

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica de eletrodo
baseado em $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ modificado com óxidos de
Estanho e Tântalo para a degradação do corante Azul
Índigo**

*Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica de eletrodo baseado em
 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ modificado com óxidos de Estanho e Tântalo para a
degradação do corante Azul Índigo*

Alveriana Tagarro Tomaz

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória
2023

Alveriana Tagarro Tomaz

**Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica de eletrodo
baseado em Ti/RuO₂-TiO₂ modificado com óxidos de
Estanho e Tântalo para a degradação do corante Azul
Índigo**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Centro de
Ciências Exatas da Universidade Federal
do Espírito Santo como requisito parcial
para obtenção do Título de Mestre em
Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Eletroquímica

Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

Coorientadora: Profa. Dra. Carla Regina
Costa

VITÓRIA

2023

Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica de eletrodo baseado em Ti/RuO₂-TiO₂ modificado com óxidos de Estanho e Tântalo para a degradação do corante Azul Índigo

Alveriana Tagarro Tomaz

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 00/00/2023 por:

Documento assinado digitalmente
 **JOSIMAR RIBEIRO**
Data: 03/04/2023 17:43:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Josimar Ribeiro¹
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Documento assinado digitalmente
 **CHRISTIANE DE ARRUDA RODRIGUES**
Data: 03/04/2023 23:20:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) Christiane de Arruda Rodrigues¹
Universidade Federal de São Paulo

Documento assinado digitalmente
 **MARTA ALBUQUERQUE MACHADO**
Data: 03/04/2023 21:32:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) Marta Albuquerque Machado¹
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, abril de 2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

- T125a Tagarro Tomaz, Alveriana, 1997-
Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica de eletrodo
baseado em Ti/RuO₂-TiO₂ modificado com óxidos de Estanho e
Tântalo para a degradação do corante Azul Índigo / Alveriana
Tagarro Tomaz. - 2023.
94 f. : il.
- Orientador: Josimar Ribeiro.
Coorientadora: Carla Regina Costa.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.
1. fotoeletrocatalise. 2. Azul índigo. 3. ânodo
dimensionalmente estável. 4. eletroquímica. I. Ribeiro, Josimar.
II. Regina Costa, Carla. III. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Aos meus pais, e a todos que contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Josimar Ribeiro e a minha coorientadora Profa. Dra. Carla Regina Costa pela paciência e ensinamentos.

A minha mãe, Meire Isabel Tagarro e ao meu pai, Cleber Tomaz, por sempre me incentivar nas minhas escolhas.

Ao meu namorado, Victor Dalmaschio Lório, que me tranquilizou e apoiou.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, pela companhia, ajuda e incentivo, em especial à Maria de Lourdes que tanto me ensinou, e ao Lucas Destefane, que mesmo em outro campus foi presente durante minha pós.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (Labpetro) por proporcionar toda a estrutura necessária para a conclusão deste trabalho. Em especial ao Laboratório de eletroquímica, ao laboratório de águas e ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos/Laboratório de Plasma Térmico.

A Profa. Dra. Fátima pela disponibilização do laboratório de águas.

Agradeço ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR).

Agradeço também ao departamento de Física, em especial ao Prof. Dr. Edson Passamani e ao seu aluno Renzo Vellasmín pelas análises de Difração de Raios X.

As professoras Dra. Marta Albuquerque Machado e Dra. Christiane de Arruda Rodrigues por aceitarem participar da banca examinadora da minha dissertação.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química, coordenador e ao corpo docente que contribuiu para minha formação e por todo conhecimento que adquiri.

Aos órgãos de fomento à pesquisa: CAPES, FAPES e CNPq.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

***“A ciência nunca resolve um problema sem
criar pelo menos outros dez”.***

(George Bernard Shaw)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do corante Azul Índigo, de formula química $C_{16}H_{10}N_2O_2$	20
Figura 2. Fluxograma demonstrando tipos de POAs.....	21
Figura 3. Esquematização do processo de oxidação direta e indireta.....	22
Figura 4. Processo de excitação e recombinação durante a fotocatalise em semicondutores. BC = Banda de condução e BV = Banda de Valência.....	24
Figura 5. Gráfico demonstrando o bandgap de alguns semicondutores em eV.....	25
Figura 6. Esquematização geral da fotoeletrocatalise.....	26
Figura 7. Relação entre número de publicações versus ano de publicação observado durante a pesquisa no sítio eletrônico: www.sciencedirect.com usando a palavra-chave: photoelectrocatalysis dye, nos campos título, resumo e palavra-chave das publicações nos últimos anos.....	27
Figura 8. Ilustração esquemática do instrumento utilizado em DRX.....	36
Figura 9. Voltamograma típico de uma reação reversível.....	40
Figura 10. Célula eletroquímica utilizado para a caracterização eletroquímica, durante o processo de purga com o cano azul para entrada de nitrogênio, ADE, contra eletrodo de carbono e eletrodo de referência de Ag/AgCl.....	47
Figura 11. Espectrofotômetro UV-Vis utilizado para as medidas de absorbância.....	48
Figura 12. Fonte da AFR, modelo FA3010-M utilizada para fornecer corrente ao sistema.....	49
Figura 13. Bloco digestor da ACB Labor durante a etapa de digestão para a determinação da DQO.....	52
Figura 14. Padrão de difração de raios X para eletrodo binário Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (70:30), titânio metálico, eletrodos ternários Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:20) Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (30:60:10), eletrodos quaternários Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:10:20) e Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:10:10). O RuO ₂ tetragonal (PDF 40-1290) é representado pelo símbolo $\emptyset$ e o TiO ₂ rutila (PDF 21-1272) pelo símbolo $\diamond$	54
Figura 15. Imagens de MEV com escala 50 μ m e ampliação de 500x, dos ADEs de composição A: Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (30:70), B: Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ (50:30:20), C: Ti/RuO ₂ -	

TiO₂-SnO₂ (60:30:10), D: Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20), E: Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:50:10:10)..... 58

Figura 16. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (60:30:10), Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ (50:30:20), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:50:10:10), com os eletrólitos: Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (–), H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (–), e NaCl 0,17 mol L⁻¹ (–). Condições: $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, janela de potencial: 0,00 a 1,20 V vs. Ag/AgCl.....60

Figura 17. (A) solução de Al (6 mg L⁻¹) solubilizado em H₂SO₄ em NaCl (0,17 mol L⁻¹) antes das voltametrias, (B) solução com a mesma composição após voltametrias cíclicas a 0,05 V s⁻¹ e (C) solução com apenas NaCl (0,17 mol L⁻¹).....63

Figura 18: Relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotólise. Condição: C_{Al} = 100 mg L⁻¹, C_{NaCl} = 0,17 mol L⁻¹, T = 25 °C.....64

Figura 19: Relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de eletrocatalise para os ADEs: Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ (30:50:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: $i = 20 \text{ mA}$, C_{Al} = 100 mg L⁻¹, C_{NaCl} = 0,17 mol L⁻¹, T = 25°C.....65

Figura 20: Relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotocatalise para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ (30:50:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: luz UV $\lambda = 365 \text{ nm}$, C_{Al} = 100 mg L⁻¹, C_{NaCl} = 0,17 mol L⁻¹, T = 25 °C.....68

Figura 21: Relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotoeletrocatalise para os ADEs: Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ (30:50:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: luz UV $\lambda = 365 \text{ nm}$, $i = 20 \text{ mA}$, C_{Al} = 100 mg L⁻¹, C_{NaCl} = 0,17 mol L⁻¹, T = 25 °C.....70

Figura 22: (A) solução de Al (100 mg L⁻¹) solubilizado em H₂SO₄ em NaCl (0,17 mol L⁻¹), (B) a mesma solução após o processo de fotoeletrocatalise por 65 min e (C) solução após fotoeletrocatalise e adição de Na₂SO₃.....71

Figura 23: Efeito da fotoeletrocatalise sobre os espectros de absorção na região 73 visível do corante Al e irradiação UV. Condição: $\Delta\lambda = 300 - 900 \text{ nm}$, $i = 20 \text{ mA}$, luz UV $\lambda = 365 \text{ nm}$, C_{Al} = 100 mg L⁻¹, C_{NaCl} = 0,17 mol L⁻¹, T = 25°C.....72

Figura 24: Gráfico da relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotoeletrocatalise para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂-

SnO₂Ta₂O₅ (30:40:10:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: $i = 50 \text{ mA}$, $C_{Al} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaCl} = 0,17 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$74

Figura 25: Gráfico da relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotoeletrocatalise para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂Ta₂O₅ (30:40:10:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: $i = 100 \text{ mA}$, $C_{Al} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaCl} = 0,17 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$75

Figura 26: Gráfico da relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotoeletrocatalise para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂Ta₂O₅ (30:40:10:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: $i = 100 \text{ mA}$, $C_{Al} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaCl} = 0,085 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$77

Figura 27: Gráfico da relação entre a remoção de cor e tempo decorrido no processo de fotoeletrocatalise para os Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:60:10), Ti/RuO₂-TiO₂- SnO₂Ta₂O₅ (30:40:10:20) e Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70). Condição: $i = 100 \text{ mA}$, $C_{Al} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaCl} = 0,043 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$78

