



Descoloração Eletroquímica de Soluções de Vermelho de Alizarina S em Ânodo Dimensionalmente Estável

E. M. Moreira ^a, F. L. Souza ^b, D. W. Miwa ^c, C. R. Costa ^d, A. J. Motheo ^e

a. Universidade de São Paulo, São Paulo, eduardomarquesmoreira@gmail.com

b. Universidade de São Paulo, São Paulo, fersouza@iqsc.usp.br

c. Universidade de São Paulo, São Paulo, miwa@iqsc.usp.br

d. Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Minas Gerais, carlareg@usp.br

e. Universidade de São Paulo, São Paulo, Artur@iqsc.usp.br

Resumo

O vermelho de alizarina S (VAS) é um corante empregado tanto em indústrias têxteis quanto em curtumes. Por ser um corante, o vermelho de alizarina S é um potencial agressor ambiental devido à inibição da fotossíntese em corpos d'água. Nesse trabalho avaliou-se a cinética de descoloração do vermelho de alizarina S mediante o uso de um ânodo dimensionalmente estável em presença de tampão fosfato e, em alguns casos, cloreto de sódio. Valores de remoção de cor superiores à 90% foram alcançados após 5 horas de tratamento de soluções de vermelho de alizarina S contendo 700 mg L⁻¹ desse corante.

Palavras-chave: Descoloração eletroquímica, Vermelho de Alizarina S, Constante de velocidade.

1 Introdução

O Vermelho de Alizarina S (VAS) é um corante empregado tanto na indústria têxtil (Zucca, et al, 2008) quanto em curtumes (Moreira, et al, 2010). Trata-se de uma antraquinona sulfonada também chamada de alizarinossulfonato de sódio ou simplesmente de vermelho de alizarina. Além de tóxico esse corante é altamente irritante (Sigma Aldrich, 2011).

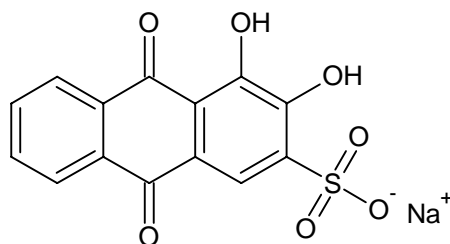


Figura 1: Estrutura molecular do VAS

Os corantes em geral apresentam o problema de inibirem os processos de

fotossíntese em sistemas aquáticos, prejudicando todo o desenvolvimento vital dos mesmos. Segundo dados de Bertazzoli, *et al.*, 2001 e Araújo, *et al.*, 2006, a cor é um parâmetro que tem sido ignorado, mas que deveria ser levado a sério em decorrência dos desequilíbrios nos processos fotossintéticos.

Sob essa justificativa, vários trabalhos têm sido direcionados para a remoção de cor nos últimos tempos (Bertazzoli, *et al.*, 2001 e Araújo, *et al.*, 2006). Dentre as metodologias está o tratamento eletroquímico utilizando ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]s). Esses eletrodos são compostos por uma mistura de óxidos metálicos onde um dos óxidos é um semicondutor, geralmente fotoativo (TiO₂, SnO₂, Ta₂O₃, etc.) e o outro óxido é um condutor eletroativo (RuO₂, IrO₂, etc.) (Costa, 2009). Alguns tipos de eletrodo ADE[®] podem conter também óxidos condutores não eletroativos como, por exemplo, o Sb₂O₅ (Costa, 2009).

Os óxidos semicondutores fotoativos são óxidos que na presença de radiação tornam-se condutores. Esse mecanismo de condução se deve à transição eletrônica que ocorre fazendo com que os elétrons do óxido saltem da banda de valência para a banda de condução (Costa, 2009). Com essa promoção eletrônica são gerados buracos ou vacâncias positivas (h⁺) na banda de valência e elétrons (e⁻) na banda de condução (Costa, 2009). Estando a banda de condução preenchida, os óxidos semicondutores se tornam condutores (Costa, 2009). Em presença de óxidos condutores, os óxidos semicondutores também se tornam condutores por dopagem. Por esse motivo, freqüentemente encontram-se eletrodos de óxidos semicondutores como SnO₂ dopados com óxidos condutores como Sb₂O₅.

