dos espectros, as amostras foram diluídas 10 vezes.

### 3.4.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com um detector espectrofotométrico foi utilizada no presente trabalho para seguir o decaimento da concentração das aminas estudadas ao longo da sua degradação electroquímica.

A análise cromatográfica foi efectuada utilizando-se um sistema de HPLC da Shimadzu, que possui as seguintes componentes: uma unidade de desgaseificação dos eluentes, modelo DGU-As prominence, bomba quartenária LC-20 AD, um forno para colunas CTO-20Ac e um detector espectrofotométrico de fotodiodos SSPD-M20A.

Para a análise das amostras obtidas nos ensaios de electrodegradação dos três ácidos aminonaftaleno-sulfónicos foi usada uma coluna RP-18 de fase reversa, Purosphere® STAR (Merck), com dimensões de 250 mm x 4 mm e a fase estacionária é constituída por partículas de 5 µm de diâmetro. Foi usada uma pré-coluna com as mesmas características que a coluna analítica. Para a determinação dos compostos estudados, foram usadas as seguintes condições cromatográficas:

- Fase móvel: uma mistura de tampão fosfato (20 mM), pH 6,9 : metanol, na proporção de 70:30 (v:v), modo isocrático
- Fluxo: 0,8 mL/min
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 25 °C
- Comprimento de onda de detecção: 320 nm

Na figura 3.2 apresentam-se as curvas de calibração obtidas para cada um dos ácidos aminonaftaleno-sulfónicos.

A determinação da amónia e do ião oxalato foi efectuada por cromatografia iónica usando o equipamento de HPLC, descrito anteriormente, mas usando um detector de condutividade da marca Shimadzu, modelo CCD-10 Avp. Para a determinação do  $\text{NH}_4^+$  usou-se uma coluna da Shodex YK-A, com dimensões de 100 mm x 4,6 mm. Para o ião oxalato usou-se uma coluna Shodex IC I-524A, com dimensões de 100 mm x 4,6 mm. Foram usadas pré-colunas com as mesmas características que as colunas analíticas.

Para a determinação do anião foram usadas as seguintes condições cromatográficas:

- Fase móvel: uma solução com 2,5 mM de ácido ftálico e 2,3 mM tris(hidroximetil) aminometano, modo isocrático
- Fluxo: 1,5 mL/min
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 40°C

Para a determinação do catião foram usadas as seguintes condições cromatográficas:

- Fase móvel: uma solução aquosa com 5 mM ácido tartárico, 1mM ácido dipicolínico e 24 mM de ácido bórico, modo isocrático
- Fluxo: 1,0 mL/min
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 40°C

Na figura 3.3 apresentam-se as curvas de calibração obtidas para os ácidos aminonaftaleno-sulfônicos estudados.

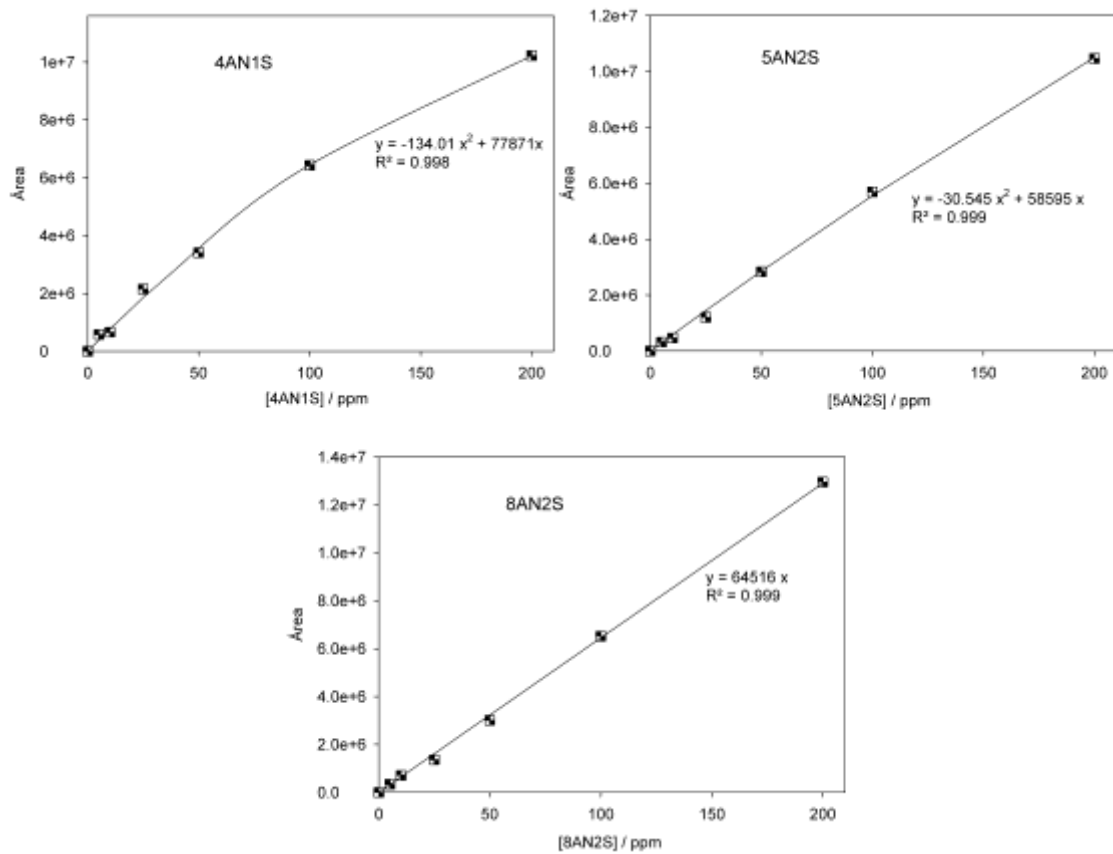


Figura 3.2- Curvas de calibração das aminas naftalénicas

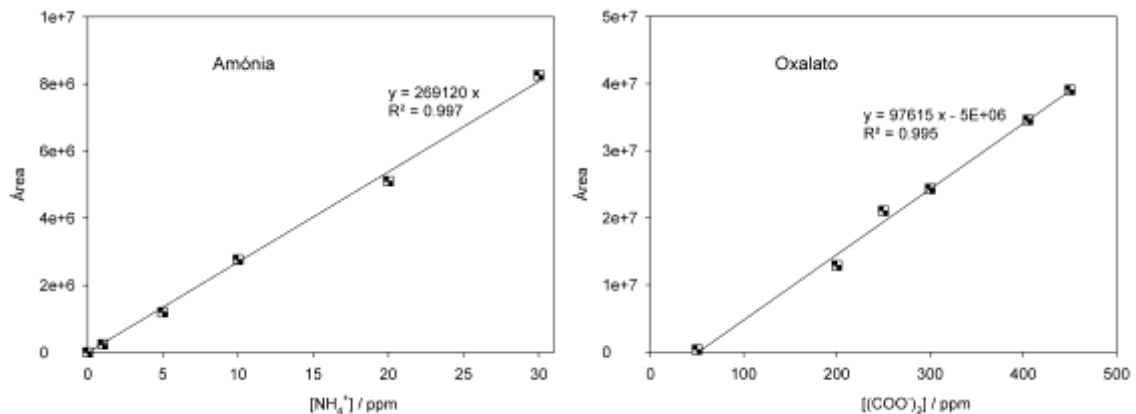


Figura 3.3- Curvas de calibração do ião amônia e oxalato

Todas as amostras e os eluente foram previamente filtradas usando, respectivamente, filtros de seringa com uma membrana de polipropileno de 0,45  $\mu\text{m}$  (VWR), e filtros de polipropileno hidrofílico (PAL), de 0,45  $\mu\text{m}$  (filtração a vácuo). Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água desionizada tipo Mili-Q.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Nesta secção, são apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho laboratorial. Na primeira parte são apresentados e discutidos os voltamogramas cíclicos obtidos para os diferentes ácidos aminonaftaleno-sulfónicos, entre -3 a 3 V e às diferentes velocidades de varrimento de 100 mV/s, 500 mV/s e 1000 mV/s. Nos subcapítulos seguintes são discutidos os resultados obtidos na oxidação anódica das aminas estudadas.

### 4.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que visa a interpretação da estabilidade de compostos quando submetidos a um potencial elétrico, indicando a possibilidade de ocorrência de reações de oxidação-redução das aminas estudadas na zona de estabilidade do solvente ou do eletrólito, neste caso, a água e o sulfato de sódio (5 g/L). A figura 4.1 diz respeito às voltametrias cíclicas efetuadas com as três aminas. Nestes voltamogramas podemos observar que as aminas 4AN1S, 8AN2S e 5AN2S podem ser oxidadas a potenciais antes da zona de evolução de oxigénio, como se pode constatar nos respetivos voltamogramas, traçados a várias velocidades de varrimento e que apresentam vários picos anódicos consecutivos, que se encontram melhor definidos para velocidades de varrimento mais baixas.

Na figura 4.2, onde se encontram os voltamogramas efetuados a 100 mV/s, podemos verificar que:

- O voltamograma só com o eletrólito apresenta um pico anódico a 1,7 V vs Ag/AgCl, KCl sat, que antecede a evolução de oxigénio e que corresponde à oxidação do sulfato a persulfato. Comparando com os voltamogramas das aminas verificamos que todas elas apresentam picos anódicos a potenciais inferiores ao da oxidação do eletrólito, mas que para a amina 5AN2S, a corrente na zona do pico de oxidação do eletrólito é bastante superior à do eletrólito, parecendo sofrer um terceiro processo de oxidação mais significativo que as outras 2 aminas.
- As aminas 8AN2S e 5AN2S apresentam um perfil voltamétrico mais próximo, talvez pelo fato de apresentarem os grupos substituintes em anéis distintos, contrariamente à amina 4AN1S cujos grupos substituintes se apresentam no mesmo anel e também por ambas estarem inicialmente na forma protonada. No entanto, comparando os voltamogramas da amina 5AN2S com o da 8AN2S, a primeira apresenta uma maior intensidade de corrente nos 2 primeiros picos anódicos o que

parece indicar que a oxidação é favorecida quando os 2 grupos substituintes estão localizados em oposição nos dois anéis napatlênicos.

