

Universidade da Beira Interior

Departamento de Química



*Degradação Electroquímica de Corantes e
Aminas Aromáticas*

Viviana Marisa Capote dos Santos

Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior para obtenção do
grau de Mestre em Química Industrial / 2º Ciclo de Estudos

Covilhã, 2008

Universidade da Beira Interior

Departamento de Química



*Degradação Electroquímica de Corantes e
Aminas Aromáticas*

Viviana Marisa Capote dos Santos

Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior para obtenção do
grau de Mestre em Química Industrial / 2º Ciclo de Estudos

Orientadora: Prof.^a Doutora M^a José Pacheco

Covilhã, 2008

Dedicatória

Aos meus pais eu dedico

*Todo o tempo que nesta tese passei,
as noites de mau dormir,
as lágrimas que derramei,
e tudo para os fazer sorrir.*

Amo-vos do fundo do coração!

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à minha orientadora, a Professora Doutora M^aJosé Pacheco, pelo seu apoio incondicional, pela motivação que me inculuiu e por todos os bons conselhos e pela qual tenho o maior respeito e estima.

À Professora Doutora Ana Carreira, um agradecimento muito especial, não só por todo o seu apoio nesta tese, pois para mim foi muito mais do que uma Professora.

Ao Professor Doutor Miguel Morão, pela sua disponibilidade e pelo esclarecimento de dúvidas.

À D. Ana Brás por toda a sua ajuda e pelo carinho com que sempre me tratou.

Aos meus Amigos, eles sabem quem são, por todo o apoio que sempre me deram.

Ao meu namorado, um agradecimento muito profundo por todo o apoio, carinho, compreensão e paciência. Foi nele que me amparei nos momentos menos bons e nele encontrei a coragem para desafiar mais esta luta.

Por fim um obrigada muito especial aos meus pais a quem eu devo tudo o que sou. Sempre me apoiaram incondicionalmente com todo o seu amor e carinho e sempre tiveram uma palavra de coragem para me erguerem nos momentos menos bons.

A todos, do fundo do coração, MUITO OBRIGADA!

Resumo

O objectivo deste trabalho consistiu em estudar a mineralização de 7 corantes azo e de 3 aminas aromáticas. Em simultâneo, estudou-se o tipo de influência que o número de ligações azo e de anéis benzénicos e naftalénicos e o tipo de substituintes podem ter na eficiência de combustão dos corantes, bem como a influência do tipo de substituintes na velocidade de electrodegradação das aminas.

Os ensaios de electrodegradação foram realizados em modo galvanostático, numa célula electroquímica com fluxo ascendente e recirculação total, usando como ânodo um eléctrodo de diamante dopado com boro. Nas amostras recolhidas ao longo dos ensaios foram efectuadas análises à carência química de oxigénio (CQO) e ao carbono orgânico total (TOC), bem como análises de espectrofotometria de UV-Visível.

Nos ensaios de 6 h efectuados no estudo dos corantes obtiveram-se remoções de CQO e de TOC compreendidas entre, respectivamente, 84-99% e 74-83%. Para estes ensaios, foram também determinados os coeficientes de transferência de massa médios, a densidade de corrente constante, em condições de controlo difusivo, tendo-se obtido valores muito diferentes para os vários corantes estudados. Com a variação de TOC em função CQO determinaram-se as eficiências de combustão, tendo-se verificado que o número de anéis naftalénicos, e também de anéis benzénicos, fazem aumentar a eficiência de combustão, enquanto que o número de ligações azo e o tipo dos grupos hidrofílicos substituintes têm um papel menos importante.

No estudo realizado com as aminas aromáticas, observaram-se remoções de CQO entre 88 e 99% e de TOC entre 75 e 86%. As remoções de absorvência foram superiores, tendo-se obtido, em alguns casos, valores de 100%. Em relação à influência dos grupos substituintes, verificou-se que a introdução de grupos metoxi ou amino reduzem a velocidade de degradação, enquanto que a introdução de grupos hidroxil tem um efeito positivo na velocidade de oxidação electroquímica.

Palavras chave: Corantes azo; Aminas aromáticas; Degradação electroquímica; Eléctrodo de diamante dopado com boro; Eficiência de combustão.

Abstract

This work has three main objectives: to investigate the extent of mineralization in the electrochemical degradation of seven azo dyes and three aromatic amines; to draw some conclusions about the effects of the number of azo bonds and benzenic or naphthalenic rings and type of hydrophilic groups of the dye molecule on the combustion efficiencies, η_C , of the dyes; and to study the influence of some substituent groups on the rate of electrodegradation of the amines.

The electrochemical experiments were performed in an electrochemical up-flow cell, with complete recirculation, in which the anode was a boron doped diamond electrode. Samples were collected at pre-selected times and the degradation assays were followed by chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) tests and UV-VIS spectrophotometry.

For the 6 h tests performed with the dyes, very high removals of COD (between 84 and 99%) and TOC (varying from 74 to 83%) were obtained and medium mass transfer coefficients, k_d , were determined for the various dyes, at constant current density, in conditions that ensure the existence of diffusive control. The results show that k_d significantly varies among the tested dyes. η_C values were also determined for the different dyes, from TOC *vs* COD plots. The results obtained in the electrodegradation of the dyes suggest that mainly naphthalenic, and also benzenic groups, may have a positive effect on this efficiency, but the number of azo bonds and hydrophilic groups play a minor role.

For the study performed with the amines, removals of COD between 88 and 99% and TOC varying from 75 to 86% were obtained. Absorbance removals were higher and, in some cases, up to 100%. Regarding the influence of substituent groups, it was observed that the introduction of a methoxy or an extra amino group reduces the rate of COD removal, whereas the introduction of hydroxyl groups increases the rate of electro-oxidation.

Keywords: Azo dyes; Aromatic amines; Electrochemical degradation; Boron doped diamond electrode; Combustion efficiency.

Lista de símbolos e abreviaturas

<i>A</i>	Área de eléctrodo
<i>AA</i>	Azoto Amoniacal
<i>Abs</i>	Absorvência
<i>AB 1</i>	Acid Black 1
<i>AB 29</i>	Acid Blue 29
<i>AB 161</i>	Acid Blue 161
<i>AOT</i>	Azoto Orgânico Total de Kjeldhal
<i>AR 14</i>	Acid Red 14
<i>AR 18</i>	Acid Red 18
<i>AR 73</i>	Acid Red 73
<i>AWWA</i>	“American Water Works Association”
<i>BC</i>	Banda de condução
<i>BDD</i>	“Boron Doped Diamond” – Diamante dopado com Boro
<i>BV</i>	Banda de valência
<i>BY</i>	Brilliant Yellow
<i>c</i>	Concentração molar [mol/m ³]
<i>CI</i>	Color Index
<i>CQO</i>	Carência Química de Oxigénio [mgO ₂ /L]
<i>CQO_T</i>	Carência Química de Oxigénio Teórica [mgO ₂ /L]
<i>CQO₀</i>	Carência Química de Oxigénio Inicial [mgO ₂ /L]
<i>EBT</i>	Negro de Eriocromo T
<i>ICE</i>	Eficiência de corrente instantânea
<i>ETAD</i>	“Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry”
<i>F</i>	Constante de Faraday [96485 C/mol]
<i>I</i>	Intensidade de corrente [A]
<i>j</i>	Densidade de corrente [mA/cm ²]
<i>j_{exp}</i>	Densidade de corrente aplicada [mA/cm ²]
<i>j_{lim}</i>	Densidade de corrente limite [mA/cm ²]
<i>j_{lim}⁰</i>	Densidade de corrente limite inicial [mA/cm ²]
<i>k_d</i>	Coefficiente de transferência de massa [m/s]

<i>LD50</i>	50% da dose letal
<i>MO_x</i>	Eléctrodos de óxidos metálicos
<i>n</i>	Número de electrões transferidos
<i>POAs</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>TOC</i>	Carbono Orgânico Total [mg _C /L]
<i>t</i>	tempo [s]
<i>UV</i>	Radiação ultravioleta
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-visível
<i>V</i>	volume da solução [m ³]
<i>x</i>	Número de carbonos
<i>X2</i>	Ácido 5-amino-2-metoxibenzenossulfónico
<i>X4</i>	2,4-dihidroxianilina
<i>X5</i>	1,4-diaminobenzeno
<i>η</i>	Eficiência de corrente
<i>η_c</i>	Eficiência de combustão



Índice geral

Resumo	
Abstract	
Lista de símbolos e abreviaturas	
Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	4
2.1 Aspectos Ambientais da Indústria Têxtil	4
2.2 Corantes	6
2.2.1 Impacto ambiental dos corantes azo	9
2.3 Aminas	11
2.3.1 Aminas aromáticas	12
2.3.1.1 Grupos sufónicos	12
2.3.1.2 Impacto ambiental das aminas aromáticas	13
2.4 Processos de Tratamento de Efluentes	14
2.4.1 Tratamento biológico	14
2.4.2 Tratamentos físicos e químicos	15
2.4.2.1 Processos físicos	16
2.4.2.2 Processos químicos	17
2.4.2.3 Processos de Oxidação Avançada	18
2.5 Processos electroquímicos	20
2.5.1. Eléctrodos de diamante dopado com boro (BDD)	22
2.5.2. Mecanismos de oxidação electroquímica de compostos orgânicos	29
2.5.3 Eficiência de combustão	35
Capítulo III – Materiais e Métodos	39
3.1 Equipamento experimental	39
3.2 Reagentes/ Compostos estudados	41
3.2 Métodos utilizados para análise na degradação de aminas e corantes	44
3.2.1 Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO)	44
3.3.2 Determinação do Azoto amoniacal (AA) e Azoto Orgânico Total de Kjeldhal (AOT)	44
3.3.3 Carbono Orgânico Total – TOC	45
3.3.4 Análise por espectrofotometria de absorção na zona do UV-VIS	45
3.3 Ensaios de degradação electroquímica	46
Capítulo IV – Resultados e Discussão	47
4.1 Corantes	48
4.1.1 Estudo dos Espectros de absorção na zona do UV-Visível	48
4.1.2 Estudo da variação da CQO e TOC	53
4.1.3 Eficiência da Combustão	60
4.2-Aminas Aromáticas	65
4.2.1 Estudo dos espectros de absorção na zona do UV-Visível	65
4.2.2 Estudo da variação da CQO e TOC	69
4.2.2 Estudo da variação de AA e de AOT	73
Capítulo V – Conclusões e Perspectivas de trabalho futuro	76
5. 1 Corantes	77
5.2 Aminas Aromáticas	78
Bibliografia	80
Apêndice I	90



Apêndice II	91
Anexo I	92
Anexo II	100
Anexo III	101



Capítulo I – Introdução

Desde há muito que a poluição ambiental é uma preocupação mundial, sendo que o aumento da actividade industrial é um dos factores que mais tem contribuído para a degradação do meio ambiente. Nos últimos anos, muito se tem investigado no sentido de minimizar o impacto ambiental provocado pelas descargas de efluentes industriais no meio hídrico, de modo a evitar a degradação da qualidade da água para consumo humano e dos ecossistemas aquáticos. A incapacidade dos ecossistemas em repor o equilíbrio, perturbado pela acção do Homem, obrigou ao desenvolvimento de processos de redução de emissões poluentes que, na maioria dos casos, correspondem à imitação intensificada da acção reparadora da Natureza. Estratégias para a protecção do meio ambiente incluem, geralmente, o desenvolvimento de processos industriais mais avançados, que permitem minimizar os efeitos nocivos para o ambiente, e o desenvolvimento de processos mais eficazes no tratamento de efluentes.

Das substâncias presentes nos efluentes, algumas delas persistentes ou xenobióticas, os corantes têm especial importância, em particular os corantes azo, por serem mais utilizados a nível mundial.

Actualmente, existem vários processos de tratamento de efluentes contendo corantes, como é o caso dos efluentes da indústria têxtil, sendo o mais utilizado o tratamento biológico, pelo seu baixo custo de utilização e pela possibilidade de tratar elevados caudais. No entanto, em condições aeróbias, especialmente na presença de grupos sulfónicos e ligações azo ($-N=N-$), ambos com características xenobióticas, este tratamento torna-se ineficaz. Por outro lado, em condições anaeróbias, os corantes sofrem redução, quebrando-se a ligação azo, dando origem a aminas aromáticas, compostos de difícil biodegradação e com características tóxicas e mutagénicas. Apesar dos níveis de remoção de cor serem elevados, este tipo de tratamento não resolve o problema da presença de alguns poluentes orgânicos persistentes. Uma vez que o tratamento biológico apresenta estas limitações, torna-se necessário recorrer a tratamentos terciários, como a coagulação química ou electroquímica, a adsorção ou a filtração com membranas. No entanto, nestes métodos não ocorre a destruição dos



poluentes orgânicos, mas apenas uma mudança de fase dos componentes tóxicos. Outras alternativas, como a oxidação química com oxidantes fortes (ozono, peróxido de hidrogénio, hipoclorito, reagente de Fenton), oxidação fotocatalítica e processos de oxidação avançada, promovem a transformação dos poluentes em produtos menos tóxicos, mas, apesar de serem métodos eficientes, podem acarretar custos economicamente elevados.

A oxidação electroquímica é uma alternativa, com boas perspectivas de aplicação, que tem recebido especial atenção nos últimos anos, uma vez que opera a baixas temperaturas, não conduz à formação de lamas e, na maioria dos casos, opera sem adição de produtos químicos. Para promover a oxidação electroquímica têm sido testados vários materiais de eléctrodo, sendo os ânodos de BDD amplamente utilizados na degradação de compostos orgânicos, uma vez que apresentam elevada estabilidade química e electroquímica, tempo de vida longo, e conduzem à mineralização de um elevado número de poluentes orgânicos com elevadas eficiências de corrente. A degradação dos compostos orgânicos com estes ânodos requer a aplicação de potenciais elevados, na zona de libertação do oxigénio, de modo a evitar a inactivação da superfície do eléctrodo. Assim, nestas condições, o processo envolve principalmente reacções de oxidação indirecta através de radicais altamente reactivos, os radicais hidroxilo, que se formam no ânodo aquando da reacção de decomposição da água.

Os efluentes contendo corantes apresentam forte coloração podendo conduzir a um desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos. Por outro lado, como alguns dos produtos da sua degradação podem ser potencialmente tóxicos e carcinogénicos, e ainda apresentam baixa biodegradabilidade, é importante assegurar, aquando a degradação electroquímica, a sua completa mineralização a CO₂. Assim, um dos objectivos do presente trabalho foi estudar a influência de diversos grupos substituintes, existentes nas moléculas de corantes azo e nos metabolitos provenientes da sua degradação, na velocidade de degradação, por oxidação electroquímica, utilizando como ânodo o BDD. Para tal, foram escolhidos 7 corantes e 3 aminas resultantes da biodegradação anaeróbia de alguns corantes:

- Corantes azo: Acid Red 73, Acid Blue 161, Acid Red 14, Acid Blue 29, Acid Black 1, Acid Red 18 e Brilliant Yellow.



- Aminas aromáticas: Ácido 5-amino-2-metoxibenzenossulfónico, 2,4-dihidroxianilina e 1,4-diaminobenzeno;

No Capítulo II apresenta-se a revisão bibliográfica sobre o impacto ambiental dos compostos estudados, corantes azo e aminas aromáticas, bem como os principais processos utilizados na sua degradação, com particular destaque para os processos de oxidação anódica utilizando eléctrodos de diamante dopado com boro. Neste capítulo, apresenta-se ainda um modelo teórico que descreve os mecanismos de oxidação electroquímica de compostos orgânicos e que propõe equações teóricas para descrever a evolução dos valores de CQO ao longo do tempo. Finalmente, é referido o modelo teórico que introduz o conceito de eficiência de combustão.

No Capítulo III são apresentados os materiais e métodos, sendo descritas a montagem e as condições em que se realizaram os ensaios de electrodegradação. Por fim, foram descritos de uma forma sucinta os métodos utilizados para a monitorização dos referidos ensaios

Os resultados obtidos para os corantes e para as aminas aromáticas estudados e a respectiva discussão são apresentados no Capítulo IV, onde é de salientar o estudo da variação do CQO e TOC ao longo do tempo de ensaio e ainda as remoções de cor obtidas e as eficiências de combustão para os corantes azo em estudo. Neste capítulo, é discutido o tipo de influência que o número de ligações azo, de anéis benzénicos e naftalénicos e o tipo de substituintes podem ter na eficiência de combustão dos corantes, bem como a influência do tipo de substituintes na velocidade de electrodegradação das aminas.

Finalmente, as conclusões principais de todo o trabalho desenvolvido e as perspectivas de trabalho futuro são apresentadas no Capítulo V.



Capítulo II – Revisão Bibliográfica

2.1 Aspectos Ambientais da Indústria Têxtil

A indústria têxtil representa, em muitos países, uma das actividades económicas mais importantes relativamente à produção, exportação e emprego de mão-de-obra. A esta indústria estão associados problemas ambientais relacionados com a produção de resíduos e descarga de efluentes líquidos (Hassemer *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2007).

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos altamente poluidores. São necessários de 80 a 150 litros de água para produzir 1 kg de tecido. Deste volume, 80 % são descarregados como efluente (cerca de 20% de corante) e apenas 12 % do total compõem as perdas por evaporação (Azbar *et al.*, 2004). As características destes efluentes dependem da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos usados (Esteves, 2004). As operações que contribuem para o elevado consumo de água na indústria têxtil e, conseqüentemente, para o elevado caudal de efluente produzido, são as de lavagem, branqueamento, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos (Rajkumar *et al.*, 2007). Os efluentes têxteis apresentam, de um modo geral, forte coloração, pH altamente variável, metais pesados e elevado teor em matérias oxidáveis, traduzido pelos valores significativos de Carência Química em Oxigénio (CQO).

Na *tabela 1* apresentam-se valores médios para as características dos efluentes têxteis e na *tabela 2* os valores limite para a qualidade de efluentes descarregados no meio hídrico em Portugal.

Uma das principais características dos efluentes de tinturaria é a presença visível de corantes, mesmo a baixas concentrações (Méndez-Paz *et al.*, 2005). A fracção de corante rejeitada nas águas residuais têxteis depende do tipo de fibra processada, do tipo de corante aplicado e da tecnologia de tingimento. Assim, dependendo do tipo de corante usado (existem cerca de 10000 tipos de corantes e pigmentos), a cor do efluente



pode variar, diariamente ou ao longo do dia. A utilização de diferentes corantes pode conduzir, também, a uma variação significativa do valor do pH (2 a 12) (Guaratini *et al.*, 2000; Szpyrkowicz *et al.*, 2001; Korbahiti *et al.*, 2007).

Tabela 1 – Características dos efluentes têxteis (valores médios) (Esteves, 2004)

Tipo	CQO/mg L ⁻¹	Sólidos Totais /mg L ⁻¹	pH	Condutividade /μScm ⁻¹
Forte	1500	250	10	2900
Médio	970	137	9	2500
Fraco	460	91	10	2100

Tabela 2 – Valores limite para a qualidade de efluentes têxteis descarregados no meio hídrico em Portugal (Hessel *et al.*, 2007).

CBO ₅ /mg L ⁻¹	CQO/mg L ⁻¹	Sólidos Totais /mg L ⁻¹	Cloretos/mg L ⁻¹	Detergentes/mg L ⁻¹
40	150	60	1	2

Assim, a indústria têxtil contribui, tal como foi dito anteriormente, com um volume muito elevado para a totalidade dos efluentes industriais, nomeadamente os que resultam do processo de tinturaria, onde o impacto ambiental não se limita ao problema da cor, visualmente identificável e que pode condicionar a actividade fotossintética dos ecossistemas aquáticos. As moléculas de corante e os seus metabolitos podem ser tóxicos, podendo desta forma inibir a actividade biológica. É de extrema importância encontrar medidas mitigadoras do impacto ambiental provocado por este tipo de efluentes.



2.2 Corantes

As moléculas de corante são, de um modo geral, constituídas por estruturas aromáticas, benzénicas e/ou naftalénicas, contendo grupos cromóforos, responsáveis pela absorção da luz visível ($-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ e $-\text{NO}_2$), e auxocromos, que intensificam a cor e aumentam o seu grau de fixação à fibra. Os diferentes tipos de corantes estão classificados em termos de cor, estrutura química e método de aplicação no Color Index (C.I.) publicado desde 1924 e revisto regularmente pela Society of Dyers and Colorists e pela American Association of Textile Chemists and Colorists. Estão actualmente referenciados cerca de 28000 nomes comerciais de corantes representando 10500 estruturas diferentes (Van der Zee, 2002), cuja produção anual atinge cerca de 7×10^5 ton (Rai *et al.*, 2005). Estes corantes são muito utilizados a nível industrial, nomeadamente na Indústria Têxtil, durante o processo de tingimento de fibras.

Devido à sua própria natureza, os corantes são detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (Esteves, 2004). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, podendo assim ser facilmente detectada pelo público e pelas autoridades que controlam as questões ambientais. No entanto, o equilíbrio aquático pode ser afectado, dado que a transparência da água pode diminuir e, deste modo, dificultar a penetração de luz solar, afectando os processos de fotossíntese (Tan *et al.*, 1999).

De um modo geral, a eficiência da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotometricamente aceite, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios (*figura 1*). Assim, através da comparação directa entre absorvência da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação (Guaratini *et al.*, 2000).

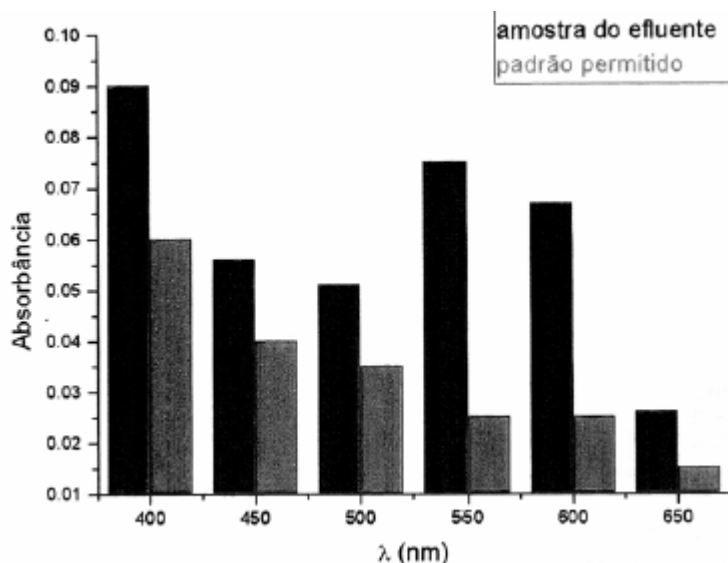


Figura 1 – Análise espectrofotométrica da amostra de um efluente da indústria têxtil comparada com um padrão definido (Guaratini *et al.*, 2000).

Com base na estrutura química, existem diferentes classes de corantes sintéticos, sendo os mais comuns os corantes azo, que representam cerca de 60 a 70% da produção total de corantes (Carliell *et al.*, 2003; Méndez-Paz *et al.*, 2005), com mais de 3000 estruturas diferentes (Greves *et al.*, 2001), estimando-se que 10 a 15% do corante seja perdido para o efluente durante o processo de tingimento. A grande maioria destes corantes são considerados xenobióticos e persistentes (Rieger *et al.*, 2002), devido ao facto de possuírem pelo menos uma ligação azo ($-N=N-$) entre anéis aromáticos e por, em alguns casos, terem grupos sulfónicos ($-SO_3H$), que aumentam a sua solubilidade. Outra consequência da presença destes corantes nos efluentes é a formação de aminas aromáticas (Tan, 2001), consideradas carcinogénicas e/ou mutagénicas (devido à presença do grupo $-NH_2$) (Chung *et al.*, 1992), originadas pela quebra reductiva da ligação azo que, normalmente, ocorre em condições de anaerobiose (Rajkumar *et al.*, 2007).

No presente trabalho dá-se especial importância a este tipo de corantes, uma vez que é a classe de corantes mais representativa e mais produzida mundialmente. Na Indústria Têxtil, estes compostos são sintetizados sobre a fibra durante o tingimento.



