

VIVIANE NUNES GRIEP

**DEGRADAÇÃO DE ALISARINA EM SOLUÇÃO AQUOSA, SOB PLASMA
OBTIDO POR ELETRÓLISE DE ALTA TENSÃO E BAIXA CORRENTE**

Dissertação apresentada
à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

G848d
2007

Griep, Viviane Nunes, 1981-

Degradação de alisarina em solução aquosa, sob plasma
obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente /
Viviane Nunes Griep. – Viçosa, MG, 2007.
xiii, 62f. : il. (algumas col.) ; 29 cm.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 57-62.

1. Química analítica. 2. Compostos orgânicos. 3. Agentes
oxidantes. 4. Eletrólise. 5. Água - Eletrólise. 6. Espectro- I.
fotometria. 7. Alta voltagem. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 543

VIVIANE NUNES GRIEP

**DEGRADAÇÃO DE ALISARINA EM SOLUÇÃO AQUOSA, SOB PLASMA
OBTIDO POR ELETRÓLISE DE ALTA TENSÃO E BAIXA CORRENTE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 28 de fevereiro de 2007

Prof. César Reis
(Co-orientador)

Prof. Benjamin G. Milagres
(Co-orientador)

Prof. José Roberto da S. Maia

Prof. Per Christian Braathen

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

*"A glória da amizade não é a mão estendida, nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a delícia da companhia. É a inspiração espiritual que vem quando você descobre que alguém acredita e confia em você."
(Ralph Waldo Emerson)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sempre guiado meus passos e por ter me dado oportunidades de realizar projetos como este.

Aos meus pais (Vicência e Dirceu), meus irmãos (Adolfo e Dirceu) e ao meu noivo Peterson pelo amor, carinho, dedicação e apoio em todos os momentos.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química pela oportunidade concedida.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pela paciência, apoio, amizade e constante orientação em minha vida acadêmica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Aos professores César Reis e Benjamin Gonçalves Milagres pelos aconselhamentos.

Ao senhor Edimar Firmo pela colaboração na construção da fonte de alta tensão.

A todos os professores, funcionários e colegas do Departamento de Química que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria: Leandra, Lidiane, Juracir, Ricardo, Alex, Henrique, Fernanda, Flávia, Glasiela, pela agradável convivência e ajuda no que foi necessário durante o desenvolvimento do trabalho.

À Ana Paula pela amizade e colaboração durante todo o trabalho.

Aos amigos, Andréia, Edylene, Raquel, Teresa, Kitê, Patrícia e Marcelo que sempre estiveram do meu lado me apoiando e me incentivando.

Enfim, a todos não citados, mas que de alguma forma participaram deste trabalho.

BIOGRAFIA

VIVIANE NUNES GRIEP, filha de Vicência Hebe Nunes Griep e Dirceu Neutzling Griep, nasceu em Belém, Estado do Pará, em 22 de janeiro de 1981.

Em abril de 2001 iniciou o Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, diplomando-se em janeiro de 2005.

Durante este período, foi estagiária por dois anos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (LINQ), onde atuou em projetos de pesquisas em Química Analítica. Neste período atuou conjuntamente como estagiária bolsista da Delegacia Regional do Conselho Regional de Química – MG (CRQ-MG) para Viçosa e região. Foi estagiária bolsista do Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Viçosa-MG (SAAE), nos dois últimos anos da graduação.