Alguns óxidos condutores são eletroativos. A definição de óxido condutor eletroativo consiste em óxidos de metais de transição capazes de sofrer reações de oxidação (transição) em um dado potencial, gerando assim uma espécie altamente oxidada e instável denominada óxido superior (Corrêa, *et al.*, 2009). Óxidos como RuO₂ e IrO₂ têm essa propriedade. Quando submetidos a um determinado potencial positivo, esses óxidos passam a RuO₃ e IrO₃ (Costa, *et al.*, 2009). Essa reação se dá primeiramente com a conversão de moléculas de água adsorvidas na dupla camada elétrica em radicais hidroxilas (Corrêa, *et al.*, 2009). Os óxidos eletroativos interagem fortemente com esses radicais hidroxilas, gerando assim radicais fortemente adsorvidos. Uma vez fortemente adsorvidos, os radicais hidroxilas convertem os óxidos eletroativos em óxidos superiores. Os radicais hidroxilas são altamente oxidantes quando sofrem adsorção fraca (Kalpalka, *et al.*, 2008).

Quando fracamente adsorvidos, os radicais hidroxilas são chamados de oxigênio ativo fisicamente adsorvido (OAFA) (Costa, 2009; Corrêa, *et al.*, 2009). Entretanto, em um ADE[®] a adsorção dos radicais hidroxilas se dá de maneira intensa provocando a transição do óxido eletroativo (Corrêa, *et al.*, 2009; Kalpalka, *et al.*, 2008). Na forma de óxidos com estado de oxidação superior, o oxigênio adsorvido é chamado de oxigênio ativo quimicamente adsorvido (OAQA) (Corrêa, *et al.*, 2009). Tanto o OAFA quanto o OAQA podem promover a degradação de substâncias orgânicas, mas o OAQA é significativamente mais seletivo e, portanto, menos eficiente (Corrêa, *et al.*, 2009).

Após a adsorção química, pode ocorrer uma reação paralela chamada reação de desprendimento de oxigênio (RDO), responsável por diminuições elevadas na eficiência de degradação (Corrêa, *et al.*, 2009). Essa reação concorre com a oxidação das moléculas orgânicas pela corrente elétrica do sistema e devido ao fato de que os eletrodos ADE[®] favorecem a RDO, essa é uma das principais limitações da aplicação desses eletrodos em tratamento de efluentes (Costa, 2009).

Os eletrodos ADE[®], entretanto, apresentam a vantagem de serem capazes de gerar espécies de cloro ativo quando o eletrólito suporte utilizado é o íon cloreto (Costa, 2009; Peralta-Zamora, 2010). São chamados cloros ativos as espécies Cl₂, HOCl e

ClO^- (Peralta-Zamora, 2010). A geração de cada uma dessas espécies depende do pH do meio. Em valores de pH inferiores ou iguais a 2,00, o cloro ativo predominante é o Cl_2 (Costa, 2009). Em valores entre 2,00 e 7,50, a espécie predominante é o HOCl (Costa, 2009). Em valores superiores à 7,5, a espécie predominante é o íon ClO^- (Costa, 2009). Todas essas espécies são capazes de degradar a matéria orgânica por oxidação. Entretanto, muito embora os cloros ativos sejam bons agentes oxidantes, eles não são bons agentes mineralizantes, ou seja, não conseguem converter a matéria orgânica à dióxido de carbono e água conforme a equação geral abaixo (eq. 1):



Onde *M.O.* é a matéria orgânica e *[O]* é uma espécie oxidante qualquer como cloro ativo, OAQA ou OAFA.