Nesse processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento, que apresenta alta afinidade pela celulose. A adição de um sal diazónio (RN_2^+) provoca uma reacção com o agente de acoplamento, já fixado na fibra, e produz um corante insolúvel em água. Este tipo de corante pode ser aplicado em muitos materiais diferentes, tais como fibras naturais (algodão, seda e lã) e sintéticas (poliésteres, poliacrílicos, viscose, etc.), plásticos, pele, papel, óleos minerais, ceras, alimentos e cosméticos (Lopes, 2005).

Os corantes azo podem ser utilizados em diferentes tipos de fibras, estando a sua afinidade para com a fibra dependente das condições do banho de tingimento, adquirindo assim outras designações, como se apresenta na *tabela 3*.

Tabela 3 – Características das diferentes classes de corantes azo (Zille, 2005)

Classe	Características
Corantes ácidos	Elevada solubilidade quando apresentam como substituintes grupos sulfónicos. Interacções iónicas entre o grupo protonado ($-\text{NH}_3^+$) e a carga negativa dos corantes. As estruturas mais comuns são azo, antraquinónico e triarilmetano.
Corantes reactivos	Formam ligações covalentes com os grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ ou $-\text{SH}$ das fibras. As estruturas mais comuns são azo, complexos metálicos azo, antraquinónicas e ftalocianinas.
Corantes directos	A sua estrutura permite tingir fibras de celulose maximizando as interacções de Van der Waals, dipolo e pontes de hidrogénio. As suas estruturas mais comuns são corantes azo sulfonados.
Corantes básicos	Actuam sobre fibras acrílicas, com fortes interacções iónicas entre grupos $-\text{NR}_3^+$ ou $=\text{NR}_2^+$ do corante e as cargas negativas da fibra. As estruturas mais comuns são azo, antraquinónico, diarilmetano e triarilmetano.
Corantes dispersos	Estrutura não iónica, com grupos polares como $-\text{NO}_2$ e $-\text{CN}$, que conferem solubilidade em água. São utilizados para tingir, nomeadamente, fibras de poliéster. As estruturas mais comuns são azo, complexos metálicos azo, antraquinónicas e compostos nitro.
Pigmentos	São insolúveis, não iónicos ou sais. As estruturas mais comuns são azo, complexos metálicos ftalocianinas.



2.2.1 Impacto ambiental dos corantes azo

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do sector têxtil. Estima-se que cerca de 15 a 20% da produção mundial de corantes seja perdida para o ambiente durante a síntese, processamento, ou aplicação desses corantes (Azbar *et al.*, 2004). Isto é alarmante, se considerarmos que tal facto representa uma descarga de cerca de 1,20 ton/dia desta classe de compostos para o ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis. A associação internacional Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry (ETAD), criada desde 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos provocados ao Homem e ao meio ambiente, tem realizado um grande esforço para fiscalizar a produção mundial de corantes sintéticos (Tan, 2001). A proposta de trabalho desta entidade é baseada na divulgação de artigos periódicos identificando os riscos potenciais causados por corantes específicos e seus intermediários. O estudo dos riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias é baseado, principalmente, na avaliação destes corantes tendo em conta a sua estrutura, a sua solubilidade, as possíveis interações, a rota metabólica e a avaliação da relação risco/custo/benefício (Carliell, 2003).

No que diz respeito aos aspectos toxicológicos, a análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD50), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda (LD50 <5g/kg), sendo os principais portadores destas características os di-azo e catiónicos. Aparentemente, a sulfonação dos corantes azo diminui a sua toxicidade, uma vez que, como são solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis (Zille, 2005). Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe uma grande possibilidade de que nem o corante, ou seus metabolitos, mostrem potencial bioacumulação (Carliell, 2003). Entretanto, os riscos crónicos destes tipos de



corantes e intermediários têm em consideração as suas propriedades carcinogénicas e mutagénicas.

De uma forma geral, os corantes azo actualmente utilizados não são considerados directamente tóxicos para os ecossistemas aquáticos e, em última análise, para os sistemas biológicos. No entanto, a sua presença, mesmo em baixas concentrações, causa um grande impacto estético nos meios hídricos. Neste caso, podem afectar directamente o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos já que, ao diminuírem a transparência da água, afectam os processos de fotossíntese e dos ciclos biológicos. Contudo, o efeito mais preocupante relacionado com a presença destes compostos no meio ambiente é o facto dos precursores e produtos de degradação desses corantes, como é o caso das aminas aromáticas, serem potencialmente tóxicos e alguns cancerígenos e/ou mutagénicos para o Homem e animais (Pinheiro *et al.*, 2004).



2.3 Aminas

No presente trabalho, o interesse do estudo das aminas advém do facto destes compostos serem, frequentemente, produtos da degradação das moléculas de corantes. De seguida far-se-à uma caracterização geral das aminas.

As aminas são uma classe de compostos químicos orgânicos azotados que derivam do amoníaco (NH_3) e que resultam da substituição parcial ou total dos hidrogénios da molécula por grupos hidrocarbónicos. Estes compostos azotados podem ser obtidos por derivação do amoníaco, substituindo átomos de hidrogénio por radicais alquilo ou arilo, ou por derivação de hidrocarbonetos quando se substituem átomos de hidrogénio por um grupo amino ($-\text{NH}_2$).

As aminas podem ser classificadas como (Santos, 2007):

- Primárias – substituição de um dos hidrogénios do NH_3 por um radical alquilo ou arilo;
- Secundárias – substituição de dois dos hidrogénios do NH_3 por radicais alquilo ou arilo;
- Terciárias – substituição dos três hidrogénios do NH_3 por radicais alquilo ou arilo.

Como o azoto é menos electronegativo que o oxigénio, as ligação N-H apresentam-se menos polares que as ligações O-H (presentes nos álcoois). Por essa razão, as aminas formam pontes de hidrogénio mais fracas do que os álcoois com pesos moleculares semelhantes. Como as ligações são mais fracas, compreende-se que os pontos de ebulição das diversas aminas também sejam mais baixos, pois necessitam de menos energia para evaporar (Santos, 2007).

A polaridade das aminas decresce no sentido primária – secundária – terciária (devido às aminas terciárias não formarem ligações por pontes de hidrogénio). As aminas primárias são perfeitamente solúveis em água. A partir das aminas com seis átomos de carbono, a solubilidade em água decresce, e as aminas passam a ser solúveis em solventes menos polares (Santos, 2007).



2.3.1 Aminas aromáticas

As aminas aromáticas são geralmente identificadas por, na sua estrutura molecular, conterem um ou mais anéis aromáticos e um ou mais grupos amino. Apresentam uma estrutura simples, desde a anilina, a moléculas muito complexas, com estruturas heterocíclicas e aromáticas conjugadas e múltiplos substituintes. (Pinheiro *et al.*, 2004) Uma das maiores fontes de aminas aromáticas no meio ambiente é a Indústria Têxtil, aquando da degradação de corantes. As aminas aromáticas e metabolitos, resultantes da quebra da ligação azo, apresentam-se por vezes mais tóxicas do que os próprios corantes (Azbar *et al.*, 2004).

As aminas aromáticas são, geralmente, muito tóxicas, carcinogénicas e facilmente absorvidas pela pele, tendo muitas vezes consequências mortais. São facilmente oxidadas pelo oxigénio do ar e, embora na maioria das vezes sejam incolores, quando puras apresentam-se frequentemente coloridas devido aos produtos de oxidação. A presença das aminas aromáticas no ambiente está directamente relacionada com o tipo e posição de grupos substituintes, como os grupos nitro, halogeneto e sulfónicos, nos anéis aromáticos (Pinheiro *et al.* 2004).

2.3.1.1 Grupos sulfónicos

Algumas aminas aromáticas têm a particularidade de conterem grupos sulfónicos na sua estrutura. Os ácidos sulfónicos aromáticos são sólidos cristalinos, insolúveis em substâncias apolares, mas bastante solúveis em água. Como seria de esperar da sua estrutura, os ácidos sulfónicos são compostos altamente polares. De um modo geral, verifica-se que eles são mais solúveis em água do que qualquer outra espécie de composto orgânico. Por isso, é comum inserirem-se grupos SO_3H em moléculas grandes, para lhes conferir solubilidade em água, como é o caso de alguns corantes.

Os ácidos sulfónicos têm baixa volatilidade e, ao serem aquecidos, decompõem-se, geralmente, antes de atingir o seu ponto de ebulição. São compostos de difícil purificação, por serem altamente solúveis em água, tornando-se mais vantajoso isolá-los sob forma de sais, pelo que frequentemente são utilizados nessa nessa forma. Como



ácidos fortes que são, os ácidos sulfónicos encontram-se totalmente ionizados em água (Santos, 2007).

2.3.1.2 Impacto ambiental das aminas aromáticas

Vários estudos têm revelado a presença de aminas aromáticas em águas superficiais, resultado da descarga de efluentes provenientes da indústria. (Rodríguez, 2003).

As aminas aromáticas são muito utilizadas na indústria de processo, principalmente no fabrico de pesticidas, corantes e explosivos e, a consequência desta utilização reflecte-se no aparecimento de contaminantes em águas superficiais e efluentes industriais. A amónia dissolvida na forma de sais de ácido também não é desejada, uma vez que existe um limite máximo estabelecido por lei para o azoto amoniacal, nitritos e nitratos (Reddy *et al.* 2005), torna-se assim necessária a mineralização completa destes compostos, ou seja, mineralizar os átomos de azoto a azoto gasoso.

Tal como foi dito anteriormente, estas substâncias apresentam elevada toxicidade e, como tal, criam sérios problemas à saúde humana, nomeadamente irritações nos olhos e na pele, podendo afectar o sistema nervoso central.

Na *secção 2.2.1*, ao falarmos da toxicidade dos corantes têxteis, estamos implicitamente a referir-nos à toxicidade das aminas aromáticas, uma vez que estas representam, ou os seus produtos de degradação, ou os seus intermediários. Posto isto, o grau de toxicidade das aminas aromáticas é avaliado tal como o dos corantes.



2.4 Processos de Tratamento de Efluentes

Existem vários métodos de remoção de cor e carga orgânica de efluentes contendo corantes e aminas aromáticas, que podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física. Todos os métodos apresentam vantagens e desvantagens mas, devido ao seu custo elevado, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluentes não são aplicados em larga escala na Indústria Têxtil (Morales *et al.*, 2002).

O desenvolvimento de tecnologias eficazes para o tratamento de efluentes tem sido objecto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento, não só da actividade industrial, mas também da consciencialização e rigidez das regras ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração e remoção de carga orgânica das águas de efluentes industriais envolvem, principalmente, processos de adsorção, coagulação-floculação, degradação química, electroquímica e fotoquímica, e biodegradação.

2.4.1 Tratamento biológico

De um modo geral, os processos de degradação biológica são os mais utilizados para a oxidação de poluentes orgânicos uma vez que apresentam custos baixos e a possibilidade de tratamento de grandes caudais (Martins *et al.*, 1999). No entanto, este tratamento revela-se ineficaz na oxidação de alguns poluentes, uma vez que a capacidade de certos microrganismos para degradarem alguns compostos é limitada, podendo variações de pH ou de concentração dos poluentes inibir ou paralisar o processo de metabolização (Slokar *et al.*, 1998). Segundo Vandevivere *et al.* (1998), os processos aeróbios não são muito eficientes na degradação de corantes, podendo mesmo ser afectados negativamente por estes. Daí que a descoloração ocorra essencialmente em condições de anaerobiose, apresentando no entanto como inconveniente o facto dos microrganismos poderem reduzir as moléculas dos corantes, podendo formar-se aminas aromáticas, compostos de elevada toxicidade (Zille, 2005). Além disso, os processos biológicos geram, de uma maneira geral, grandes quantidades de lamas, o que



implica a necessidade de disponibilização de grandes áreas, ou seja, aterros sanitários para a sua deposição (Hassemer *et al.*, 2002; Martins *et al.*, 1999). Uma vantagem do tratamento biológico, sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos resulta do facto de mais de 70% do material orgânico presente, que é medido em termos de Carência Química de Oxigénio (CQO), poder ser convertido em biosólido (Lopes, 2005).

2.4.2 Tratamentos físicos e químicos

Na *tabela 4* resumem-se as vantagens e desvantagens das principais técnicas físico-químicas utilizadas para tratamento de efluentes industriais.

Tabela 4 – Principais técnicas para tratamento de efluentes industriais (Guaratini *et al.*, 2000)

<i>Métodos físico-químicos</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
<i>Carvão activado</i>	Boa remoção de grande variedade de corantes	Muito dispendioso
<i>Filtração por membranas</i>	Remoção efectiva de todos os tipos de corantes	Formação de lamas muito concentradas e custos elevados
<i>Troca iónica</i>	Regeneração do adsorvente	Ineficaz para alguns corantes
<i>Ozonólise</i>	Aplicação no estado gasoso	Tempo de meia vida reduzido (20 min)
<i>Reagente de Fenton</i>	Remoção de cor efectiva	Formação de Lamas
<i>Electrocoagulação</i>	Economicamente viável	Considerável formação de lamas
<i>Fotoquímico</i>	Não há formação de Lamas	Formação de sub-produtos
<i>Electroquímico</i>	Produtos finais de baixa toxicidade	Custo da energia eléctrica



2.4.2.1 Processos físicos

Os processos físicos e químicos, que podem ser aplicados como tratamento de efluentes têxteis, englobam uma série de tecnologias: filtração com membranas (nanofiltração, osmose inversa, electrodiálise), troca iónica e técnicas de adsorção.

A **Adsorção**, utilizada para a remoção de cor, é baseada na elevada afinidade que alguns corantes têm com o material adsorvente. A descoloração por adsorção é influenciada por alguns factores físico-químicos, como as interacções corante-adsorvente, a área superficial do adsorvente, o tamanho das partículas, a temperatura, o pH e o tempo de contacto. O critério principal de escolha do adsorvente é baseado em características como a elevada afinidade e capacidade de concentrar os compostos e ainda de haver regeneração do adsorvente. O carvão activado é o adsorvente mais utilizado, sendo muito eficiente com alguns corantes. Neste método, o corante é transferido da fase aquosa para a superfície do adsorvente, para posterior extracção ou destruição. No entanto, a sua eficiência está directamente relacionada com as características dos efluentes. Como inconvenientes, apresenta um custo elevado, e uma baixa capacidade de regeneração (que se estima em cerca de 10%) (Oliveira *et al.* 2007; Santos *et al.*, 2007). Em alternativa, têm sido testados outros materiais adsorventes, que no entanto se apresentam ineficazes em algumas classes de corantes. (Chen-lu *et al.*, 2005; Guaritini *et al.*, 2000).

Os **processos de membranas**, se bem que eficientes na remoção dos compostos orgânicos, apresentam alguns inconvenientes, nomeadamente a formação de concentrados e custos elevados, quer da instalação, do processo quer da reposição periódica da membrana, que podem, muitas vezes, inviabilizar economicamente a sua utilização (Guaritini *et al.*, 2000). As técnicas de separação com membranas, utilizadas na indústria têxtil, podem ser encontradas em sistemas de tratamento de águas de alimentação, integradas nos processos, de forma a permitirem a recuperação de produtos químicos, tais como: encolantes ou gomas, sais, detergentes, soda causticas, corantes e latex. Permitem ainda a recuperação de calor, a redução da quantidade de água fresca necessária, a redução do volume a tratar e consequentemente a redução dos custos de tratamento, ou das taxas de saneamento. Quando se pretende tratar ou reciclar água, o



sistema de tratamento implantado deverá cumprir o objectivo de obter uma água com a qualidade exigida para o sector (Amorim, 2004).

O tratamento por *coagulação-floculação* é utilizado para remover os sólidos suspensos totais, a cor, e diminuir a carência química de oxigénio e a carência bioquímica de oxigénio. O princípio de funcionamento deste processo baseia-se na aplicação de coagulantes (normalmente sais de ferro, alumínio e magnésio), que interagem rapidamente com os corantes, originando flocos que precipitam e ficam em suspensão sendo estes, posteriormente, removidos por filtração (Zille, 2005; Santos *et al.*, 2007).

Algumas das limitações deste método são os custos elevados de produtos químicos para a precipitação e o ajuste de pH, problemas associados à remoção de água, e o tratamento das lamas geradas que permanecem no sobrenadante. A American Water Works Association (AWWA) sugere a coagulação como o melhor tratamento para a remoção de cor de efluentes (Guaratini *et al.*, 2000).

2.4.2.2 Processos químicos

Os *tratamentos químicos* apresentam uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais, como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e em efluentes industriais. De entre os processos químicos de eliminação de compostos poluentes há métodos bastante discutíveis como, por exemplo, a *precipitação e a incineração*. A precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental. A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes, principalmente de organoclorados. No entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser muito cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, como é o caso das dioxinas e dos furanos.

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas



últimas décadas (Freire *et al.*, 2000). Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flutuação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)₂, electroflutuação, electrocoagulação, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozono), irradiação ou processos electroquímicos (Chen-lu *et al.*, 2005).

2.4.2.3 Processos de Oxidação Avançada

Os denominados *Processos Oxidativos Avançados* (POAs) são dos processos mais eficazes na oxidação de matéria orgânica e têm servido de alternativa para tratamento de compostos orgânicos persistentes (Anotai *et al.* 2006), como é o caso dos corantes e amins aromáticas. Os POAs são baseados na utilização do radical hidroxilo (·OH), que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes num tempo relativamente reduzido. Vários processos de produção do radical hidroxilo têm sido estudados envolvendo, geralmente, a oxidação química (ozono, peróxido de hidrogénio, reagente de Fenton), fotocatalítica e/ou electroquímica (Li *et al.*, 2003).

O **ozono**, por ser um oxidante forte, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, nomeadamente corantes e amins aromáticas (Anjaneyulu *et al.*, 2005). O ozono pode reagir via dois mecanismos: reacção directa (electrofílica ou por cicloadição) e reacção indirecta, através do radical livre hidroxilo (·OH) formado na decomposição do ozono, sendo por esta via considerado um POA. A reacção indirecta é muito mais eficiente, pois o potencial de oxidação do radical hidroxilo ($E_o = +3,06$ V) é mais elevado do que o do ozono molecular ($E_o = +2,07$ V), podendo assim promover uma oxidação mais enérgica (Rajkumar *et al.*, 2007). Além disso, as reacções com ozono molecular tendem a ser selectivas (ataque a centros nucleofílicos), enquanto que os radicais hidroxilo, como a maioria das reacções radicalares, não reagem selectivamente. Desta forma, a utilização do ozono por via indirecta é muito mais versátil, como se pode ver na literatura recente (Rajkumar *et al.*, 2007). Na presença de radiação ultravioleta (UV), o ozono também pode formar o radical hidroxilo (Santos, 2007). O tratamento com ozono é eficaz no tratamento de



efluentes têxteis, pois é quebrada a ligação azo, originando aminas aromáticas de baixo peso molecular e conduzindo a uma remoção de cor do efluente significativa (cerca de 99%) (Anjaneyulu *et al.*, 2005) podendo, no entanto, não conduzir à mineralização completa dos corantes.

O radical hidroxilo pode ainda ser obtido a partir de uma mistura de ozono e peróxido de hidrogénio, na ausência (O_3/H_2O_2) ou presença de radiação ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$), ou simplesmente através da utilização de um meio fortemente alcalino ($O_3/$ pH elevado) (Anjaneyulu *et al.*, 2005). Utilizando-se peróxido de hidrogénio e radiação UV, também tem sido observada a geração de radicais hidroxilo e a consequente decomposição de vários poluentes orgânicos (Freire *et al.*, 2000), como os apresentados neste trabalho. Estudos efectuados por Santos *et al.* (2007) mostraram remoções de cor na ordem dos 95% para corantes básicos, ácidos e directos.

O **reagente de Fenton** é um oxidante efectivo para uma grande variedade de compostos orgânicos, como herbicidas e fenóis. No entanto, em compostos orgânicos pouco solúveis, como alguns corantes e aminas aromáticas, revela-se ineficaz (Marselli, 2004). A oxidação dos poluentes pode ser mediada por radicais hidroxilo a partir de uma mistura de de hidrogénio e sais ferrosos (Kraft *et al.*, 2003; Brillas *et al.*, 2000). Os produtos resultantes deste tratamento são, normalmente, ácidos carboxílicos (oxálico, acético) de baixo peso molecular (Gunale *et al.* 2007). Em comparação com o ozono, este método apresenta uma elevada eficiência na remoção da carga orgânica e de cor (Van der Zee, 2002).

Um outro POA de extrema importância, dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes, é a **fotocatálise heterogénea**. Trata-se de um processo fotoquímico onde a oxidação de pode dar quer pela via directa quer indirecta, sendo esta última considerada um POA. Neste caso, a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semiconductor (sendo o mais utilizado o dióxido de titânio), produzindo o radical hidroxilo, que vai oxidar a matéria orgânica (Freire *et al.*, 2000).

A degradação dos compostos orgânicos persistentes, nomeadamente corantes, por esta técnica, pode conduzir à remoção completa da cor (Anjaneyulu *et al.*, 2005), e até à formação de CO_2 e H_2O (mineralização ou combustão).



Apesar dos óptimos resultados alcançados, a implementação destes processos à escala industrial apresenta alguns problemas, pois o uso da luz ultravioleta encareceria muito o tratamento (Freire *et al.*, 2000).

Pesquisas recentes têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos. Assim, os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos biológicos tradicionais (Panizza *et al.*, 2007; Panizza *et al.*, 2005; Panizza *et al.*, 2001; Lopes *et al.*, 2004; Polcaro *et al.*, 2004).

2.5 Processos electroquímicos

O *tratamento electroquímico* de efluentes corados é considerado um processo moderno, e um método poderoso de controlo de poluição, oferecendo uma alta eficiência na remoção da cor e alta eficiência para a degradação de poluentes persistentes, como é o caso dos corantes e também das aminas aromáticas (Esteves, 2004). O consumo de produtos químicos é nulo ou reduzido, não existindo formação de lamas, podendo-se atingir a degradação completa de poluentes orgânicos persistentes, incluindo compostos orgânicos poliaromáticos (como compostos de base antraquinónica). Os equipamentos necessários e o sua manipulação são geralmente simples, os controlos são fáceis e os reactores electroquímicos são compactos e previnem a produção de subprodutos indesejáveis (Panizza *et al.*, 2001).

Os processos electroquímicos são de natureza heterogénea, o que significa que as reacções têm lugar na interface de um condutor eléctrico (eléctrodo) e de um meio condutor (solução electrolítica). Isto implica que o rendimento do processo pode sofrer limitações devido à transferência de massa entre as duas fases, sendo, por isso, a área específica do eléctrodo um parâmetro muito importante. Outro aspecto de extrema importância é a estabilidade química dos componentes que constituem a célula, e que podem estar em contacto com um meio agressivo. Os eléctrodos, em particular, devem ser constituídos por materiais química e fisicamente estáveis e que apresentem uma actividade que não seja alterada pela composição do meio. Neste caso, a escolha do



material do eléctrodo é o parâmetro mais importante, uma vez que influencia fortemente tanto a selectividade como a eficiência do processo (Pacheco, 2007).



2.5.1. Eléctrodos de diamante dopado com boro (BDD)

A importância dos processos oxidativos na redução da carga poluente de efluentes contendo compostos tóxicos tem vindo a aumentar. No entanto, para uma remoção económica e eficiente dos poluentes, é necessária uma escolha criteriosa do material a usar como ânodo (Morão, 2006).

Os estudos electroquímicos de eléctrodos de diamante começaram nos anos 80, e o número de laboratórios a investigar e de publicações aumentaram rapidamente. Os primeiros estudos foram no sentido de desenvolver uma tecnologia para fabricar filmes finos condutores, para compreender melhor a relação entre o semicondutor e as propriedades estruturais dos diamantes e as suas características electroquímicas (Polcaro *et al.*, 2004).