Figura 28. Gráfico da DQO em mgO₂ L⁻¹ pelo tempo durante a reação de fotoeletrocatalise, para absorbância de 600 nm.....82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados relacionados a fotoeletrocatalise de corantes.....	29
Tabela 2. Dados relacionados a remoção de poluentes utilizando ADEs.....	33
Tabela 3. Dados relacionados a remoção de corantes utilizando ADEs.....	34
Tabela 4. Sistema e porcentagem molar dos DSAs preparados.....	45
Tabela 5. Tamanho médio de cristalito obtido para a fase RuO ₂ e TiO ₂ tetragonal em diferentes planos de difração.....	56
Tabela 6. Raios iônicos dos íons: Ru ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ e Ta ⁵⁺	57
Tabela 7. Valores calculados das relações entre as densidades de cargas anódica e catódica para os ADEs. Condições: $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, janela de potencial: 0,20 a 1,00 V vs. Ag/AgCl.....	61
Tabela 8. Comparação entre técnicas utilizadas na remoção do corante Al de meio aquoso.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Azul Índigo
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CL ₅₀	Concentração letal 50
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios X
DSA	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
EDX	Energia dispersiva de raios X
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RDCI	Reação de Desprendimento de Cloro
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
VC	Voltametria Cíclica
WPCF	<i>Water Pollution Control Facility</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
I	Corrente
C_{AI}	Concentração de Azul Índigo
C_{NaCl}	Concentração de Cloreto de sódio
T	Temperatura
λ	Comprimento de onda
$\Delta\lambda$	Intervalo de comprimento de onda
e^-	Elétrons
h^+	Lacunas
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
q_a	Cargas anódica (mC cm ⁻²)
q_c	Cargas catódica (mC cm ⁻²)

RESUMO

O Azul Indigo (AI) é um corante amplamente utilizado pelo setor têxtil para o tingimento de fibras celulósicas de algodão e jeans, sendo considerado uma substância recalcitrante, portanto resistente aos tratamentos tradicionais. Diversas metodologias são relatadas na literatura para a remoção ou degradação de corantes do meio aquoso, dentre essas metodologias destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs) que utilizam a formação *in situ* de espécies oxidantes altamente reativas na degradação do poluente. A fotoeletrocatalise é um POA que emprega fotocatalise combinada com eletrocatalise e apresenta resultados promissores na degradação de corantes quando se utiliza um ânodo dimensionalmente estável (ADE) como fotoânodo. No presente estudo, buscou-se investigar a eficiência de ADEs preparados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos baseado em $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ modificado com óxidos de estanho e tântalo. Esses ADEs foram analisados por técnicas físicas (difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X) e eletroquímica (voltametria cíclica). Em seguida, foram realizados ensaios de degradação do corante AI (100 mg L^{-1}) utilizando NaCl como eletrólito de suporte, pelas técnicas de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise. As composições $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$ (30:40:10:20), $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (30:60:10), $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:50:20) e $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ (30:70) foram testadas, de forma que, as composições ternárias se destacaram. Ao utilizar a técnica de fotoeletrocatalise, foi possível obter uma remoção de 100% em 40 min com uma corrente de 20 mA. A influência da corrente da remoção de cor também foi analisada, de forma que, ao utilizar uma corrente de 100 mA, foi obtida uma remoção de cor de 100% em 20 min. A concentração do eletrólito também foi estudada, uma vez que o NaCl atua gerando espécies cloradas que irão degradar o AI, assim, quanto menor foi a concentração de NaCl mais lento se deu o processo. Por fim, também foi analisada a demanda química de oxigênio (DQO) do meio durante o processo de fotoeletrocatalise, havendo uma remoção de DQO de 55%.

Palavras-chave: fotoeletrocatalise, Azul Índigo, ânodo dimensionalmente estável.

ABSTRACT

Indigo Blue (IB) is a dye widely used by the textile sector for dyeing cellulosic fibers of cotton and jeans, being considered a recalcitrant substance, therefore resistant to traditional treatments. Several methodologies are reported in the literature for the removal or degradation of dyes from the aqueous medium, among these methodologies the advanced oxidative processes (AOPs) stand out, which use the in situ formation of highly reactive oxidant species in the degradation of the pollutant. Photoelectrocatalysis is an AOP that employs photocatalysis combined with electrocatalysis and shows promising results in the degradation of dyes when using a dimensionally stable anode (DSA) as the photoanode. In the present study, we sought to investigate the efficiency of an DSA prepared by the thermal decomposition method of polymeric precursors based on $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ modified with tin and tantalum oxides. These ADEs were analyzed by physical (X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray) and electrochemical (cyclic voltammetry) techniques. Then, IB dye (100 mg L^{-1}) degradation assays were performed using NaCl as support electrolyte, by photocatalysis, electrocatalysis and photoelectrocatalysis techniques. The compositions $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$ (30:40:10:20), $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (30:60:10), $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:50:20) and $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ (30:70) were tested, so that the ternary compositions stood out. By using the photoelectrocatalysis technique, it was possible to obtain a removal of 100% in 40 min with a current of 20 mA. The influence of the color removal current was also analyzed, so that, when using a current of 100 mA, a 100% color removal was obtained in 20 min. The electrolyte concentration was also studied, since NaCl acts by generating chlorinated species that will degrade AI, thus, the lower the NaCl concentration, the slower the process. Finally, the chemical oxygen demand (COD) of the medium during the photoelectrocatalysis process was also analyzed, with a COD removal of 55%.

Keywords: photoelectrocatalysis, Indigo Blue, dimensionally stable anode.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Poluição hídrica por corantes.....	19
1.2 Processos oxidativos avançados	21
1.3 Eletrocatalise.....	22
1.4 Fotocatalise.....	24
1.5 Fotoeletrocatalise.....	26
1.6 Ânodos Dimensionalmente Estáveis.....	31
1.8 Ferramentas de análise	35
1.8.1 Padrão de Difração de raios X.....	35
1.8.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	38
1.8.3 Energia dispersiva de raios X	39
1.8.4 Voltametria cíclica.....	40
1.8.5 Demanda Química de Oxigênio	41
1.8.6 Determinação iodométrica de cloro ativo	43
2. OBJETIVOS	44
2.1 Objetivo Geral	44
2.2 Objetivos Específicos.....	44
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1 Síntese do eletrodo	45
3.1.1 Preparo da resina de rutênio, titânio e estanho	45
3.1.2 Preparo da resina de tântalo.....	45
3.1.3 Padronização das resinas de rutênio, titânio, estanho e tântalo por gravimetria.....	45
3.1.4 Preparo dos eletrodos	46
3.2 Caracterização Físico-química.....	47
3.3. Caracterização Eletroquímica	47
3.4 Ensaios de degradação do corante Al	48
3.4.2 Eletrocatalise	49
3.4.3 Fotocatalise	50
3.4.4 Fotoeletrocatalise.....	50
3.4 Avaliação da influência da corrente e concentração de eletrólito de suporte no processo de fotoeletrocatalise	51
3.4.1 Influencia da corrente na remoção de cor.....	51

3.4.2 Influencia da concentração de eletrólito de suporte na remoção de cor	51
3.5 Determinação iodométrica de cloro ativo	51
3.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. Caracterização Físico-química.....	54
4.1.1 Padrão de Difração de raios X.....	54
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	59
4.2 Caracterização Eletroquímica	60
4.3 Ensaios de degradação do corante Azul Índigo	64
4.3.1 Fotólise	64
4.3.2 Eletrocatalise	66
4.3.3 Fotocatalise	68
4.3.4 Fotoeletrocatalise.....	70
4.4 Avaliação da influência da corrente e concentração de eletrólito no processo de fotoeletrocatalise	74
4.4.1 Influencia da corrente na remoção de cor.....	74
4.4.2 Influencia da concentração de eletrólito de suporte na remoção de cor	77
4.5 Determinação iodométrica de cloro ativo	81
4.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	82
5. CONCLUSÕES.....	84
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	85
7. REFERÊNCIAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

1.1 Poluição hídrica por corantes

Corantes e pigmentos são substâncias químicas intensamente coloridas obtidas a partir de fontes naturais ou de maneira sintética, empregadas para conferir cor a diversos substratos. Os pigmentos são particulados sólidos orgânicos ou inorgânicos que precisam de um composto adicional para serem incorporados aos substratos, uma vez que são insolúveis em água. Já os corantes são substâncias orgânicas solúveis em água, sendo comumente aplicados diretamente em vários substratos, como: tecidos, couro e papel (TAGARRO TOMAZ *et al.*, 2022; ZANONI, MARIA. YAMANAKA, 2016). Desta forma, corantes são utilizados em diversos setores industriais, como: indústria de cosméticos (MORAES, 2010), de tintas (BATISTA, 2005), de tingimento de couros (MELO, 2007) e principalmente no setor têxtil (PEIXOTO, MARINHO, 2013).

A indústria têxtil é responsável por grande quantidade de efluentes altamente poluidores e com elevada carga orgânica. Do ponto de vista ambiental, a etapa de tingimento é a mais preocupante pela grande quantidade substâncias que não se ligam às fibras e originam resíduos que são lançados em ambientes aquáticos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Quando lançados em corpos hídricos sem o tratamento adequado, esses resíduos com coloração intensa, recalcitrantes e potencialmente tóxicos (RUAN *et al.*, 2010), alteram a coloração das águas, impedindo a penetração de luz, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade de gases na água, principalmente do oxigênio (MOYA *et al.*, 2010).

Cada país possui a sua legislação específica para poluição hídrica em relação à coloração. Na Itália e na China, por exemplo, é utilizado o método de taxa de diluição que consiste na diluição do efluente até não ser detectada coloração. Na China, esse número de diluições deve estar compreendido entre 50 e 100, enquanto na Itália, a legislação prevê um número limite de diluição igual a 20, (LUCIDO; BILA, 2012). Já no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 357 de 2005 que para ser lançado em corpos hídricos o efluente deve conter até 75 mg Pt L⁻¹ de cor verdadeira para águas de classe 2, aquelas destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional

(“RESOLUÇÃO CONAMA N° 357”, [s.d.]).

O corante Azul Índigo (AI), também conhecido como indigotina, faz parte do grupo de corantes indigóides, considerados os mais antigos do mundo, por terem sido utilizados por mais de cinco mil anos para o tingimento de lã, linho e algodão. Hoje o material é muito utilizado pelas indústrias têxteis, principalmente para o tingimento de fibras celulósicas de algodão e de jeans (ALMEIDA, 2012).

