

# ELETROOXIDAÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL BF-5G E VERMELHO BF-4B UTILIZANDO ELETRODOS DE TITÂNIO PLATINADO

R. S. CUNHA<sup>1</sup>, G. P. SILVA<sup>1</sup>, R. H. L. LEITE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semiárido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais  
E-mail para contato: ricardoleite@ufersa.edu.br

**RESUMO** – As indústrias têxteis estão entre as que mais produzem efluentes contaminados com alta concentração de poluentes. Na busca de alternativas para o tratamento do efluente líquido dessas indústrias o método eletroquímico apresenta um conjunto de vantagens, dentre as quais podemos citar, como principal, a utilização de uma espécie reativa facilmente produzida no local de operação da planta de tratamento: o elétron. Neste Trabalho são apresentados resultados obtidos para oxidações eletrocatalíticas dos corantes reativos Azul BF-5G e Vermelho BF-4B, utilizados na indústria têxtil. As degradações eletroquímicas foram realizadas em cuba eletrolítica, utilizando como anodo uma malha circular de Ti/Pt, enquanto que como catodo foi usada uma malha circular de aço inoxidável. As eletrólises dos corantes foram realizadas em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), com concentrações de corantes de 50 mg.L<sup>-1</sup>, agitadas mecanicamente a 9,0 rpm, foram aplicados quatro níveis de densidade de corrente (30, 60, 90 e 120 mA.cm<sup>-2</sup>) ao processo durante 120 min. A cinética reacional foi bem descrita por um modelo de pseudo-primeira ordem. Percentuais de remoção superiores a 90 % da coloração devida aos corantes foram alcançados.

## 1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes líquidos industriais é um problema que exige tecnologias adequadas aos diferentes tipos de poluentes encontrados nesses rejeitos. Nos casos onde estes efluentes contêm poluentes orgânicos de difícil degradação pelas tecnologias de tratamento biológico é necessário o emprego de processos alternativos de degradação ou remoção. Exemplos desta categoria de efluente são os oriundos da indústria têxtil que contêm moléculas biorecalcitrantes de corantes utilizados no tingimento dos tecidos (Kunz et al., 2002).

A eletrooxidação tem sido proposta como alternativa para a degradação de corantes diversos (Al-degs et al., 1999; Daneshvar et al., 2004; Fan et al., 2006; Hongzu et al., 2007; Kariyajjanavar et al., 2011). Esta tecnologia apresenta um conjunto de vantagens quando empregada no tratamento de efluentes têxteis, tais como: a não utilização de reagentes tóxicos, a produção *in loco* do reagente oxidante, a ausência de restrições quanto a turbidez ou cor dos efluentes, elevadas taxas de remoção de cor. Porém, existem algumas limitações que precisam ser superadas antes que a tecnologia de eletrooxidação de efluentes seja amplamente utilizada na indústria, como por exemplo: os baixos

rendimentos reacionais, a possibilidade de formação de intermediários de reação mais tóxicos que o próprio corante e a passivação dos eletrodos por formação de compostos poliméricos em sua superfície (Kariyajjanavar et al., 2011).

Os corantes reativos estão entre os mais usados na indústria têxtil. As moléculas destes corantes possuem grupos eletrofílicos capazes de formar ligações covalentes com grupos doadores de elétrons (-OH, -NH<sub>2</sub> e -SH) presentes nas fibras celulósicas, proteicas e sintéticas. Estes corantes são ditos bifuncionais quando possuem dois ou mais grupos reativos em sua molécula. Os principais grupos cromóforos encontrados nestes corantes são o azo e antraquinona, enquanto os grupos reativos mais comuns são o clorotriazínico e o vinilsulfônico (Guaratini e Zanoni, 2000). Os corantes, azul BF-5G e vermelho BF-4B, são exemplos de corantes reativos bifuncionais e sua degradação por eletrooxidação ainda foi pouco estudada.