Desde a primeira publicação relacionada com a electroquímica do diamante, as investigações têm focado, essencialmente, a relação entre três parâmetros fundamentais: o controlo do crescimento de filmes policristalinos de diamante; a condutividade dos substratos e a alta concentração da dopagem do composto; o incremento da condutividade do filme sem deterioração da estrutura do diamante (Panizza e Cerisola, 2005).

A dopagem com boro é necessária, visto o diamante não possuir as características necessárias para ser utilizado como eléctrodo em dispositivos electroquímicos, pois é um material altamente isolante. Assim, durante o crescimento do filme, o boro ocupa o lugar de alguns átomos de carbono presentes no diamante, tornando-o semicondutor. Os eléctrodos de diamante dopados com boro apresentam características promissoras, devido à sua larga janela de estabilidade electroquímica, elevada resistência à corrosão e estabilidade electroquímica e mecânica. Podem ser usados a potenciais relativamente elevados sem que ocorra a decomposição do electrólito (Scharifian *et al.*, 1991; Kotz *et al.*, 1991; Stucki *et al.*, 1991; Fernandes *et al.*, 2004).

Nas últimas décadas, têm sido estudadas as suas aplicações em diversas áreas como: a electrosíntese, em que os compostos orgânicos e inorgânicos são produzidos



pela aplicação de electricidade; e em tratamentos de água, que inclui a purificação de águas residuais e a desinfecção de água para consumo humano (Panizza *et al.*, 2005)

Na tentativa de descobrir um ânodo com características de alta actividade, para promover a oxidação de compostos orgânicos, muitos eléctrodos foram testados mas, muitos deles, revelaram-se ineficazes, ou devido à produção de iões tóxicos (ex.: PbO_2), ou ainda devido ao curto tempo de vida (ex.: SnO_2) (Simond *et al.*, 1997; Polcaro *et al.*, 2004). Pelo contrário, o eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD), com uma elevada estabilidade anódica, revelou ser um excelente material para a combustão completa de compostos orgânicos, mediada por radicais hidroxilo, em tratamento de águas residuais (Lopes *et al.* 2004; Brillas *et al.*, 2006). Estes radicais são produzidos em quantidade sob condições em que ocorre simultaneamente a libertação de oxigénio. Apesar disto, este processo ocorre com eficiências de corrente elevadas, contribuindo para isso a cinética lenta da reacção de libertação de oxigénio neste tipo de ânodos. A fraca interacção entre estes radicais e a superfície do eléctrodo condicionam a velocidade daquela reacção, uma vez que a etapa inicial de adsorção do mecanismo reaccional é a determinante da velocidade. Por outro lado, a fraca adsorção dos radicais hidroxilo torna-os extremamente activos e, a potenciais na zona de libertação de oxigénio, a oxidação de muitos compostos orgânicos resulta mesmo na sua completa mineralização, sem que a reacção lateral de libertação de oxigénio ocorra de uma forma muito significativa, o que conduz a eficiências de corrente muito elevadas (Pacheco, 2007).

Dependendo do potencial aplicado, a oxidação de compostos orgânicos em eléctrodos de BDD podem seguir dois mecanismos: (i) transferência directa de electrões na região de potencial, antes da libertação de oxigénio e; (ii) oxidação indirecta via electrogeração de radicais hidroxilo, na região de potencial da libertação de oxigénio, permitindo estes radicais a combustão completa dos compostos orgânicos (Morão, 2006).

Alguns dos estudos electroquímicos que foram feitos utilizando filmes sintéticos de diamante dopado com boro, depositados em substrato de silício ou de titânio, no tratamento de efluentes industriais por oxidação (Gandini *et al.*, 2000), revelaram que se obtém mineralização completa dos poluentes orgânicos, e que a eficiência de corrente é



influenciada pela concentração inicial de poluente e pela corrente aplicada. Em particular, para concentrações elevadas e densidades de corrente baixas, a CQO diminui linearmente e as eficiências de corrente instantâneas (ECI) permanecem a cerca de 100%, o que indica um processo controlado pela corrente. Por outro lado, para concentrações dos compostos baixas e densidades de correntes elevadas, a CQO diminui exponencialmente e as ECI começam a decair, devido às limitações de transporte de massa e da reacção lateral de libertação de oxigénio (Panizza *et al.*, 2001; Rodrigo *et al.*, 2001).

Na Universidade da Beira Interior, têm sido feitos estudos utilizando ânodos de BDD, principalmente na degradação de corantes, como o Direct Red 80 (Lopes *et al.*, 2004) e o Acid Orange 7 (AO7) (Fernandes *et al.*, 2004), tendo sido ainda efectuado um estudo sobre os metabolitos resultantes do biotratamento anaeróbico do AO7 (Carvalho *et al.*, 2007), nomeadamente o 1-amino-2 naftol e o ácido sulfanílico que são aminas aromáticas resultantes da sua degradação. Os resultados são bastante promissores, não só pela diminuição efectiva da CQO obtida, principalmente devido à mineralização completa dos compostos orgânicos, a par das elevadas eficiências de corrente que podem ser obtidas, uma vez ultrapassada a limitação imposta pela transferência de massa (Pacheco, 2007). Os estudos com ânodos de BDD abrangem ainda os fenóis (Morão *et al.*, 2003; Pacheco *et al.*, 2007), onde também são obtidos resultados interessantes no que respeita à remoção de CQO. Um dos últimos trabalhos efectuados apresenta um modelo que prevê a eficiência de combustão dos compostos orgânicos (Pacheco *et al.*, 2007), parâmetro muito importante para avaliar a sua completa mineralização.

Nos últimos anos, têm sido publicados inúmeros trabalhos que focam a aplicação de ânodos de BDD na oxidação electroquímica a potenciais elevados, sendo alguns desses estudos apresentados nas *tabelas 5 e 6*. De uma maneira geral, estes trabalhos evidenciam o facto de a obtenção de combustão quase completa da degradação de muitos compostos orgânicos persistentes requerer a aplicação de potenciais elevados, de forma a evitar reacções de polimerização, que poderiam inactivar o eléctrodo.



Tabela 5 – Aplicações da oxidação electroquímica com eléctrodos de BDD na degradação de compostos orgânicos.

Referência	Poluentes	Condições experimentais	Conclusões
Panizza <i>et al.</i> , 2001	2-naftol	$j=30 \text{ mA/cm}^2$ Electrólito: H_2SO_4	Remoção de CQO de 100%
Bellagamba <i>et al.</i> , 2002	Poliacrilatos (PA)	$j=30 \text{ mA/cm}^2$ Electrólito: 1M HClO_4	Electrocombustão completa do PA; Os valores de ICE sugerem uma oxidação indirecta por radicais hidroxilo.
Canizares <i>et al.</i> , 2003	Ácidos carboxílicos	$j=30 \text{ mA/cm}^2$; Electrólito: 1M H_2SO_4	Interação entre os grupos carboxílicos e o substrato; Formação de radicais hidroxilo na superfície do eléctrodo.
Morão <i>et al.</i> , 2004	Degradação de misturas de fenóis	$j=300 \text{ A/m}^2$ Electrólito: NaCO_3	Remoção completa de CQO entre 70-80% ao fim de 5 horas de degradação
Brillas <i>et al.</i> , 2004	Cianidas	$j=36 \text{ mA/cm}^2$ Electrólito: 1MKCN+1M KOH	95% de remoção de CN
Polcaro <i>et al.</i> , 2004	Dicloroanilina (DCA)	$150 < j < 500 \text{ A/m}^2$ Electrólitos: 0.05 M H_2SO_4 0.05 M Tampão fosfato	Remoção de TOC de 100% ao fim de 2h de ensaio
Brillas <i>et al.</i> , 2005	Indústria Farmacêutica: Paracetamol	$2 < \text{pH} < 12$ Electrólito: Na_2SO_4	Remoção da cor ao fim de 20 minutos 98% de Remoção de TOC Maior mineralização a pH alcalino
Carvalho <i>et al.</i> , 2007	Degradação dos metabolitos do tratamento anaeróbio do AO7	Electrólitos: Na_2SO_4 e NaCl $10 < j < 20 \text{ mA/cm}^2$	Remoção de cor de 100% Remoção de CQO de 90% Remoção de TOC de 41%
Muruganathan <i>et al.</i> , 2007	Bisfenol A (BPA)	$j = 14.28, 35.7 \text{ mA/m}^2$ Electrólitos: Na_2SO_4 , NaCl e NaNO_3	Mineralização completa de BPA. Formação de intermediários.



Tabela 5 (cont) – Aplicações da oxidação electroquímica com eléctrodos de BDD na degradação de compostos orgânicos.

Referência	Poluentes	Condições experimentais	Conclusões
Scialdone <i>et al.</i> , 2008	Ácido oxálico (AO)	Electrólito: Na ₂ SO ₄ 2.3<V<2.5 V	Elevadas eficiências de corrente em controlo de corrente. Incineração favorecida quando usadas elevadas concentrações de AO.
Panizza <i>et al.</i> , 2008	3, 4, 5-trihydroxibenzoic acid	$j=10, 60 \text{ mA/m}^2$ Electrólito :HClO ₄ 0.5M	Remoção completa de CQO ao fim de 4 horas a 10 mA.cm^{-2} Remoção completa de CQO ao fim de 3 horas a $j=60 \text{ mA/m}^2$



Tabela 6 – Aplicações com ânodos de BDD em corantes

Referência	Corante	Condições experimentais	Conclusões
Szpyrkowicz <i>et al.</i> , 2000	Corantes com um grupo azo	Electrólitos: NaCl 1M Na ₂ SO ₄ 0.5 M	Remoção de CQO de 40%; Remoção de Cor de 50% Remoção de CQO de 20%; Remoção de Cor de 25%
Chen <i>et al.</i> , 2003	Orange II	$j = 200 \text{ A/m}^2$	Remoção de CQO de 90%;
Fernandes <i>et al.</i> , 2004	Corantes: Degradação do AO7	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ Electrólitos: KCl e Na ₂ SO ₄	Remoção de CQO de 90%; Remoção de Cor completa
A. Lopes <i>et al.</i> , 2004	Degradação do C.I. Direct Red 80	$j = 1.5$ e $j = 2.5 \text{ mA/cm}^2$ Electrólito: Na ₂ SO ₄	Remoção de CQO de 90% ao fim de 24h ($j = 1.5 \text{ mA.cm}^{-2}$); Remoção de CQO de 80% ao fim de 45h ($j = 2.5 \text{ mA.cm}^{-2}$); Remoção de CQO de 100% ao fim de 24h a $j = 1.5 \text{ mA.cm}^{-2}$; Remoção de CQO de 100% ao fim de 40h a $j = 2.5 \text{ mA.cm}^{-2}$;
Butrón <i>et al.</i> , 2007	Indigo	$j = 15 \text{ mA/cm}^2$ Electrólito: 0.05 M NaCl	Remoção de CQO de 70-90% Remoção de Cor de 70-80%
Panizza <i>et al.</i> , 2007	Methyl red	$i = 500 \text{ mA}$ Electrólito: Na ₂ SO ₄ 0.5M	Remoção de CQO de 95% Remoção de Cor de 100%
Saez <i>et al.</i> , 2007	Eriochrome Black T	$j = 30 \text{ mA/cm}^2$ Electrólito: Na ₂ SO ₄ 5g/dm ³	Remoção de CQO de 90% Remoção de Cor de 90%
Koparal <i>et al.</i> , 2007	C.I. Basic Red 29	Electrólito: Na ₂ SO ₄ $j = 0.25, 0.5, 0.75$ e 1 mA/cm^2	Para 1 mA.cm^{-2} a Remoção de CQO é de 91% e a Remoção de Cor é de 97.2%
Panizza e Cerisola 2008	Acid Blue 22	$j = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ Na ₂ SO ₄ 0.5 M	Remoção de CQO de 97% Remoção de Cor de 100%



Assim, da observação das tabelas 5 e 6, podemos verificar que a oxidação electroquímica com ânodos de BDD é altamente eficaz na degradação dos mais variados tipos de poluentes orgânicos, nomeadamente, dos abordados neste trabalho, os corantes azo e as aminas aromáticas. Os elevados níveis de remoção de cor, bem como de carga orgânica, fazem deste método um meio poderoso no tratamento de efluentes industriais, mineralizando completamente os poluentes, e contribuindo assim para a minimização do impacto ambiental por eles provocado.



2.5.2. Mecanismos de oxidação electroquímica de compostos orgânicos

A oxidação electroquímica de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, a potenciais altos e em meio aquoso, sendo a reacção de evolução de oxigénio um processo competitivo com a degradação (Polcaro *et al.*, 2004). Esta oxidação pode acontecer directamente no ânodo, ou indirectamente no seio da solução. No caso de oxidação indirecta, a reacção ocorre com espécies que são geradas electroquimicamente no ânodo e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos em solução. Algumas espécies com forte poder oxidante, como O_3 e H_2O_2 , têm sido detectadas nos processos electroquímicos, ou deliberadamente produzidas. Pesquisas recentes têm verificado que ânodos de Ti modificado com PbO_2 favorecem a produção de altas concentrações de ozono, e que cátodos de carbono e de platina são muito eficientes para produzir peróxido de hidrogénio (Freire *et al.*, 1999; Brillas *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2003).

Nas células electroquímicas, os poluentes orgânicos podem ou não ser completamente mineralizados (Kraft *et al.*, 2003). Assim, a oxidação electroquímica de compostos orgânicos pode ser parcial, denominando-se conversão, ou pode ser total, e neste caso é designada por combustão ou mineralização, dando origem a CO_2 e H_2O (Meinero *et al.* 2006; Korbahti *et al.*, 2007;). A *figura 2* evidencia as possíveis reacções de conversão/combustão de compostos orgânicos que podem ocorrer à superfície do ânodo. Em ambos os casos é necessária a formação de radicais hidroxilo (OH^\cdot) (Comninellis, 1994).

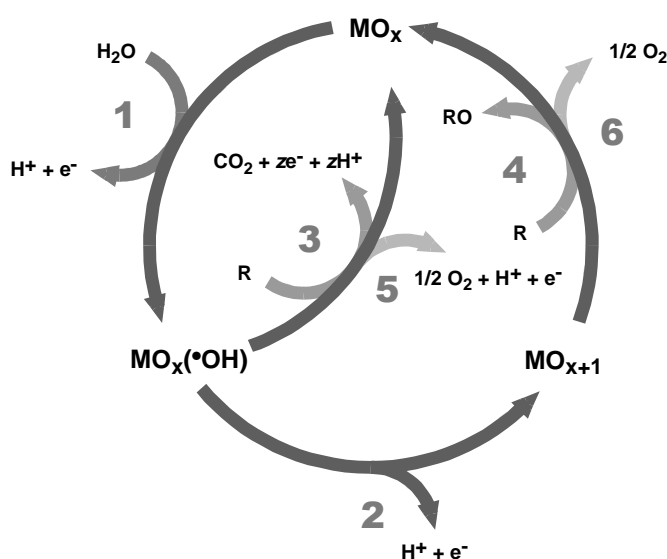


Figura 2 – Esquema geral da conversão/combustão de compostos orgânicos e evolução de oxigénio em eléctrodos de óxidos metálicos (MO_x). A via (1) indica a decomposição de H₂O, com a formação de radicais hidroxilo; A via (2) a incorporação do oxigénio na estrutura do óxido; A via (3) a formação de oxigénio molecular a partir de dois radicais hidroxilo; A via (4) a formação de oxigénio a partir de dois (MO_{x+1}); (5) combustão do composto orgânico (R), por reacção com radicais hidroxilo; (6) conversão de R por reacção com (MO_{x+1}). As vias 1, 2, 4 e 6 representam a oxidação electroquímica de compostos orgânicos em ânodos activos. Por outro lado, as vias 3 e 5 representam a a oxidação electroquímica de compostos orgânicos em ânodos não activos (Cominellis, 1994).

Nos eléctrodos activos, existe uma forte interacção entre o eléctrodo (MO_x) e os radicais hidroxilo. Neste caso, os radicais hidroxilo adsorvidos podem interagir com o ânodo, com possibilidade de transição de oxigénio dos radicais hidroxilo para a superfície do eléctrodo, formando um óxido superior (via 2). Este pode ser o caso em que estados de oxidação elevados na superfície do eléctrodo são possíveis acima do potencial de evolução de oxigénio (1.23 V). Nos eléctrodos activos, a superfície redox (MO_{x+1})/(MO_x) pode actuar como um mediador na oxidação de compostos orgânicos (via 6). Esta reacção é a competição com a reacção do lado de evolução de oxigénio, devido à decomposição do óxido superior (via 4).

Nos eléctrodos não activos existe uma interacção fraca entre os radicais hidroxilo e a superfície do eléctrodo. Neste caso, a oxidação dos compostos orgânicos é mediada pelos radicais hidroxilo (via 5) e o resultado é uma reacção de oxidação completa dos produtos a CO₂. Um eléctrodo não activo não participa na reacção anódica



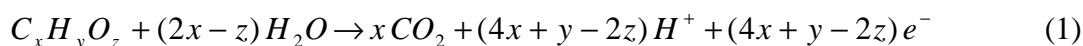
e não cria nenhum sítio catalítico activo para adsorção de reagentes e/ou produtos em meio aquoso. Neste caso, o ânodo é necessário apenas como um substrato inerte que pode actuar para remover electrões.

No caso do BDD, considerado um eléctrodo não activo, os radicais hidroxilo, produzidos a partir da decomposição da água, ficam adsorvidos fisicamente na sua superfície e pouco interagem com a mesma. Estes radicais podem oxidar completamente as moléculas orgânicas (R) a CO_2 e H_2O . Assim, o esquema da figura 2 pode adaptar-se para os ânodos de BDD, se não for considerada a via (2), isto é, considerando apenas:



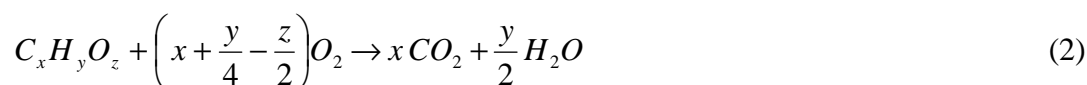
A seguir é apresentado um modelo matemático estabelecido para a variação da carência química de oxigénio (CQO) ao longo do tempo, num processo descontínuo, com corrente constante. O desenvolvimento deste modelo foi proposto por Panizza *et al.* (2001) e partiu dos seguintes pressupostos: (i) a adsorção de um composto orgânico na superfície do ânodo é negligenciável e (ii) a velocidade global da combustão electroquímica é uma reacção rápida e controlada pelo transporte de massa do composto orgânico para a superfície do ânodo.

Para um determinado composto orgânico de fórmula geral $C_xH_yO_z$, a reacção de combustão é dada por:





Por outro lado, se a mesma reacção de oxidação for efectuada com O_2 , de acordo com:



Então, o factor $\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$ traduz a CQO associado ao composto. Designando $(4x + y - 2z)$ por n e a concentração do composto $[C_xH_yO_z]$ por c , obtém-se:

$$CQO[mol/m^3] = \frac{c[mol/m^3]}{4} \times n \Leftrightarrow c[mol/m^3] = CQO[mol/m^3] \times \frac{4}{n} \quad (3)$$

Assim sendo, conclui-se que o CQO é um parâmetro adequado para acompanhar a evolução da degradação do produto. A expressão anterior relaciona a concentração do composto a degradar com a carência química de oxigénio.

Dependendo da concentração do composto a degradar e da intensidade de corrente aplicada, a degradação electroquímica pode ser controlada por difusão ou por transferência de carga eléctrica. No caso de ser controlada por difusão, a variação da CQO com o tempo é dada por:

$$CQO = CQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_d}{V}t\right) \quad (4)$$

onde CQO é expresso em $[mgO_2/L]$ e em que t é o tempo $[s]$, A a área do eléctrodo $[m^2]$, V o volume da solução $[m^3]$ e k_d o coeficiente de transferência de massa médio $[m/s]$.



Neste caso, a eficiência de corrente instantânea (ICE) é dada por:

$$ICE = \frac{j_{\text{lim}}}{j_{\text{exp}}} \quad (5)$$

Onde j_{exp} é a densidade de corrente aplicada e j_{lim} é definido por:

$$j_{\text{lim}} = \frac{1}{8} Fk_d CQO \quad (6)$$

Sendo F é a constante de Faraday (96495 C/mol).

A densidade de corrente limite dá-nos o valor a partir do qual, para correntes aplicadas superiores, deixa de haver reagente à superfície do eléctrodo, passando a ocorrer, simultaneamente, a formação de oxigénio molecular, pelo que a eficiência de corrente vem inferior a 1. Assim, nos casos em que $j_{\text{exp}} < j_{\text{lim}}$, o processo electroquímico é controlado pela corrente (transferência de carga-controlo cinético) e a variação da CQO vem dada por:

$$CQO = CQO_0 - \frac{j_{\text{exp}} A}{nFV} t \quad (7)$$

A equação (4) (decaimento exponencial) é aplicada quando $j_{\text{exp}} > j_{\text{lim}}$. Se esta condição for válida desde o início da degradação e, uma vez que o composto se vai degradando, há a garantia de que a referida condição será mantida ao longo do tempo. Desta forma, a condição de que $j/j_{\text{lim}}^0 > 1$ (j_{lim}^0 é a corrente limite inicial) garante a aplicabilidade da equação (7) ao longo de todo o decaimento. Esta razão foi designada por α (Panizza *et al.*, 2001):

$$\alpha = j/j_{\text{lim}}^0 \quad (8)$$



Por outro lado, quando $\alpha < 1$ ($j_{\text{exp}} < j_{\text{lim}}$), e se j_{exp} for mantido constante durante todo o ensaio de degradação, como geralmente acontece, mesmo que o ensaio inicie em controlo cinético, irá tender para controlo difusivo à medida que a CQO diminui, o que significa que inicialmente será válida a equação (7) mas, com a diminuição da concentração, tenderá para um ponto em que $j = j_{\text{lim}}$, pelo que a partir daí se passa a aplicar a equação (4). Esta situação de controlo misto pode ser descrita recorrendo à seguinte equação, cuja dedução se apresenta no Apêndice I:

$$CQO = \alpha CQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V}t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad (9)$$



2.5.3 Eficiência de combustão

Como a degradação de corantes pode implicar a formação de aminas aromáticas, que podem ser potencialmente tóxicas e carcinogénicas, e ainda pela formação de espécies cloradas, também estas apresentando baixa biodegradabilidade e toxicidade, é muito importante assegurar, aquando a degradação electroquímica, a sua completa mineralização a CO₂ (Pacheco *et al.*, 2007).

Pacheco *et al.* (2007) desenvolveram um método simples para quantificar a extensão da combustão, por introdução do parâmetro eficiência de combustão (η_c). A equação proposta para a determinação deste parâmetro foi desenvolvida partir do modelo apresentado por Panizza *et al.* (2001), mencionado na secção 2.5.2, que descreve a velocidade de remoção de CQO nos processos de oxidação dos compostos orgânicos. Assim, nos processos de oxidação electroquímica de compostos orgânicos em fase aquosa, a eficiência de corrente para a remoção de poluentes, η , pode ser relacionada com a velocidade de remoção de CQO:

$$\eta = -\frac{FV}{8I} \frac{dCQO}{dt} \quad (10)$$

em que dCQO é a variação de CQO (mg O₂ m⁻³) num intervalo de tempo dt. Esta expressão pode ser obtida a partir da eficiência de corrente η , que, de acordo com Comninellis *et al.* (1988,1991), é dada pela fracção de corrente que não é usada para produzir oxigénio molecular:

$$\eta = \frac{\dot{V}_{O_2,0} - \dot{V}_{O_2,t}}{\dot{V}_{O_2,0}} \quad (11)$$

onde $\dot{V}_{O_2,t}$ e $\dot{V}_{O_2,0}$ medem a taxa de libertação de O₂, respectivamente, na presença do poluente orgânico e na sua ausência. Assim, a eficiência de corrente corresponde à razão entre o oxigénio que não se forma ($\dot{V}_{O_2,0} - \dot{V}_{O_2,t}$), visto a corrente estar a ser utilizada na oxidação dos compostos orgânicos, e o oxigénio formado e libertado na ausência de poluentes ($\dot{V}_{O_2,0}$).