O corante AI apresenta elevada estabilidade química devido a presença de dois anéis aromáticos em sua estrutura, além de ligação dupla entre os carbonos na parte central da molécula, como observado na Figura 1. Desta forma, o corante AI é uma substância recalcitrante (BALAN; MONTEIRO, 2001). Uma vez que o corante é amplamente utilizado pela indústria têxtil e cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento (PASCHOAL, FABIANA. TREMILIOSI-FILHO, 2005) há a necessidade de tratar o efluente.

Esse corante possui coloração azul, que absorve a luz na parte vermelha do espectro visível ($\lambda_{\text{máx}} = 657 \text{ nm}$) e fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. O AI apresenta maior solubilidade em solventes orgânicos polares do que nos apolares, sendo parcialmente insolúvel em água devido às fortes interações intermoleculares das ligações de hidrogênio formadas nos cristais do material (BENASSI, 2021). O corante AI costumava ser extraído de plantas antes da introdução do índigo sintético comercial (PASCHOAL, FABIANA. TREMILIOSI-FILHO, 2005). A concentração letal 50 (CL_{50}) do corante em questão já foi determinada para peixes, sendo maior que 1000 mg L^{-1} , porém 50% da população de algas exibe resposta quando expostas prolongadamente a $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Azul Índigo, fazendo com que este corante seja considerado moderadamente tóxico para algas (ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION, 1994).

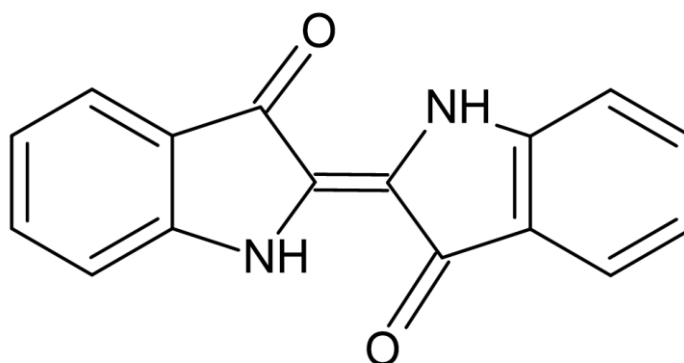


Figura 1. Estrutura molecular do corante Azul Índigo, de formula química $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Fonte: A autora)

Os tratamentos convencionais para efluentes industriais podem ser classificados em primários, secundários e terciários. O tratamento primário (decantação) é o primeiro processo em uma estação de tratamento de águas residuais empregada para remover uma fração significativa do material particulado orgânico. No caso do tratamento secundário convencional (tratamento biológico), o objetivo consiste em oxidar a demanda biológica de oxigênio (DBO) que resta do tratamento primário. Porém, ambos não removem completamente a cor do efluente (BENASSI, 2021), nesse sentido, tratamentos terciários como processos oxidativos avançados (POAs) podem ser utilizados para remover concentrações baixas ou altas de compostos orgânicos e promover a descoloração do efluente (TAGARRO TOMAZ *et al.*, 2022).

1.2 Processos oxidativos avançados

Numerosas alternativas de tratamentos terciários visando descolorir efluentes têxteis têm sido propostas, tais como: adsorção (TAGARRO TOMAZ *et al.*, 2022), filtração por membrana (SHABIR *et al.*, 2022) e troca iônica (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Dentre estes se destacam os POAs (SHABIR *et al.*, 2022). Os POAs incluem métodos que apresentam a capacidade de processar altas cargas orgânicas e que causa menos poluição secundária em comparação com métodos tradicionais de tratamento (MAHMOUDI *et al.*, 2022). Esses métodos utilizam a formação *in situ* de espécies oxidantes altamente reativas como: radicais hidroxila ($OH^\bullet$), radicais

hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), radicais superóxido (O_2^-) e radicais peroxil ($\bullet\text{OOR}$). Esses radicais livres são altamente reativos devido aos seus elétrons desemparelhados e demonstraram a capacidade de mineralizar poluentes orgânicos em substâncias inorgânicas degradáveis e/ou com baixo potencial tóxico (KUMAR; SHAH, 2021; PRIYADARSHINI *et al.*, 2022).

A geração dessas espécies reativas pode ser obtida por meio de vários processos, como: eletrocatalise (WU; HU, 2021), fotocatalise (CHAIRUNGSRI *et al.*, 2022), fotoeletrocatalise (TAGARRO TOMAZ *et al.*, 2022), entre outros, como é possível observar na Figura 2.

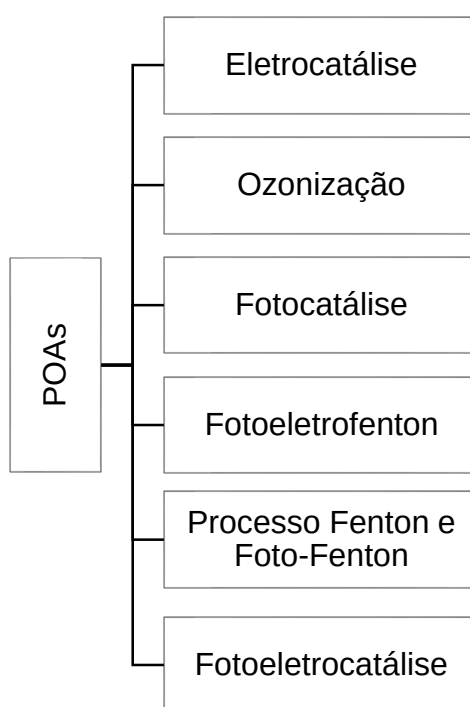


Figura 2. Fluxograma demonstrando tipos de POAs. (Fonte: A autora)

1.3 Eletrocatalise

A eletrocatalise é um ramo da eletroquímica que estuda os processos catalíticos que ocorrem com o auxílio de eletrocatalisadores, os quais podem ser eletrodos ativos ou não ativos, desta forma, é um método que dispensa a introdução de oxidantes no efluente a ser tratado uma vez que eles são gerados *in situ*. Para ser tratado eletroquimicamente, o efluente deve apresentar elevada condutividade. No processo, os poluentes são degradados por oxidação direta ou oxidação indireta. Em uma oxidação anódica direta, os poluentes são primeiro adsorvidos na superfície do

ânodo e depois degradados pela reação de transferência de elétrons. No processo de oxidação indireta, oxidantes são gerados eletroquimicamente no ânodo ou no cátodo, e estes são responsáveis por degradar o poluente (KUMAR; SHAH, 2021). A Figura 3 ilustra uma possível rota do processo de oxidação direta e indireta.

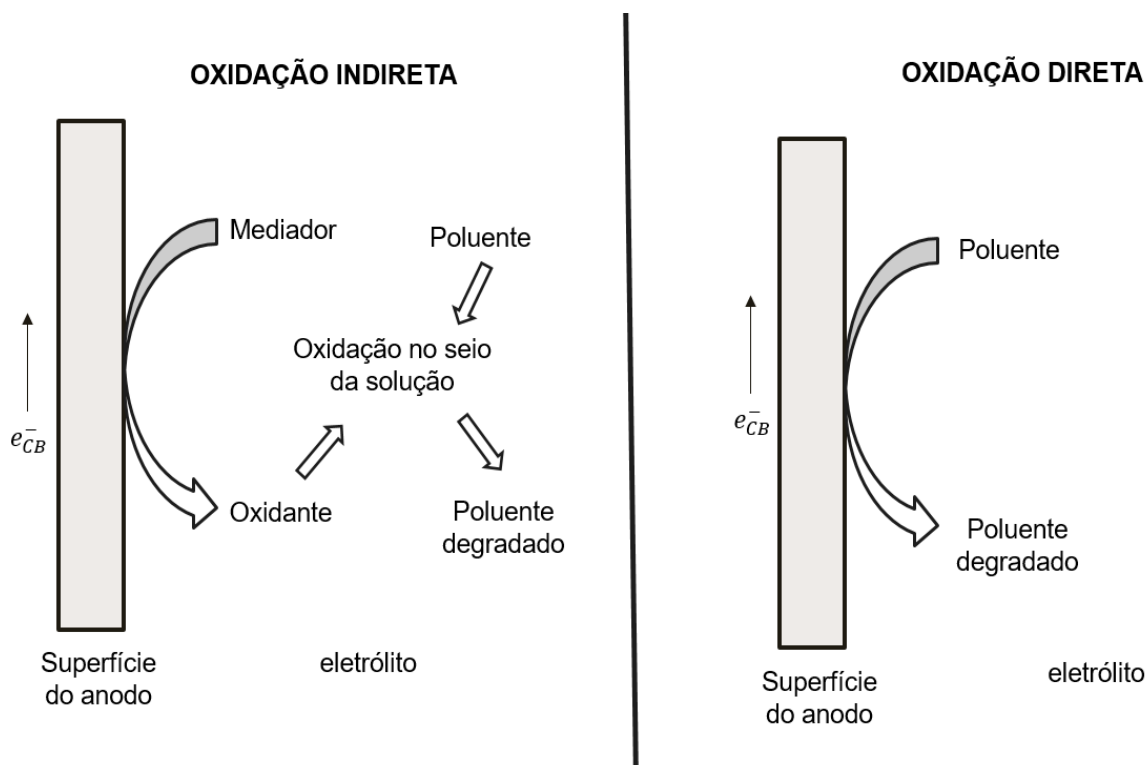
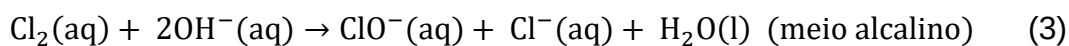
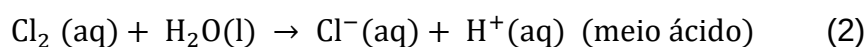
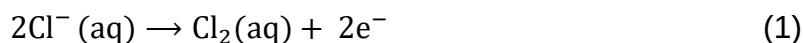


Figura 3. Esquematização do processo de oxidação direta e indireta. (Fonte: A autora)

Um exemplo frequentemente mencionado na literatura de oxidação indireta ocorre por meio de sais de cloro. Esses sais citados, são comumente encontrados nas águas residuais e são facilmente oxidados a cloro anodicamente (Equação 1). O cloro formado pode hidrolisar, originando ácido hipocloroso e íons hipoclorito em concentrações que serão dependentes do pH do meio reacional (Equação 2 e 3) (SIRÉS I.; BRILLAS, E.; OUTURAN, M. A.; RODRIGO, 2014).