Para o caso de tratamento de corantes, todavia, a simples oxidação parcial desses compostos já provoca a diminuição da cor (Moreira, *et al.*, 2010). Sob essa perspectiva é vantajoso o uso de cloros ativos eletrogerados para que ocorra a remoção da coloração de soluções contendo corantes.

A cor não é um parâmetro simples de ser removido e geralmente os tratamentos biológicos não conseguem fazer essa remoção (Costa, 2009). Se um processo eletroquímico então consegue eliminar a cor de um efluente gerando espécies menos tóxicas ou passíveis de serem tratadas biologicamente, torna-se vantajoso o uso de tal processo.

GAO, *et al.*, 2006, detectaram pequenos ácidos carboxílicos após o tratamento eletrolítico do VAS por descarga luminescente. Esses ácidos são passíveis de serem tratados biologicamente, ao contrário dos corantes. Dessa forma, uma etapa eletroquímica para geração de compostos intermediários é justificável. Os compostos intermediários, entretanto, concorrem com o corante pelas reações de oxidação. Essa concorrência pode reduzir a constante de velocidade de descoloração ao longo do tempo, prejudicando assim o rendimento da reação e com isso a eficiência do processo. Todavia, se a constante de velocidade (*k*) muda quando a concentração do corante for pequena, a mudança de velocidade praticamente não irá interferir no processo de descoloração, pois nesse caso a mudança de velocidade ocorre quando não há mais grandes concentrações do corante no meio.

Nesse trabalho objetivamos encontrar uma condição adequada para a descoloração de uma solução de VAS 700 mg L⁻¹ utilizando um eletrodo ADE[®] de malha estendida bem como procuramos estudar a cinética de descoloração do VAS através da técnica de espectrofotometria de UV/Visível, analisando se ocorre alguma mudança na velocidade de reação ao longo do tempo de eletrólise.

Justifica-se esse trabalho devido ao fato de que a cor é um parâmetro que merece atenção das ciências ambientais tendo em vista que ela pode inibir a fotossíntese de sistemas aquáticos.

2 Metodologia

Químicos

Para degradação foram feitas soluções de Vermelho de Alizarina S Sigma Aldrich 700 mg L⁻¹ tendo como eletrólito suporte tampão fosfato em concentração 0,2 mol L⁻¹ (H_3PO_4 J.T. Baker 0,1 mol L⁻¹; NaH_2PO_4 Sigma Aldrich 0,1 mol L⁻¹). O tampão também tem a finalidade de manter constante o pH. Em algumas soluções foi usado como eletrólito suporte adicional cloreto de sódio Synth em concentrações

de 20, 50 e 100 mmol L⁻¹. O solvente empregado foi água ultra-pura purificada em Mili-Q Milipore Academic.

Aparelhagem

Medidas de ultravioleta foram realizadas em aparelho Shimadzu MultiSpec-1501. Medidas de pH foram realizadas em aparelho Qualxtron 8010 previamente calibrado. Utilizou-se uma fonte externa de eletricidade Minipa MPL-3303. O controle de temperatura foi feito mediante uma camisa que de aquecimento que reveste o reservatório contendo a solução. Na camisa de aquecimento passa um fluxo de água aquecida por um banho termostático Neslab RTE-221. A temperatura interna do reservatório foi medida com auxílio de um termômetro eletrônico Minipa APPA MT-520 provido com sonda MTK-01. Empregou-se uma célula do tipo filtro-prensa com janela de quartzo. As eletrólises foram realizadas no escuro mediante o emprego de uma caixa de madeira. O ADE[®] utilizado foi uma malha de composição Ti/Ir_{0,01}Sn_{0,16}Sb_{0,13}O₂ preparado com soluções precursoras de solvente etanol e com calcinação feita em fluxo de ar atmosférico. Como contra-eletródo foi utilizada uma placa fosca de aço inoxidável lixado.