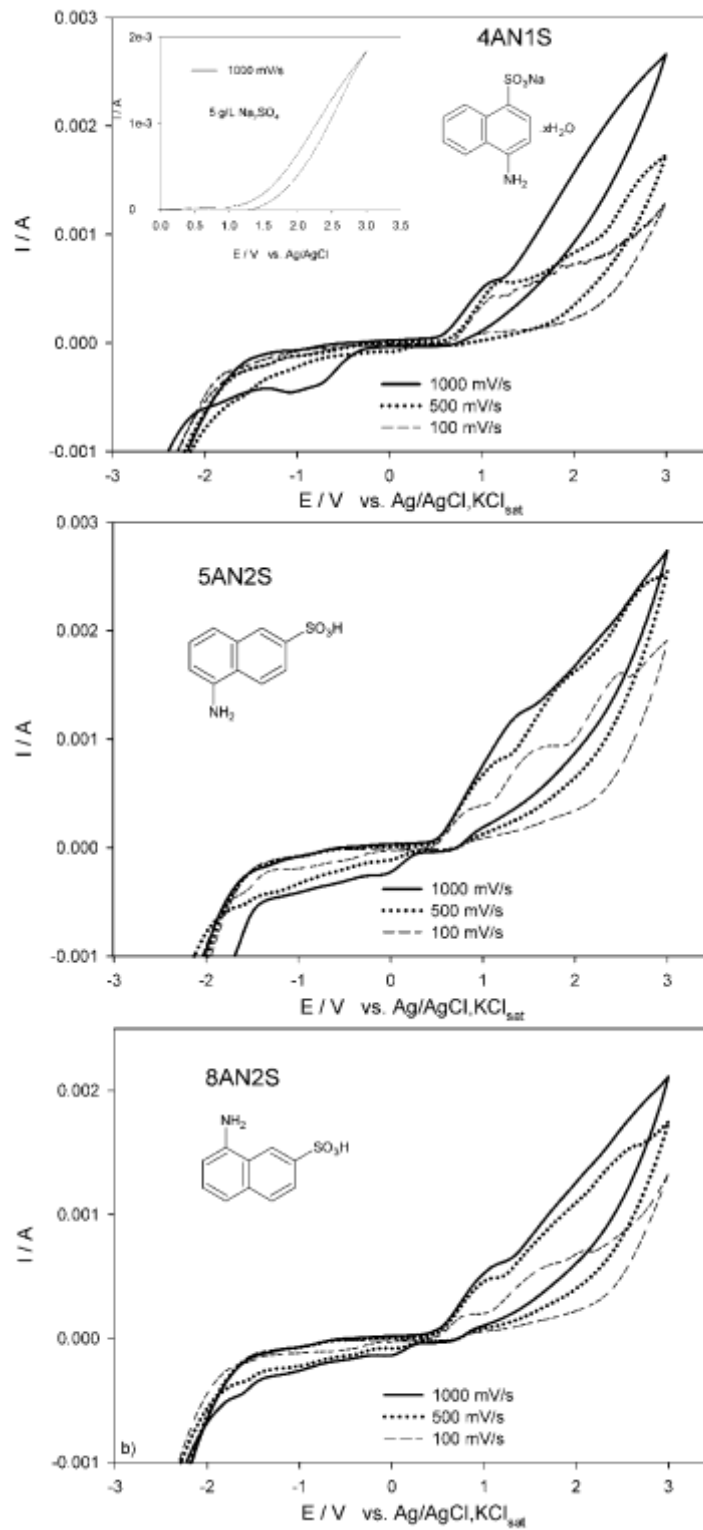


Figura 4.1 - Voltmetrias cíclicas para os sistemas 1000 mg/L de amina+solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 g/L: a) 4AN1S; b) 8AN2S; c) 5AN2S. Inset: Voltmetria cíclica da solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 g/L. Ânodo de BDD, 10 cm<sup>2</sup>.

- A amina 4AN1S é aquela cujo primeiro pico de oxidação aparece ligeiramente mais tarde, apresentando um perfil voltamétrico um pouco diferente das outras duas, o que se deverá ao fato de esta amina inicialmente já estar na forma de sal e as outras na forma protonada, além de ter os dois grupos substituintes no mesmo anel.
- Pelo comportamento voltamétrico a amina cuja degradação se prevê que seja bastante mais fácil é a 5AN2S, seguida pela 8AN2S e finalmente a 4AN1S.

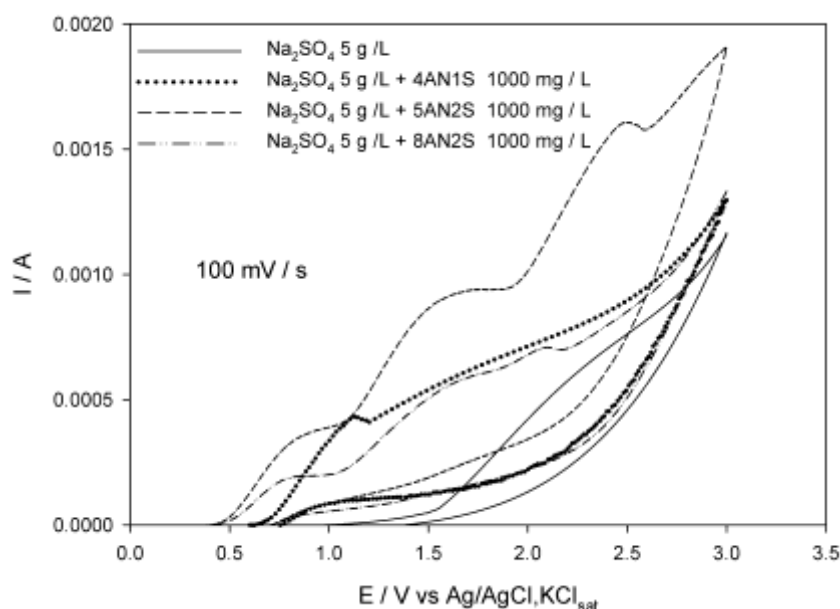


Figura 4.2 - Voltametrias cíclicas para os sistemas formados pela amina (1000 mg/L) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5 g/L) a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s. Ânodo: BDD, 10  $\text{cm}^2$ .

## 4.2. Análise da degradação das aminas por espectroscopia UV-Visível

Os espectros de absorção de UV-Visível dão-nos a conhecer a forma como ao longo do ensaio de oxidação anódica o espectro de absorção da solução em estudo se modifica, dando a entender que, por um lado, a remoção dos poluentes persistentes acontece sempre que se verificam reduções de absorvência relativas às bandas características das aminas, e, por outro, há formação de novas ligações químicas sempre que se observa o aparecimento de novas bandas a comprimentos de onda distintos dos observados para as bandas de absorção características das aminas em estudo.

Na figura 4.3 apresentam-se os espectros de absorção de UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo para os ensaios realizados com a amina 4AN1S, que apresenta

bandas de absorção características aos 220 nm, 240 nm e 325 nm. Quando se utiliza o NaCl como eletrólito suporte no ensaio de degradação anódica, as bandas características da amina já não são visíveis ao fim da primeira hora de ensaio, quer se utilize o ânodo de BDD ou o de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>. Por outro lado, quando se utiliza como eletrólito suporte o sulfato de sódio a degradação da amina parece ser mais atenuada, pois há uma redução gradual da intensidade das bandas de absorção. Em relação aos materiais de eléctrodo, a diminuição da intensidade de absorção das bandas características é sempre mais rápida para os ensaios realizados com o eléctrodo de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>. Para esta amina, praticamente não se observa a formação de turvação da solução, qualquer que seja o eléctrodo ou o eletrólito usados.

Os espectros de absorção de UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo para os ensaios realizados com a amina 5AN2S encontram-se ilustrados na figura 4.4. As bandas de absorção características desta amina são a 214, 244 e 322 nm e, também aqui, quando se utiliza o NaCl como eletrólito suporte ao fim da primeira hora de ensaio as bandas características da amina já não são visíveis. Quando a eletrodegradação é na presença de sulfatos, também para esta amina se dá uma redução gradual da intensidade as bandas de absorção características, tanto quando se usa como ânodo o BDD como o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>. Esta amina apresenta tendência para a formação de turvação quando o electrólito suporte é o sulfato de sódio.

Os espectros de absorção de UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo para os ensaios realizados com a amina 8AN2S (figura 4.5), cujos máximos de absorção característicos se encontram a 216, 230, 246 e 340 nm, apresentam um comportamento muito semelhante ao anteriormente descrito para as outras aminas.

Nas três aminas é possível verificar que no caso em que se utiliza o NaCl como eletrólito, há formação de uma banda de absorção, com máximo aos 290 nm, que corresponde à formação de hipoclorito. A intensidade desta banda é mais acentuada quando se utiliza o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> como ânodo.