Espécies de cloro ativo (íon cloro, ácido hipocloroso e íon hipoclorito) possuem elevada capacidade oxidante para poluentes orgânicos podendo inclusive promover a mineralização destes, tendo como produto final apenas água e dióxido de carbono. Porém, também podem resultar na formação de compostos organoclorados que podem ser mais tóxicos do que os poluentes iniciais (SIRÉS I.; BRILLAS, E.; OUTURAN, M. A.; RODRIGO, 2014). Em contra partida, é possível gerar outros oxidantes como radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) e radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), e o método oferece como vantagens a facilidade de automação e fácil manuseio (KUMAR; SHAH, 2021).

1.4 Fotocatálise

A fotocatálise é uma tecnologia econômica e extensivamente estudada para a utilização direta da energia solar ou artificial em semicondutores para dar início a processos de catálise que irão atuar aumentando a biodegradabilidade de contaminantes perigosos e não biodegradáveis, como poluentes orgânicos persistentes (MENG; ZHANG, 2017; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; SAGIR *et al.*, 2022).

O princípio da fotocatálise é a excitação de um semicondutor como resultado de uma absorção eletromagnética sob irradiação. Caso a energia do fóton incidente seja maior que o *bandgap* do semicondutor, os elétrons da banda de valência (BV) podem ser excitados para a banda de condução (BC), produzindo pares elétrons/lacunas (e^-/h^+). As lacunas têm elevada capacidade oxidante e podem migrar para a superfície para reagir diretamente com compostos orgânicos ou reagir com $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, formando radicais hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$) (CAO; WANG; ZHAO, 2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Além disso, os elétrons podem reagir com o oxigênio dissolvido e formar espécies reativas de oxigênio (como $\text{O}_2^{\bullet-}$ e H_2O_2) ou pode promover a redução de outras espécies presentes no meio reacional, como espécies metálicas (DJELLABI *et al.*, 2016).

Espécies radicalares, em especial radicais $\text{OH}^\bullet$, são capazes de degradar uma ampla gama de compostos orgânicos recalcitrantes. Porém, na ausência de um receptor de elétrons, pares e^-/h^+ fotogerados também podem se recombinar e liberar energia na forma de calor, diminuindo a eficiência do processo (CAO; WANG; ZHAO,

2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O processo de fotocatalise está esquematizado na Figura 4.

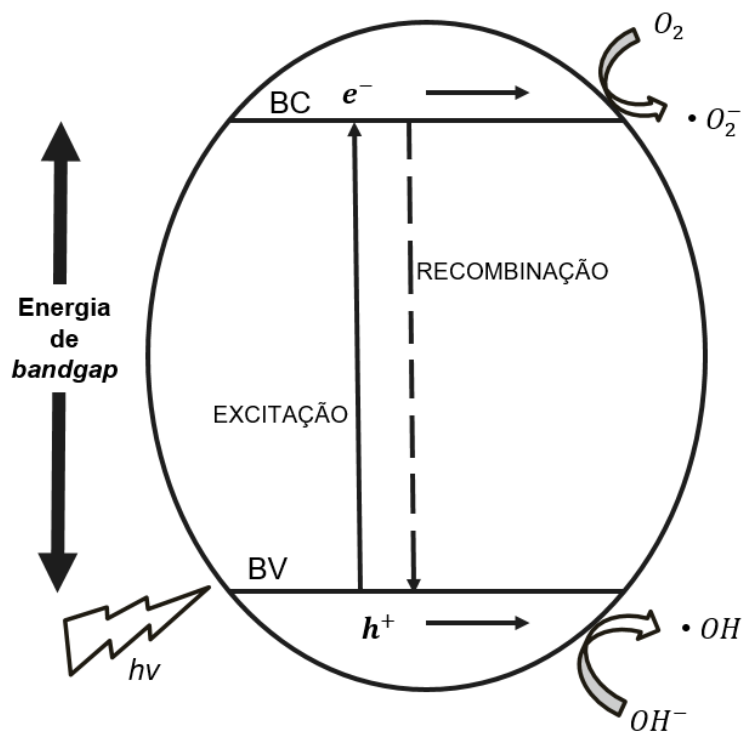


Figura 4. Processo de excitação e recombinação durante a fotocatalise em semicondutores. BC = Banda de condução e BV = Banda de Valência. (Fonte: Modificado de NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

Desta forma, a taxa de geração de h^+ depende da intensidade da luz utilizada e sua absorção, assim como a separação de carga do fotoanodo, enquanto a taxa de consumo de h^+ depende da transferência de h^+ para a solução e da taxa de recombinação com os e^- , o que ocorre rapidamente (LIU *et al.*, 2022).

A superfície do semicondutor pode ser incidida com diferentes fontes de luz, sendo elas: luz ultravioleta, luz visível e luz solar (YE *et al.*, 2021). A luz ultravioleta (UV) possui uma alta energia, capaz de excitar a maioria dos semicondutores, sendo amplamente empregada para semicondutores de com valores de *bandgap* maior do que 3,0 eV, tais como TiO_2 (3,2 e 3,02 para anatase e rutilo, respectivamente) e o ZnO (3,3 eV), em contrapartida, fontes de luz UV são relativamente caras e consomem energia. Outra opção é a luz visível na faixa de comprimento de onda entre 400 a 780 nm que pode ser utilizada em semicondutores de *bandgap* alto ao serem modificados

com metais nobres ou semicondutores de *bandgap* estreito como BiVO_4 e Fe_2O_3 . Por fim, a luz solar também é uma opção, por se tratar de uma fonte inesgotável de energia limpa. Em contra partida, sua utilização de forma direta na estação de trabalho é limitada, uma vez que a estação de trabalho eletroquímica não é adequada ao ar livre, assim, uma opção para o aproveitamento da luz do sol na fotocatalise, mesmo que de forma indireta, seria utilizar células fotovoltaicas (YE *et al.*, 2021). A Figura 5 mostra o *bandgap* de alguns semicondutores.

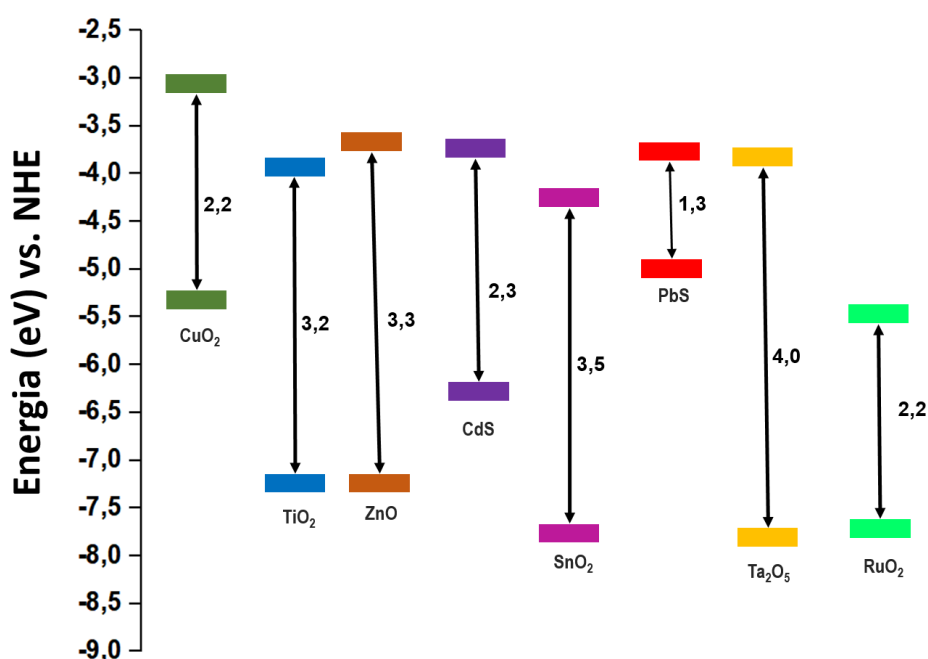


Figura 5. Gráfico demonstrando o *bandgap* de alguns semicondutores em eV. (Fonte: modificado de DU *et al.*, 2015).

1.5 Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise é um processo que emprega a fotocatalise combinada com a eletrocatalise, ou seja, o semicondutor é irradiado com uma energia maior que seu *bandgap* e também é aplicado um potencial ou corrente por meio de um circuito externo, permitindo a fotogeração de e^- que serão continuamente impulsionados para o contra eletrodo para impedir a recombinação com as h^+ fotogeradas, um típico problema da fotocatalise, que não só reduz a atividade catalítica, como também oxidam o próprio catalisador (LIU *et al.*, 2022; MENG; ZHANG, 2018; YE *et al.*, 2021).

O mecanismo de degradação de compostos orgânicos por fotoeletrocatalise é ilustrado na Figura 6.