Experimental

Foram feitas eletrólises de cinco horas sendo mantidos constantes o fluxo (290 mL min⁻¹), a temperatura (35 °C), o volume de solução tratada (300 mL), a concentração do corante (700 mg L⁻¹) e o pH (1,9 ± 0,1). Amostras foram coletadas a cada quinze minutos durante as duas primeiras horas e de hora em hora após o referido tempo. Análises de UV/Vis foram feitas em todas as amostras monitorando-se o decaimento de cor no comprimento de onda de 424 nm. Após as eletrólises o pH foi medido verificando-se que não houve alterações significativas no mesmo. Em cada condição de solução a densidade de corrente foi variada em aproximadamente 33,33, 83,33 e 166,66 mA cm⁻².

3 Resultados e discussões

Observou-se que nas soluções contendo apenas tampão fosfato como eletrólito suporte e o corante, o decréscimo de cor foi menor e mais lento. A constante de velocidade da reação se manteve inalterada por todo o tempo de eletrólise. A menor e mais lenta remoção de cor se deve ao fato de que nessas condições o VAS é oxidado principalmente pelo OAQA, pois o tampão fosfato é inerte no tipo de material eletrodico utilizado. O OAQA é mais abundante quando a força de adsorção do oxigênio é alta e nos eletrodos ADE[®] a interação do oxigênio com a superfície é bastante forte. Essa maior força de adsorção implica em uma maior abundância do OAQA comparado ao OAFA. Não há remoção completa ou significativa de cor nas soluções com ausência de cloreto, mesmo após cinco horas de eletrólise.

Para as soluções contendo cloreto de sódio, notou-se que a velocidade de descoloração é tão maior quanto (1) maior a concentração de cloreto (2) maior a densidade de corrente aplicada. As Figs. 2, 3 e 4 apresentam as curvas de decaimento do VAS nas correntes de 33,33, 83,33 e 166,67 mA cm⁻², respectivamente. Observa-se que para a maioria das curvas contendo cloreto de sódio como eletrólito suporte adicional, a curva se assemelha à uma hipérbole retangular, o que indica a mudança no valor da constante de velocidade ao longo do tempo de reação. Isso é conhecido por que na verdade as curvas de decaimento de cor são geralmente exponenciais. Assim sendo, a aparência de hipérbole nas curvas indica que há o encontro de duas exponenciais, uma mais inclinada e outra mais suave, indicando a mudança na constante de velocidade de descoloração após certo tempo. Dessa forma, fica claro que as curvas não são hipérbolas retangulares propriamente ditas, mas sim exponenciais que se cruzam.

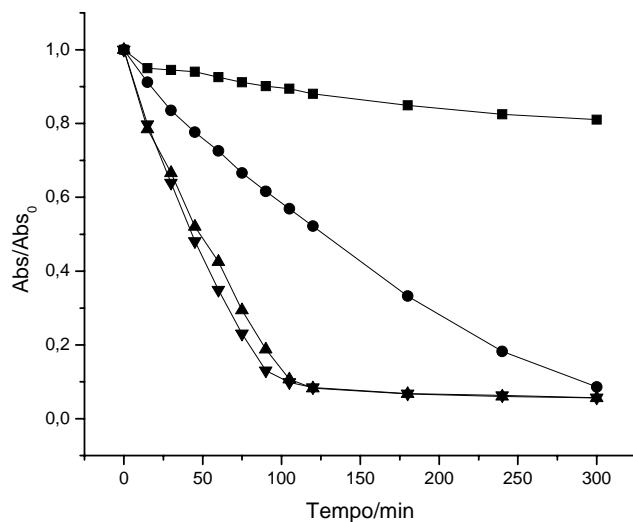


Fig. 2: Curva de descoloração do VAS em 424 nm à 33,33 mA cm⁻² de corrente. [Cl⁻] = 0,0 mmol L⁻¹ (■); 20 mmol L⁻¹ (●); 50 mmol L⁻¹ (▲) e 100 mmol L⁻¹ (▼).