As equações (10) e (11) não são adequadas para a estimativa da taxa de combustão, a menos que se considere que no processo de oxidação ocorre mineralização completa. Deste modo, introduz-se o conceito de eficiência de combustão, η_C , definido como a razão entre o oxigénio que não se forma devido à reacção de combustão (mineralização) do composto orgânico, e o oxigénio que não se forma devido à reacção de oxidação (conversão e mineralização) do composto orgânico:

$$\eta_C = \frac{\left(\dot{V}_{O_2,0} - \dot{V}_{O_2,t} \right)_{comb.}}{\dot{V}_{O_2,0} - \dot{V}_{O_2,t}} \quad (12)$$

A partir das equações (11) e (12) e relacionando as taxas de fluxo volumétrico com as molares, é possível relacionar a eficiência de combustão com a eficiência de corrente e obter a seguinte relação:

$$\eta_C = \frac{\left(\dot{n}_{O_2,0} - \dot{n}_{O_2,t} \right)_{comb.}}{\eta \dot{n}_{O_2,0}} \quad (13)$$

Contudo, a determinação experimental destas taxas é pouco prática, sendo mais fácil calcular a eficiência de combustão através da determinação da taxa de variação do carbono orgânico total (TOC), parâmetro este que é medido experimentalmente. Assim, considerando o processo de combustão de um composto orgânico genérico representado na equação (1), verificamos que a taxa de CO_2 , \dot{n}_{CO_2} , está directamente relacionada com a taxa de diminuição da CQO. Por outro lado, considerando a reacção química representada na equação (2) em que o factor $\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right)$ traduz a CQO associado ao composto, e designando-se $(4x + y - 2z)$ por n que representa o número de electrões transferidos para o ânodo na reacção de combustão, a variação de CQO por mole de



CO₂ formado será dado por $n/4$. Assim, a quantidade de $\left(\dot{n}_{O_2,0} - \dot{n}_{O_2,t}\right)_{comb.}$, que corresponde à taxa de diminuição de CQO devido à combustão, é dada por $\left(\frac{n}{4x}\right)\dot{n}CO_{2,t}$. Introduzindo esta informação na equação (13), e para um sistema com apenas um componente, obtém-se a seguinte equação:

$$\eta_c = \left(\frac{n}{4x}\right) \frac{\dot{n}_{CO_{2,t}}}{\left(\eta \dot{n}_{O_2,0}\right)} \quad (14)$$

Na equação (14), o \dot{n}_{CO_2} pode ser relacionado com o carbono orgânico total (TOC) obtendo-se a seguinte relação (ver dedução no Apêndice II):

$$\eta_c = -\frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x}\right) \frac{FV}{\eta 8I} \frac{dTOC}{dt} \quad (15)$$

Substituindo a eficiência de corrente, η , dada pela equação (10), obtém-se a seguinte expressão para a eficiência de combustão:

$$\eta_c = \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x}\right) \frac{dTOC}{dCQO} \quad (16)$$

Assim, usando a equação (16), e se n e x forem conhecidos, pode calcular-se a eficiência da combustão a partir do declive da representação de TOC em função de CQO; se o coeficiente de combustão for igual a 1, o declive vem igual a $\frac{12}{32} \left(\frac{4x}{n}\right)$, isto é:

$$\frac{dTOC}{dCQO} = \frac{12}{32} \left(\frac{4x}{n}\right) \quad (17)$$



Ou então:

$$TOC = CQO \frac{12}{32} \left(\frac{4x}{n} \right) + const. \quad (18)$$

Admitindo, como condição fronteira, que $TOC=0$ para $CQO=0$, se $\eta_C=1$, então a razão TOC/CQO será constante e dada por:

$$\frac{TOC}{CQO} = \frac{12}{32} \left(\frac{4x}{n} \right) \quad (19)$$

Capítulo III – Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se a montagem experimental utilizada na degradação dos compostos em estudo, bem como características importantes sobre estes, nomeadamente o espectro de UV-Vis. São ainda descritos, de forma resumida, os ensaios de degradação electroquímica e os métodos usados para a monitorização dos mesmos: as análises espectrofotométricas na zona do UV-Vis e medições de Carência Química de Oxigénio (CQO), Carbono Orgânico Total (TOC), Azoto Amoniacal (AA) e Azoto Orgânico Total de Kjeldhal (AOT).

3.1 Equipamento experimental

Os ensaios de degradação electroquímica dos compostos orgânicos estudados foram realizados utilizando a montagem experimental ilustrada na figura 3.



Figura 3 – Montagem experimental onde foram realizadas as degradações.



Desta montagem faz parte a célula electroquímica, constituída por um eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD) (DIACHEM®), com uma área de 8 cm², como ânodo, e uma placa de aço inoxidável, com a mesma área do ânodo como cátodo. Uma bomba (Concessus 2md Little Giant), responsável pela recirculação da solução na célula electroquímica e a corrente foi controlada por intermédio de uma fonte de alimentação (GW, Lab DC, model GPS-3030D).

3.2 Reagentes/ Compostos estudados

Os compostos, amins aromáticas e corantes azo, utilizados no presente trabalho, são apresentados nas *tabelas 7 e 8*, respectivamente. O reagente utilizado como electrólito suporte foi o Na_2SO_4 (Merck, $\geq 99\%$).

Tabela 7 – Estruturas e espectros UV-VIS das amins aromáticas estudadas

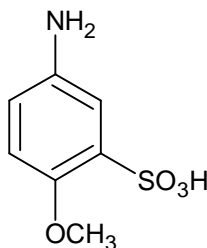
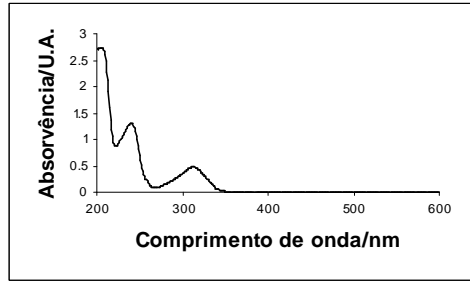
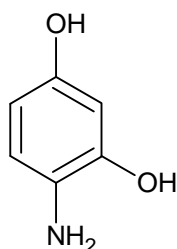
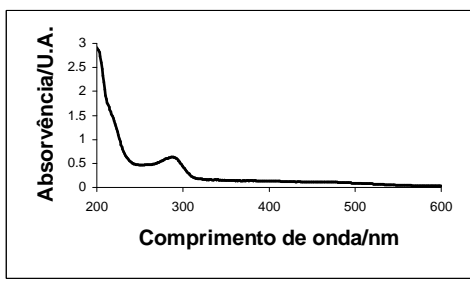
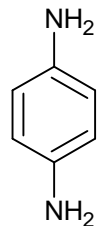
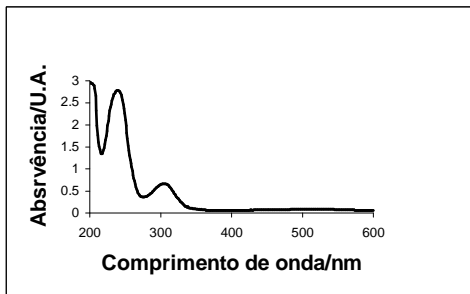
Amina	Estrutura Química	Espectro UV-Vis
<p>Ácido 5-amino-2-metoxibenzenossulfónico (X2) $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ M= 203.22g/mol (Aldrich, 97%)</p>		
<p>2,4-dihidroxianilina (X4) $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}$ M = 161.59 g/mol (Aldrich, 97%)</p>		
<p>1,4-diaminobenzeno (X5) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ M = 108.14 g/mol (Aldrich, $\geq 99\%$)</p>		

Tabela 8 – Estrutura e espectros UV-VIS dos corantes estudados

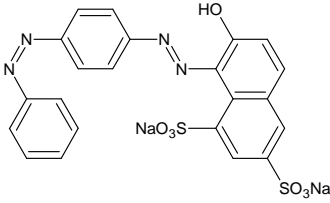
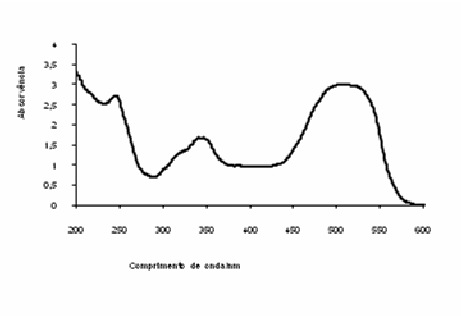
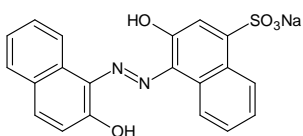
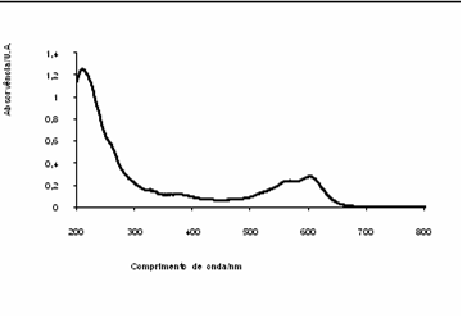
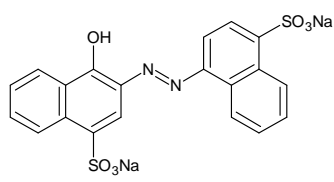
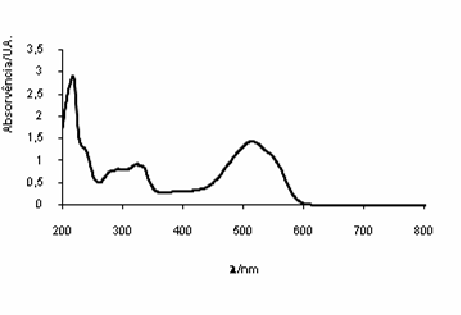
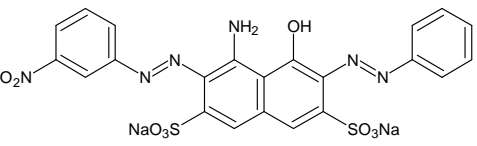
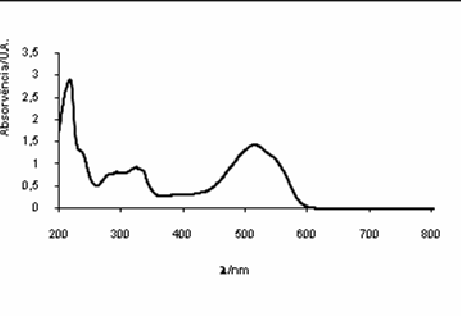
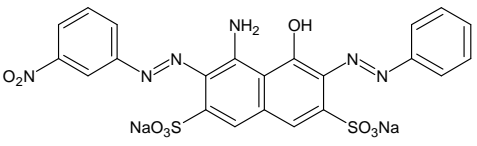
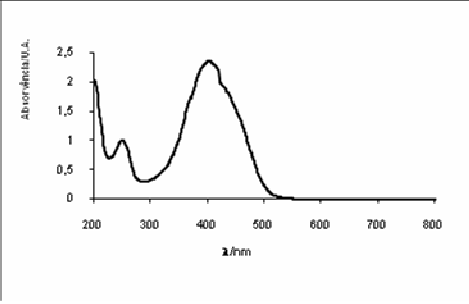
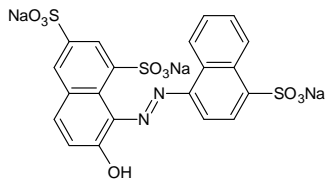
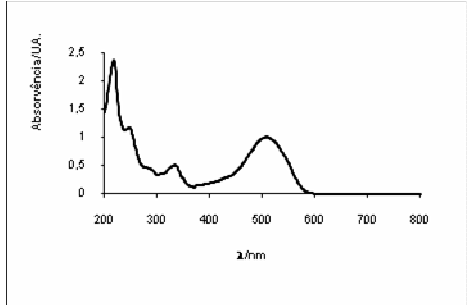
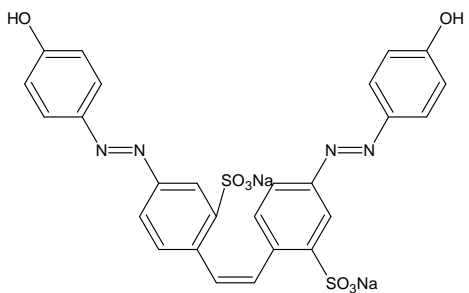
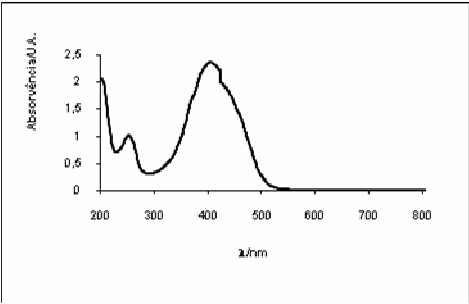
Corante	Estrutura Química	Espectro UV-Vis
<p>Acid Red 73 (AR 73) $C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$ M= 556.48g/mol (Aldrich, 70%)</p>		
<p>Acid Blue 161 (AB 161) $C_{20}H_{13}N_2O_5SNa.Cr_x$ M= 416.38 g/mol (Aldrich, 45%)</p>		
<p>Acid Red 14 (AR 14) $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ M= 502.43 g/mol (Aldrich, 50%)</p>		
<p>Acid Blue 29 (AB 29) $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ M=616.49g/mol (Aldrich, 40%)</p>		

Tabela 8 (continuação) – Estrutura e espectros UV-VIS dos corantes estudados

Corante	Estrutura Química	Espectro UV-Vis
<p>Acid Black 1</p> <p>(AB 1)</p> <p>$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$</p> <p>M=616.49g/mol</p> <p>(Aldrich, 50%)</p>		
<p>Acid Red 18</p> <p>(AR 18)</p> <p>$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$</p> <p>M=604.47g/mol</p> <p>(Aldrich, 75%)</p>		
<p>Brilliant Yellow</p> <p>(BY)</p> <p>$C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2$</p> <p>M=624.55 g/mol</p> <p>(Aldrich, 70%)</p>		



3.2 Métodos utilizados para análise na degradação de aminas e corantes

A evolução da degradação electroquímica dos vários compostos estudados, foi monitorizada por espectrofotometria de absorção na zona do UV-Vis, determinações de CQO, TOC, AA e AOT, As técnicas seguidas para a determinação destes parâmetros são as descritas no Standard Methods (Eaton *et. al.*, 1995), sendo aqui abordadas de uma forma sucinta.

3.2.1 Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO)

A CQO é usada como uma medida do oxigénio equivalente necessária para a oxidação química da matéria orgânica. No presente trabalho, foi utilizado o método do refluxo com dicromato. Este método baseia-se na oxidação da matéria orgânica, em refluxo fechado, por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico, na presença de sulfato de prata como catalisador, durante duas horas, à temperatura de $150 \pm 2^\circ\text{C}$. Nestas condições, a matéria orgânica é oxidada a CO_2 e H_2O . Depois da oxidação, o dicromato em excesso é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal, usando como indicador redox uma solução de ferroína, e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reacção, são convertidos em massa de oxigénio consumido por volume de amostra.

3.3.2 Determinação do Azoto amoniacal (AA) e Azoto Orgânico Total de Kjeldhal (AOT)

O azoto amoniacal refere-se ao azoto que ocorre tanto na forma de amoníaco, NH_3 , como na forma de ião amónia, NH_4^+ .

O método de Kjeldhal utilizado permite o doseamento do azoto orgânico e amoniacal. Não são doseáveis por este método os nitritos e nitratos, nem o azoto orgânico do tipo azida, azo, hidrazona, nitroso, nítrico.



A determinação do AOT baseia-se na digestão da amostra por aquecimento em H_2SO_4 concentrado, na presença de um catalisador, ocorrendo redução do azoto orgânico a ião amónia, o qual é retido na solução na forma de sulfato de amónia. Após a mineralização (digestão), o ião amónia é deslocado por uma base forte (NaOH) em excesso. A solução resultante, contendo NH_3 , é destilada com vapor, arrastando o NH_3 , sendo este recolhido numa solução de ácido bórico. Posteriormente, o borato da solução recolhida, é titulado com H_2SO_4 , quantificando assim o ião amónio presente. Não é doseável o azoto orgânico do tipo azida, azina, azóico, hidrazona, nitroso, nítrico, oxima e semicarbazona, podendo acontecer o mesmo ao azoto de complexos heterocíclicos.

Para a determinação do AA, segue-se o procedimento acima referido omitindo-se a parte da digestão da amostra.

3.3.3 Carbono Orgânico Total – TOC

O carbono orgânico total permite determinar o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra.

No presente trabalho, para a determinação de TOC, foi utilizado um analisador Shimadzu, modelo TOC-V_{CPH/CPN}. O princípio de análise consiste na oxidação em fluxo de ar puro numa câmara de combustão a 680°C, contendo uma catalisador de partículas de Pt adsorvidas em Al_2O_3 , onde a matéria orgânica é oxidada pelo oxigénio a CO_2 e H_2O . O CO_2 produzido é quantificado num analisador de infravermelho não dispersivo.

3.3.4 Análise por espectrofotometria de absorção na zona do UV-VIS

Os espectros de absorção da radiação na zona ultra-violeta-visível das soluções obtidas ao longo da degradação dos corantes azo e das aminas aromáticas, foram realizadas num espectrofotómetro (UNiCAM Helios- α) tendo-se utilizado células de quartzo 1cm de percurso óptico. Os espectros foram traçados num intervalo de varrimento entre 190 e 800 nm, tendo sido determinados os comprimentos de onda de absorvência máxima.



3.3 Ensaios de degradação electroquímica

Todos os ensaios de degradação dos compostos estudados foram realizados na célula electroquímica, descrita em 3.1, com funcionamento descontínuo, com recirculação. O modo de funcionamento utilizado foi o galvanostático, com densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm².

Todos os ensaios de degradação electroquímica quer dos corantes, quer das aminas aromáticas, foram realizados com um volume inicial de solução de 200 mL. A concentração inicial dos compostos estudados foi de 200 ppm e do electrólito suporte, Na₂SO₄, 5g/L. Na degradação de todos os corantes azo, foram efectuados ensaios de 6 horas a 20 e 30 mA/cm², tendo sido recolhidos 10 mL de amostra a cada hora de ensaio para a realização de análises de espectrofotometria na zona do UV-Vis, CQO e TOC. Foram ainda realizados ensaios de 2 horas a 30 mA/cm², recolhendo-se 5 mL de amostra a cada 15 min de ensaio, para análises de CQO e TOC, com o objectivo de estudar a eficiência de combustão.

Na degradação electroquímica das aminas aromáticas X2, X4 e X5 foram efectuados ensaios de 6 horas, às duas densidades de corrente, tendo sido retiradas amostras de 10 mL, até à 2^a hora em intervalos de 0.5 h e a partir daí em intervalos de 1 h. Estas amostras foram analisadas por espectrofotometria na zona do UV-Vis e determinados os teores de CQO e TOC. Para as amostras das 0 e 6 h foram efectuadas análises para a determinação de AA e de AOT. Como o volume de amostra necessário para estas determinações é elevado, foram realizados ensaios com a duração de 2 e de 4 horas para efectuar as referidas análises.



Capítulo IV – Resultados e Discussão

Muitos corantes utilizados na indústria têxtil e/ou alguns dos produtos da sua degradação, nomeadamente aminas aromáticas, apresentam uma biodegradabilidade reduzida. Este facto tem promovido a pesquisa de processos alternativos para a sua degradação, como a electrodegradação anódica. Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos para a oxidação electroquímica, com um ânodo de BDD, de sete corantes azo, Brilliant Yellow (BY), Acid Blue 29 (AB 29), Acid Red 14 (AR 14), Acid Red 18 (AR 18), Acid Red 73 (AR 73), Acid Black 1 (AB1) e Acid Blue 161 AB 161 e de três aminas aromáticas, ácido 5-amino-2-metoxibenzenossulfónico (X2), 2,4-dihidroxianilina (X4) e 1,4-diaminobenzeno (X5).



4.1 Corantes

Nesta secção iremos apresentar os resultados obtidos nos ensaios de electrodegradação dos corantes estudados. Os ensaios foram efectuados a densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm², com uma duração de 6h, e a uma densidade de corrente de 30 mA/cm², com uma duração de 2h, tendo estes últimos sido realizados para o estudo da eficiência da combustão.

4.1.1 Estudo dos Espectros de absorção na zona do UV-Visível

Os corantes azo seleccionados para o estudo da degradação electroquímica têm estruturas que diferem entre si, principalmente, pelo número de anéis benzénicos e naftalénicos, número de ligações azo e grupos substituínte. As analogias e complexidade destas estruturas podem ser vista nos seus espectros de absorção na zona do UV-Visível. Analisando os espectros correspondentes às soluções iniciais dos corantes (figura 4), podemos dividi-los em duas zonas distintas (Silverstein *et al.*, 1981):

- as bandas na região do ultravioleta, que podem ser atribuídas aos anéis benzénicos e naftalénicos, sendo os comprimentos de ondas das absorções dos anéis naftalénicos (aproximadamente, 221, 286, 312 nm) superiores à dos benzénicos (aproximadamente, 184, 204, 256 nm);
- as bandas na região do visível, atribuídas aos cromóforos constituídos pelas ligações duplas conjugadas, em particular, as ligações azo.

Os espectros de absorção na zona do UV – Vis, obtidos para as diferentes amostras recolhidas ao longo do tempo, estão apresentados nas *figuras 4 e 5* para os ensaios realizados, respectivamente, a 20 e a 30 mA/cm². Pela análise dos espectros de todos os corantes estudados, verifica-se que, ao longo do tempo, todas as bandas diminuem, sem que ocorra alteração significativa da sua forma ou aparecimento de novas bandas, o que significa que a estrutura dos corantes não é significativamente alterada aquando da sua degradação. Estes resultados parecem sugerir que os corantes desaparecem da solução, sobretudo por combustão. Assim, ao analisar-se a evolução,



ao longo da electrólise, da diminuição da absorvência de dois comprimentos de onda característicos do corante, e se as taxas de diminuição forem iguais, poderá concluir-se que ocorre preferênciamente a combustão dos compostos. Os comprimentos de onda seleccionados para cada corante correspondem a máximos de absorvência na zona do visível (atribuída à absorção das ligações azo) e na zona do ultravioleta, entre 200 e 250 nm, onde se encontram as bandas característica das estruturas aromáticas. Assim, para os corantes em estudo, os comprimentos de onda seleccionados foram: 251 e 404 nm para o BY; 232 e 604 nm para o AB29; 219 e 515 nm para o AR14; 217 e 504 nm para o AR18; 246 e 508 nm para AR73; 231 e 618 nm para AB1 e 209 e 604 nm para AB161, apresentando-se na *figura 6* a remoção relativa Abs para estes comprimentos de onda, determinada a partir da seguinte equação:

$$\text{Remoção relativa Abs} = \frac{Abs_{t=0} - Abs_t}{Abs_{t=0}} \quad (20)$$

A análise da *figura 6* permite também verificar que, de uma maneira geral, a remoção relativa da absorvência da banda na zona do visível é apenas ligeiramente maior do que a da absorvência da banda atribuída às estruturas aromáticas, não parecendo este facto ser influenciado pela densidade de corrente. No caso do BY, as duas curvas sobrepõem-se ao longo de todo o ensaio, para as duas densidades de corrente. De qualquer modo, estes resultados parecem indicar que a quebra das ligações azo é acompanhada pela quebra dos anéis aromáticos, o que poderá conduzir à mineralização do composto. De uma maneira geral, e ao fim de 6 h de ensaio, todos os corantes apresentam remoções relativas de absorvência, que variam entre 80 e 100%, tendo as remoções de cor sido praticamente completas para os corantes estudados, à excepção do BY. Em geral, podemos verificar que as remoções finais, obtidas à densidade de corrente de 30 mA/cm², são sempre ligeiramente superiores às obtidas nos ensaios realizados a 20 mA/cm².