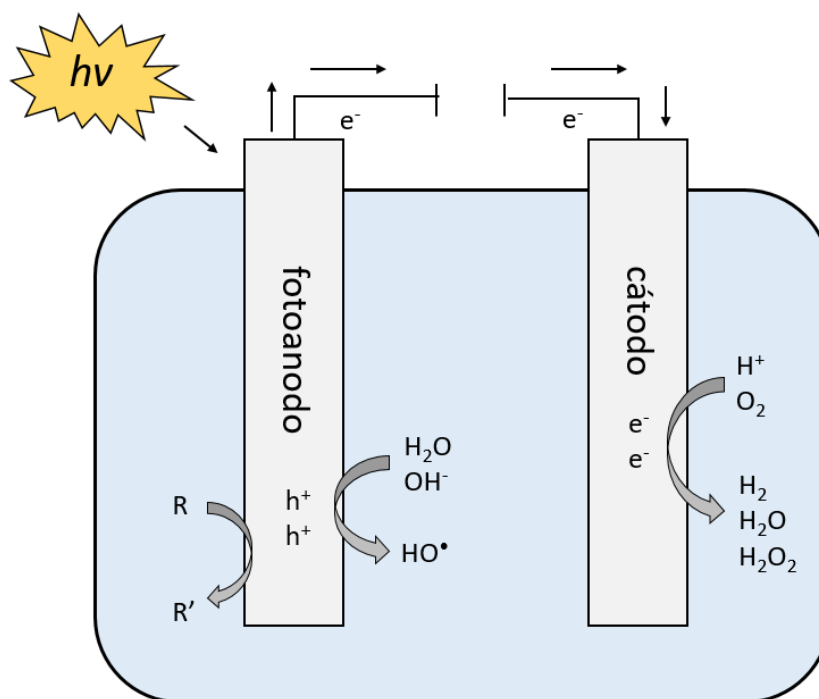


Figura 6. Esquematização geral da fotoeletrocatalise (fonte: modificado de TAGARRO TOMAZ *et al.*, 2022).

Ao pesquisar as palavras *photoelectrocatalysis dye* no sítio eletrônico www.sciencedirect.com (Figura 7), é possível observar um aumento do número de publicações nos últimos 20 anos, indicando que a técnica tem sido bastante aplicada para a degradação de corantes.

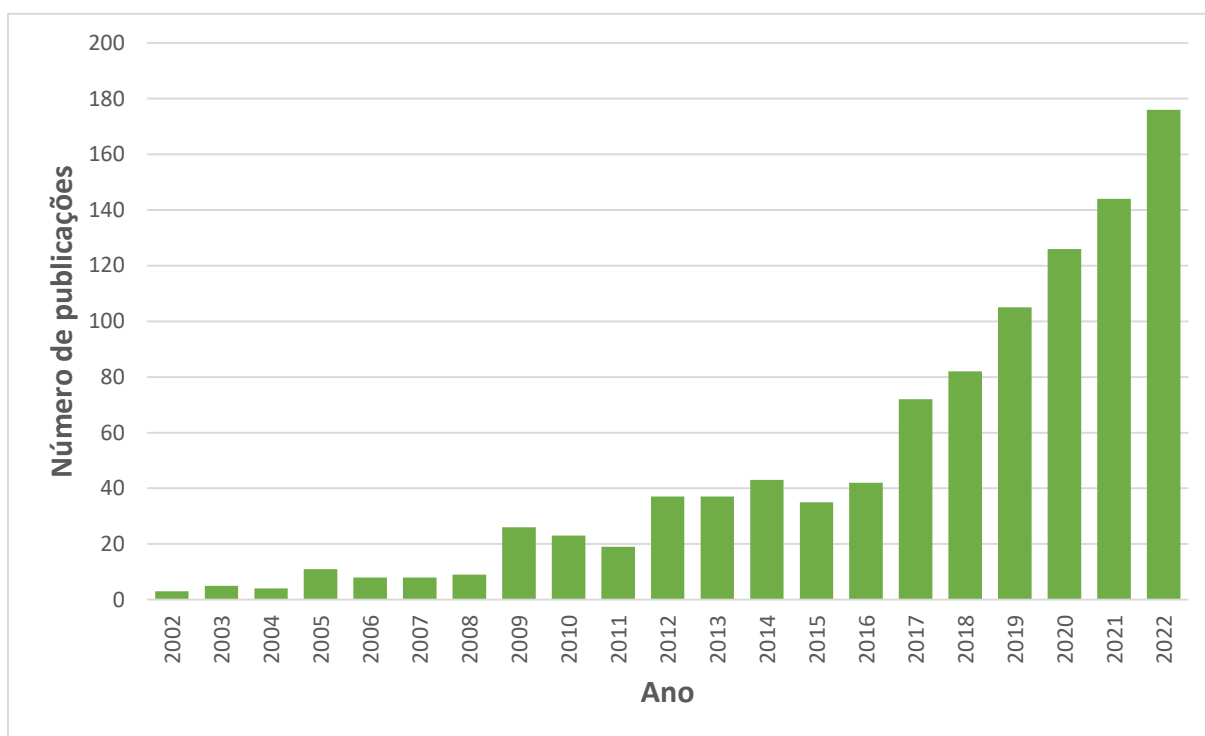


Figura 7. Relação entre número de publicações *versus* ano de publicação observado durante a pesquisa no sítio eletrônico: www.sciencedirect.com usando a palavra-chave: *photoelectrocatalysis dye*, nos campos título, resumo e palavra-chave das publicações nos últimos anos.

A escolha do fotoanodo afeta diretamente a eficiência do processo e diversos materiais podem ser utilizados para o processo de fotoeletrocatalise, dentre eles, o TiO_2 que apresenta baixa solubilidade em água, resistência química e fotoquímica à corrosão, baixo custo e disponibilidade (AYOUBI-FEIZ; SOLEIMANI; SHEYDAEI, 2019). No entanto, o mesmo possui várias limitações, entre elas: a atividade fotocatalítica desse semicondutor que é limitada à irradiação UV e a taxa de recombinação de pares elétron-lacuna neste semicondutor que é alto, o que reduz a eficiência da reação (AYOUBI-FEIZ; SOLEIMANI; SHEYDAEI, 2019).

Diversos autores relatam a utilização do Ti/TiO_2 como fotoanodo (AYOUBI-FEIZ; SOLEIMANI; SHEYDAEI, 2019; MENG; ZHANG, 2018). Por exemplo, Cervantes e colaboradores (CERVANTES *et al.*, 2013), realizaram a degradação fotoeletrocatalítica de misturas dos azocorantes sintéticos: Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5, Vermelho Reativo RB 133, com o objetivo de avaliar os fatores que afetam a remoção de cor e, assim, otimizar o processo. Os melhores resultados foram obtidos

em pH 3,35 e 30 °C onde foi utilizado uma potencial de 5 V e lâmpada UV de 125 W. Após 2,5 h, a remoção de cor dos corantes variou entre 88 e 100%. Suhadolnik e colaboradores também empregaram o eletrodo de Ti/TiO₂ no estudo da remoção de Vermelho Reativo 106, conseguindo descolorir 100% da solução a 500 mg L⁻¹ após 6 h ao utilizar luz UV e 8 V (SUHADOLNIK *et al.*, 2019).

Fotoanodos de titânio dopado com rutênio têm apresentado bom desempenho para a degradação de corantes. García-Ramírez e colaboradores (GARCÍA-RAMÍREZ *et al.*, 2021) observaram que a atividade fotocatalítica do TiO₂ foi aumentada pela síntese de arranjos de nanotubos Ti/TiO₂ dopados com Ru, sendo obtidos como resultados 98% e 55% de remoção de cor com radiação UV e visível, respectivamente. Catanho e colaboradores (2006) assim como Socha e colaboradores (2006) também investigaram a fotoeletrocatalise, utilizando um ânodo dimensionalmente estável (ADE), onde o titânio foi utilizado como suporte para o material contendo rutênio e titânio na proporção de Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70), obtendo uma remoção de cor efetiva, de até 100% com uma densidade de corrente de 89 mA cm⁻² por 2 h (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; SOCHA *et al.*, 2006). Mais detalhes dos estudos citados estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados relacionados a fotoeletrocatalise de corantes.

Corante	C ₀ (mol L ⁻¹)	Condições experimentais	Remoção de cor (%)	Ref.
Laranja Reativo 16	200	Ti/TiO ₂ , KCl 0,1 mol L ⁻¹ , 30 °C, pH 3,35 E _{cel} = 5 V, 125 W UV, 7800 rpm, 2,5 h	93	CERVANTES <i>et al.</i> , 2013
Preto Reativo 5			100	
Vermelho Reativo RB 133			88	
Vermelho Reativo 106			100	
Azul disperso 60	3,8	Ti/TiO ₂ , luz UV, 8 V, 25 °C, 6 h Ti/TiO ₂ -RuO ₂ , 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , luz visível LED 25 W, 100 min, 0,2 V	55	GARCÍA-RAMÍREZ <i>et al.</i> , 2021
		Ti/TiO ₂ -RuO ₂ , 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , luz UV, 0,2 V	98	
Vermelho Reativo 198	30	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ 0,02 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH 5,7 30 °C 250 W luz UV, j = 50 mA cm ⁻²	93	CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006
Preto Direto 36	0,1	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ 60 cm ³ , 0,1 mol L ⁻¹ NaClO ₄ , 60 °C, pH 7, 18 W, luz UV, 3 h, j = 25 mA cm ⁻²	62	SOCHA <i>et al.</i> , 2006
Vermelho Direto 81	0,1		74	

A partir dos estudos citados, é possível observar que os materiais de base de titânio com mais de um óxidos depositados em sua superfície (ânodos dimensionalmente estáveis) possuem boas propriedades catalíticas, portanto, serão abordados no próximo tópico com mais atenção para ilustrar os avanços em relação a este material.

1.6 Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Eletrodos de óxidos, mundialmente conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S. A. Genebra - Suíça com o nome comercial de *dimensionally stable anodes*, DSA®), foram desenvolvidos por Henry Beer em 1964 (BEER, 1966) e são considerados uma das maiores invenções tecnológicas da eletroquímica nos últimos 80 anos, devido ao seu sucesso industrial e ao rápido desenvolvimento na pesquisa (KRSTIĆ; PEŠOVSKI, 2019). Esse material pode ser definido como um ânodo que utiliza substrato de titânio, podendo ser construído na forma de redes, malhas, metais expandidos e assim por diante, revestido com óxidos de metais. Assim, o material possui excelente atividade catalítica, natureza resistente à corrosão, estabilidade e é relativamente eficiente na remoção de substâncias orgânicas em águas residuais (KEN; SINHA, 2021). A remoção desses orgânicos ocorre pela troca direta de elétrons entre o contaminante e a superfície do eletrodo ou pela eletrogeração indireta *in situ* de espécies catalíticas com alto poder oxidante (ZHAO *et al.*, 2019).