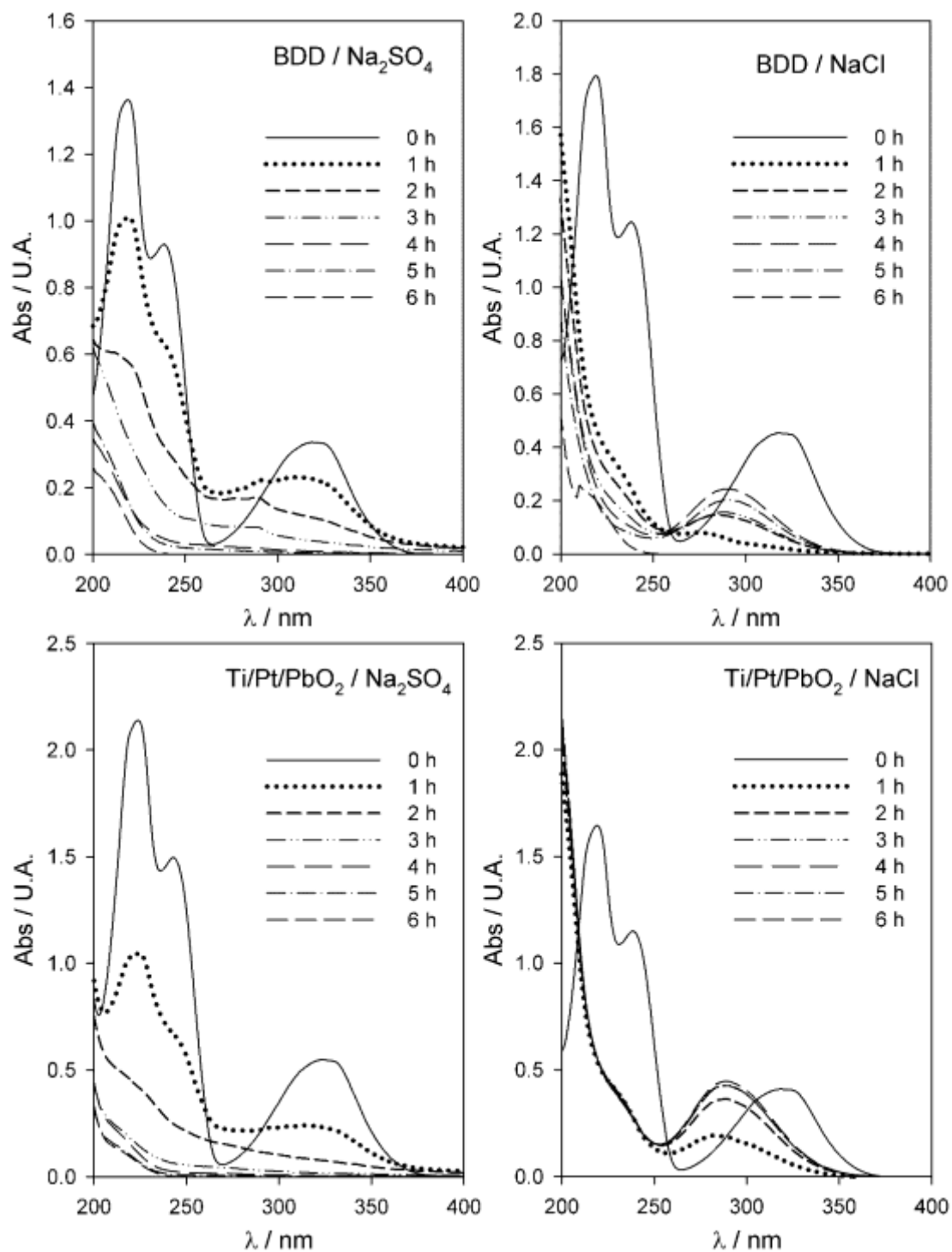


Figura 4.3 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação da amina 4AN1S, ao longo das 6 h, com diferentes materiais de eletrodo e diferentes eletrólitos.

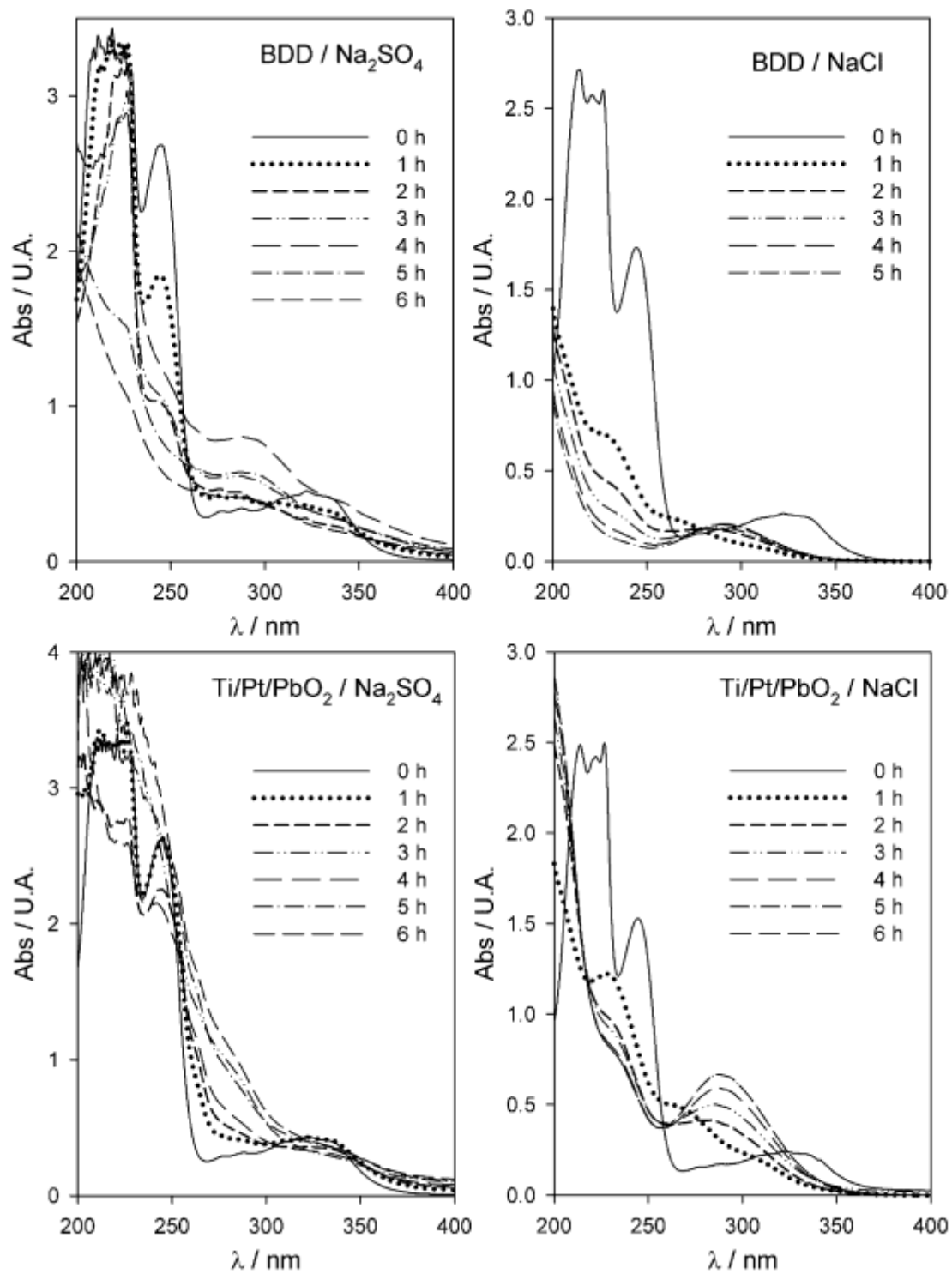


Figura 4.4 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação da amina 5AN2S, ao longo das 6 h, com diferentes materiais de elétrico e diferentes eletrólitos.