Bedoui *et al.* (2007), usando como ânodo um eléctrodo de BDD, efectuou o estudo da degradação do Negro de Eriocromo T (EBT), cuja estrutura apenas difere da do AB161 devido à existência de mais um grupo nitro (-NO₂), e obteve resultados muito semelhantes aos obtidos neste trabalho. A taxa de remoção de cor mais elevada obtida por aqueles autores (descoloração total ao final de 2 h), pode ser explicada pela

utilização de uma área de ânodo superior e por uma concentração inicial de corante inferior.

Em relação ao corante AR14, existe um estudo, efectuado por Wang *et al.* (2004), para a sua degradação pelo processo electro-Fenton. Os resultados obtidos pelos referidos autores apresentam-se idênticos aos obtidos neste trabalho, em condições de concentração inicial de corante semelhantes, tendo-se obtido taxas de remoção de absorvência muito idênticas, mostrando que é possível obter resultados semelhantes recorrendo a processos diferentes.

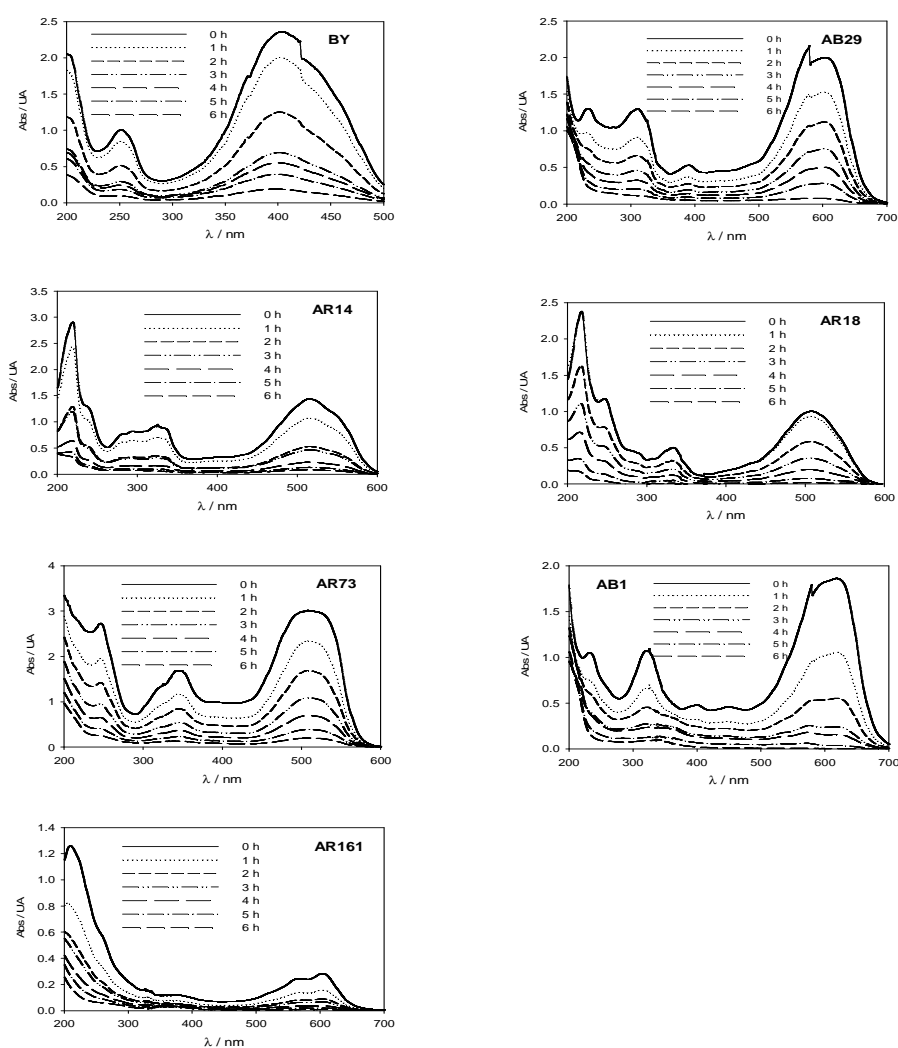


Figura 4 – Espectros de UV-Vis para as amostras recolhidas durante os ensaios de degradação electroquímica dos corantes, a 20 mA/cm^2 .

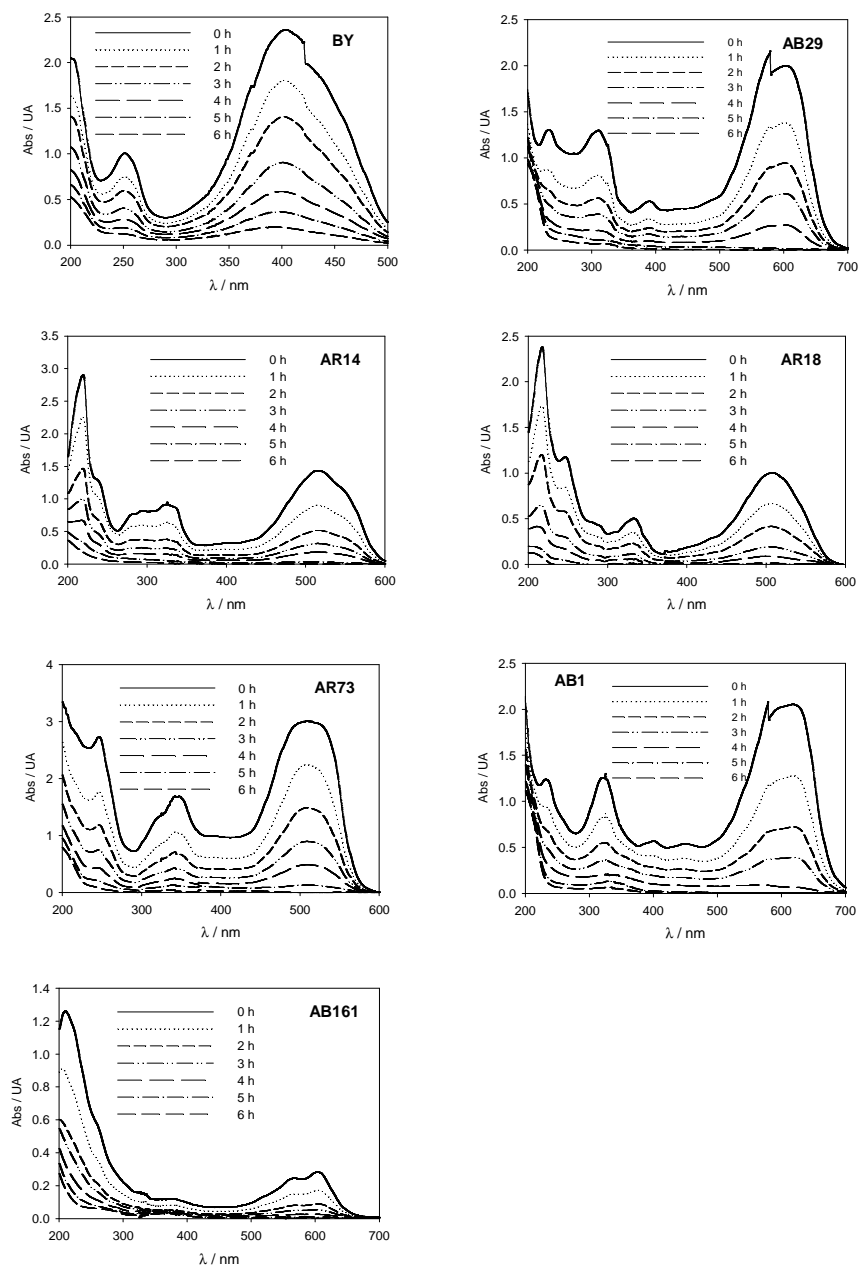


Figura 5 – Espectros de UV-Vis para as amostras recolhidas durante os ensaios de degradação electroquímica dos corantes, a 30 mA/cm^2 .

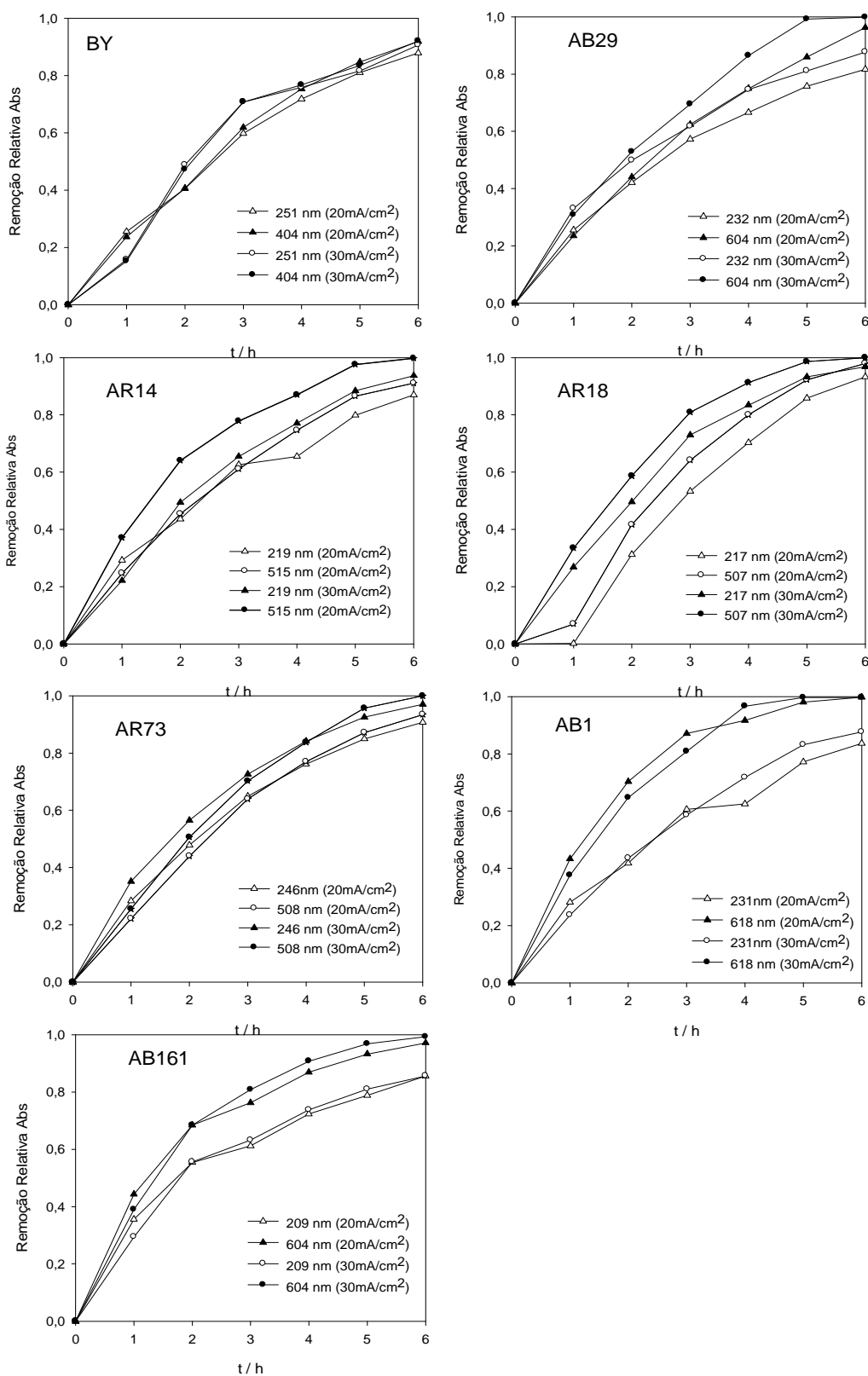


Figura 6 – Variação da remoção relativa de Abs ao longo do tempo para os ensaios de degradação realizados com os vários corantes, a 20 e 30 mA/cm².



4.1.2 Estudo da variação da CQO e TOC

Os valores de CQO/CQO_0 e TOC/TOC_0 obtidos experimentalmente ao longo do tempo, durante os tratamentos de 6 h, são apresentados na *figura 7*. Para todos os corantes estudados, podemos constatar uma remoção bastante rápida de CQO e de TOC.

Na *tabela 9* resumem-se os resultados das percentagens de remoção de CQO e de TOC, verificando-se que estas últimas são sempre ligeiramente inferiores. Exceptuando o BY e o AB161, e de uma maneira geral, foram obtidas percentagens de remoção bastante elevadas, superiores a 90 e 74% para, respectivamente, os valores de CQO e de TOC.

Tabela 9 – Percentagens de Remoções de CQO e de TOC obtidas para os ensaios de electrodegradação dos corantes realizados a 20 e 30 mA/cm²

	% de remoção			
	CQO		TOC	
	20	30	20	30
BY	88	84	74	76
AR73	90	92	81	80
AR18	91	91	75	79
AR14	91	95	74	83
AB29	90	97	80	82
AB161	96	99	-	59
AB1	97	96	80	82

Assim, no estudo anteriormente referido da degradação do Negro de Eriocromo T (EBT), efectuado por Bedoui *et al.* (2007), observaram-se percentagens de remoção de CQO idênticas às obtidas neste trabalho para o AB161. Em relação ao estudo efectuado por Wang *et al.* (2004) para o AR14, usando um processo de electro-Fenton, verifica-se que as remoções relativas de TOC, para qualquer das densidades de corrente

utilizadas neste trabalho, são superiores às obtidas no trabalho referido, sugerindo que a oxidação anódica com BDD é mais eficiente do que o processo electro-Fenton.

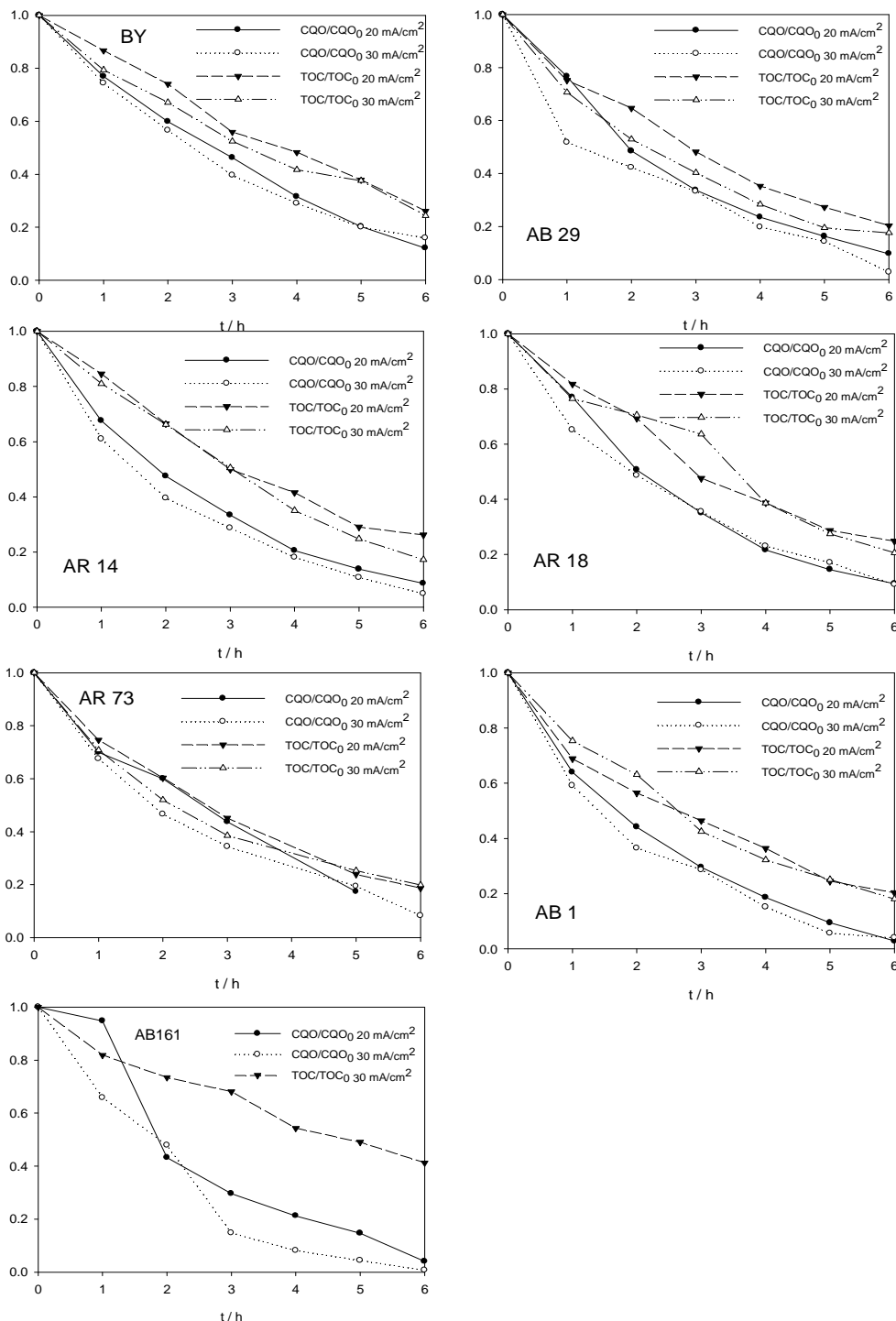


Figura 7 – Variação de CQO/CQO_0 e de TOC/TOC_0 ao longo do tempo para os ensaios de degradação dos corantes em estudo, a 20 e 30 mA/cm².

Nota – Devido a erros experimentais, não foi possível apresentar a evolução de TOC/TOC_0 para o corante AB161 a 20 mA/cm².



O estudo comparativo dos resultados de CQO obtidos nos ensaios realizados a 20 e 30 mA/cm², apresentados na *figura 8*, demonstram que a velocidade de remoção de CQO não parece ser muito afectada pela densidade de corrente. Por este facto, podemos dizer que a oxidação decorreu em controlo difusivo, isto é, controlada pela velocidade de transferência das moléculas do corante do seio da solução para a superfície do eléctrodo.

Na sequência do que foi dito anteriormente, os resultados obtidos permitem estimar os coeficientes de transferência de massa para cada corante, a partir dos ajustes exponenciais do CQO em função do tempo (*figura 8*) e com a equação 4.

$$CQO = CQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_d}{V} t\right) \quad (4)$$

As equações obtidas pelo ajuste encontram-se no Anexo III e os valores dos coeficientes de transferência de massa são apresentados na *tabela 10*. De igual modo, a partir dos valores de CQO ao longo do tempo, obtidos nos ensaios de 2 h a 30 mA/cm², apresentados na *figura 9*, foram calculados os k_d apresentados na *tabela 10*. Os desvios existentes entre os valores de k_d às duas densidades de corrente estudadas encontram-se dentro do erro experimental.

A partir dos coeficientes de transferência de massa obtidos para os ensaios de 6 h, calculou-se a densidade de corrente limite para cada corante a partir da equação 6. Os valores assim obtidos encontram-se na *tabela 11*.

$$j_{\text{lim}} = \frac{1}{8} Fk_d CQO \quad (6)$$

Os valores de j_{lim} , apresentados na *tabela 11*, vêm corroborar o que foi dito anteriormente, ou seja, que a degradação se deu em controlo difusivo, uma vez que estes valores são bastante inferiores aos das densidades de corrente aplicadas.



Tabela 10 – Coeficientes de transferência de massa (k_d) obtidos a partir dos ajustes apresentados nas figura 8 e 9, respectivamente, para os ensaios de 6 h e 2 h

	$k_d \times 10^5 / \text{m/s} (6\text{h}^*)$	$k_d \times 10^5 / \text{m/s} (6\text{h}^{**})^1$	$k_d \times 10^5 / \text{m/s} (2\text{h}^{**})$
BY	2.1	2.1	1.9
AR73	2.5	2.7	2.4
AR18	2.4	2.5	2.5
AR14	2.7	3.1	3.1
AB29	2.5	2.8	2.7
AB161	2.8	2.9	3.1
AB1	2.9	3.1	2.6

(*) $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ (**) $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$

Tabela 11 – Densidades de corrente limite para os ensaios de degradação dos corantes com a duração de 6h.

Corantes	j_{lim}^*	j_{lim}^{**}
BY	12.7	12.7
AR73	11.8	12.8
AR18	9.9	10.3
AR14	14.0	16.0
AB29	14.4	16.1
AB161	5.6	5.8
AB1	13.4	14.4

(*) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ (**) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$

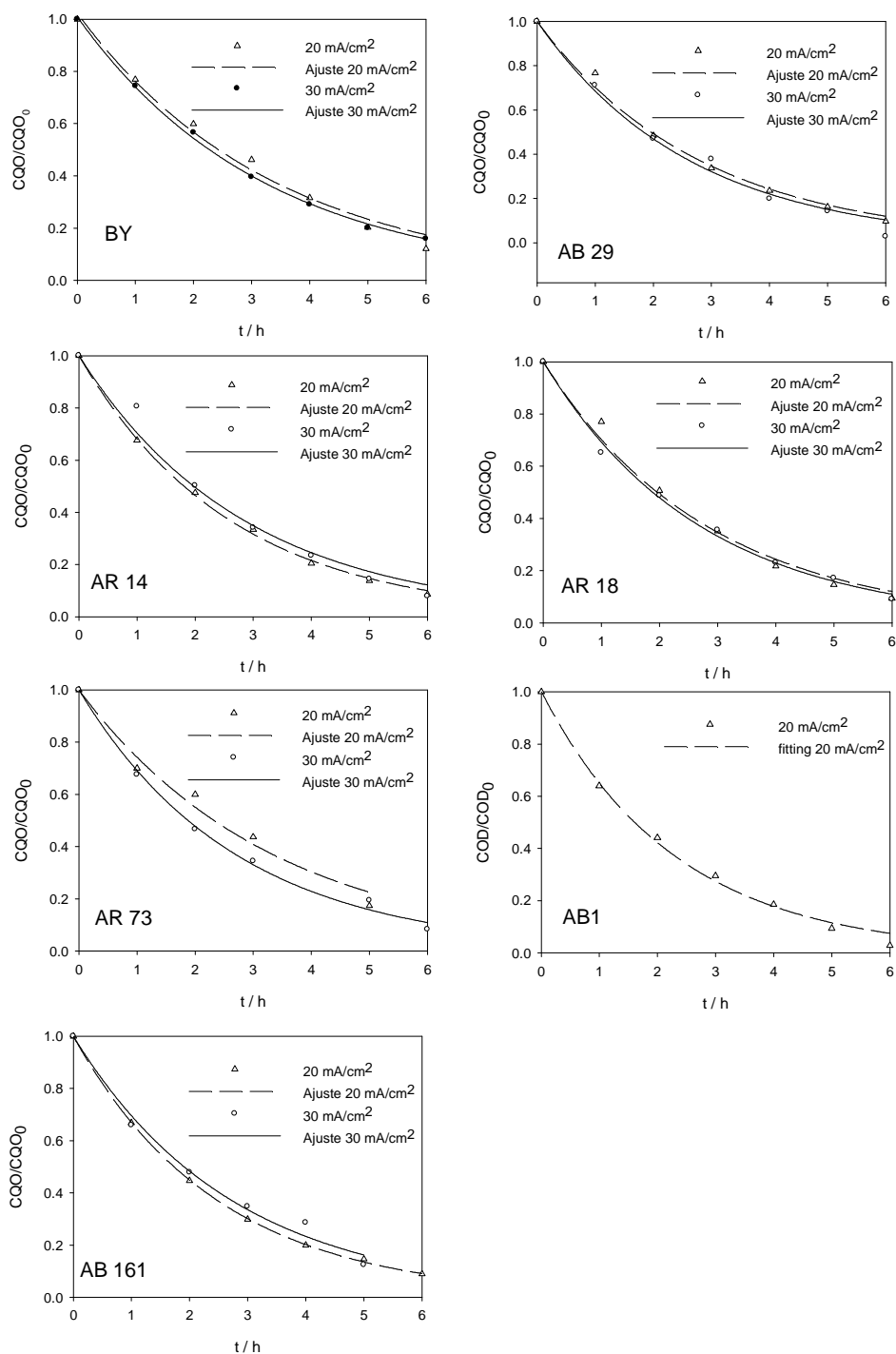


Figura 8 – Ajuste de CQO/CQO_0 ao longo do tempo nos ensaios de 6 h para os corantes em estudo, a 20 e 30 mA/cm^2 .