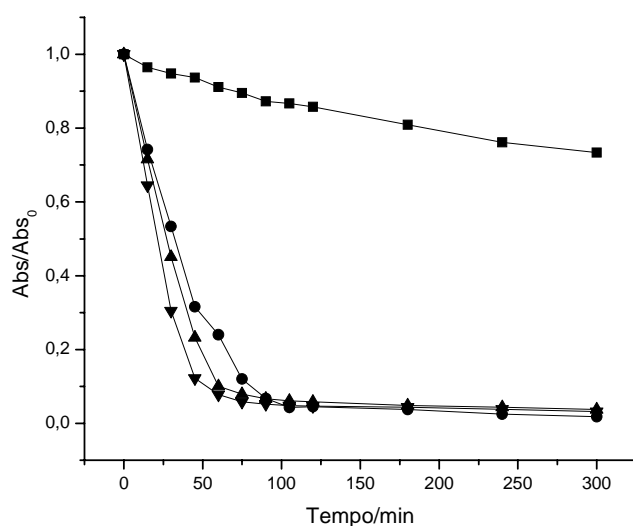


Fig. 3: Curva de descoloração do VAS em 424 nm à 83,33 mA cm⁻² de corrente. [Cl⁻] = 0,0 mmol L⁻¹ (■); 20 mmol L⁻¹ (●); 50 mmol L⁻¹ (▲) e 100 mmol L⁻¹ (▼).

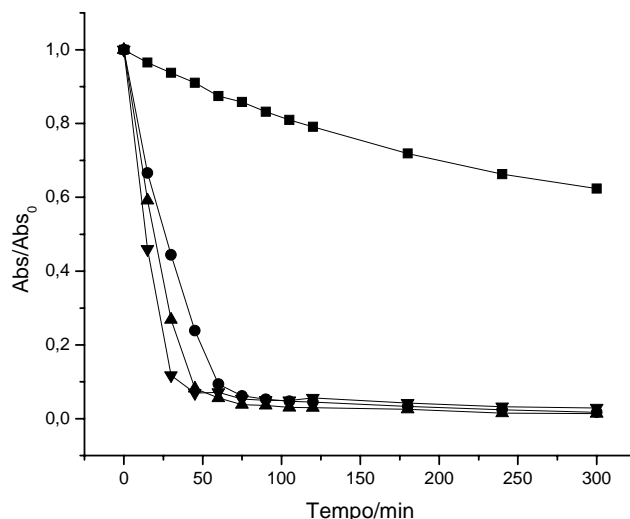


Fig. 4: Curva de descoloração do VAS em 424 nm à 166,67 mA cm⁻² de corrente. [Cl⁻] = 0,0 mmol L⁻¹ (■); 20 mmol L⁻¹(●); 50 mmol L⁻¹(▲) e 100 mmol L⁻¹(▼).

Conforme se observa pelas Figs. 2, 3 e 4, exceto para as eletrólises realizadas sem cloreto de sódio e para a eletrólise realizada na condição de densidade de corrente 33,33 mA cm⁻² e [Cl⁻] = 20 mmol L⁻¹, após certo tempo, a tendência da curva de descoloração muda. Essa tendência muda em decorrência de uma alteração no valor numérico da constante de velocidade da reação.

Conforme já citado, as curvas seguem exponenciais e por isso fica nítido que a reação é de pseudo-primeira ordem. Esse tipo de reação pode ser descrita de maneira satisfatória pela seguinte equação:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = -kt \quad (2)$$