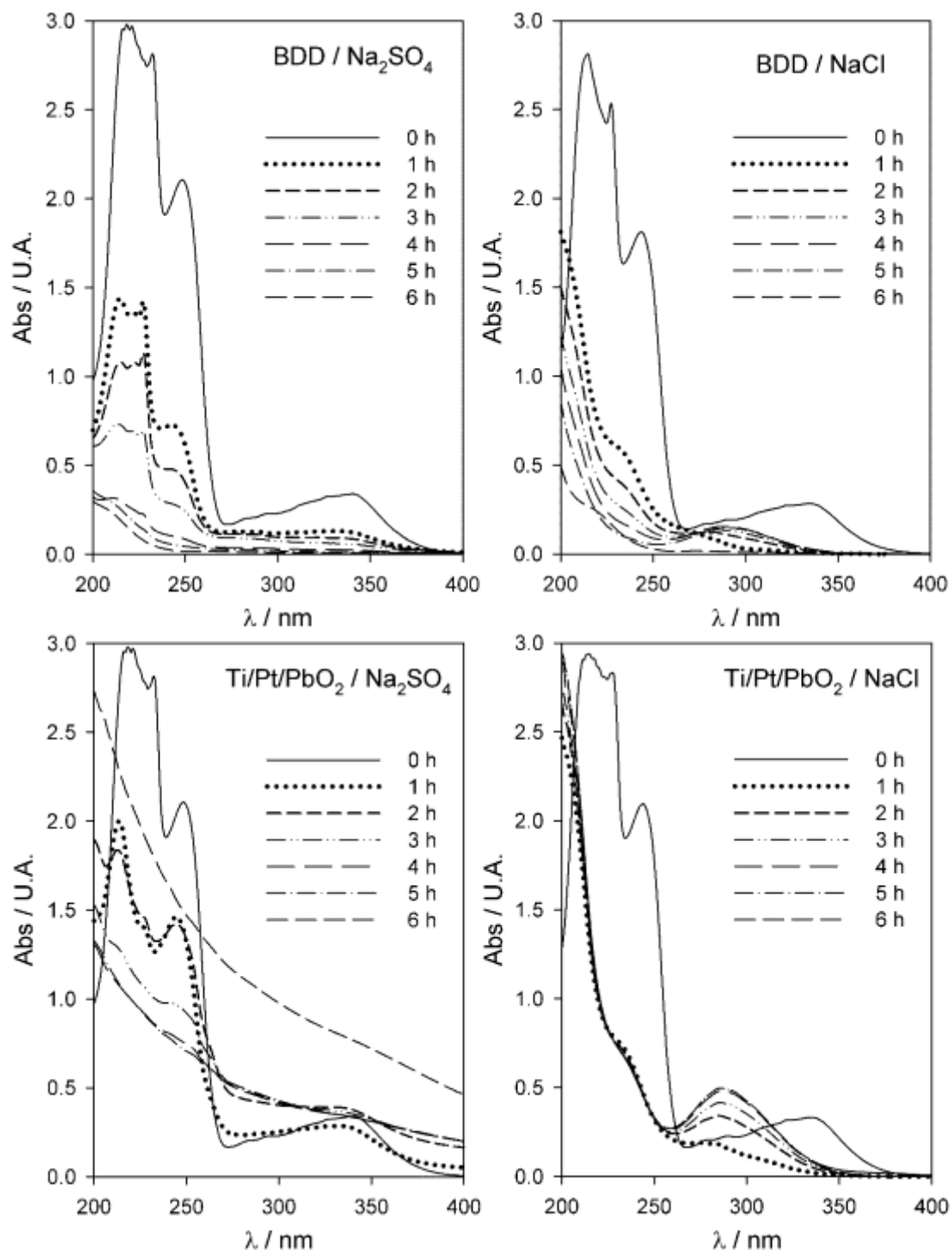


Figura 4.5 - Espectros de absorção de UV-Visível para a degradação da amina 8AN2S, ao longo das 6h, com diferentes materiais de eletrodo e diferentes eletrólitos.

### 4.3. Análise da remoção de CQO, TOC e Abs

O estudo da remoção de CQO e de TOC ao longo dos ensaios de eletrodegradação das diferentes aminas foi efetuada testando dois eletrólitos suporte, o sulfato de sódio e o cloreto de sódio, e dois materiais de eletrodo diferentes, o BDD e o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>.

Nas figuras 4.6 a 4.8 apresentam-se os resultados da oxidação anódica para as três aminas em estudo, expressos como medidas de CQO/CQO<sub>0</sub>, de TOC/TOC<sub>0</sub> e de Abs/Abs<sub>0</sub>, esta última para dois dos comprimentos de onda característicos de cada uma das aminas. Os comprimentos de onda usados foram escolhidos de modo a evitar a influência nos resultados de absorvência do hipoclorito formado aquando da utilização do NaCl com eletrólito.

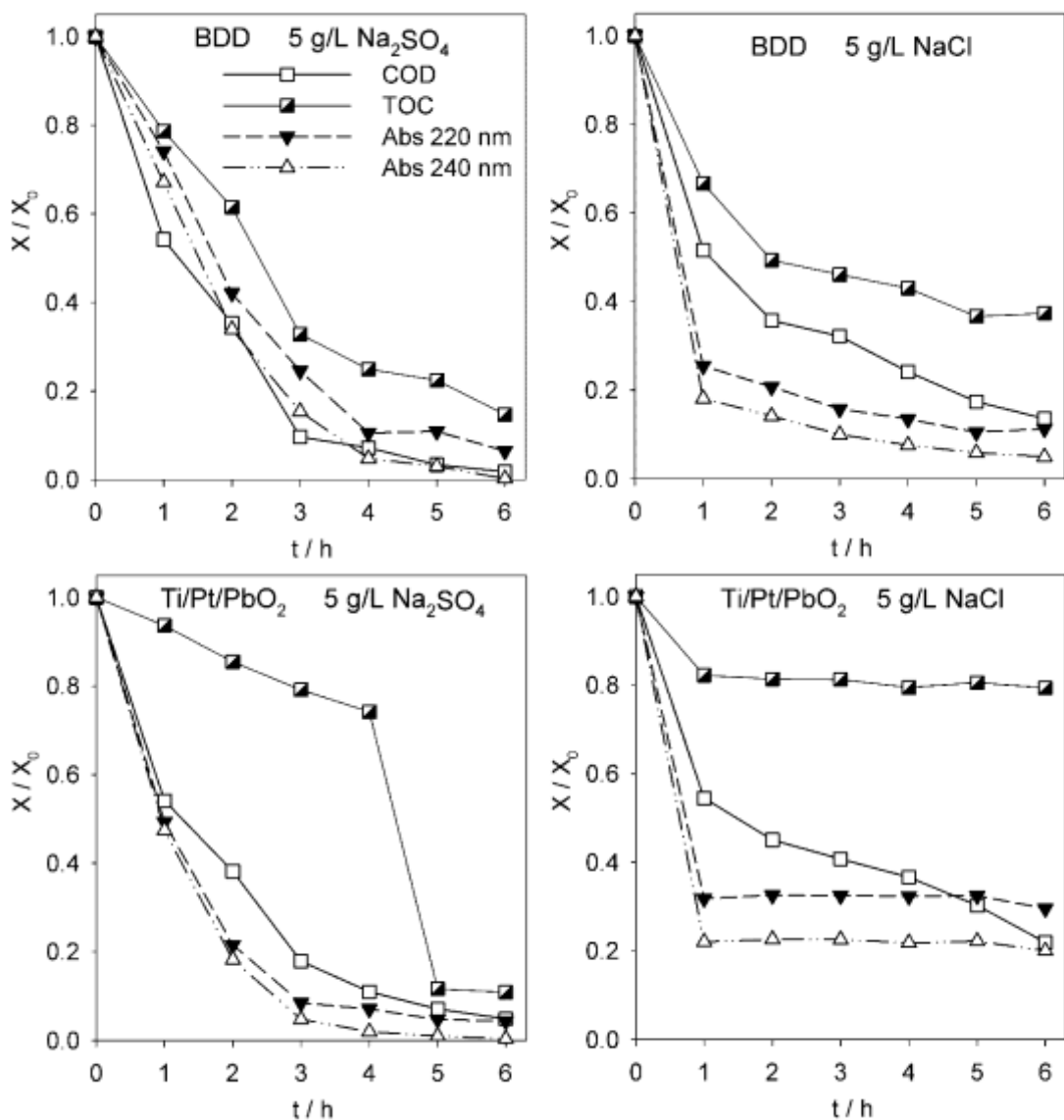


Figura 4.6- Variação relativa de CQO, TOC e Abs, a 220 e 240 nm, para o ensaio realizado com a amina 4AN1S, com diferentes eletrodos (BDD e Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>) e diferentes eletrólitos suporte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl).

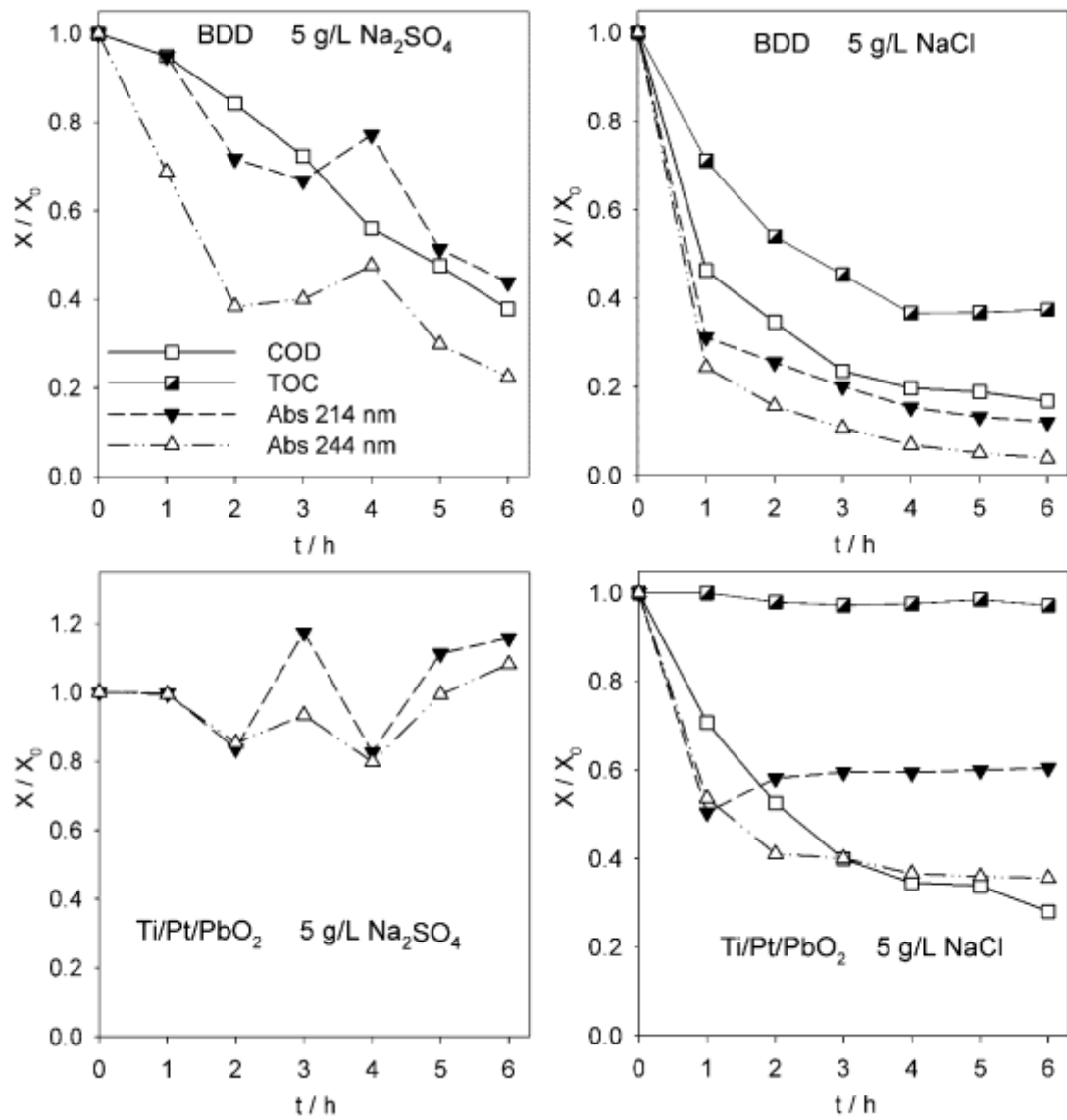


Figura 4.7- Variação relativa de CQO, TOC e Abs, a 214 e 244 nm, para o ensaio realizado com a amina 5AN2S, com diferentes elétrodos (BDD e Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>) e diferentes eletrólitos suporte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl).