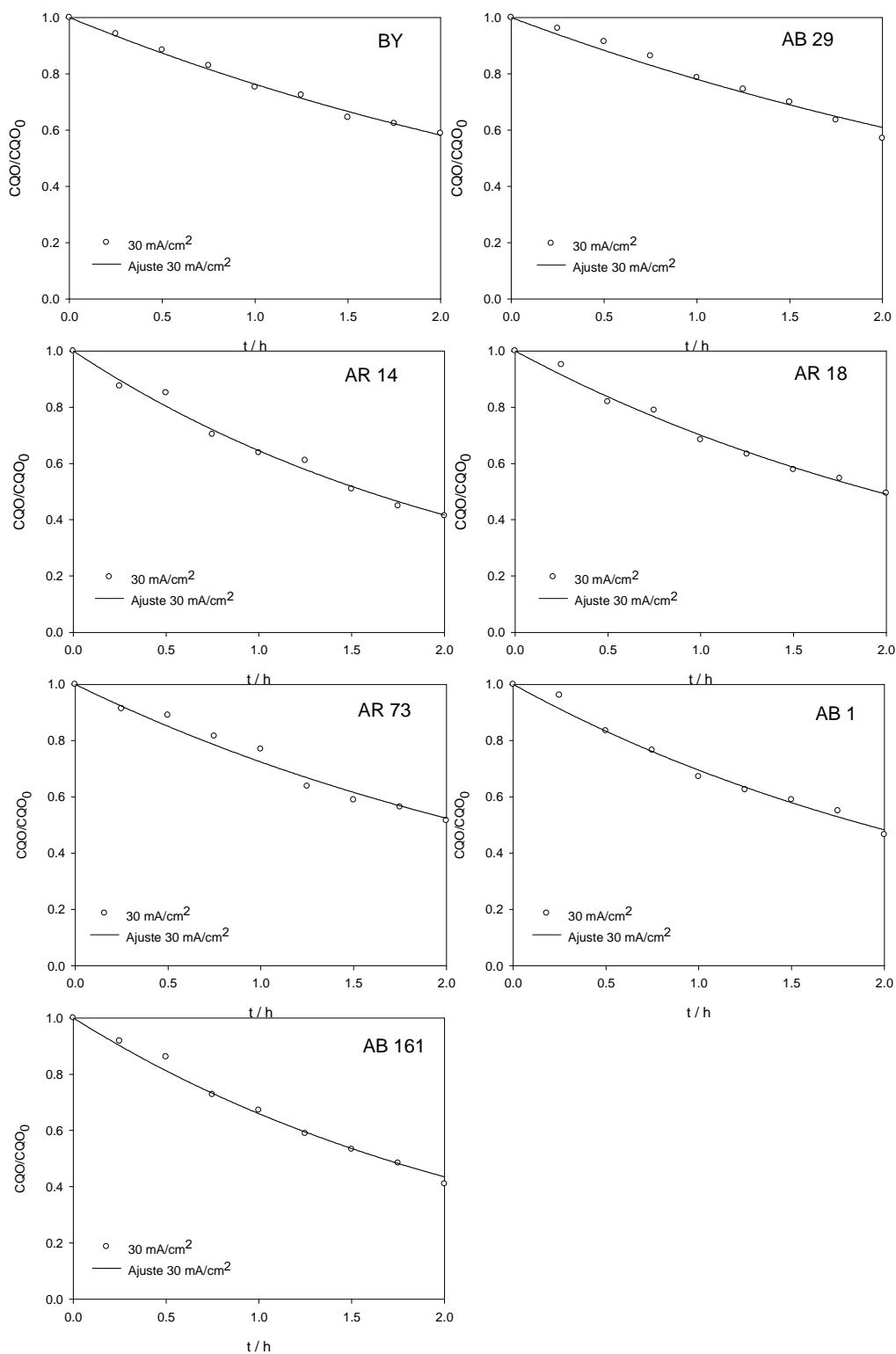


Figura 9 – Ajuste de C_{QO}/C_{QO_0} ao longo do tempo nos ensaios de 2 h para os corantes em estudo, a 30 mA/cm^2 .



Fernandes *et al.* (2004) realizaram um estudo utilizando um ânodo de BDD, com uma área de 10 cm², na degradação do corante AO7, que apresenta como estrutura um anel benzénico, um anel naftalénico, um grupo hidroxilo, um grupo sulfónico e possui uma ligação azo. O corante AR 14, (que foi degradado num ânodo de BDD de 8 cm²), estudado no presente trabalho, contém na sua estrutura dois anéis naftalénicos, dois grupos sulfónicos e um grupo hidroxilo, possuindo também uma ligação azo. Comparando os resultados de k_d para os corantes, mencionados anteriormente, e sabendo que as concentrações de corante usadas são semelhantes, verificamos que o AO7 apresenta um coeficiente de transferência de massa de 1.46×10^{-5} m/s, enquanto o AR 14 tem um k_d de 2.7×10^{-5} m/s. Uma vez que a área de ânodo utilizada na degradação do AO7 é maior do que a usada para o AR 14, podemos pensar que, ou os anéis naftalénicos, ou a presença de mais grupos sulfónicos, favorecem a velocidade de transferência das moléculas do seio da solução para a superfície do eléctrodo.



4.1.3 Eficiência da Combustão

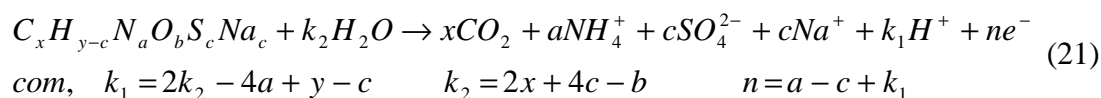
A estimativa da eficiência de combustão pode ser calculada a partir dos declives de TOC em função de CQO e recorrendo-se à equação 16 proposta por Pacheco *et al.* (2007).

$$\eta_c = \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{dTOC}{dCQO} \quad (16)$$

Segundo estes autores, o tempo de duração dos ensaios adequado seria de aproximadamente 2h, uma vez que, para tempos mais longos, sempre que a eficiência de combustão fosse inferior a 1, verificavam-se desvios significativos à linearidade. Esta constatação pode ser explicada pelo facto de x e n , na equação 16, dependerem do composto puro presente inicialmente na solução, sendo apenas aplicável na fase inicial da electrólise, quando a presença em solução de compostos intermediários ainda é pouco significativa.

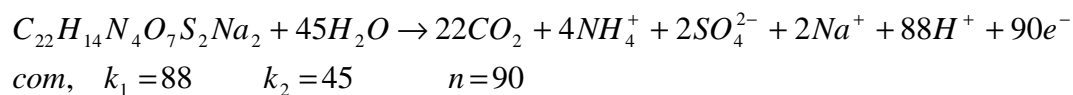
Na *figura 10*, apresentam-se os gráficos de variação de TOC em função de CQO dos ensaios de 2 h, realizados a 30 mA/cm². Tal como se pode ver na *figura 19*, os pontos experimentais ajustam-se perfeitamente a uma equação linear, tendo-se obtido coeficientes de correlação superiores a 0.95. Este facto parece indicar que a escolha da duração do ensaio foi a adequada para este fim.

Para calcular η_c a partir da equação 16 é necessário estimar o valor de n . Para o cálculo de n , considerou-se que, para cada corante, com fórmula molecular $C_xH_{y-c}N_aO_bS_cNa_c$, a reacção de combustão será:





De seguida apresenta-se um exemplo de cálculo da eficiência de combustão para o corante AR 73.



$$\eta_c = \frac{32}{12} \left(\frac{90}{4 * 22} \right) * 0.3483 \Leftrightarrow \eta_c = 0.95$$

Deste modo, obtiveram-se as eficiências de combustão apresentadas na *tabela 12*.

Tabela 12 – Valores experimentais oobtidos para a eficiência de combustão através do ajuste da equação 16 aos dados experimentais

Corantes	η_c
BY	0.96
AR73	0.95
AR18	0.94
AR14	0.7
AB29	1.01
AB161	0.84
AB1	0.91

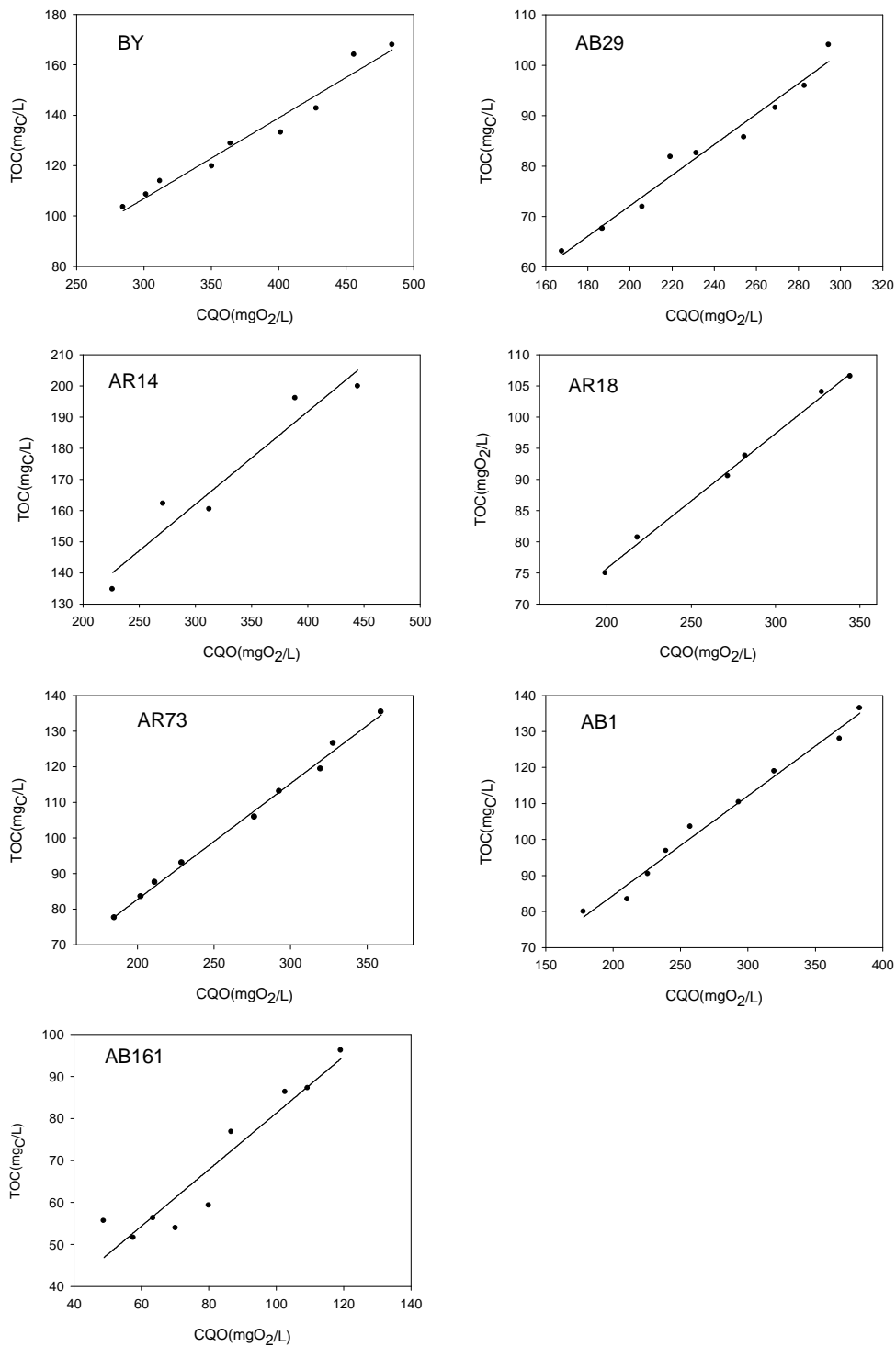


Figura 10 – TOC em função de CQO ao longo do tempo para os ensaios (2 horas) de degradação electroquímica dos corantes, a 30 mA/cm².



Como podemos verificar da análise da *tabela 12*, os valores obtidos para a eficiência de combustão são elevados, o que sugere que, durante a oxidação anódica destes corantes, com o eléctrodo de BDD, o mecanismo de degradação envolve a formação de poucos intermediários ou intermediários pouco estáveis, verificando-se assim a sua mineralização. Este resultado está de acordo com a análise dos espectros de UV-Vis feita anteriormente, onde o não aparecimento de novas bandas, nem a alteração da forma das bandas, são indicativas da inexistência de quantidades significativas de intermediários estáveis. Por outro lado, a remoção completa dos seus picos característicos apontavam também para a ocorrência de combustão completa dos compostos orgânicos em estudo.

De uma forma global, podemos ainda analisar o efeito dos substituintes presentes na estrutura de cada corante, nomeadamente, o número de ligações azo, o número de grupos benzénicos, o número de grupos naftalénicos e o número de grupos hidrofílicos (NO_2 , NH_2 , SO_3 e OH) sobre os valores de k_d e de eficiência de combustão, encontrando-se os resultados compilados na *tabela 13*.

Tabela 13 – Relação entre eficiência de combustão, coeficientes de transferência de massa e os parâmetros estruturais de cada corante (n_{hid} - número de grupos hidrofílicos, n_{azo} - número de ligações azo, n_{benz} - o número de anéis benzénicos e n_{naf} - número de anéis naftalénicos.)

	$k_d \times 10^5 / \text{m/s}$				Parâmetros estruturais dos corantes			
	$\eta_c (**)$	(6h*)	(6h**)	(2h**)	n_{hid}	n_{azo}	n_{benz}	n_{naf}
BY	0.96	2.1	2.1	1.9	4	2	4	0
AR73	0.95	2.5	2.7	2.4	3	2	2	1
AR18	0.94	2.4	2.5	2.5	4	1	0	2
AR14	0.7	2.7	3.1	3.1	3	1	0	2
AB29	1.01	2.5	2.8	2.7	5	2	2	1
AB161	0.84	2.8	2.9	3.1	3	1	0	2
AB1	0.91	2.9	-	2.6	5	2	2	1

(*) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$

(**) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$



Da análise da *tabela 13*, podemos concluir que a presença de grupos benzénicos e naftalénicos têm um efeito positivo na eficiência de combustão, facto que pode ser interpretado tendo em conta os intermediários formados no processo de combustão, principalmente, no caso dos grupos naftalénicos que têm baixos coeficientes de difusão e não será menos provável que retorne ao seio da solução antes de ser degradado, o que, em princípio, deve aumentar a extensão da combustão. Podemos ainda dizer que o número de grupos hidrofílicos talvez tenham um efeito positivo, na eficiência de combustão e, por último, podemos ainda confirmar, a partir dos dados apresentados na tabela, que a eficiência de combustão diminui com o aumento de k_d . Tendo em conta que os ensaios de degradação decorreram em controlo difusivo, a concentração do soluto a ser degradada à superfície do eléctrodo é aproximadamente zero, este efeito negativo de k_d pode ser explicado pelo aumento da velocidade da transferência de massa dos intermediários que se formam à superfície do eléctrodo para o seio da solução.



4.2-Aminas Aromáticas

O carácter persistente dos corantes azo, e parte dos seus efeitos tóxicos, derivam de alguns dos produtos intermediários da sua degradação biológica, sendo os mais relevantes aminas aromáticas (Pinheiro *et al.*, 2004). Assim, neste sub-capítulo iremos apresentar os resultados obtidos nos ensaios de degradação electroquímica de três aminas aromáticas, com a duração de 6 horas, utilizando densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm² e uma concentração inicial de amina de 200 ppm.

4.2.1 Estudo dos espectros de absorção na zona do UV-Visível

De uma maneira geral, os espectros de absorção das aminas aromáticas apresentam as bandas mais importantes na zona do UV, dependendo o seu comprimento de onda do número e da natureza dos substituintes do anel aromático. De acordo com Pinheiro *et al.* (2004) estes compostos apresentam bandas características nos seguintes intervalos de comprimento de onda: 196 a 207, 230 a 270 e 281 a 340 nm.

Na *figura 11* encontram-se os espectros de absorção na zona do UV – Vis das amostras recolhidas ao longo do tempo, para as três aminas aromáticas estudadas, às duas densidades de corrente aplicadas, respectivamente, 20 e 30 mA/cm². Com base nestes espectros, calculou-se a remoção relativa Abs, para os comprimentos de onda dos máximos de absorvência (242 e 312 nm para X2; 288 nm para X4; 240 e 304 nm para X5) através da seguinte equação:

$$\text{Remoção relativa Abs} = \frac{Abs_{t=0} - Abs_t}{Abs_{t=0}} \quad (20)$$

Os valores assim calculados estão apresentados na *figura 12*.



A análise das *figuras 11 e 12* permite verificar que, de um modo geral, há uma remoção muito elevada da absorvência para os comprimentos de onda dos picos característicos das aminas estudadas, uma vez que as percentagens de remoção atingiram valores compreendidos entre 80 e 100 %, tendo a amina X4 atingido 100% de remoção à densidade de corrente de 30 mA/cm². Contudo, as três aminas apresentam alterações bastante distintas nos espectros ao longo dos ensaios. No caso da amina X2 observa-se uma redução gradual da absorvência ao longo de todo o espectro, levando-nos a concluir que a degradação da amina se dá com uma formação mínima de intermediários, sendo evidente que a degradação ocorre por quebra do anel aromático. O mesmo não acontece com a amina X4, para as duas densidades de corrente estudadas, pois os valores elevados de absorvência ao longo de toda a zona dos espectros são indicadores da presença de turvação na solução, provavelmente, devida à formação de substâncias poliméricas. Contudo, estas substâncias vão sendo degradadas ao longo do ensaio, pois para as 6 h, e para as duas densidades de corrente aplicadas, observa-se a quase inexistência de picos ao longo de todo o espectro. Em relação à amina X5, para além das alterações do espectro como o alargamento das bandas, que fazem supor a existência de um elevado número de espécies intermediárias, eventualmente, poliméricas, observa-se ainda o aparecimento de duas novas bandas, com máximos próximos dos 348 e 413 nm. No entanto, o perfil dos espectros para as duas densidades de corrente é diferente, o que pode ser indicativo da formação de espécies intermediárias diferentes. Contudo, para as duas densidades de corrente aplicadas, estas bandas vão sendo eliminadas à medida que o ensaio prossegue.

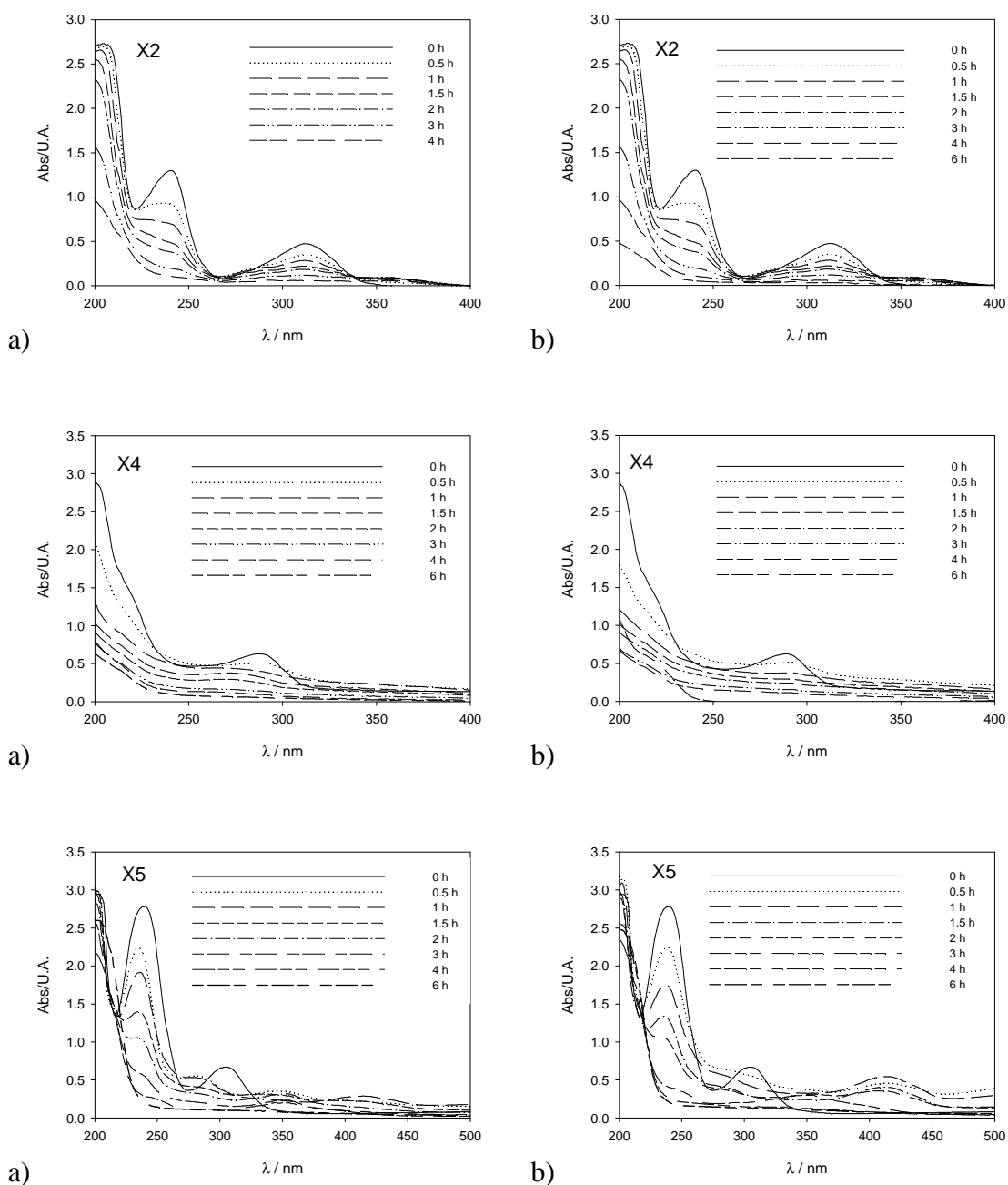


Figura 11 – Espectros de UV-Vis para as amostras recolhidas durante os ensaios de degradação electroquímica das aminas X2, X4 e X5, para as densidades de corrente aplicadas, a) 20 mA/cm² e b) 30 mA/cm².

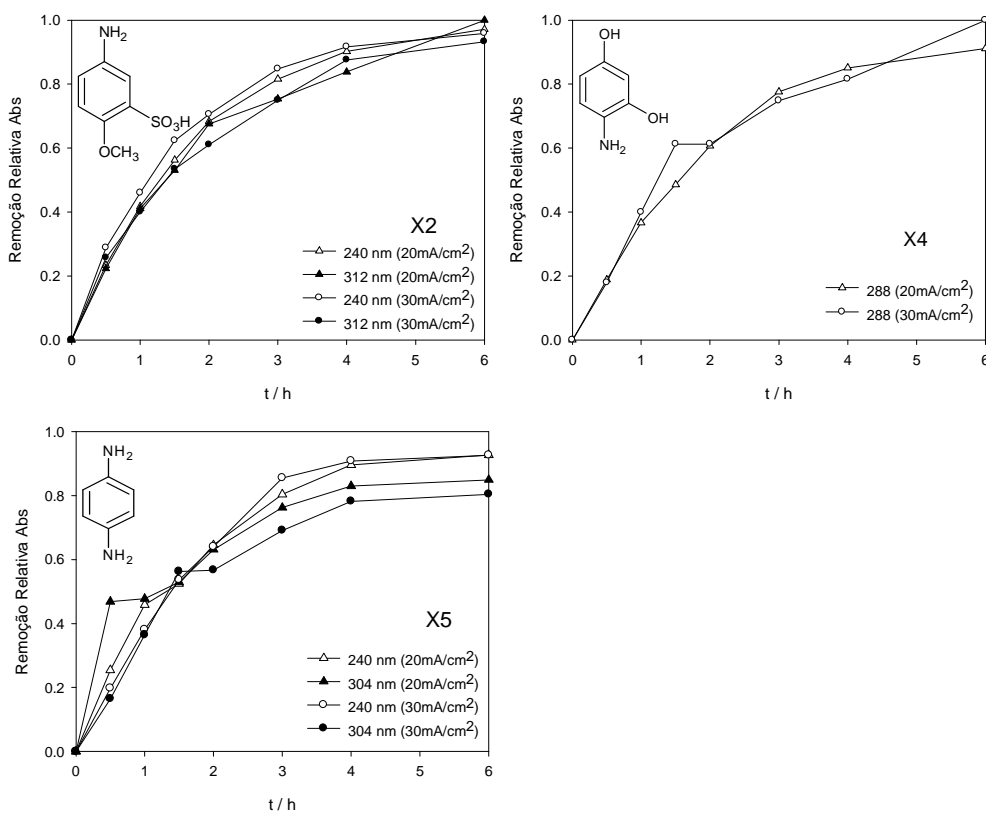


Figura 12 – Remoção relativa da Abs em função do tempo para as amostras recolhidas durante os ensaios de degradação realizados com as várias aminas estudadas, a duas densidades de corrente, 20 e 30 mA/cm².