Este trabalho teve como objetivos investigar a possibilidade de degradação dos corantes reativos bifuncionais azul BF-5G e vermelho BF-4B por eletrooxidação em eletrodos de Ti/Pt, estabelecer um modelo cinético que descreva a degradação e comparar as taxas de remoção dos corantes sob diferentes densidades de corrente.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Reagentes**

Os corantes reativos bifuncionais comerciais, Azul BF-5G e Vermelho BF-4B, foram fornecidos pela Texpal Química e utilizados sem purificação. O sulfato de sódio grau analítico (VETEC) foi utilizado em uma concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

### **2.2. Eletrólise**

A degradação dos corantes Azul Reativo BF-5G e Vermelho Reativo BF-4B foi realizada em uma célula eletroquímica, com capacidade volumétrica de 1,0 L. O anodo utilizado nos experimentos constituía-se de uma malha circular de Ti/Pt com 33,4 cm<sup>2</sup> de área geométrica, enquanto que como catodo foi usada uma malha circular de aço inoxidável. Durante o experimento, os eletrodos ficaram espaçados em 1,0 cm, um em relação ao outro, na solução. Em todos os experimentos a temperatura da solução foi de 29 ± 3 °C.

A eletrooxidação dos corantes foi executada em modo galvanostático com densidades de correntes aplicadas de 30; 60; 90 e 120 mA.cm<sup>2</sup>. A solução eletrolítica foi agitada mecanicamente a 9,0 rpm por um agitador LOGEN® modelo LS. Como fonte de corrente contínua foi utilizada uma fonte regulada bivolt 450 W INSTRUTHERM®, modelo FA-3030.

Durante o desenvolvimento do experimento, amostras de 5 mL do eletrólito foram coletadas a cada 10 minutos e submetidas à análise espectrofotométrica. O percentual de remoção da cor da solução foi medido a partir do uso da Equação 1.

$$\%R = \left( \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Onde: %R - Percentual de remoção de cor da solução; Abs<sub>0</sub> - Absorbância inicial do grupo cromóforo; Abs - Absorbância final do grupo cromóforo.

### 2.3. Análise Espectrofotométrica

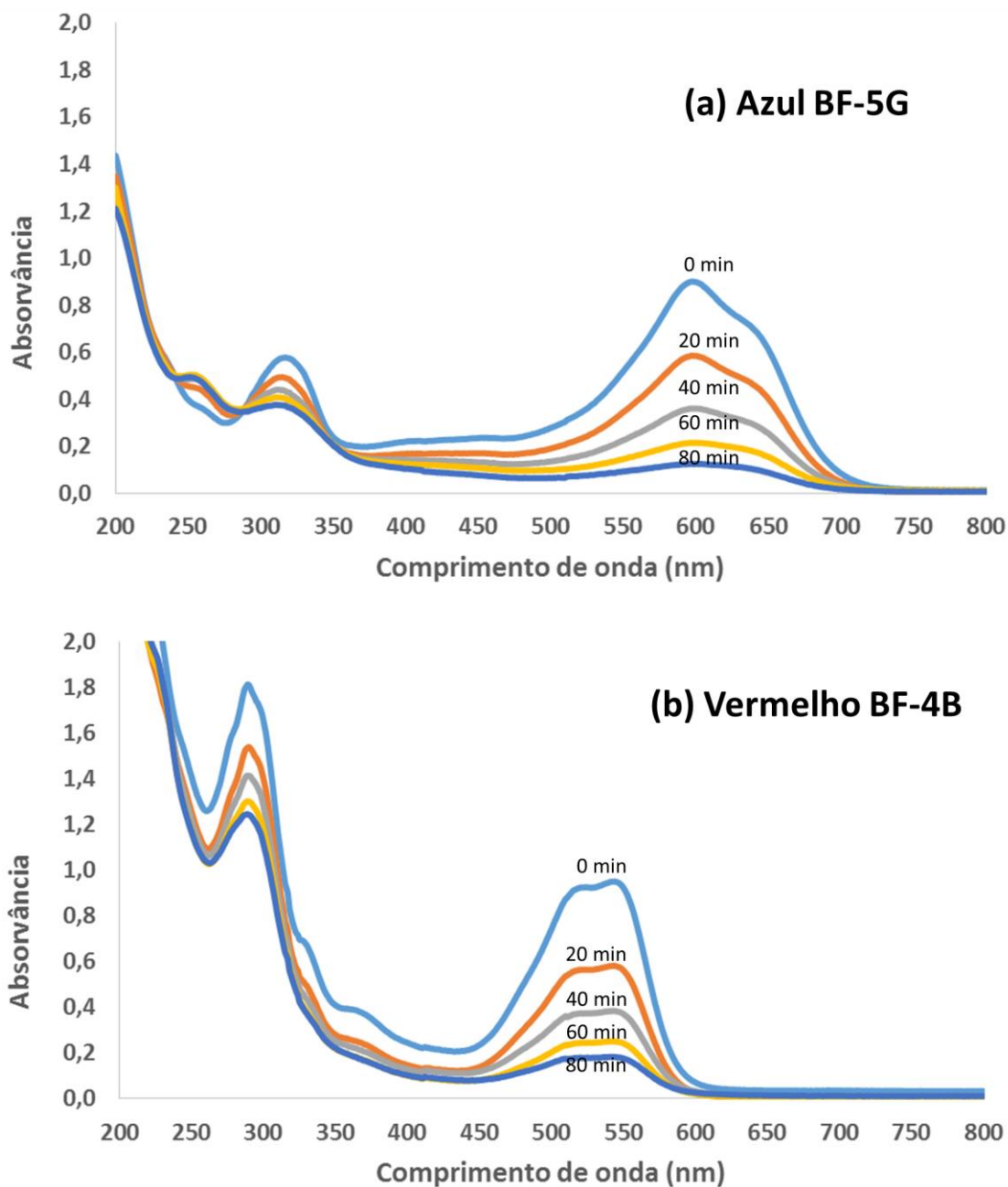
As absorbâncias de cada solução inicial, como também das amostras submetidas à eletrooxidação a diferentes intervalos de tempo, foram com um Espectrofotômetro de UV- Visível Thermo Fisher Scientific® modelo Evolution 600 PC, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, numa faixa de comprimento de onda variando entre 200 e 800 nm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Eletrooxidação dos corantes