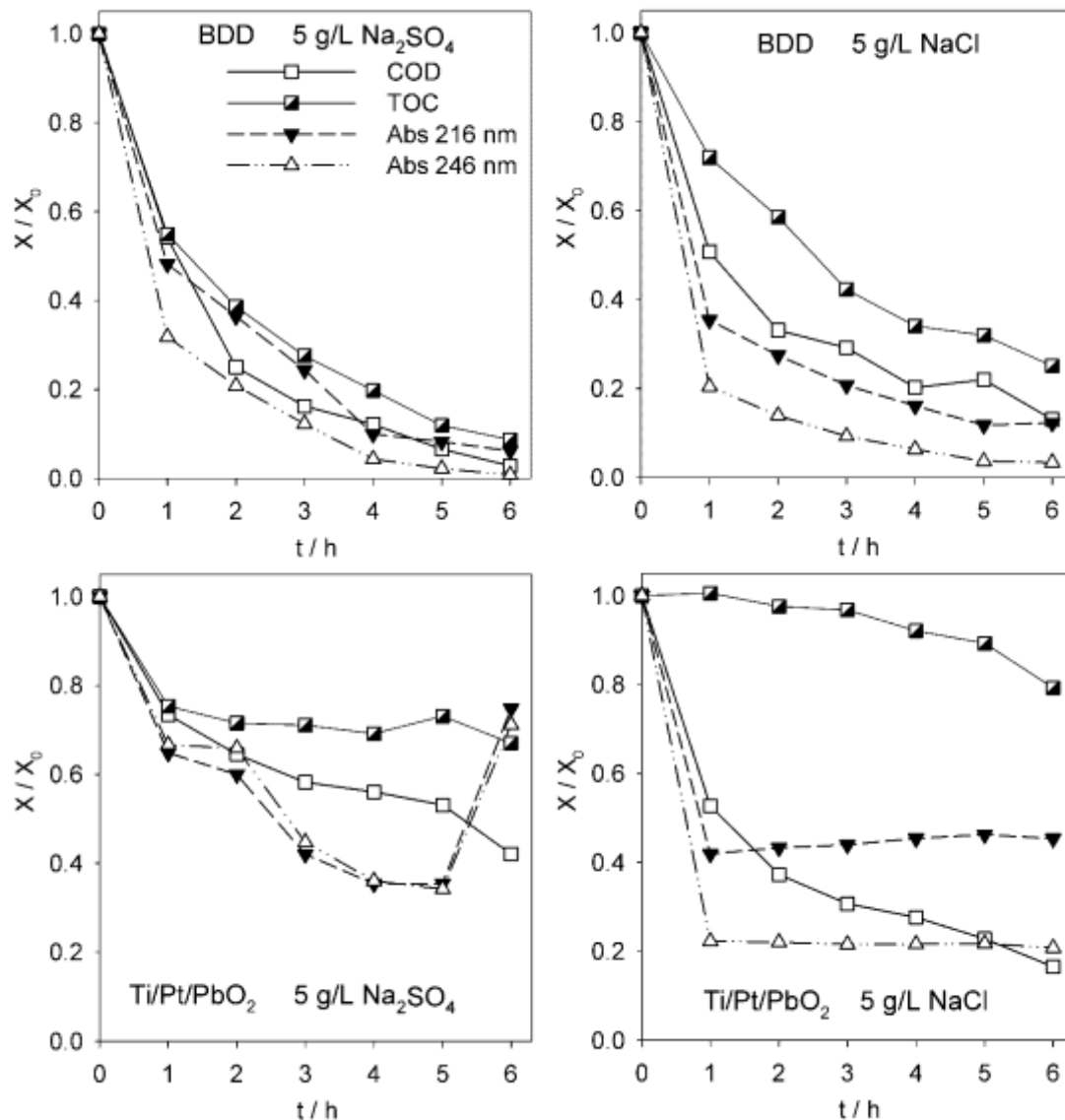


Figura 4.8- Variação relativa de CQO, TOC e Abs, a 216 e 246 nm, para o ensaio realizado com a amina 8AN2S, com diferentes elétrodos (BDD e Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>) e diferentes eletrólitos suporte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl).

Para a amina 4AN15 os melhores resultados foram obtidos com o ânodo de BDD quando se utilizou o sulfato de sódio como eletrólito. Neste ensaio, as curvas de CQO e de TOC apresentam decaimentos idênticos, apontando para uma mineralização elevada da amina. As remoções de TOC no ânodo de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> são, em geral, inferiores, em particular quando se utiliza o NaCl como eletrólito. Para este último caso, observa-se uma estagnação no decaimento da absorvência, que deve ser provocada pela formação de uma ligeira turvação, pouco visível na figura 4.3. O NaCl quando usado como eletrólito reduz a extensão da mineralização da amina, pois as diferenças entre CQO e TOC são sempre superiores, qualquer que seja o elétrodo, indicando que os metabolitos presentes na solução estão bastante oxidados, mas não deram origem a compostos contendo carbono que sejam voláteis, como o

CO<sub>2</sub>. As remoções da absorvência em geral superiores às de CQO ou TOC indicam a destruição dos sistemas aromáticos, que estão na origem das absorvências aos comprimentos de onda em estudo.

Os resultados obtidos para o estudo efetuado com a amina 5AN2S (figura 4.7) mostram que quando se utiliza o NaCl como eletrólito a remoção de TOC é baixa, em particular quando se utiliza como elétrodo o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, em que praticamente não há remoção de TOC. Para esta amina o estudo apresenta-se com algumas limitações, pois para alguns dos testes efetuados foram obtidos valores incorretos, assumidos como erros experimentais, mas que não puderam ser repetidos.

Em relação à degradação da amina 8AN2S (figura 4.8), os melhores resultados também foram obtidos com o ânodo de BDD e usando como eletrólito o sulfato de sódio. O cloreto de sódio, com o BDD, embora leve a um decaimento inicial de CQO superior, com o decorrer do ensaio o rendimento do processo é reduzido. A utilização do Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> como ânodo também para esta amina leve a remoções de TOC muito inferiores às de CQO. Este elétrodo, quando se utiliza juntamente com o sulfato de sódio, parece apresentar tendência para a formação de turvação.

Na Tabela 4.1 apresentam-se as remoções de CQO e de TOC obtidas ao fim de 6 h para os diferentes tipos de ensaios realizados. Verifica-se que a amina 4AN1S apresenta uma maior taxa de remoção de CQO e de TOC. Em relação ao material de elétrodo, o BDD apresenta em todas as aminas maior taxa de remoção de CQO e de TOC quando comparado com o de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>.

De um modo geral, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- A oxidação anódica com o ânodo de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> dá-se com uma remoção baixa de TOC. Este facto parece excluir a possibilidade de adsorção elevada das aminas à superfície do elétrodo, pois se houvesse adsorção a transferência direta de eletrões seria facilitada e a molécula adsorvida poderia ser completamente mineralizada. Assim, o comportamento deste elétrodo parece ser idêntico ao do BDD, que se sabe ser pouco efetivo para a adsorção.
- A existência de cloreto em solução vai reduzir o decaimento do TOC. Este facto pode estar relacionado com a formação de hipoclorito, que vai levar a uma menor formação de radicais hidroxilo, que devem ser mais eficientes para a mineralização dos compostos.

Ao longo dos ensaios, são vários os exemplos de formação de turvação nas soluções. Esta turvação deve ser provocada pela formação de intermediários, que vão dar reações de adição, formando-se compostos com baixa solubilidade.

Tabela 4.1- Taxas de remoção de CQO e TOC para os ensaios realizados com as diferentes aminas

Amina	Ânodo	Eletrólito	Remoção de CQO/ %	Remoção de TOC/ %
4AN1S	BDD	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,19	85,30
		NaCl	82,76	72,67
	Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95,14	89,11
		NaCl	90,57	50,75
5AN2S	BDD	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62,22	(*)
		NaCl	83,17	53,13
	Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(*)	(*)
		NaCl	71,95	(*)
8AN2S	BDD	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,16	91,03
		NaCl	86,94	74,89
	Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	57,90	32,98
		NaCl	77,87	(*)

(\*) valores não determinados

#### 4.4. Análise por HPLC do decaimento das diferentes aminas

Através de análises efetuadas por HPLC às amostras recolhidas ao longo dos ensaios é possível verificar que a concentração das aminas vai decaindo ao longo do tempo (figura 4.9), sendo sempre muito mais rápida no caso em que o eletrólito suporte é o NaCl - a degradação das aminas é completada em cerca de 30 min em NaCl e em 360 min em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os resultados dos ajustes cinéticos (*insets* da figura 4.9 e Tabela 4.2) mostram que a reação de degradação é, em geral, de pseudo-primeira ordem, excetuando-se os casos da amina 4AN1S, em NaCl, para os dois ânodos estudados.