Inicialmente, na pesquisa de ADEs, os óxidos depositados na base de titânio eram de metais preciosos, especialmente RuO₂ e IrO₂, porém, por experimentação, foi observado que a estabilidade ainda não era ótima que levou a óxidos mistos, originalmente de RuO₂ com TiO₂, onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica necessária para uma boa aderência da mistura (TRASATTI, 2000). Outras características positivas do TiO₂ é sua alta atividade catalítica, fotossensibilidade, baixo custo, não toxicidade e estabilidade física e química (ALMEIDA, 2012). Desta forma, a substituição é vantajosa, não só pelo desempenho do material, mas também devido ao alto custo dos metais nobres, que não era sustentável para implementação prática (LIU *et al.*, 2022).

A composição de RuO₂ com TiO₂ ainda é utilizada na indústria de cloro-soda, em uma proporção 70:30, para titânio e o rutênio, respectivamente (TRASATTI, 2000). O material é utilizado em células de mercúrio, diafragma ou membrana para o processo de oxidação anódica e apesar de serem significativamente mais caro que o grafite (material anteriormente utilizado), o ADE tem trinta vezes a condutividade do grafite, um tempo de vida significativamente superior e não liberam partículas continuamente como os ânodos de grafite, o que resulta em economia no processo (HOCKING, 2005).

Desde a descoberta dos ADEs, muitos estudos tem sido realizados com o objetivo de melhorar a atividade do eletrodo misturando dois ou mais componentes em busca de efeitos sinérgicos. Atualmente são comumente utilizados também os óxidos de cobalto e chumbo, pelas conhecidas propriedades catalíticas dos óxidos supracitados, onde o óxido de cobalto é inclusive um semicondutor amplamente utilizado em fotocatalisadores (DARBAND *et al.*, 2021; NISAR *et al.*, 2022; SHARAN; NARA, 2019) e o óxido de chumbo, se destaca pelo seu *bandgap* estreito, sendo utilizado em baterias automotivas, pelo seu comportamento condutor (AZEVEDO, 2016). Em contra partida, o chumbo é um metal traço altamente tóxico aos organismos vivos por inativar algumas enzimas e por ser acumulativo (CUIN, 2022). Assim, os óxidos de cobalto e chumbo costumam ser utilizados como catalisadores para melhorar a produção de espécies oxidantes no meio.

Outros óxidos explorados em ADEs são os de zircônio, tântalo e estanho, que costumam ser utilizados como estabilizadores (COTEIRO *et al.*, 2006; VASCONCELLOS *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2019). O óxido de zircônio é utilizado como estabilizador devido a sua elevada resistência a corrosão, sendo resistente ao ataque de ácidos e bases. O material possui uma grande inercia química devido ao seu alto *bandgap* (5,0 eV), desta forma, o mesmo é explorado em sistemas catalíticos, porém, este composto possui baixa estabilidade térmica e sofre uma grande perda de área superficial específica com o aumento da temperatura de calcinação (PEREIRA, 2004).

Outro material que foi citado é o tântalo, a disponibilidade mundial deste metal é de cerca de 193,3 mil toneladas, e desta quantidade, 40% se encontra no Brasil. O Brasil produz mais de 18% do tântalo consumido e cerca de 95% do material é exportado (GONÇALVES, 2012), uma vez que o país não produz uma quantidade significativa de tecnologia que utiliza o metal. O metal tem como características ótima ductilidade, alto ponto de fusão, elevada capacitância e excelente condução de calor e eletricidade, já o óxido de tântalo se destaca por ser um semicondutor de alta estabilidade devido ao seu amplo *bandgap* (3,8 - 4 eV) (c), sendo uma opção interessante para ADEs ao utilizar como fonte de luz a luz UV.

Por fim temos o óxido de estanho, que é um composto inorgânico, encontrado na natureza na forma do minério cassiterita, o material possui como características boa condutividade, alta transmitância óptica e alta estabilidade térmica, (POMPEU,

2020) além disso, como os outros óxidos citados, o óxido de estanho também possui um amplo *bandgap* (3,54 eV) (MARQUES, 2003), logo, é um material estável. Desta forma, o semicondutor possui aplicações industriais na fabricação de eletrodos e na fotocatalise (ROCHA, 2021).

Sabendo que existe uma grande variedade de óxidos de metais que podem ser testados em diferentes combinações para avaliar o efeito sinérgico, Espinoza e colaboradores, por exemplo, pesquisaram o ADE de base de titânio com óxidos de rutênio e irídio na degradação de uma solução de ácido oxâmico, utilizando como eletrólito de suporte NaCl. Uma densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} foi utilizada e após 4 h, 85% do material foi degradado (ESPINOZA *et al.*, 2020).

Carneiro e colaboradores, pesquisaram ADEs que também utilizavam os óxidos de irídio e rutênio, porém o estanho foi acrescentado a composição. O ânodo foi preparado pelo método dos precursores poliméricos e foi possível concluir que a dopagem da superfície do eletrodo com SnO_2 foi capaz de melhorar as propriedades catalíticas dos ânodos, e a melhor composição encontrada, em termos de estabilidade, foi de $\text{Ti/IrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (30:40:30), com vida útil de 11 h (CARNEIRO *et al.*, 2016).

Zhu e colaboradores também pesquisaram ADEs de base de titânio com óxido de irídio, rutênio e estanho, mas além destes óxidos também foi acrescentado o óxido de antimônio na composição. O objetivo da pesquisa era a eletroxidação de fenol, e ao utilizar a composição citada foi possível obter uma remoção do fenol até 92% em 180 min utilizando uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , demonstrando que o eletrodo com essa composição tem propriedades promissoras (ZHU *et al.*, 2022).

A combinação de óxido de antimônio com estanho também foi explorada por Yang e colaboradores, que estudaram a remoção eletroquímica de mercúrio utilizando um ADE de $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-PbO}_2$. Neste estudo foi possível obter uma remoção de mercúrio de 90% utilizando uma tensão de 3 V em pH 3. O desempenho da oxidação do material por essa composição foi considerada excelente pelos autores (YANG *et al.*, 2020).

Outro material explorado foi o óxido de tântalo(V) em um ADE que utilizava além deste, o óxido de irídio ($\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$), este ânodo foi utilizado na degradação de fenantreno e nafteno utilizando Na_2SO_4 como eletrólito de suporte. Foi obtida uma remoção de 86% e 93% para fenantreno e naftaleno, respectivamente, após 120 min

de reação (HERRADA *et al.*, 2018). Mais detalhes de alguns dos estudos reportados na literatura nos últimos 7 anos acerca da remoção de poluentes por ADEs estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados relacionados a remoção de poluentes utilizando ADEs.

Poluente	ADE e condições experimentais	Remoção (%)	Ref.
Ácido oxâmico	Ti/RuO ₂ -IrO ₂ , 25 °C, 3 mA cm ⁻² , 4 h, NaCl 0,05 mol L ⁻¹	85	ESPINOZA <i>et al.</i> , 2020
Fenol	Ti/RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ , 180 min, 20 mA cm ⁻² , NaCl 0,05 mol L ⁻¹	92	ZHU <i>et al.</i> , 2022
Mercúrio	Ti/Sb ₂ O ₃ -SnO ₂ -PbO ₂ , 3 V, pH 3, Na ₂ SO ₄ 40 °C, 1 h	90	YANG <i>et al.</i> , 2020
Fenantreno	Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ , 120 min,	86	HERRADA <i>et al.</i> , 2018
Naftaleno	Na ₂ SO ₄ , 50 mA	93	

Dentre os poluentes cuja degradação é estudada, os corantes se destacam, com uma grande quantidade de trabalhos, desta forma, serão destacados a seguir alguns estudos que abordam a degradação deste poluente utilizando ADEs. Chen *et al.* utilizaram o ADE de composição Ti/SnO₂-RuO₂ na degradação do corante Alizarina cianina verde, em que o processo demonstrou boa performance e eficiência de descoloração de 80,4% (CHEN *et al.*, 2020). Bravo-Yumi e colaboradores (2020) também pesquisaram a degradação de corantes, desta vez utilizando um ADE de titânio com óxido de irídio, estanho e antimônio para a degradação dos corantes: Verde A, Marrom DR e Violeta RL. Foi possível obter uma descoloração maior que 86% em todos os casos após 6 min de processo, um tempo considerado bastante curto. Isso se deve, provavelmente, a alta corrente empregada no processo (50 mA cm⁻²) e a baixa concentração inicial do corante (80 mg L⁻¹) (BRAVO-YUMI *et al.*, 2020).

Por fim, Saxena e colaboradores também realizaram a oxidação eletroquímica de corante. Desta vez o corante preto reativo 5 foi escolhido e degradado empregando um ADEs quaternário de composição Ti/ZrO-RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂. Ao utilizar uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻² e NaCl como eletrólito de suporte, foi possível

obter uma remoção de cor de 99% (SAXENA; RUPARELIA; SAXENA, 2022). Mais detalhes dos estudos acerca da remoção de poluentes por ADEs estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados relacionados a remoção de corantes utilizando ADEs.