4.2.2 Estudo da variação da CQO e TOC

Os valores de CQO e TOC normalizados obtidos experimentalmente ao longo do tempo são apresentados na *figura 13*. Para todas as aminas estudadas podemos constatar uma taxa de remoção de CQO e TOC elevadas, Pois, de uma maneira geral, foram obtidas percentagens de remoção superiores a 75% (*tabela 14*). De entre as aminas estudadas, a X4 a 30 mA/cm² é a que apresenta maior remoção relativa de CQO, seguida de X2 a 20 mA/cm², o que significa que os compostos formados durante as suas degradações apresentam uma elevada oxidação de matéria orgânica. No entanto, as três aminas apresentaram níveis de remoção de CQO de cerca de 90%. Da análise da *figura 13* e dos valores apresentados na *tabela 14*, observamos que o TOC apresentou percentagens de remoção entre os 75-86%, o que sugere uma taxa de mineralização do carbono orgânico elevada. Contudo, as remoções de CQO são quase sempre mais elevadas do que as de TOC, o que sugere que o índice de oxidação é superior ao índice de mineralização.

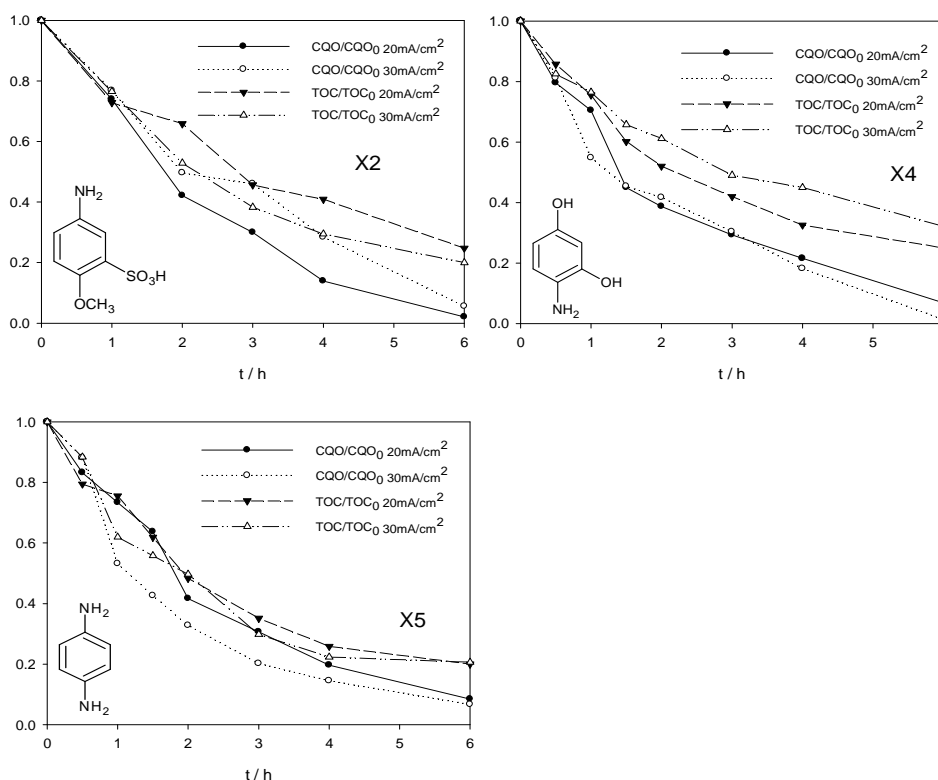


Figura 13 – Variação de CQO/CQO₀ e de TOC/TOC₀ ao longo do tempo para os ensaios de degradação das aminas aromáticas em estudo, a 20 e a 30 mA/cm².



Tabela 14 – Percentagens de remoção de CQO e de TOC obtidas após seis horas de ensaio de degradação

j/mA cm ⁻²	% de remoção			
	CQO		TOC	
	20	30	20	30
X2	88	89	75	86
X4	93	99	75	68
X5	92	93	80	79

Uma vez que a CQO, aparentemente, decresce exponencialmente ao longo do ensaio procedeu-se ao ajuste de uma equação exponencial aos pontos experimentais (*figura 14*) tendo-se verificado uma ajuste satisfatório, com coeficientes de correlação superiores a 0.97. As equações obtidas foram do tipo

$$\frac{CQO}{CQO_0} = e^{-kt} \tag{21}$$

e os valores de k para os diversos ensaios são apresentados na *tabela 15*.

A partir do ajuste referido anteriormente foi possível, usando a equação (4), determinar os coeficientes de transferência de massa médios (k_d) para as diferentes aminas, cujos valores se apresentam na *tabela 15*. Note-se que nestas estimativas se assume a ocorrência de controlo difusivo, o que parece ser verdade para as aminas X2 e X4, uma vez que para as duas densidades de corrente, 20 e 30 mA/cm², se obtêm valores razoavelmente concordantes para o k e, conseqüentemente, para k_d .

Tabela 15 – Valores de k_d (20 e 30 mA cm⁻²) e j_{lim} (30 mA cm⁻²) com base no ajuste exponencial da *figura 14*.

Aminas	$K \times 10^{-4} / s^{-1*}$	$K \times 10^{-4} / s^{-1**}$	$K_d \times 10^{-5} / m s^{-1}$	$K_d \times 10^{-5} / m s^{-1**}$	$j_{lim} / mA cm^{-2**}$
X2	1.01	1.06	2.5	2.6	7.8
X4	1.30	1.28	3.2	3.2	6.7
X5	1.0	1.48	2.5	3.7	8.0

(*) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ (**) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$



Por outro lado, os valores de j_{lim} apresentados na *tabela 15*, parecem garantir que, para todas as amins estudadas, a degradação se deu em controlo difusivo, uma vez que aqueles valores são bastante inferiores aos das densidades de corrente aplicadas. No entanto, no caso do X5, o facto de se obterem valores de k significativamente diferentes para as duas densidades de corrente implica que, na prática, o mecanismo de oxidação do composto é distinto para as duas densidades de corrente, o que faz com que tenham velocidades de remoção diferentes, uma vez que os intermediários são diferentes, deixando de se poder aplicar o modelo anteriormente referido. Os resultados obtidos pela análise espectral vêm corroborar este facto, pois verificou-se que a oxidação anódica deste composto conduzia à formação de uma série de espécies intermediárias, sobretudo espécies poliméricas, e que o perfil do espectro era distinto para as duas densidades de corrente estudadas. Ainda para o X5, o grau de polimerização parece depender mais da corrente, formando-se mais núcleos de polimerização para a densidade de corrente superior, logo moléculas de polímero menores (com menor massa molecular média) e portanto com maior k_d (pois difundem melhor). Comparando com o X4, em que a análise espectral também parecia apontar para a formação de espécies poliméricas, os resultados parecem indicar que o grau de polimerização deverá ser igualmente elevado para as duas densidades de corrente, que apresentam perfis espectrais semelhantes e, por isso, k_d aproximadamente iguais.

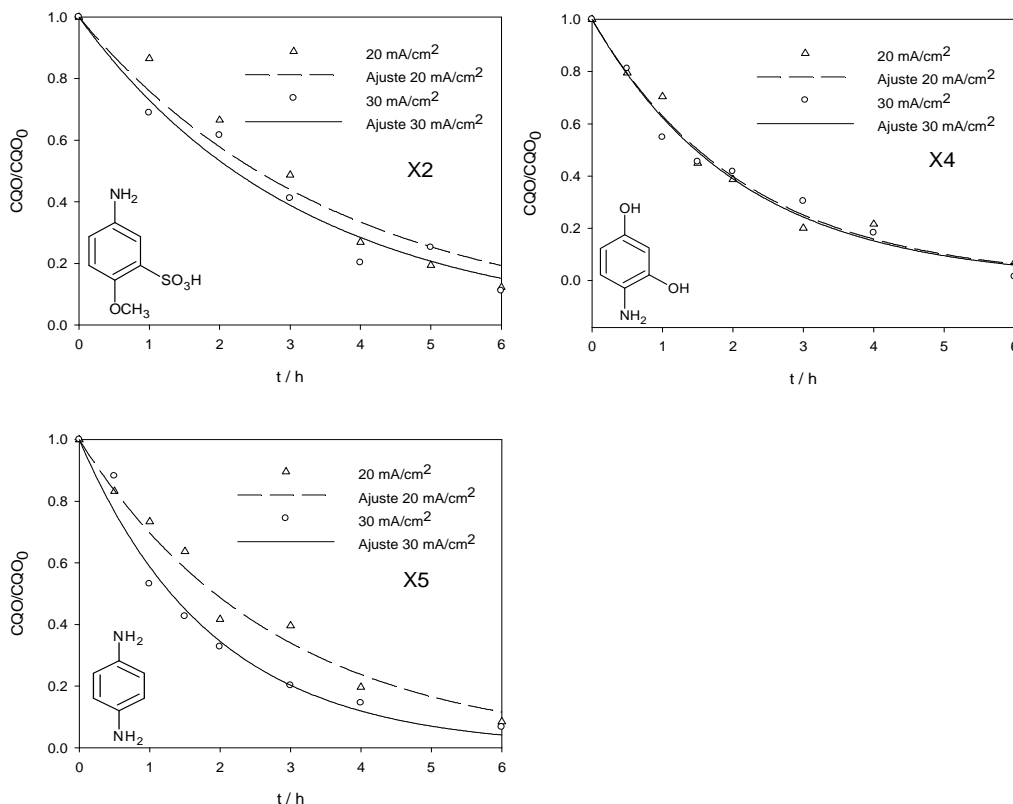


Figura 14 – Ajuste de CQO/CQO_0 ao longo do tempo nos ensaios de 6 h para as aminas em estudo, a 20 e 30 mA/cm².

Analisando a *tabela 15* e comparando os valores de k_d obtidos para as aminas X2 e X4 com os valores obtidos por Santos (2007), para a degradação da anilina ($k_d = 2.96 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$) e do ácido metanílico ($k_d = 2.77 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$), a uma densidade de corrente de 20 mA/cm², podemos tirar algumas relações em relação ao efeito da introdução de alguns grupos substituintes na estrutura das aminas. No caso de X2, podemos fazer a comparação com ácido metanílico, uma vez que estes compostos apenas diferem devido à presença do grupo metoxi (CH₃O) na posição *para* em relação ao grupo NH₂ na estrutura de X2, e verificamos que os valores de k_d são ligeiramente diferentes, sugerindo que, aparentemente, o grupo metoxi reduz ligeiramente a velocidade de degradação do composto. Em relação à estrutura de X4, que difere da anilina pela presença de grupos hidroxilo nas posições *orto* e *para* em relação ao grupo NH₂, podemos verificar que a introdução destes grupos substituintes provoca um aumento na velocidade de degradação, uma vez que o coeficiente de transferência de massa médio para o X4 a 20 mA cm⁻² é superior. Em relação à amina X5, observa-se que a introdução de um segundo grupo NH₂ na estrutura da anilina provoca uma redução da velocidade de degradação.

4.2.2 Estudo da variação de AA e de AOT

Às amostras recolhidas ao longo dos ensaios foram também efectuadas análises para a determinação do Azoto Amoniacal (AA) e do Azoto Orgânico Total de Kjeldahl (AOT). Estes resultados encontram-se nas *figuras 15 e 16*, respectivamente.

Como podemos observar pela *figura 15*, observa-se uma tendência geral para um aumento inicial do AA, seguida de uma ligeira estabilização e uma posterior diminuição. Este perfil é ainda mais evidente para a densidade de corrente superior, pois, no caso da amina X2, o AA aumenta até à ao final do ensaio para a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , observando-se já a tendência para a diminuição no ensaio realizado a 30 mA cm^{-2} .

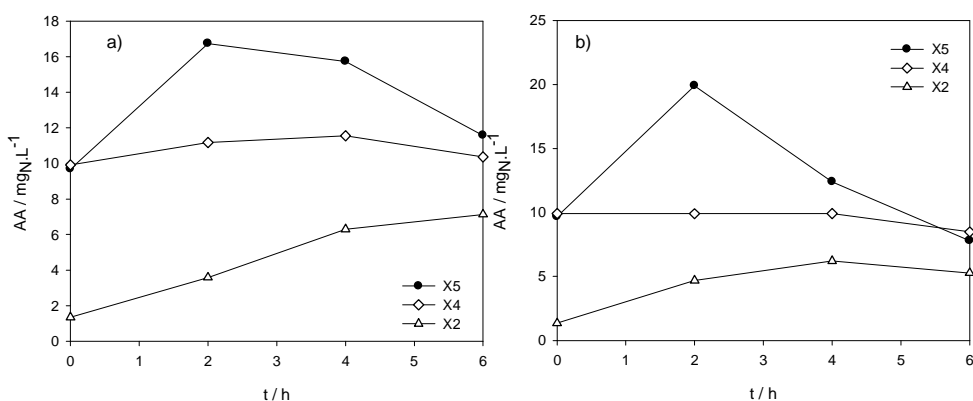


Figura 15 – Evolução de Azoto Amoniacal para as amostras recolhidas durante os ensaios de degradação electroquímica das aminas X2, X4 e X5, para as densidades de corrente aplicadas: a) 20 mA/cm^2 e b) 30 mA/cm^2 .

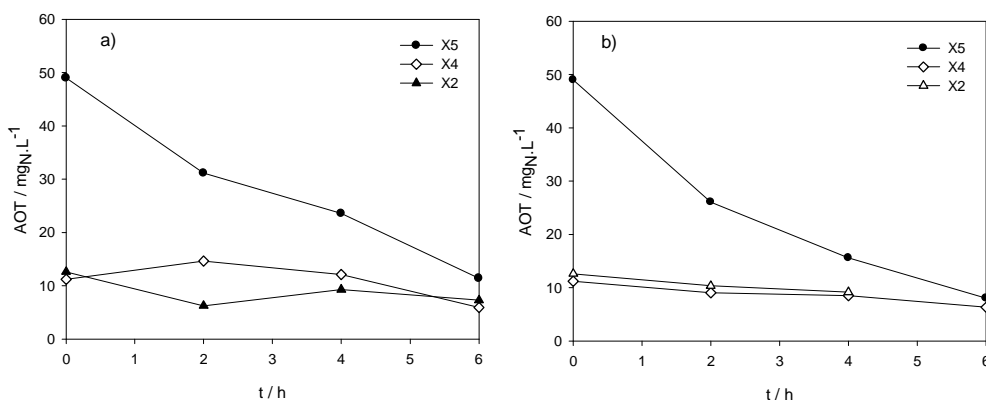


Figura 16 – Evolução de Azoto Orgânico Total de Kjeldhal para as amostras recolhidas durante os ensaios de degradação electroquímica das aminas X2, X4 e X5, para as densidades de corrente aplicadas: a) 20 mA/cm² e b) 30 mA/cm².

Em relação ao AOT (*figura 16*), para a amina X5 verifica-se uma redução regular com o tempo de ensaio, bastante evidente pois esta amina apresenta uma maior quantidade de AOT inicial devido a possuir na sua estrutura dois grupos amino, enquanto as outras aminas possuem apenas um. No caso de X2 e X4, para 30 mA/cm², observa-se apenas uma ligeira redução. Para 20 mA/cm², no caso de X4 verifica-se um ligeiro aumento até à segunda hora de ensaio seguido de decréscimo, que poderá ser devido a erro experimental. De uma maneira geral, podemos dizer que os comportamentos são muito idênticos às duas densidades de corrente estudadas, podendo ser os desvios atribuídos a erros experimentais ou à interconversão do azoto nos seus diferentes estados de oxidação, uma vez que o AA é contabilizado para o AOT e os nitritos e nitratos não são. Contudo, como não foram realizadas análises aos nitritos e nitratos é difícil esclarecer as variações do AOT observadas.

Podemos ainda tecer alguns comentários aos resultados obtidos para as aminas X2 e X4 a 20 mA/cm² comparativamente aos obtidos por Santos (2007) para os ácidos metanílico e ortanílico (por todos possuírem apenas um grupo amino) à mesma densidade de corrente, e verificamos que, a evolução de AOT é muito semelhante em ambos os casos. No caso da X5, quando comparamos os resultados obtidos com os da anilina à densidade de corrente de 20 mA/cm², verificamos resultados semelhantes a nível de evolução de AOT, apresentando X5 valores muito superiores, devido à



presença de um segundo grupo amino na estrutura de X5, como já foi anteriormente referido. Estas comparações podem também ser feitas para o caso do AA, verificando-se também neste caso evoluções muito idênticas.



Capítulo V – Conclusões e Perspectivas de trabalho futuro

O estado avançado de degradação dos cursos de água na maioria dos países industrializados leva a que, hoje em dia, seja necessário não só remediar como prevenir. Essa prevenção pode passar por campos tão diversificados como a indústria química e a moda. Assim, se estudos de investigação científica puderem provar inequivocamente que determinados tipos de corantes são de mais fácil degradação, a indústria poderá restringir a sua produção a esses corantes menos poluentes. Contudo, para que essa mesma indústria tenha lucro, é necessário que a moda “imponha” também essas cores. Por outro lado, para que as restrições ambientais não sejam demasiado limitativas e permitam uma certa criatividade dos intervenientes da moda é necessário pesquisar métodos de degradação que complementem os tratamentos biológicos. Assim, o objectivo deste trabalho foi estudar a influência de diversos grupos substituintes, existentes nas moléculas de corantes e nos metabolitos provenientes da sua degradação, na velocidade de degradação, usando um processo alternativo aos tratamentos biológicos – o electroquímico. Para tal, foram escolhidos 7 corantes e 3 aminas resultantes da biodegradação anaeróbia de alguns desses corantes.

Em seguida, apresentam-se as principais conclusões retiradas ao longo deste trabalho.



5. 1 Corantes

As principais conclusões gerais que podem ser obtidas a partir do trabalho de degradação electroquímica efectuado são as seguintes:

- Ao fim de 6 h de ensaio de degradação electroquímica, para as duas densidades de corrente estudadas, obtiveram-se remoções de CQO entre 84 – 99% e de TOC entre 74 – 83%. De uma maneira geral, os valores de CQO decrescem mais rapidamente do que os de TOC, o que parece indicar um mecanismo de degradação envolvendo várias espécies que sofrem mais facilmente oxidação do que mineralização.
- Ao longo dos ensaios também se verificou uma remoção de absorvência regular, superior às de CQO e de TOC. Na realidade, as percentagens de remoção de cor foram próximas de 100%, ao fim de 6 h de ensaio.
- Para os corantes estudados, foram também determinadas as eficiências de combustão para as condições experimentais utilizadas. Obtiveram-se valores muito elevados, o que permite concluir que, no final da degradação os únicos compostos presentes deverão ser alguns ácidos carboxílicos. Concluímos ainda que os valores de eficiência de combustão diminuem com o aumento de k_d , o que pode ser explicado pelo aumento da velocidade de transferência de massa das espécies que se formam à superfície do eléctrodo.
- Os grupos que têm mais efeito sobre a eficiência de combustão são os naftalénicos, seguidos dos benzénicos que fazem aumentar a os valores obtidos para este parâmetro, provavelmente pelos baixos coeficientes de difusão dos intermediários formados na presença destes grupos. O número de ligações azo e de grupos hidrofílicos parecem ter menos importância na eficiência de combustão.



5.2 Aminas Aromáticas

Em relação ao estudo de degradação electroquímica efectuado com as aminas aromáticas escolhidas, as principais conclusões que podemos retirar deste trabalho são:

- Remoção muito elevada da absorvência para os comprimentos de onda dos picos característicos das aminas estudadas, uma vez que se atingiram valores compreendidos entre 80 e 100%.
- A diminuição dos valores de absorvência foi acompanhada pela diminuição dos valores de CQO e TOC, que variaram, respectivamente, entre 88 e 99% e 75 e 86%. Uma vez que as remoções de CQO são quase sempre mais elevadas do que as de TOC, podemos concluir que o índice de oxidação é superior ao índice de mineralização.
- A introdução de um grupo metoxi, em posição *para* em relação ao grupo NH_2 , no ácido metanfílico provoca uma ligeira diminuição no coeficiente de transferência de massa e, conseqüentemente, uma redução na velocidade de degradação.
- Em relação ao estudo efectuado com a amina X4, que difere da anilina pela presença de grupos hidroxilo nas posições *orto* e *para* em relação ao grupo NH_2 , podemos verificar que a introdução destes grupos substituintes provoca um aumento na velocidade de degradação, pois o coeficiente de transferência de massa médio para o X4 a 20 mA cm^{-2} é superior ao da anilina para iguais condições experimentais.
- A introdução de um grupo NH_2 na anilina, em posição *para*, como é o caso da amina X5, provoca uma redução na velocidade de degradação, como se pode verificar pelos valores respectivos do coeficiente de transferência de massa médio.



Perspectivas de trabalho futuro

São inúmeros os substituintes que podem ser inseridos nos anéis benzénicos e naftalénicos, e maior ainda o número de combinações que podem ser efectuadas, de modo a obter toda uma infinidade de tonalidades para as diferentes cores. Assim, pensamos que é de toda a utilidade continuar este estudo com diferentes corantes e aminas aromáticas, benzénicas e naftalénicas, de modo a obter dados suficientes para que possam ser tratados estatisticamente, permitindo tirar conclusões gerais que sirvam de orientação para uma indústria de corantes compatível com um ambiente mais saudável.



Bibliografia

Amorim, M.T.P. (2004). Processos de Separação com Membranas na reciclagem e tratamento de efluentes da Indústria Têxtil. Congresso Nacional de Técnicos Têxteis. **21**. Natal, Brasil.

Anjaneyulu, Y.; Chary, N.S.; Raj, S.S. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Bio. Technol*, **4**, 245-273.

Anotai, J.; Lu, M.C.; Chewprecha, P. (2006). Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. *Water Res.*, **40**, 1841-1847.

Azbar, N.; Yonar, T.; Kcstioglu, K. (2004). Comparision of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods of COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, **55**, 35-43.

Bedoui, A.; Ahmadi, M.F., Bensalah,N.; Gadri, A. (2007). Comparative study of Eriochrome black T treatment by BDD-anodic oxidation and Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2008.05.029.

Bellagamba, R.; Michaud, P.A.; Comninellis, Ch. ; Vatistas, N. (2002). Electrocombustion of polyacrylates with boron-doped diamonde electrodes. *Electrochem Commun.*, **4**, 171-176.

Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J. (2000). Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, **34**, 2253-2262.

Brillas, E.; Boye, B.; Sires, I.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C, Cabot, P.L.; Comninellis, Ch. (2004). Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta*, **49**, 4487-4496.



Brillas, E.; Sirés, I.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Rodríguez, R.M.; Garrido J. A. (2005). Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron doped diamond electrode, *Chemosphere*, **58**, 399-406.

Brillas, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M. (2006). Degradation of Organic Contaminants by Advanced Electrochemical Oxidation Methods. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **24**, 159-189.