Nos casos em que foi possível determinar a constante cinética para os dois eletrólitos, verificou-se que com NaCl esta constante apresenta um valor cerca de 20 vezes superior. Verifica-se também que para a amina 5AN2S as constantes cinéticas são superiores com o BDD, qualquer que seja o eletrólito, enquanto para a amina 8AN2S, as constantes cinéticas apresentam valores superiores para Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, embora a diferença seja aqui muito reduzida.

Tabela 4.2 - Resultados dos ajustes cinéticos representados nos insets da Figura 4.9  
y - ln[amina]; x - tempo em min;

Ânodo	Eletrólito	Amina		
		4AN1S	5AN2S	8AN2S
BDD	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	y=-0,0107x+5,126 R <sup>2</sup> = 0,990	y=-0,0127x+5,258 R <sup>2</sup> = 0,98	y =-0,0083x+4,891 R <sup>2</sup> = 0,992
	NaCl	--	y=-0,1819x+5,126 R <sup>2</sup> = 0,92	y=-0,216x+4,908 R <sup>2</sup> = 0,97
Ti/Pt/PbO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	y=-0.00777x+5.174 R <sup>2</sup> = 0.88	y=-0,0104x+5,111 R <sup>2</sup> = 0,92	y =-0,0086x+4,849 R <sup>2</sup> = 0,95
	NaCl	--	y=-0,1605x+5,249 R <sup>2</sup> = 0,990	y = -0,2177x + 5,0692 R <sup>2</sup> = 0,98

Em relação as aminas degradadas com o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, estas apresentam uma velocidade de remoção maior na primeira hora e da primeira hora, uma remoção muito reduzida durante a segunda hora, da segunda à terceira hora a velocidade de remoção volta a aumentar e da terceira à sexta hora a remoção é muito baixa, sendo quase nula. Na 4AN1S este comportamento não se verifica a partir da terceira hora mas sim da quarta hora. Estas oscilações, no decaimento da concentração das aminas, podem ser provocadas pela formação de produtos intermédios de mais fácil degradação, que se vão sobrepor à degradação da amina. Não se pode, contudo, excluir a hipótese de erro experimental, embora este comportamento seja sistemático e já tenha sido observado para outros compostos.

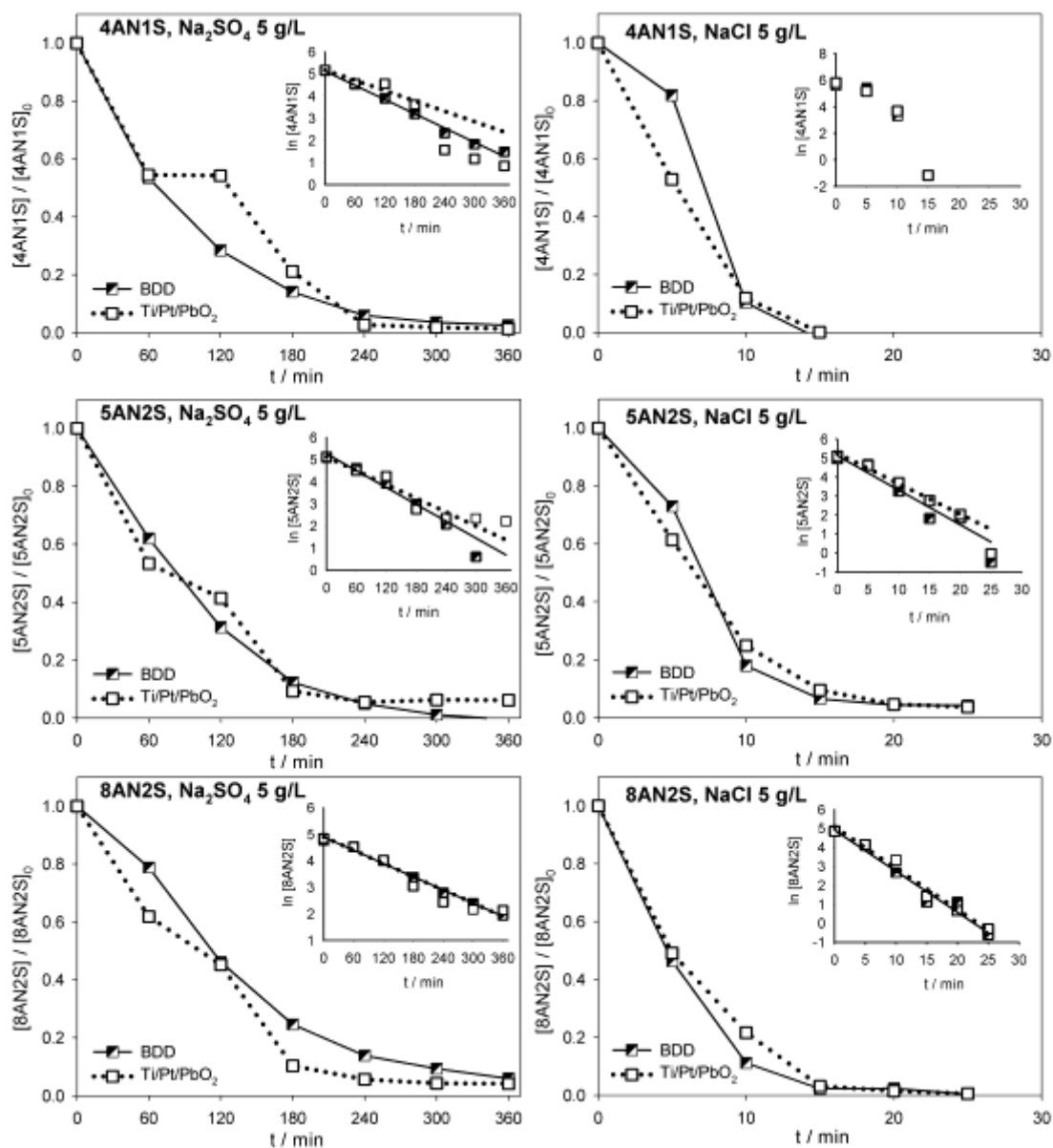


Figura 4.9 - Variação no tempo da concentração das aminas, determinada por HPLC, para os ensaios de oxidação anódica usando diferentes materiais de ânodo e de eletrólitos suporte. Insets: Variação do  $\ln [amina]$  com o tempo, para obtenção dos dados usados nos ajustes cinéticos.

## 4.5. Evolução do azoto total, dos iões amónia e oxalato ao longo da oxidação anódica

Aquando do estudo da degradação de algumas aminas aromáticas (Pacheco et al., 2011) verificou-se a formação de amónia como resultado da eliminação do azoto orgânico existente nas aminas. Assim, decidiu-se estudar a variação da concentração deste ião ao longo dos ensaios, por cromatografia iónica. Este estudo foi complementado com a determinação do azoto total, para perceber se para além do azoto orgânico poder ser convertido em azoto amoniacal, também existia a possibilidade do azoto ser eliminado, por exemplo, por formação de  $N_2$ .

Uma vez que o ião sódio interferia com a determinação do ião amónia por cromatografia iónica no equipamento usado, estes ensaios foram efetuados usando como eletrólito o sulfato de potássio, 2,5 g/L, com o eléctrodo de BDD.

Está bem documentada na literatura a tendência para a formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta durante a oxidação anódica com ânodos de BDD (Michigami, et al., 1996). Assim, a concentração do ião oxalato foi também seguida por cromatografia iónica.

Na figura 4.10 apresentam-se os resultados obtidos para os iões amónia e oxalato em ensaios de oxidação anódica com o eléctrodo de BDD. Verifica-se que na degradação de todas as aminas a concentração de amónia cresce sempre ao longo dos ensaios, apresentando a taxa de formação de amónia a seguinte ordem: 8AN2S > 5AN2S > 4AN1S. Em relação à variação do ião oxalato (figura 4.10), que já existia no início do ensaio, pois é um precursor para a formação das aminas, também se dá a formação deste ião como um produto da degradação das aminas, sendo que a sua taxa de formação durante a degradação das aminas é muito semelhante para as aminas estudadas.

Em relação à variação da concentração de azoto total ao longo dos ensaios realizados com as três aminas, com os eléctrodos de BDD e de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, usando como eletrólito sulfato de sódio ou cloreto de sódio, os resultados estão apresentados na figura 4.11. A sua observação permite concluir que quando se utiliza sulfato de sódio como eletrólito, independentemente da amina em estudo e do ânodo utilizado, não há praticamente eliminação de azoto, o que quer dizer que o azoto orgânico é transformado em azoto amoniacal, mas não é eliminado da solução. Quando o eletrólito é o cloreto de sódio, qualquer que seja a amina em estudo ou o ânodo usado, durante a primeira hora de ensaio há uma eliminação superior a 50% do azoto presente inicialmente como azoto orgânico. O azoto remanescente, e de acordo com os resultados apresentados na figura 4.10, deverá estar na forma de azoto amoniacal, como se pode verificar fazendo um balanço de massa ao azoto.