Ainda em 2005 ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em março de 2007.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Corantes.....	5
2.1.1. Alisarina.....	7
2.1.2. A Problemática da Cor.....	9
2.2. Tratamento de Efluentes Têxteis.....	10
2.2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	12
2.2.1.1. Processo Eletroquímico.....	14
2.2.1.2. Processos Fotoquímico.....	16
2.2.1.3. Processos Fotoeletroquímico.....	18
2.3. Plasma.....	20
2.3.1. Efeito da Descarga Elétrica em Soluções Aquosas.....	21
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Montagem do Sistema.....	26
3.2. Medidas Espectrofotométricas	30
3.3. Determinação do pH.....	30
3.4. Medidas de Voltagem e Corrente.....	30

3.5. Medidas de Temperatura.....	30
3.6. Preparo de Soluções.....	31
3.6.1. Solução de Sulfato de Sódio 0,014 mol L ⁻¹	31
3.6.2. Solução de Alisarina 2,5 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	31
3.6.3. Solução de Alisarina para a Curva Analítica	31
3.6.4. Solução de Alisarina 1,05 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	32
3.6.5. Solução de Sulfato Ferroso 0,005 mol L ⁻¹	32
3.6.6. Solução de Acido Sulfúrico 0,05 mol L ⁻¹	32
3.6.7. Solução de Hidróxido de Sódio 0,05 mol L ⁻¹	32
3.7. Amostras.....	33
3.8. Procedimento Geral.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Característica da Curva de Voltagem versus Corrente.....	36
4.2. Monitoramento da Corrente, Voltagem e Temperatura.....	37
4.3. Determinação da Concentração da Alisarina.....	38
4.3.1. Curva Analítica.....	38
4.4. Degradação da Alisarina.....	41
4.5. Variação do pH na Degradação da Alisarina.....	43
4.6. Características Cinéticas	44
4.7. Efeito da Variação de pH na Degradação da Alisarina.....	46
4.8. Degradação da Alisarina com a Adição de Fe ²⁺	47
4.9. Efeito Conjunto do pH e Fe ²⁺ na Degradação da Alisarina.....	49
5. CONCLUSÕES.....	53

6. RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da Alisarina.....	8
Figura 2. O mecanismo da degradação da alisarina.....	9
Figura 3. Esquema da cela com os eletrodos para a degradação da alisarina.....	27
Figura 4. Detalhes da construção da tampa da cela reacional.....	27
Figura 5. Detalhes da construção dos eletrodos.....	28
Figura 6. Esquema elétrico da fonte de alta tensão.....	28
Figura 7. Cela utilizada na degradação sob plasma.....	29
Figura 8. Sistema empregado para a degradação da alisarina.....	29
Figura 9. Curva característica da corrente versus tensão.....	36
Figura 10. Espectros de absorvância da alisarina em diferentes concentrações.....	39
Figura 11. Curva analítica para a determinação de alisarina.....	40
Figura 12. Espectros da alisarina após eletrólise sob plasma.....	41
Figura 13. Variação da concentração e taxa de degradação da alisarina após eletrólise sob plasma.....	42
Figura 14. Variação do pH durante a degradação da alisarina.	44
Figura 15. Determinação da constante de velocidade da reação de primeira ordem.....	45
Figura 16. Taxa de degradação da alisarina em diferentes pH.....	46
Figura 17. Taxa de degradação da alisarina em diferentes concentrações do íon Fe^{2+}	47
Figura 18. Taxa de degradação da alisarina com em diferentes pH com concentração fixa de Fe^{2+}	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes.....	11
Tabela 2. Potencial de oxidação de algumas espécies químicas.....	13
Tabela 3. Média da voltagem, corrente e temperatura.....	38
Tabela 4. Características analíticas da determinação de alisarina.....	40
Tabela 5. Características da curva de determinação da constante de velocidade.....	45

RESUMO

GRIEP, Viviane Nunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007.
Degradação de alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente. Orientador: Efraim Lázaro Reis.
Co-orientadores: César Reis, Benjamin Gonçalves Milagres e Gulab Newandram Jham.