Onde Q é a concentração do corante em um tempo qualquer, Q_0 é concentração inicial do corante, k é a constante de velocidade e t é um instante de tempo qualquer. Essa equação pode tomar uma forma exponencial (eq. 3):

$$\frac{Q}{Q_0} = e^{-kt} \quad (3)$$

Entretanto, a lei de Beer-Lambert prevê que a concentração de um analito é diretamente proporcional à sua absorvância (Abs) (Oliveira, *et al.*, 2004). Dessa maneira, a equação 3 toma a seguinte forma:

$$\frac{Abs}{Abs_0} = e^{-kt} \quad (4)$$

Assim, pode-se calcular a constante de velocidade facilmente. Entretanto, comumente se expressa a equação de decaimento em sua forma linear. Rearranjando a equação 2 e substituindo os valores de Q e Q_0 por Abs e Abs_0 obtemos:

$$\ln Abs = \ln Abs_0 - kt \quad (5)$$

Dessa forma o coeficiente de inclinação da reta (*tg a*) é o negativo da constante de velocidade. Assim, por essas equações é possível determinar as constantes de velocidade de descoloração. Essas constantes e o tempo em que ocorre a mudança no valor numérico das mesmas (*Tm*) estão apresentadas na tabela 1. As constantes são aqui chamadas de k_1 para antes de *Tm* e k_2 para depois de *Tm*.

Tabela 1: Dados referentes às constantes de descoloração do VAS. A linha tracejada aparece onde não há mudança na constante de velocidade.

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Cl}^-]/\text{mmol L}^{-1}$	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	<i>Tm</i> /min
33,33	0,0	$6,0 \times 10^{-4}$	---	---
33,33	20,0	$8,0 \times 10^{-3}$	---	---
33,33	50,0	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	105
33,33	100,0	$2,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	105
83,33	0,0	$1,0 \times 10^{-3}$	---	---
83,33	20,0	$3,1 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	105
83,33	50,0	$3,8 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-3}$	60
83,33	100,0	$5,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	45
166,67	0,0	$2,0 \times 10^{-3}$	---	---
166,67	20,0	$3,8 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	60
166,67	50,0	$4,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	60
166,67	100,0	$6,2 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$	45

Nota-se que a constante de descoloração segue constante até o instante de tempo *Tm* específico de cada eletrólise onde ela muda. Até esse tempo a degradação do VAS é favorecida, seja por maior reatividade desse composto, seja por maior concentração do mesmo no meio reacional.

Após o instante *Tm*, a concentração de alguns intermediários provavelmente é tão elevada que os mesmos passam a competir significativamente com o VAS pelas reações de oxidação, mesmo que esses intermediários sejam mais resistentes à degradação. Outro fator que deve influenciar bastante é a RDO, que após o instante *Tm* deve ser mais favorecida na superfície eletródica.

O favorecimento da RDO pode se dar em decorrência da geração de espécies intermediárias resistentes à degradação no meio reacional. A presença de espécies intermediárias recalcitrantes faz com que a corrente seja ineficiente para a degradação dos compostos orgânicos e com isso seja destinada para a geração de oxigênio.

A alta velocidade de degradação do VAS em presença de cloreto certamente se dá pela capacidade desse eletrólito gerar espécies de cloro ativo como cloro molecular (eq. 6):



Segundo MOREIRA, et al, 2010, as espécies de cloro ativo são bons agentes oxidantes e isso certamente contribui para a descoloração do VAS. A descoloração nesse caso ocorre por causa do ataque do cloro ativo às ligações π conjugadas do corante. Esse ataque quebra as conjugações e com isso inibe-se a cor do corante.

A partir dos dados da tabela 1 vê-se que em quase todas as eletrólises realizadas na presença de cloreto ocorreu alguma mudança nas constantes de velocidade ao longo do tempo. Nota-se que essa mudança diminui em um fator igual ou maior que dez vezes a constante de velocidade, tornando a reação de descoloração extremamente lenta.

Para se aplicar o tratamento eletroquímico de descoloração do VAS não é necessário e nem é conveniente continuar a reação após o tempo T_m porque após esse tempo a cinética de descoloração torna-se demasiadamente lenta além do que não são mais observadas remoções significativas na cor das soluções.