Corante	C ₀ (mg L ⁻¹)	ADE e condições experimentais	Remoção de cor (%)	Ref.
Verde de cianina de alizarina	150	Ti/SnO ₂ -RuO ₂ , NaCl 2,0 g L ⁻¹ , 25 °C, pH 5, j = 3 mA cm ⁻² , 40 min	80	CHEN <i>et al.</i> , 2020
Violeta RL			100	
Verde A	80	Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ , pH 3, j = 50 mA cm ⁻² , Na ₂ SO ₄ 50 mM	86	BRAVO-YUMI <i>et al.</i> , 2020
Marrom DR		e NaCl 10 mM, 6 min	94	
Preto reativo 5	500	Ti/ZrO-RuO ₂ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂ , pH 7, j = 50 mA cm ⁻² , NaCl 4,0 g L ⁻¹	99	SAXENA; RUPARELIA; SAXENA, 2022

Levando em conta os resultados já obtidos na remoção de poluentes do meio aquoso com diferentes composições de ADEs e as características descritas dos óxidos de estanho e tântalo, essa dissertação tem como objetivo avaliar a atividade fotoeletrocatalítica de um ADE baseado em Ti/RuO₂-TiO₂ modificado com óxidos de estanho e tântalo na remoção do corante Al. Uma vez que o corante citado possui uma ampla utilização industrial e quantidade reduzida de trabalhos estudando sua descoloração por meios eletroquímicos.

1.8 Ferramentas de análise

1.8.1 Padrão de Difração de raios X

Os raios X podem ser descritos como ondas eletromagnéticas com o comprimento de onda de aproximadamente um angstrom (0,1 nm), e como fótons, que possuem uma energia em torno de 10 keV (IDZIAK, 2018). Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Rontgen em 1895 e empregado com sucesso na

análise de estrutura cristalina de materiais sólidos orgânicos e inorgânicos por Willian Henry Bragg (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020). Em um material sólido, os átomos que o compõem são ordenados em estruturas com três dimensões, que têm a capacidade de difratar os raios X irradiados em diferentes direções. Desta forma, as especificações das radiações difratadas, como intensidade e direção de reflexão, estão associados com a geometria do material cristalino presente na amostra (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020; PETKOV, 2008).

Por conta da extensão das aplicações de radiações de raios X, o método de difração de raios X (DRX) foi introduzido como uma técnica para estudar diferentes aspectos de materiais em escala manométrica, uma vez que os comprimentos de onda dos raios X são curtos o suficiente para fornecer altas resoluções em escalas atômicas (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020). A DRX é uma técnica não destrutiva, que se destaca para a caracterização de fases cristalinas presentes em materiais. As vantagens do método são: simplicidade, rapidez, confiabilidade dos resultados obtidos, possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.*, 2002; SADEGHTABAGHI; RABBANI; HEMMATI-SARAPARDEH, 2021).

A técnica de DRX é baseada na interferência construtiva, ou seja, o pico de difração de raios X só pode ser detectado quando as ondas interferem construtivamente, e nenhum pico é visto quando ocorre interferência destrutiva (IDZIAK, 2018). Bragg introduziu uma lei em que, tendo definido o comprimento de onda do feixe irradiado e o ângulo de feixe difratado, é possível obter o espaçamento dos átomos na estrutura cristalina da amostra (BRAGG, 1913).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Onde, n é um número inteiro que indica a ordem da difração, λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento dos átomos na estrutura cristalina da amostra e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Nos estudos de DRX, a amostra é escaneada em uma faixa predeterminada de ângulo 2θ e todos os raios X difratados são coletados da amostra. Para análise qualitativa da amostra, após registrar o padrão de difração, os ângulos 2θ obtidos para cada pico podem ser convertidos em espaçamento d . Esses espaçamentos d e suas

intensidades relativas são comparados com o banco de dados padrão do arquivo de difração, que contém um conjunto abrangente de padrões de difração para diversos materiais (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020). De forma que, para uma amostra desconhecida a presença de três picos característicos no arquivo e no material indicam a presença de uma fase cristalina (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020).

O aparelho básico de DRX consiste em uma fonte de raios X, uma fenda divergente, um porta amostras, a fenda receptora e o detector de raios X (IDZIAK, 2018), conforme ilustrado na Figura 8.

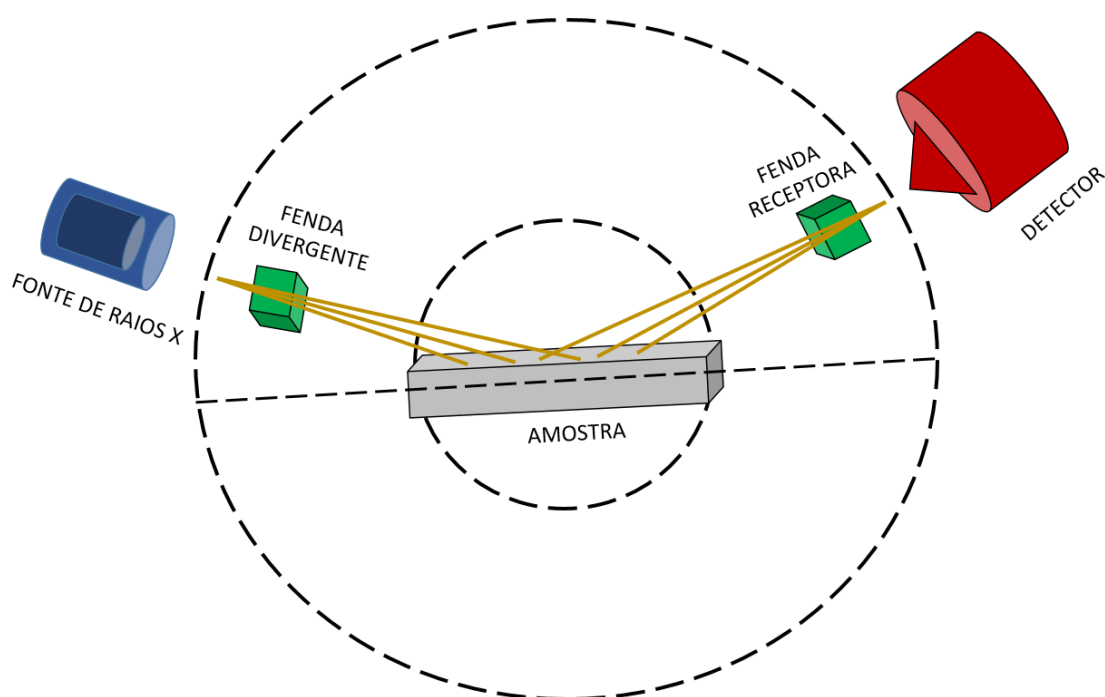


Figura 8. Ilustração esquemática do instrumento utilizado em DRX. (Fonte: Modificado de FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020)

Durante a técnica a fonte de raios X irá emitir a radiação, tipicamente utilizando um tubo de raios X de cobre, que produz raios X com um comprimento de onda de 1,54 Å (IDZIAK, 2018). Em seguida, os raios irão se mover através das fendas divergentes e atingir a amostra, quando os raios X atingem a amostra, eles interagem

com os elétrons dos átomos de uma estrutura cristalina de forma que os raios X são difratados em várias direções. A maioria dos raios X espalhados interferirá destrutivamente, cancelando uns aos outros. Porém, em certas condições específicas determinados padrões repetidos se fundirão para formar um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente. Desta forma, os raios difratados irão atingir o detector após passar pela fenda receptora (BERGSLIEN, 2022; FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020; RIBEIRO, 2002).

1.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

Técnicas de microscopia permitem a visualização de estruturas presentes dentro de uma amostra ou na sua superfície, de acordo com a técnica utilizada e das características da amostra. Entre as várias formas de classificar as técnicas de microscopia, uma delas diz respeito à fonte de excitação para a amostra, atualmente, três técnicas são costumeiramente utilizadas: microscopia de luz, microscopia eletrônica e microscopia de sonda. As técnicas utilizam como fonte de excitação: a luz, elétrons e um sonda, respectivamente (SILVA; FERRI, 2017).

Quando a fonte de excitação atinge a amostra, vários tipos de interações ocorrem, o que resulta na emissão de diferentes sinais. Em alguns casos, esses sinais são emitidos do mesmo lado em que a fonte de excitação da amostra incide e são chamados de sinais dispersos. E em outros casos, os sinais são emitidos do lado oposto àquele em que a fonte de excitação da amostra é incidente e é chamada de sinais transmitidos. Com uma fonte de excitação de elétrons, a técnica que captura os sinais dispersos é chamada microscopia eletrônica de varredura (MEV) (SILVA; FERRI, 2017).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de alta resolução, com grande profundidade de foco, que resulta em imagens com aparência tridimensional, utilizadas para obter informações precisas sobre as propriedades estruturais de um material, assim como sua morfologia e tamanho de partícula (RIBEIRO, 2002; SARABANDI; GHAREHBEGLOU; JAFARI, 2020).

O equipamento utilizado na técnica consiste em duas partes principais, a coluna e o gabinete. A coluna é a extensão que os elétrons percorrem desde sua emissão até chegarem à amostra, de forma que, os detectores instalados irão captar os sinais dispersos resultantes da interação entre os elétrons e a amostra. A interação da

amostra com o feixe de elétrons produz elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos, que são então detectados com os respectivos detectores (INKSON, 2016; SILVA; FERRI, 2017). Esses detectores são transdutores de energia que transformam um tipo de sinal em um sinal elétrico, que é enviado para o gabinete de controle. O gabinete de controle possui sistemas eletrônicos capazes de quantificar o sinais elétricos enviados pelos detectores e transformá-los em informações analisáveis, como imagens e gráficos (SILVA; FERRI, 2017). A interpretação da imagem na MEV é direta, pois geralmente é possível associar a imagem observada as características superficiais da amostra (RIBEIRO, 2002).

1.8.3 Energia dispersiva de raios X

A energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica baseada em raios X, que é reconhecido por descrever a composição elementar dos materiais. É uma ferramenta de teste não destrutiva, geralmente acoplada ao MEV. A EDX é responsável por auxiliar na investigação da composição, das propriedades e da estrutura de óxidos nanometálicos (MISHRA; ZACHARIAH; THOMAS, 2017; RIBEIRO, 2002).