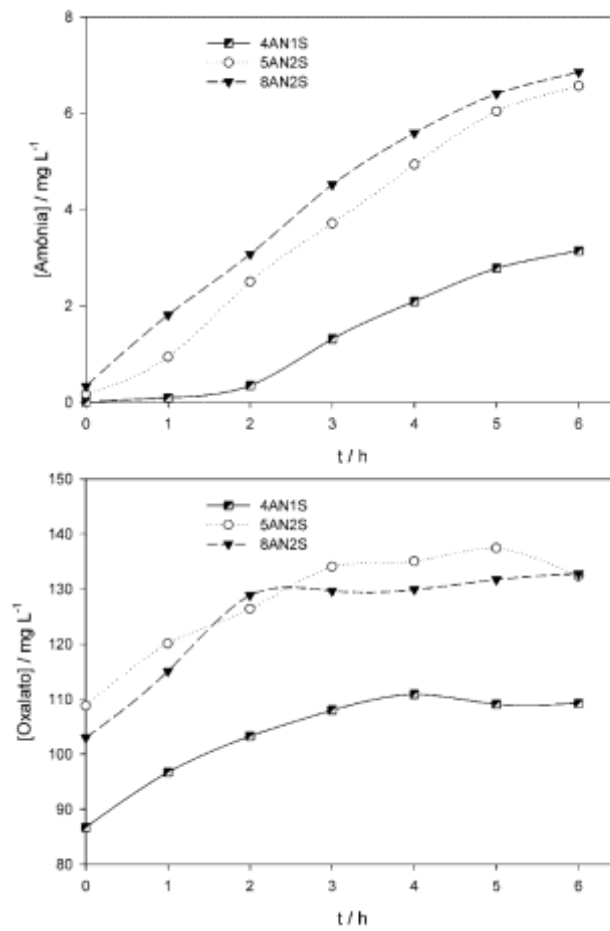


Figura 4.10 - Evolução da concentração dos íons amônia e oxalato ao longo da oxidação anódica das aminas 4AN1S, 5AN2S e 8AN2S com o eletrodo de BDD e usando como eletrólito suporte sulfato de potássio.

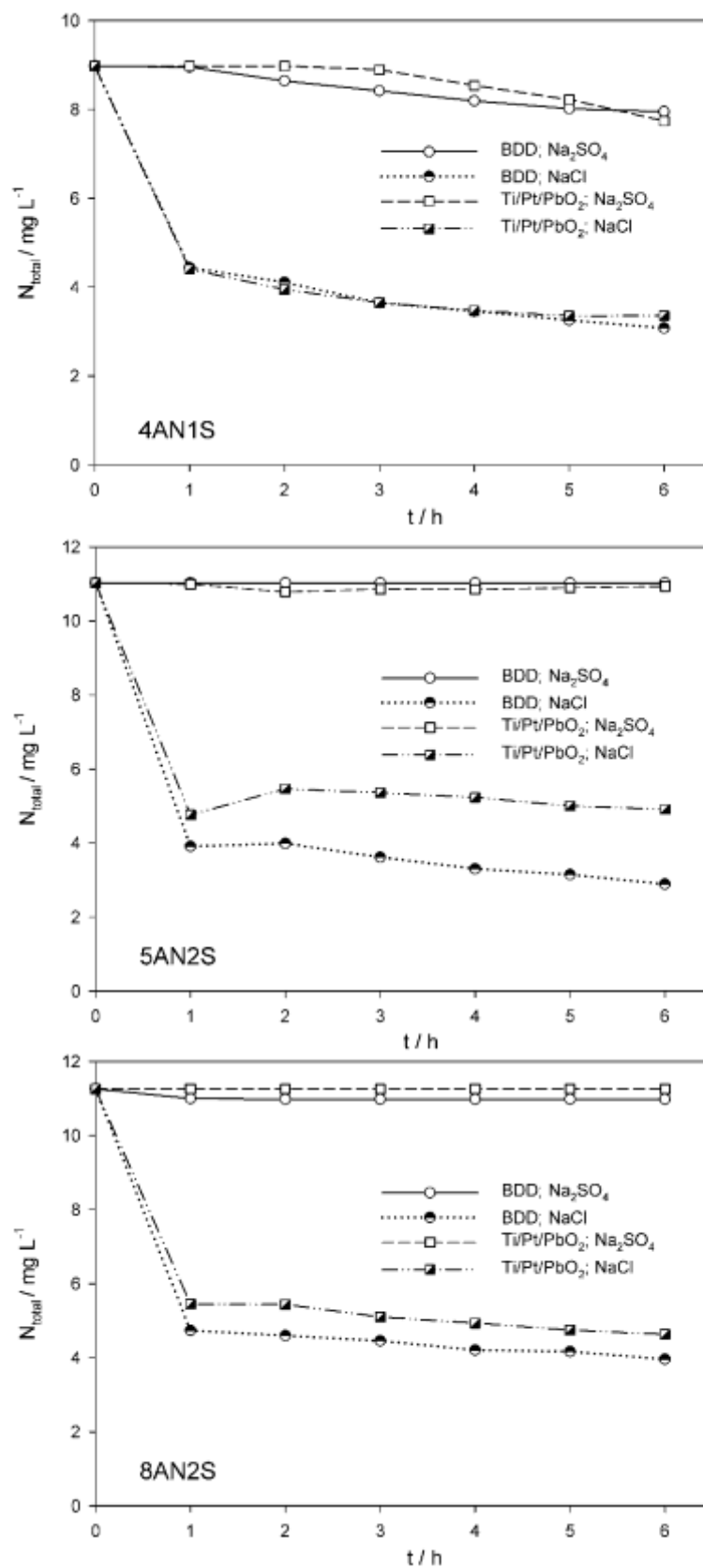


Figura 4.11 - Evolução da concentração em azoto total ao longo dos ensaios de oxidação anódica das aminas 4AN1S, 5AN2S e 8AN2S realizados com os ânodos de BDD e de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> e usando como eletrólito suporte sulfato de potássio ou cloreto de sódio.

## Capítulo 5

### Conclusões

Na sequência do presente estudo, destacam-se as seguintes conclusões:

As aminas naftalénicas comportam-se de maneira diferente em relação à eletrodegradação, pois tanto o material elétrodo como os eletrólitos influenciam a sua eficiência.

Através da análise de voltametria cíclica, podemos assumir que a estabilidade relativa das aminas em estudo é diferente quando submetidas a um potencial elétrico. Assim, pode prever-se que a degradação seja mais fácil para a 5AN2S, depois para a 8AN2S e a 4AN1S será a mais difícil de degradar.

Por espectroscopia UV-Visível foi possível verificar diferentes comportamentos de electrodegradação devido a ação dos diferentes eletrólitos suporte. Quando se usa o cloreto de sódio como electrólito, as bandas características da amina deixam de ser visíveis no final de uma hora de ensaio, sendo a degradação com sulfatos mais atenuada. Em relação aos elétrodos, também se verifica que ocorre uma diminuição da intensidade das bandas mais rápida nos ensaios com o Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> quando comparado com os com o BDD.

Em termos gerais, a utilização do sulfato de sódio como electrólito leva a maiores percentagens de remoção de CQO e de TOC. Verificou-se que a amina 4AN1S com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é a que apresenta maior taxa de remoção de CQO e de TOC. A oxidação anódica com o ânodo de Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> conduz uma remoção de TOC sempre inferior à do elétrodo de BDD. Além disso, a presença de cloretos também reduz o decaimento de TOC.

Usando a técnica de HPLC é possível verificar que a concentração das aminas vai decaindo ao longo do tempo. As aminas degradadas na presença de cloretos e de sulfatos apresentam características diferentes, sendo as curvas de remoção de amina na presença de cloretos muito mais rápida e eficaz.

A oxidação anódica das diferentes aminas em diferentes condições experimentais mostrou ser de pseudo primeira ordem, sendo a constante cinética para a reação cerca de vinte vezes superior quando o electrólito suporte é o NaCl.

## Perspetivas Futuras

Numa perspetiva de completar este trabalho, seria útil verificar a eliminação dos compostos azotados para ensaios na presença de cloreto, nomeadamente a determinação da amónia. Para além disso, seria de todo o interesse a determinação de nitritos e nitratos, para perceber a transformação do azoto orgânico ao longo dos ensaios de oxidação anódica.

Será ainda necessário, repetir alguns ensaios, cujos resultados não foram os esperados, de forma a verificar a sua veracidade.

O estudo de outras aminas naftalénicas é também de todo o interesse, de forma a esclarecer o modo como os substituintes influenciam a eliminação destes poluentes.

## Referências Bibliográficas

Andrade, L.; Laurindo, E.; Oliveira, R.; Rocha-Filho, R.; Cass, Q. (2006). "Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment". *J. Braz. Chem. Soc.*, 17; 369-373.

Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. (2009). "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications". *J. Chem. Technol. Biot.*, 84, 1747-1755.

Aquino, J.M.; Rocha-Filho, R.C.; Rodrigo, M.A.; Sáez, C; Cañizares, P. (2013). "Electrochemical Degradation of the Reactive Red 141 Dye Using a Boron-Doped Diamond Anode". *Water Air Soil Pollut.*, 224, 1397.

Awad, H.; Galwa, N. (2005). "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*, 61, 1327-1335.

Brillas, E.; Saucedo, R.; Casado, J. (1998). "Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-fenton, photoelectro-fenton, and peroxi-coagulation processes". *J. Electroch. Soc.*, 145, 759-765.

Brillas, E.; Casado, J. (2002). "Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment". *Chemosphere*, 47, 241-248.

Brillas, E.; Arias, C.; Cabot, P.; Centellas, F.; Garrido, J.; Rodriguez, R. (2006). "Degradation of Organic Contaminants by Advanced Electrochemical Oxidation Methods". *Port. Electrochim. Acta*, 24, 159-189.