Os espectros UV-Visível das soluções de corantes apresentaram duas bandas na região do ultravioleta, com máximos de absorção em 316 e 289 nm para os corantes reativo Azul BF-5G e Vermelho BF-4B, respectivamente. Uma segunda banda, na região do visível, também aparece nos espectros dos dois corantes. Estas bandas decorrem da presença do grupo cromóforo nas moléculas dos corantes, cujo os máximos de absorção ocorrem nos comprimentos de onda 599 nm para o corante Azul BF-5G e 544 nm para o corante vermelho BF-4B.

Na Figura 2a, os espectros de absorção na região do UV-Visível demonstram que a degradação eletroquímica do corante azul BF-5G se traduz numa redução das absorbâncias máximas das bandas características do corante sem que ocorra um deslocamento do comprimento de onda dos máximos de absorção (316 e 599 nm). O mesmo comportamento foi observado para o corante Vermelho BF-4B (Figura 2b) em relação à redução das absorbâncias máximas das bandas características do corante em 289 e 544 nm. Este comportamento pode ser entendido como representativo da ausência de produtos de degradação dos dois corantes com absorção significativa na faixa de comprimentos de ondas das bandas características dos corantes estudados e indica que os valores das absorbâncias nos comprimentos de ondas de máxima absorção podem ser usados para quantificar o corante durante a eletrólise.