Outro fator interessante de se notar é que com o aumento de j , há uma tendência do T_m ser menor. Isso se deve ao fato de que em maiores valores de j , a transferência de carga do eletrodo para a solução e conseqüentemente a geração de espécies oxidantes é maior, aumentando-se assim a velocidade de reação. Entretanto, aumentar j implica automaticamente em aumentar o consumo energético, o que pode ser dispendioso para um tratamento em escala industrial. Todavia os dados da tabela 1 também mostram que aumentando a concentração de cloreto diminui-se o valor de T_m . Dessa forma, é conveniente otimizar a concentração de cloreto de maneira a reduzir o tempo de tratamento. Sob essa perspectiva, as melhores condições para descoloração são aquelas que utilizam corrente de 33,33 mA cm⁻² e as concentrações de cloreto de 50 ou 100 mmol L⁻¹. Nessas condições há um máximo de rendimento de descoloração com um mínimo de corrente aplicada.

4 Conclusões

A partir dos dados obtidos, conclui-se que a descoloração eletroquímica é um processo eficiente para a remoção de cor proveniente de corantes orgânicos. Entretanto, a eficiência do processo de descoloração depende da densidade de corrente aplicada e da concentração de cloreto utilizada. Nota-se que na ausência de cloreto, a constante de velocidade de descoloração se mantém constante ao longo do tempo, mas chega a ser quase quarenta vezes menor para um mesmo valor de j na presença de cloreto. Observou-se também que após o tempo de mudança das constantes de velocidade, não é mais viável prosseguir com o processo, pois após esse tempo não há nem uma remoção significativa da cor e nem uma velocidade apreciável para a descoloração. Conclui-se, pois, que o T_m seria não só o tempo de mudança da constante de velocidade de reação, mas também um tempo limite para a viabilidade da descoloração eletroquímica.

5 Bibliografia

Anonymous, 2011, Sigma Aldrich. Sigma Aldrich of Brazil: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=pt&N4=A5533|SAIL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC - Acessado em fevereiro de 2011.

ARAUJO, F. V. F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L. A. C., 2006. Remoção de cor em corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. Química Nova, 29, 11-14.

BERTAZZOLI, R., PELEGRINI, R., 2002. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, 25, 477-482.

CORRÊA, A. G., ZUÍN, V. G., 2009. Tratamento eletroquímico. *Química Verde: Fundamentos e Aplicações*. EdUFSCar, São Carlos, pp. 160-165.

COSTA, C. R. Tratamento de efluentes provenientes de curtumes utilizando os processos eletroquímico e fotoeletroquímico. 270 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

GAO, J., YU, J., LU, Q., HE, X., YANG, W., LI, Y., PU, L., YANG, Z., 2006. Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis. *Dyes and Pigments*, 76, 47-52.

KALPALKKA, A., FÓTI, G., COMNINELLIS, C., 2008. Kinetic modelling of the electrochemical meneralization of organic pollutants for wasteeater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, 7-16.

MOREIRA, E. M., COSTA, C. R., MOTHEO, A. J. Influência da concentração de cloreto na degradação eletroquímica do corante Vermelho de Alizarina S (VAS). In: FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 6., 2010, Tupã. Livro de resumos do VI Fórum Ambiental da Alta Paulista, 2010. ref. ants-r-3.

OLIVEIRA, F. C. C., SOUZA, A. T. P. C., DIAS, J. A., RUBIN, J. C., 2004. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. *Química Nova*, 27, 218-225.

PERALTA-ZAMORA, P., 2010. Photoelectrochemical or electrophotochemical process? *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21, 1621-1625.

ZUCCA, P., VINCI, C., SOLLAI, F., RESCIGNO, A., SANJUST, E., 2008. Degradation of alizarin red S under mild experimental conditions by immobilized 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) as a biomimetic peroxidase-like catalyst. *Journal of Molecular Catalisys A: Chemical*. 288, 97-102.