Carvalho, C.; Fernandes, A.; Lopes, A.; Pinheiro, H.; Gonçalves, I. (2007). "Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment". *Chemosphere*, 67, 1316-1324.

Carvalho, M.; Pereira C.; Gonçalves, I.; Pinheiro, H.; Santos, A.; Lopes, A.; Ferra, M. (2008). "Assessment of the biodegradability of a monosulfonated azo dye and aromatic amines". *Int. Biodet. Biodegr.*, 62, 96-103.

Cavalcanti, E.; Segura, S.; Centellas, F.; Brillas, E. (2013). "Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products". *Water Res.*, 147, 1803-1815.

- Chen, G. (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Sep. Purif. Technol.*, 38, 11-41.
- Chen, B. (2006). "Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: Chemostat pulse technique and dose-response analysis". *Process Biochem.*, 41, 1529-1538.
- Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M.; Lopes, A. (2009). "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, 54, 1464-1472.
- Ciríaco, L.; Santos, D.; Pacheco, M.; Lopes, A. (2011). "Anodic oxidation of organic pollutants Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode". *J. Appl Electrochem*, 41, 577-587.
- Comninellis, C.; Pulgarin, C. (1991). "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, 21, 703-708.
- Comninellis, C. (1994). "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, 39, 1857-1862.
- CONSLEG system of the Office for Official Publications of the European Communities. CONSLEG: 1976L0769 – 16/03/2004.
- Costa, C.; Montilla, F.; Morallón, E.; Olivi, P. (2009). "Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions". *Electrochim. Acta*, 54, 7048-7055.
- Cui, Y.; Li, X.; Chen, G. (2009). "Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes". *Water Res.*, 43, 1968-1973.
- El-Ghenemy, A.; Garrido, J.; Centellas, F.; Arias, C.; Cabot, P.; Rodríguez, R.; Brillas, E. (2012). "Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Degradation of Sulfanilic Acid Using a Boron-Doped Diamond Anode and an Air Diffusion Cathode". *J. Phys. Chem. A*, 116, 3404-3412.
- Fernandes, A.; Morão, A.; Magrinho, M.; Lopes, A.; Gonçalves, I. (2004). "Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7". *Dyes Pigm.*, 61, 287-296.
- Flox, C.; Arias, C.; Brillas, E.; Savall, A.; Groen-Serrano, K. (2009). "Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anodes". *Chemosphere*, 74, 1340-1347.
- Fourcade, F.; Delawarde, M.; Guihard, L.; Nicolas, S.; Amrane, A. (2013). "Electrochemical Reduction Prior to Electro-Fenton Oxidation of Azo Dyes: Impact of the Pretreatment on Biodegradability". *Water Air Soil Poll.*, 224, 1385.

- Greenberg, J.; Zimmerman, P.; Chatfield, R. (1985). "Hydrocarbons and carbon monoxide in African savannah air". *Geophys. Res. Lett.*, 12, 113-116.
- Haritash, A.; Kaushik, C. (2009). "Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review". *J. Hazard. Mater.*, 169, 1-15.
- Inazaki, T.; Pião, A.; Bidoia, E. (2004). "Treatment of Simulated Wastewater Containing n-phenyl-nisopropyl-p-phenylenediamine Using Electrolysis System with Ti/TiRuO<sub>2</sub> Electrodes". *Braz. Arch. Biol. Techn.*, 47, 983-994.
- Jüttnner, K.; Galla, U.; Schmieder, H. (2000). "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Electrochim. Acta*, 45, 2575-2594.
- Kapalka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. (2009). "The importance of electrode material in environmental electrochemistry: Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *Electrochim. Acta*, 54, 2018-2023.
- Karim, Z., Husain, Q. (2009). "Redox-mediated oxidation and removal of aromatic amines from polluted water by partially purified bitter melon (*Momordica charantia*) peroxidase". *Int. Biodeter. Biodegr.*, 63, 587-593.
- Koparal, S.; Yavuz, Y.; Gürel, C.; Ögütveren, U. (2007). "Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode". *J. Hazard. Mater.*, 145, 100-108.
- Kraft, A. (2007) "Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2, 355 - 385.
- Laurindo, E.; Bcchi, N.; Rocha-Filho, R. (2000). "Production and characterization of Ti/PbO<sub>2</sub> electrodes by a Thermal-Electrochemical Method". *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 429-433.
- Martínez-Huitle, C.; Brillas, E. (2009). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review". *Appl. Catal. B*, 87, 105-145.
- Meinero, S.; Zerbinati, O. (2006). "Oxidative and energetic efficiency of different electrochemical oxidation processes for chloroanilines abatement in aqueous medium". *Chemosphere*, 64, 386-392.
- Michigami, Y.; Morooka, M.; Ueda, K. (1996). "Determination of sulphite and sulphate by ion chromatography using a weakly basic phthalate eluent". *J. Chromatogr. A*, 732, 403-407.
- Muthuraman, G.; Moon, I. (2012). "A review on Na electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction". *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1540-1550.

- Pacheco, M (2006). “Óxidos Metálicos Mistos: Síntese, Caracterização e Aplicação na degradação electroquímica de poluentes orgânicos”. Tese de Doutorado, Uiversidade da Beira Interior, Covilhã.
- Pacheco, M.; Santos, V.; Ciríaco, L.; Lopes, A. (2011). “Electrochemical degradation of aromatic amins on BDD electrodes”. *J. Hazard. Mater.*, 186, 1033-1041.
- Panizza, M.; Michaud, P.; Cerisola, G.; Comninellis, C. (2001). “Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes”. *J. Electroanal. Chem.*, 507, 206-214.
- Panizza, M.; Cerisola, G. (2005). “Application of diamond electrodes to electrochemical processes”; *Electrochim. Acta*, 51, 191-199.
- Panizza, M.; Cerisola, G. (2008). “Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO<sub>2</sub> anodes”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6816-6820.
- Panizza, M.; Cerisola, G. (2009). “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants”; *Chem. Rev.*, 109, 6541-6569.
- Pecková, K.; Musilová, J.; Barek, J. (2009). “Boron-doped diamond film electrodes—new tool for voltammetric determination of organic substances”. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 39, 148-172.
- Pereira, J. (2009). “Estudo da oxidação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético utilizando eléctrodos de óxidos térmicos”. Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.
- Pinheiro, H.; Touraud, E.; Thomas, O. (2004). “Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters”. *Dyes Pigm.*, 61, 121-139.
- Quiroz, M.; Reyna, S.; Martínez-Huitle, C.; Ferro, S.; De Battisti, A. (2005). “Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO<sub>2</sub> anodes”. *Appl. Catal. B- Environ.*, 59, 259-266.
- Rnick, H.; Eppinger, P.; Grischek, T.; Worch, E. (2001). “Simulation of biological degradation of aromatic amines in river bed sediments”. *Water Res.*, 35, 619-624.
- Santos, V.; Morão, A.; Pacheco, M., Ciríaco, L.; Lopes, A. (2008). “Electrochemical degradation of azo dyes on BDD: Effect of chemical structure and operating conditions on the combustion efficiency”. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18, 193-204.
- Santos, V.; Diogo, J.; Pacheco, M.; Ciríaco, L.; Morão, A.; Lopes, A. (2010). “Electrochemical degradation of sulfonated amines on Si/BDD electrodes”. *Chemosphere*, 79, 637-645.

- Santos, D.; Pacheco, M.; Ciriaco, L.; Ciobanu, R.; Lopes, A. (2013). "Preparation of Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes for anodic oxidation of pharmaceutical drugs". *J. Appl Electrochem.*, 43, 407-416.
- Simond, O.; Schaller, V.; Comninellis, C. (1997). "Theoretical model for the oxidation of organics on metal oxide electrodes". *Electrochim. Acta*, 42, 2009-2012.
- Singh, P.; Birkeland, N.; Iyengar, L.; Gurunath, R. (2006). "Mineralization of 4-aminobenzenoesulfonate (4-ABS) by *Agrobacterium* sp. Strain PNS-1". *Biodegradation*, 17, 495-502.
- Socha, E.; Chrzescijanska, E.; Kusmierek, E. (2005). "Electrochemical and photoelectrochemical treatment of 1-aminonaphthalene-3,6-disulphonic acid". *Dyes Pigments*, 67, 71-75
- Tan, N.; Prenafeta-Boldú, F.; Opsteeg, J.; Lettinga, G.; Field, J. (1999). "Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 51, 865-871.
- Tan N.; Leeuwen, A.; Voorthuizen, E.; Slenders, P.; Prenafeta-Boldú, F.; Temmink, H.; Lettinga, G.; Field, J. (2005). " Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines". *Biodegradation*, 16, 527-537.
- Torres, R.A.; Sarria, V.; Torres, W.; Peringer, P.; Pulgarin, C. (2003). "Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling". *Water Res.*, 37, 3118-3124
- Zhao, L.; Zhu, L.; Lee, H. (2002). "Analysis of aromatic amines in water samples by liquid-liquid-liquid microextraction with hollow fibers and high-performance liquid chromatography". *J. Chromagr. A*, 963, 239-348.
- Zhu, K.; Zhang, W.; Wang, H.; Xiao, Z. (2008). "Electro-catalytic degradation of phenol organics with SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti electrodes". *Clean: Soil Air Water*, 36, 97 - 102.
- Zhang, Q.; Kang, B.; Xu, H.; Lin H. (2006). "Indirect electrochemical oxidation of 4-amino-dimethyl-aniline hydrochloride". *Chem. Res. Chin. Univ.*, 22, 360-363.