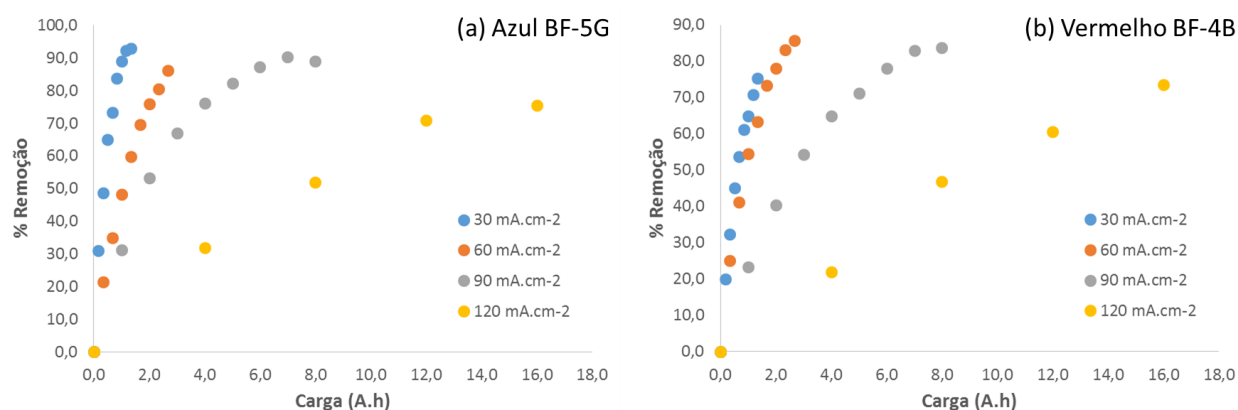


**Figura 2** – Espectros da região UV-visível das soluções eletrolisadas dos corantes reativos bifuncionais em função do tempo: (a) Corante azul BF-5G e (b) corante vermelho BF-4B. Condições: densidade de corrente aplicada de  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; concentração inicial =  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; eletrólito suporte =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

A Figura 3.a e 3.b mostram como a porcentagem de remoção de cor da solução dos corantes

Azul BF-5G e do Vermelho BF-4B, respectivamente, variam em função da carga aplicada para diferentes densidades de corrente.

A remoção de cor da solução do corante azul BF-5G alcançou valores máximos de 93% após 80 min de eletrólise usando uma densidade de corrente de 30 mA.cm<sup>-2</sup>, correspondendo a uma carga aplicada de 1,33 A.h. A remoção de cor da solução do corante vermelho BF-4B, atingiu um valor máximo de 85,7% no mesmo tempo, porém, foi necessária uma maior densidade de corrente, 60 mA.cm<sup>-2</sup>, e a passagem de uma carga equivalente a 2,66 A.h.



**Figura 3** – Variação do percentual de remoção da cor de solução dos corantes reativos (a) azul BF-5G e (b) vermelho BF-4B em função da carga aplicada para diferentes densidades de corrente ( $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### 3.2. Cinética de remoção da cor

No intuito de descrever a cinética da descoloração dos corantes em solução, determinando suas constantes de velocidades, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi empregado, através da construção de um gráfico de  $-\ln(\text{Abs}/\text{Abs}_0)$  em função da carga aplicada (Figura 4.a e 4.b), o coeficiente linear da reta corresponde à constante de pseudo-primeira ordem do processo.