Butrón, E.; Juárez, M.E.; Solis M.; Teutli M.; González, I.; Nava, J.L. (2007). Electrochemical incineration of índigo blue in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochim. Acta*, **52**, 6888-6894.

Canizares, P.; Garcia-Gomez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. (2003). Electrochemical oxidation of aqueous carboxylic acid wastes using diamond thin-film electrodes. *Ind. Eng. Chem Res.*, **42**, 956-962.

Carliell, C. M. (2003). Biological degradation of azo dyes in anaerobic system. *Master of Science in Engineering*, University of Natal.

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.

Chen, X.; Chen, G.; Po, L.Y. (2003). Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes. *Chemical Engineering Science*, **58**, 995-1001.

Chen-lu, Y.; Macgarrham J. (2005). Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *J. of Hazard. Materials*, **127**, 40-47.

Chung, K.T.; Cerniglia, C.E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutat. Res.*, **27**, 201-220.

Comninellis, Ch.; Plattner, E. (1988). Electrochemical water treatment. *Chimia*, **42**, 250-252.

Comninellis, Ch.; Pulgarin, C. (1991). Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 703-708.



Comninellis, Ch. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, **39**, 1857-1862.

Eaton, A; Clesceri, L; Greenberg, A. (1995). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*, 19th Ed., Washington.

Esteves, M. F. (2004). Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica. Conferência nacional de Ambiente 8: Lisboa DCEA. 1-8.

Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N. (2000). Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, **43**, 504-511.

Fernades, A.; Morão, A.; Magrinho, M.; Lopes, A.; Gonçalves, I. (2004). Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, **61**, 287-296.

Gandini, D.; Mahe, F.; Michaud, P.A.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, Ch., J. (2000). Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Appl Electrochem.*, **30**, 1345-1350.

Greeves, A.J.; Churchey, J. H.; Hutching, M.G.; Philips, D.A.S.; Taylor, J.A. (2001). A chemometric approach to understanding the bioelimination of anionic, water-soluble dyes by biomass using empirical and semi-empirical molecular descriptors. *Water Res.*, **35**, 1225-1239.

Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, **23**, 71-78.

Gunale, T.L.; Mahajani, V.V. (2007). Studies in mineralization of aqueous anilina using Fenton and Wet Oxidation (FENTWO) as a hybrid process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 108-115.



Hassemer, M.E.N.; Sens, M.L. (2002). Tratamento de efluente de uma indústria têxtil. Processo Físico-químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. *Artigo técnico, Universidade federal de Santa Catarina*, **7**, n.1/2.

Hessel, C. ; Allegre, C. ; Maisseu, M. ; Charbit, F. ; Moulin, P. (2007). Guidelines and legislation for dye house effluents. *J. of Environm. Management*, **83** 171-180.

Koparal, AS., Yavus, Y., Gurel, C., Ogutveren, U.B. (2007). Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. *J. of Hazard.s Materials*, **145**, 100-108.

Korbahti, B.; Tanyolac, A. (2007). Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization trough response surface methodology. *J. of Hazard. Materials*, **151**, 422-431.

Kötz, R.; Stucki, S.; Carcer, W.; Suter, B. (1991). Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I.Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 14-20.

Kraft, A.; Stadelman, M.; Blaschke, M. (2003). Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J.l of Hazard. Materials*, **103**, 247–261.

Li, Y.; Wang, F.; Zhou, G.; Ni, Y. (2003). Aniline degradation by electrocatalytic oxidation. *Chemosphere*, **53**, 1229–1234.

Lopes, A.; Martins, S.; Morão, A.; Magrinho, M.; Gonçalves, I. (2004). Degradation of a Textil Dye C.I. Direct Red by Electrochemical Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22**, 279-294.

Lopes, L. M. M. (2005). Biodegradação anaeróbia de poluentes têxteis em sistemas mesófilos e termófilos. *Dissertação para obtenção do grau de Mestre*, UBI.



Martins, M.A.; Ferreira, I.C.; Santos, I.M.; Queiroz, M.J.; Lima, N. (1999). Estudos de biodegradabilidade de corantes azo de aplicação têxtil por *Phanerochaete chrysosporium*. *Actas da 6.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente Lisboa*, **3**, 211-220.

Marselli, B. (2004). Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode. *Dissertação para obtenção do grau de Doutora*, Universidade de Genebra, Suíça.

Meinero, S.; Zerbinati, O. (2006). Oxidative and energetic efficiency of different electrochemical oxidation processes for chloroanilines abatement in aqueous medium. *Chemosphere*, **64**, 386-392.

Méndez-Paz, D.; Lema, J. M. (2005). Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, **36**, 264-272.

Moraes, S. G.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P.; Kunz, A. (2002). Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, **25**, 78-82.

Morão, A.; Lopes, A.; Pessoa de Amorim, M.T.; Gonçalves, I.C. (2004). Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond for wastewater treatment. *Electrochim. Acta*, **49**, 1587-1595.

Morão, A. (2006). Remoção de Poluentes Persistentes por Tecnologias de Membrana e Processos Electroquímicos. *Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Química*, Covilhã, UBI.

Muruganathan, M.; Yoshihara S.; Rakuma; T.; Shirakashi, T. (2007). Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron doped diamond (BDD) electrode. *J. of Hazard. Materials*, **154**, 213-220.

Oliveira, L.C.A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D.Q.L.; Guerreiro, M.C.; Guilherme, L.R.G.; Dallego, R.M. (2007). Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 344-347.



Pacheco, M.J. (2007). Óxidos metálicos mistos: Síntese, Caracterização e Aplicação na degradação electroquímica de poluentes orgânicos. *Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Química*, UBI.

Pacheco, M.J., Morão, A.; Lopes, A.; Ciríaco, L.; Gonçalves, I. (2007). Degradation of phenols using boron doped diamond electrodes: a method for quantifying the extent of combustion. *Electroch. Acta*, **53**, 629-636.

Panizza, M.; Michaud, P.A.; Gerisola, G.; Comninellis, Ch. (2001). Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **507**, 206-214.

Panizza, M.; Michaud, P.A.; Gerisola, G.; Comninellis, Ch. (2001). Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochem. Comm.s*, **3**, 336-339.

Panizza, M.; Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electroch. Acta*, **51**, 191-199.

Panizza, M.; Barbucci, A.; Ricotti, R.; Cerisola, G. (2007). Electrochemical degradation of methylene blue. *Separation and Purification Technology*, **54**, 382-387.

Panizza, M.; Cerisola, G. (2008). Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *J. of Hazard. Materials*, **153**, 83-88.

Panizza, M.; Kapalka, A.; Comninellis, Ch. (2008). Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim. Acta*, **53**, 2289-2295.

Pinheiro, H. M.; 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 and Pigments*, **61**, 121-139.



Polcaro, A.M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A.(2004). Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, **49**, 649–656.

Rajkumar, D.; Song, B.J.; Kim, J.G. (2007).Electrochemical Degradation of Reactive Blue 19 in Chloride médium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*, **72**, 1-7.

Rai, H.S.; Bhattacharyya M.S.; Singh, J.; Bansal, T.K.; Vats, P.; Banerjee U.C (2005). Removal of dyes from the effluents of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **35**, 219-238.

Reddy, G. R.; Mahajani, V.V. (2005). Insight into Wet Oxidation of aqueous aniline over Ru/SiO₂. *Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7320-7328.

Rieger, P.-G.; Meier, H.-M.; Gerle,M.;Vogt,U.; Groth, T.; Kanckmuss, H.J. (2002). Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *J. Biotechn.*, **94**, 101-123.

Rodrigo, M.A.; Michaud, P.A.; Duo, I.; Panizza, M.; Cerisola, G., Comninellis, C. (2001). Oxidation of 4-clorophenol at boron doped diamond electrodes wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 60-64.

Rodríguez, M. (2003). Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. *Dissertação de Doutoramento*, Universidade de Barcelona.

Saez, C.; Panizza, M.; Rodrigo, M.A.; Cerisola, G. (2007).Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **82**, 575-581.

Santos, V. (2007). Dimensionamento de um reactor electroquímico para tratamento de águas residuais de tingimento. *Projecto Industrial*, UBI.

Santos, V. (2007). Degradação electroquímica de aminas aromáticas. *Projecto de Investigação*, UBI.



Santos, A.B.; Cervantes, F.J.; Lier, J.B. (2007). Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anerobic technology. *Bioresource Tecnology*, **98**, 2369-2385.

Scialdone, O.; Galia, A.; Guarisco, C.; Randozzo, S.; Filardo, G. (2008). Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: Role of operative parameters. *Electrochim. Acta*, **53**, 2095-2108.

Silverstein, R.M.; Bassler G.C.; Morrill, T.C. (1981). Spectrometric identification of organic compounds, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York.

Simond, O.; Schaller, V.; Comminellis, Ch. (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, **42**, 2009-2012.

Slokar, Y.M.; Marechal, A.M. (1998). Methods of decoloration of textile wastewater. *Dyes and Pigments*, **37**, 335-356.

Stucki, S.; Kötz, R.; Carcer, W.; Suter, B. (1991). Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part II. Anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem*, **21**, 99-104.

Szpyrkovicz, L.; Jizzolino, C.; Kaul, S.N. (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent. *Water Research*, **35**, 2129-2136.

Tan, N.C.G. (2001). Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. *Doctoral Thesis*, Wageningen University.

Tröster, I., Schäfer, L.,M. Fryda. (2002). Recent developments in production and application of DiaChem® electrodes for wastewater treatment. 4th International Workshop Diamond Electrodes, Braunschweig, Germany. (*New Diamond Front. Carbon Technol.*, **12**, 89.)

Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Biotechnol.*, **72**, 289-302.



Van der Zee, F.P. (2002). Anaerobis azo dye reduction. *Doctoral Thesis*, Wagening University, Wagening, The Netherlands.

Wang, A.; Qu, J.; Ru, J.; Liu, H., Ge, J. (2005). Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*, **65**, 227-233

Zille, A. (2005). Laccase reactions for Textile Applications. *Dissertação para obtenção do grau de Doutor*, Universidade do Minho.



Apêndice I

Quando $\alpha < 1$, será válida a equação (7) mas, uma vez que a concentração vai diminuindo, atingindo um ponto em que $j=j_{\text{lim}}$, passa a ser utilizada a equação (4). Nessa situação, substituindo CQO_0 por $CQO_{(j=j_{\text{lim}})}$, e t por $(t-t_{j=j_{\text{lim}}})$ obtém-se a seguinte relação:

$$t > t_{j=j_{\text{lim}}} \Rightarrow CQO = CQO_{(j=j_{\text{lim}})} \exp\left(-\frac{Ak_m}{V}(t-t_{j=j_{\text{lim}}})\right) \quad (\text{I.1})$$

Esta equação é, no entanto, pouco prática, mas pode obter-se a partir desta, uma mais simples. Assim, relacionando-se $CQO_{j=j_{\text{lim}}}$ e $t_{j=j_{\text{lim}}}$, tem-se:

$$\alpha = \frac{j_{\text{lim}}}{j_{\text{lim}}^0} \Rightarrow \alpha = \frac{j_{\text{lim}}}{j_{\text{lim}}^0} = \frac{CQO_{j=j_{\text{lim}}}}{CQO_0} \Rightarrow CQO_{j=j_{\text{lim}}} = \alpha CQO_0 \quad (\text{I.2})$$

$j = j_{\text{lim}}$

e por outro lado, substituindo-se (8) em (7) tem-se que:

$$CQO = CQO_0 \left(1 - \alpha \frac{k_m A}{V} t\right) \quad (\text{I.3})$$

Logo, substituindo (I.2) em (I.3), obtemos:

$$\frac{CQO_{j=j_{\text{lim}}}}{CQO_0} = \alpha = 1 - \alpha \frac{k_m A t_{j=j_{\text{lim}}}}{V} \Rightarrow t_{j=j_{\text{lim}}} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \frac{V}{k_m A} \quad (\text{I.4})$$

e por fim, substituindo (I.2) em (I.1), obtemos a equação (9):

$$CQO = \alpha CQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$



Apêndice II

Uma vez que a taxa de remoção de CO₂, n_{CO_2} , corresponde à taxa de consumo total de carbono, n_C , a partir da equação (14), obtém-se:

$$\eta_c = \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{n_{CO_2,t,i}}{\left(\eta n_{O_{2,0}} \right)} = - \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{n_{C,t}}{\left(\eta n_{O_{2,0}} \right)} \quad (\text{II.1})$$

Então, por substituição do número de moles por massa (em gramas) obtém-se a seguinte expressão:

$$\eta_c = - \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{m_{C,t}}{\eta m_{O_{2,0}}} \quad (\text{II.2})$$

como

$$m_{O_{2,0}} = \frac{I}{F} \frac{1}{4} 32 = \frac{8I}{F} \quad (\text{II.3})$$

Logo,

$$\eta_c = - \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{F}{\eta 8I} m_{C,t} = - \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{F}{\eta 8I} \frac{dm_{C,t}}{dt} = - \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{FV}{\eta 8I} \frac{dC_{C,t}}{dt} \quad (\text{II.4})$$

Uma vez que a concentração na equação (II.4) se refere ao carbono orgânico total (TOC), obtém-se assim a equação (15):

$$\eta_c = - \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{FV}{\eta 8I} \frac{dTOC}{dt}$$



Anexo I

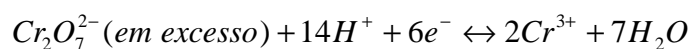
1. Procedimento experimental para determinação da CQO

1. Objectivo

Determinação da carência química de oxigénio.

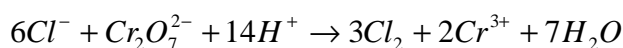
2. Introdução

A CQO é usada para medição do oxigénio equivalente da matéria orgânica contida numa amostra, que seja susceptível de ser oxidada por um oxidante forte. Basicamente, os métodos mais utilizados para a determinação da CQO envolvem uma oxidação da amostra em refluxo, por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico a 50%, durante duas horas, à temperatura de refluxo do ácido ($148 \pm 2^\circ\text{C}$). Nestas condições, a matéria orgânica susceptível de oxidação é oxidada a CO_2 e H_2O , com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente (cor amarela) a crómio trivalente (cor verde):



Depois da oxidação, o dicromato restante é titulado ou medido espectrofotometricamente e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reacção, são convertidos em miligramas de oxigénio consumido por litro de amostra. O doseamento faz-se, geralmente, por titulação do dicromato que não reagiu ou por determinação colorimétrica do Cr (III) produzido ou do Cr (VI) residual.

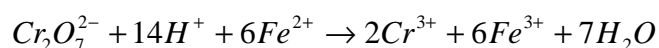
Por vezes existem cloretos nas amostras de efluentes, e estes interferem na análise sendo também oxidados:



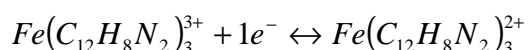
Esta interferência é ultrapassada pela adição de sulfato de mercúrio que leva a uma complexação do cloreto.

A presença de sulfato de prata como catalizador é necessária para a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa. Se é utilizada uma quantidade insuficiente de sulfato de mercúrio, o excesso de cloreto em solução precipita o catalizador sob a forma de AgCl levando a valores mais baixos de CQO. A adição de sulfato de prata e de mercúrio à solução de dicromato, aumenta a confiança do método, mas causa outros problemas devido à sua toxicidade.

No método da titulação volumétrica, utiliza-se o sulfato ferroso amoniacal (SFA), como titulante, que fornece Fe (II) à solução:



Normalmente a solução de SFA altera-se com o tempo devido à oxidação pelo oxigénio do ar. É então necessária, uma padronização periódica e uma correcção matemática do cálculo da CQO para cada análise. O indicador geralmente utilizado, é o de uma solução aquosa de ferroína (1,10-fenantrolina monohidratada e sulfato de ferro heptahidratado). A cor vermelha acastanhada do ponto de equivalência 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):



A análise espectrofotométrica da CQO pode ser feita medindo a concentração do Cr(VI) que não se reduziu, a 352 nm ou a 440 nm. Em alternativa, pode também ser medida a concentração do Cr(III) formado a partir da redução do dicromato pela matéria orgânica presente, a 600 nm ou a 650 nm.



Normalmente para avaliar o método, analisam-se padrões de CQO preparados com hidrogenoftalato de potássio, usado como matéria orgânica oxidável, escolhido como padrão devido à sua estabilidade em solução e à sua completa oxidação nas condições da análise.

3. *Procedimento experimental*

Colocaram-se 7 tubos de digestão num suporte. Em cada tubo colocou-se 1cm^3 de solução de digestão de dicromato; 1.5cm^3 de amostra e 2cm^3 de solução ácido sulfúrico. Rolharam-se os frascos e agitaram-se de modo a homogeneizar a mistura reaccional e colocaram-se num bloco de digestão a 150°C deixando-se refluxar durante 2 horas. Depois da digestão, deixaram-se arrefecer as soluções até à temperatura ambiente para posterior titulação.

Nota: Na preparação dos três brancos a amostra a utilizar foi água destilada.

Quantificação do Crómio por titulação

O excesso de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) foi determinado por titulação com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (SFA). Colocou-se o conteúdo de cada tubo de digestão num erlenmeyer de 50cm^3 , lavou-se o tubo duas vezes com água destilada (que se adicionou à solução do erlenmeyer) e colocou-se uma gota de indicador de ferroína. O ponto final da titulação visualizou-se pela mudança de cor. A solução passou de uma cor azulada para uma vermelha – acastanhada.



2. Procedimento experimental para a determinação do Azoto Total de Kjeldhal

1. Objectivo

Quantificação do Azoto Total de Kjeldhal em diversas amostras.

2. Introdução

A concentração de azoto na atmosfera é de cerca de 78,03 %, sendo portanto o ar a principal fonte comercial deste elemento. Após a liquefacção do ar procede-se a um conjunto de destilações fraccionadas para separar as diversas componentes do ar líquido, de entre os quais o azoto. Esta substância elementar foi liquefeita pela primeira vez em 1883 por Wrobliski e *Olzewski*. O azoto pode também ser produzido através da combustão de carbono ou hidrocarbonetos no ar, retirando-se então o dióxido de carbono e a água dos produtos gasosos por intermédio de técnicas apropriadas.

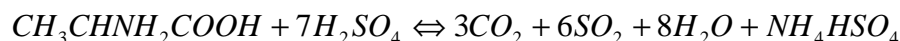
2.1 Princípio de método

O método que vai ser utilizado permite o doseamento do Azoto orgânico e amoniacal, não inclui os nitritos nem nitratos.

O método baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos contidos na amostra, com formação de sulfato de amónia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, após o que se procede à libertação de gases de amoníaco por destilação, sendo fixado numa solução com ácido bórico e indicadores, realiza-se então uma titulação com ácido sulfúrico que permite obter o valor de azoto presente na amostra.



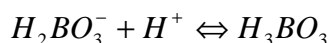
A mineralização é realizada por ácido sulfúrico concentrado a quente. Adiciona-se sulfato de potássio de modo a elevar o ponto de ebulição da mistura, e mercúrio como catalizador.



Durante o ataque forma-se um complexo de mercúrio e amónia que é decomposto pelo tiosulfato. A libertação do amoníaco contido no hidrogenossulfato de amónia consegue-se por adição de base concentrada em quantidade suficiente para elevar o valor de pH a valores iguais ou superiores a 11, realizando-se em seguida a destilação. O destilado contendo o amoníaco é recolhido numa solução indicadora de ácido bórico, sendo fixado pelo ácido:



A concentração da amónia é então determinada por titulação com ácido sulfúrico, de um modo indirecto, pois na prática o ácido mede a quantidade de ião borato presente na solução:



Alternativamente, o destilado pode ser recolhido numa solução de ácido bórico não contendo indicador e o amoníaco doseado espectrofotometricamente.



3. Parte experimental

1. Material

- Scrubber Buchi 412
- Digestor Buchi 430
- Destilador Buchi 323
- Erlenmeyer de 500 ml
- Tubos de digestão
- Esferas de vidro para estabilizar a destilação
- Material corrente de laboratório

4. Ataque da amostra

1. *Preparação do digestor*: Garantir que o digestor se encontra preparado para funcionar.

2. *Digestão*:

Pré-aquecer o digestor durante cerca de 7 min regulado na posição 10;

No suporte colocar 7 tubos de digestão e identificá-los, sendo três dos tubos para o branco. Para cada tubo pipetar:

50ml de amostra (água destilada para o Branco);

50ml de reagente de ataque;

reguladores de ebulição.

2.3 Colocar o suporte na hotte e fechá-la.

A temperatura vai depender do volume de amostra e da sua natureza.

Para minimizar o tempo de digestão, as amostras são aquecidas



primeiro no digestor regulado na posição 10. A temperatura de digestão deve ser $148 \pm 2^\circ\text{C}$. Logo que seja identificável uma zona de condensação no terço superior do tubo de digestão, podemos então reduzir o aquecimento até ao ponto em que a amostra esteja em ebulição controlada, de modo a que não ocorram trocas de conteúdo entre os tubos de digestão.

2.4 Tempo de digestão

O tempo de digestão depende da amostra. A amostra é conservada em ebulição até à formação de fumos brancos intensos, quando estes começarem a desaparecer e a mistura se apresentar incolor ou de um verde pálido, prolonga-se a ebulição por mais 15 minutos.

No final desligar o aquecimento e deixar arrefecer os tubos.

5. Destilação

1. Preparar o destilador

Garantir que o digestor se encontra preparado para funcionar, realizando cuidadosamente as verificações preliminares indicadas no manual. Incluindo a destilação de 300 ml de água destilada.

2. Programação da destilação

Adicionar a cada tubo de digestão, muito lentamente, cerca de 50 ml de água destilada. Adicionar 50 ml de solução de NaOH, de modo a obter um pH igual ou superior a 11, o que pode ser verificado com papel indicador. A esta mistura adicionar 50 ml de reagente de ataque. A destilação directa de um volume de amostra cujo pH tenha sido elevado para um valor igual ou superior a 11 permite a quantificação do Azoto Total.



5.3 Titulação

Titular a solução contida no erlenmeyer com ácido sulfúrico 0.02 N até à viragem da cor verde para a cor inicial da solução indicadora de ácido bórico.



Anexo II

Valores calculados para a remoção relativa de absorvência para as bandas características de cada amina aromática

Aminas	X5				X4		X2			
	240 *	304 *	240 **	304 **	288 *	288 **	242 *	312 *	242 **	312 **
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	0.254042	0.468657	0.197628	0.164179	0.188889	0.179487	0.23913	0.223158	0.295807	0.256842
1	0.458574	0.477612	0.380525	0.364179	0.366667	0.399038	0.570652	0.410526	0.468168	0.4
1.5	0.524973	0.529851	0.536831	0.562687	0.485714	0.612179	0.570652	0.530526	0.631211	0.534737
2	0.645347	0.631343	0.639957	0.567164	0.606349	0.612179	0.68323	0.635789	0.71118	0.610526
3	0.803809	0.762687	0.855192	0.691045	0.77619	0.748397	0.821429	0.753684	0.850932	0.749474
4	0.895796	0.829851	0.908372	0.78209	0.850794	0.815705	0.906832	0.837895	0.920031	0.875789
6	0.927057	0.849254	0.926338	0.804478	0.911111	1	1	1	-	-

(*) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ (**) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$



Anexo III

Equações obtidas a partir dos ajustes apresentados na *figura 8*.

	CQO/CQO ₀ *	CQO/CQO ₀ **
BY	$y = e^{-0.3024t}$	$y = e^{-0.3024t}$
AR73	$y = e^{-0.3600t}$	$y = e^{-0.3888t}$
AR18	$y = e^{-0.3456t}$	$y = e^{-0.3600t}$
AR14	$y = e^{-0.3888t}$	$y = e^{-0.4464t}$
AB29	$y = e^{-0.3600t}$	$y = e^{-0.4032t}$
AB161	$y = e^{-0.4032t}$	$y = e^{-0.4176t}$
AB1	$y = e^{-0.4176t}$	(1)

(*) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ (**) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$

(1) Devido à dispersão de valores obtidas para os ensaios de degradação, a equação do ajuste não é apresentada na tabela.