A técnica consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia sobre uma amostra removendo elétrons da camada interna do átomo. A remoção desse elétron faz com que seja produzida uma vacância na camada interna, e então o elétron da camada externa irá saltar para ocupar esta vacância no nível de energia mais baixo. Essa transferência de elétrons resulta em uma emissão de radiação característica de raios X. Esses raios X característicos são detectados pelo EDX e ao medir a energia e intensidade característica dos raios X de cada elemento, podemos estimar, qualitativamente, a composição de uma amostra e determinar quais elementos estão presentes no material em massa ou fração atômica (MISHRA; ZACHARIAH; THOMAS, 2017; RIBEIRO, 2002; SOARES, 2014).

Essa estimativa da composição é possível pois, cada elemento da tabela periódica tem uma configuração atômica única que fornece uma matriz particular de picos em um espectro de radiação de raios X. Então, quando uma alta energia de feixe de partículas energéticas, como elétrons, prótons ou um feixe de raios X, incide sobre a amostra, a amostra emite essa radiação característica que pode identificar o

elemento que a compõe (MISHRA; ZACHARIAH; THOMAS, 2017).

1.8.4 Voltametria cíclica

Na técnica de voltametria, um potencial definido é aplicado a um eletrodo de trabalho, ocorre então a varredura e a intensidade da corrente circulante é medida, formando uma curva de corrente/potencial, chamada de voltamograma (ÁLVAREZ; ABEDUL, 2020). Usualmente, é utilizado uma célula eletroquímica com três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra eletrodo. Na superfície do eletrodo de trabalho ocorrem os processos eletroquímicos de interesse, e uma vez que não é possível medir o potencial absoluto do eletrodo de trabalho, é utilizado o eletrodo de referência. O terceiro eletrodo do sistema é o contra eletrodo, a corrente irá passar entre o eletrodo de trabalho e o contra através do eletrólito do meio, de forma que o contra deve ter uma área alta o suficiente para não limitar o fluxo de corrente (ÁLVAREZ; ABEDUL, 2020).

A voltametria cíclica (VC) é considerada uma técnica diagnostica que fornece informações sobre o comportamento eletroquímico dos componentes eletroativos. Na VC, é utilizando um potenciostato para realizar uma varredura do potencial em função do tempo, partindo do potencial inicial até um potencial final, e retorna ao potencial inicial para completar um ciclo. Também podem ser executados vários ciclos (ALLEN J. BARD, 2000; ÁLVAREZ; ABEDUL, 2020).

Desta forma, pelo varrimento no sentido positivo é possível obter picos anódicos e no sentido negativo picos catódicos. Por meio da razão entre os picos anódicos e catódicos é possível identificar se o sistema eletroquímico é reversível ou irreversível, o que permite estudar o efeito da composição do eletrodo utilizado no estudo, em relação a natureza dos processos de oxidação e redução (RIBEIRO, 2002).

A magnitude da corrente aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo está estritamente relacionada à transferência de elétrons na reação de oxidação ou de redução que ocorrem no sistema (PAGANOTO, 2016). Na Figura 9 apresenta-se o voltamograma cíclico.

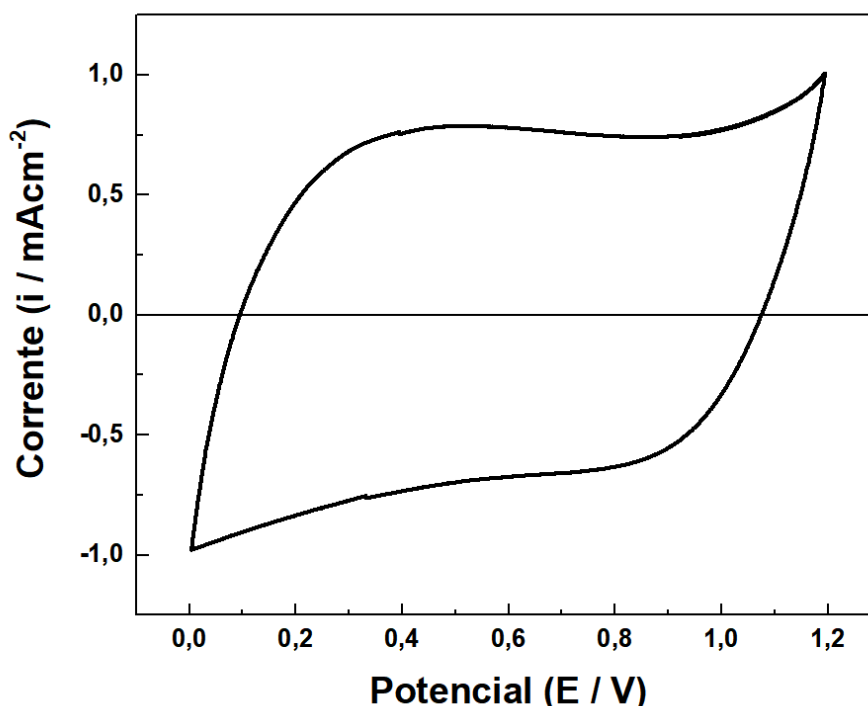


Figura 9. Voltamograma cíclico típico.

As curvas voltamétricas geralmente são registradas dentro do intervalo de potenciais compreendido entre o início da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), em meio de eletrólito suporte inerte (RIBEIRO, 2002), desta forma, essa técnica possibilita a caracterização “*in situ*” da superfície eletródica o que a torna um instrumento poderoso e indispensável na caracterização de ADEs.

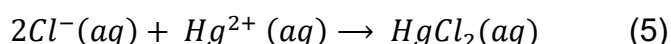
1.8.5 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro utilizado para medir a concentração de matéria orgânica susceptível a oxidação por um oxidante forte, além da quantidade de oxigênio dissolvido e consumido durante o processo de oxidação. Desta forma, a DQO é utilizada como um indicador de qualidade da água nos estudos relacionado a poluição orgânica de efluentes, uma vez que é capaz de estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos (CÂMARA, 2007; ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).

A resolução CONAMA 357/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e as diretrizes ambientais para seu enquadramento, mas não faz menção a DQO, apenas a DBO. Segundo a resolução, as águas destinadas para o abastecimento para consumo humano dispõe de 3 mg L⁻¹ de O₂ de DBO, como valor máximo de demanda de oxigênio (“RESOLUÇÃO CONAMA N° 357”, [s.d.]). Algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento. No Espírito Santo, o IEMA estabelece na Instrução Normativa nº 13 de 2014, que deve ser realizado de forma trimestral, bimestral ou semestral (de acordo com a vazão de efluente) o monitoramento da eficiência de tratamento de Estações de Tratamento de Esgoto Sanitário, incluindo diversos parâmetros, inclusive a DQO, porém a quantidade máxima permitida não é informada no documento (IEMA, 2014).

Um dos métodos utilizados para a determinação da DQO é o método colorimétrico de refluxo fechado (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998), neste método é utilizado o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), um oxidante químico forte, para degradar a amostra a quente em meio de ácido sulfúrico, catalisada por íons prata na presença de mercúrio(II) como complexante de cloretos. Desta forma, a quantidade de K₂Cr₂O₇ consumida é expressa em termos da quantidade equivalente em oxigênio e, portanto, a unidade usual da DQO é mg O₂ L⁻¹ (COSTA, 2009).

Alguns interferentes podem estar presentes na amostra, como espécies inorgânicas tais como Fe²⁺, S²⁻ e Mn²⁺ que podem ser oxidadas sobre as condições do teste, além de íons Cl⁻, Br⁻ e I⁻ e podem reagir com Cr₂O₇²⁻ e serem oxidados a Cl₂, Br₂ e I₂, respectivamente, ou precipitar com Ag⁺, presente no meio, inibindo sua atividade catalítica. Para eliminar essas interferências, HgSO₄ pode ser utilizado, uma vez que o Hg²⁺ reage com Cl⁻, formando HgCl₂, um complexo indissociável mas solúvel, como demonstrado na Equação 5 (COSTA, 2009).



No método colorimétrico de refluxo fechado a absorbância é medida na região visível do espectro, e como Cr₂O₇²⁻ e Cr³⁺ absorvem nessa região pode-se determinar a quantidade de Cr₂O₇²⁻ remanescente ao final do teste medindo-se a absorbância da

solução em 420 nm ou determinar a quantidade de Cr^{3+} formado pela medida de absorbância em 600 nm (COSTA, 2009).

1.8.6 Determinação iodométrica de cloro ativo

Durante o processo de fotocatalise, eletrocatalise ou fotoeletrocatalise, quando utilizado NaCl como eletrólito de suporte ou quando o próprio efluente possui íons cloreto, é comum que ocorra o processo de oxidação indireta do poluente. Isso ocorre, pois como citado anteriormente, o cloro formado hidrolisa, originando ácido hipocloroso e íons hipoclorito.

Espécies de cloro ativo podem resultar na formação de compostos organoclorados que podem ser mais tóxicos do que os poluentes iniciais (SIRÉS I.; BRILLAS, E.; OUTURAN, M. A.; RODRIGO, 2014), desta forma, é importante realizar a determinação de cloro ativo ao final do processo.

O CONAMA 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e as diretrizes ambientais para seu enquadramento. De acordo com a classificação, a quantidade máxima de cloro residual total em águas doces não deve ultrapassar $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (“RESOLUÇÃO CONAMA N° 357”, [s.d.]). Desta forma, o método oficial utilizado na determinação de cloro ativo é um procedimento analítico simples, baseia-se na titulação por iodometria cujo princípio é adicionar iodeto de potássio à amostra em meio ácido para a liberação de iodo, que é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, utilizando solução de amido como indicador do ponto final da titulação (FILHO, 2015).