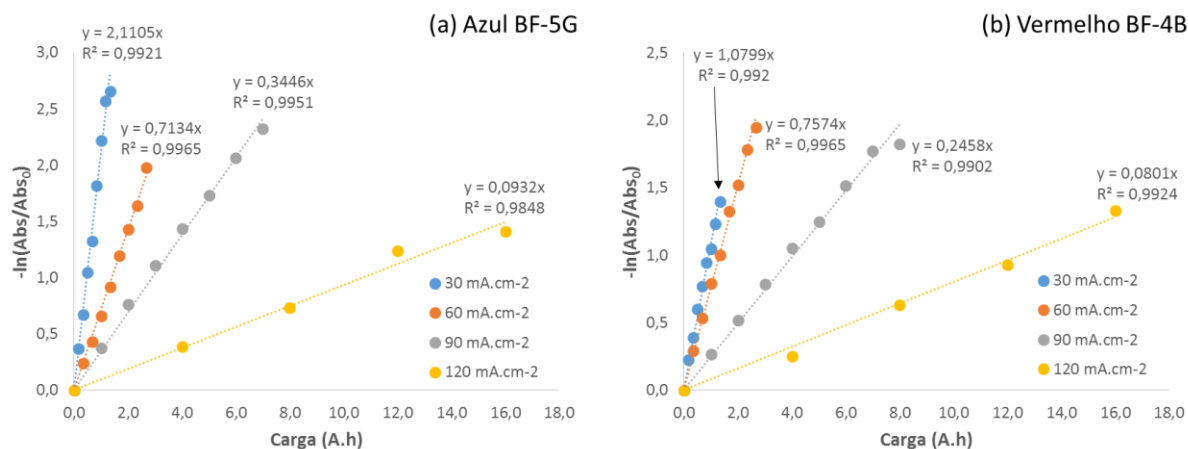


Figura 4 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os corantes reativos (a) azul BF-5G e (b) vermelho BF-4B, em diferentes densidades de correntes aplicadas ( $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Os coeficientes de regressão,  $R^2$ , variaram entre 0,9848 e 0,9965, indicando um bom ajuste do modelo aos dados de remoção dos corantes em função da carga aplicada. A Figura 5 apresenta a variação das constantes de pseudo-primeira ordem em função da densidade de corrente aplicada aos eletrodos de Ti/Pt.

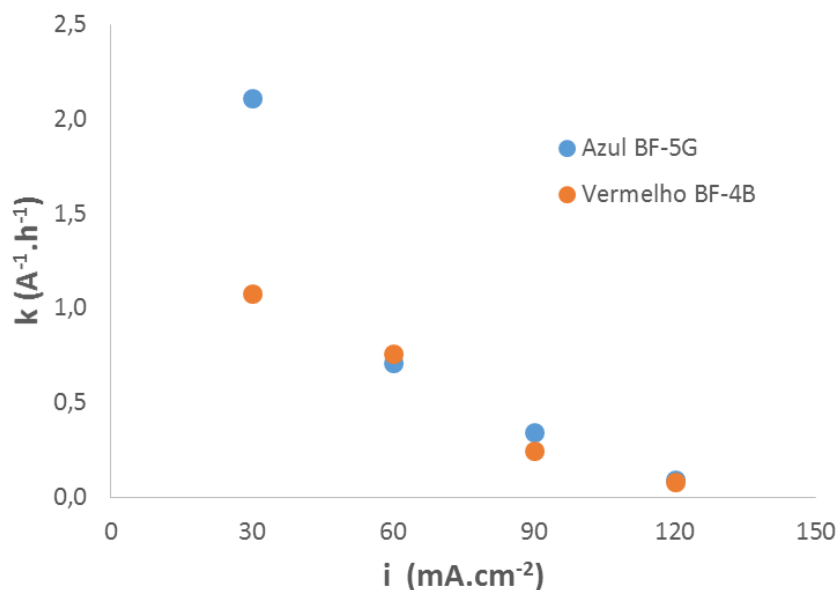


Figura 5 – Variação nos valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k$ ) para os corantes reativos azul BF-5G e vermelho BF-4B, em diferentes densidades de correntes ( $i$ ) aplicadas ( $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Observa-se que a velocidade de degradação do corante reativo azul-BF-5G é superior à do vermelho BF-4B para a densidade de corrente de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Porém, para densidades de correntes iguais ou superiores a  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$ , as velocidades de degradação dos dois corantes são aproximadamente as mesmas.

#### **4. CONCLUSÃO**

A eletrooxidação utilizando anodos de Ti/Pt demonstrou ser capaz de remover a cor de soluções dos corantes reativos bifuncionais, sendo alcançadas remoções de até 93% para o corante azul BF-5G e 85,7% para o vermelho BF-4B. No entanto, a eletrooxidação dos corantes estudados não ocorre na mesma velocidade, sendo necessária uma maior carga para a remoção da mesma quantidade do corante vermelho BF-4B em comparação com o azul BF-5G. As cinéticas de remoção de cor para os dois corantes pode ser bem descrita por um modelo de pseudo-primeira ordem.

#### **5. REFERÊNCIAS**

- AL-DEGS, Y.; KHRAISHER, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat Res*, v. 34, n. 3, p. 927-932, 1999.
- DANESHVAR, N.; SORKHABI, H. A.; KASIRI, M.B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *J Hazard Mater*, v.112, p. 55-62, 2004.
- FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 440-446, 2006.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Quim. Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.
- HONGZU, M.; BO, W.; XIAOYAN, L. Studies on degradation of methyl orange wastewater by combined electrochemical process. *J Hazard Mater*, v.149, p. 492-498, 2007.
- KARIYAJJANAVAR, P.; JOGTTAPPA, N.; NAYAKA, Y. A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. *J. Hazard Mater*, v. 190, p. 952-961, 2011.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, Curitiba, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.