Neste trabalho, é proposta a construção de um sistema para degradação de matéria orgânica, por eletrólise de alta tensão e baixa corrente, utilizando a alisarina como composto modelo. Esta técnica faz parte de Processos Oxidativos Avançados (POA) que se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxil (OH^{\bullet}). Devido à preocupação com o impacto ambiental e a necessidade da utilização dos corantes pelas indústrias têxteis, durante os últimos anos, vários estudos têm surgido para desenvolver novas tecnologias de tratamentos energéticos que permitam degradar compostos presentes em rejeitos industriais. O sistema utilizado é constituído de uma fonte de alimentação de alta tensão de corrente contínua, uma cela termostaticada e dois eletrodos onde se estabelece o plasma. O cátodo é formado por um eletrodo de grafite espectroscópico e o ânodo formado por um eletrodo de platina selado em um tubo de vidro, com a ponta exposta formando um microeletrodo para contato com a solução. Em todas as amostras foi aplicada uma diferença de potencial de 600 volts para um tempo total de 60 minutos de reação da degradação da alisarina a uma concentração de $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O acompanhamento da degradação da alisarina foi realizado através de varreduras espectrais na região de 300 a 600 nm, em alíquotas retiradas a cada cinco minutos da amostra. Foram realizados estudos de variação da concentração do íon ferro(II) e do pH nas soluções de alisarina, para avaliar a interferência destes na taxa de degradação da alisarina. Foi realizado também um estudo sobre as características da voltagem e corrente na solução de sulfato de sódio. O sistema proposto para a degradação da alisarina sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão causou 70% da degradação do composto. Pode-se observar uma interferência do pH na taxa de degradação

deste composto, ajustando o pH da amostra para 8 obteve-se um resultado melhor de 78% de degradação do composto. De acordo com este estudo, a adição íon ferro(II) tem um grande efeito como catalisador da reação, podendo ser observado uma taxa de degradação de 90%, numa concentração determinada do íon Fe^{2+} . A eletrólise por descarga elétrica é uma técnica com grande potencial para a degradação de compostos orgânicos e a reação pode ser catalisada com a adição do íon ferro(II).

ABSTRACT

GRIEP, Viviane Nunes, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2007.

Degradation of alizarin in watery solution, under plasma obtained by high voltage electrolysis and low current. Adviser: Efraim Lazáro Reis. Co- Advisers: Cesar Reis, Benjamin Goncalves Milagres and Gulab Newandram Jham.

In this present work, the construction of a system for degradation of organic substance by high voltage and low current is proposal, using alizarin as model compound. This technique is part of an Advanced Oxidation Process (AOP) that is based on the generation of highly oxidative species, mainly the hydroxyl radical (OH[•]). Due to the concern with environmental impact and the need for the use of dyes for the textile industries, during the last years several studies has been undertaken to develop new technologies for energetic treatments that allows for the degradation of compounds present in industrial waste. The used system is constituted of a continuous current high voltage source, a thermostatic cell and two electrodes where the plasma is established. The cathode is formed by a spectroscopic graphite electrode and the anode is formed by a platinum electrode sealed in a glass tube, with a microelectrode in contact to the solution. In all samples, a potential difference of 600 volts was applied for a total reaction time of 60 minutes for the degradation of the alizarin at a concentration of $1,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. The monitoring of the degradation of the alizarin was done by spectroscopic scanning in the region of 300 to 600 nm, in aliquots removed from the reaction solution each five minutes. The concentration of iron(II) and the pH variation of the alizarin solutions were investigated to evaluate their interference on the rate of the alizarin degradation. Also, the characteristics of the voltage and current in the sodium sulphate solution were investigated. The proposed degradation system for the Alizarin under plasma obtained by high voltage electrolysis caused the degradation of 70% of the compound. A pH interference in the rate of degradation of the compound was observed, and adjusting the sample pH to 8, a result of 78% of degradation of the compound was obtained. In accordance with this present

work, the addition of iron(II) has a great effect as reaction catalyser, being able to observe a rate of degradation of 90%, in a Fe^{2+} defined concentration. The electrolysis by electric discharge is a technique with great potential for the degradation of organic compounds and the reaction can be catalyzed by the addition of iron(II).

Introdução

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais cresceram muito nos últimos anos e trouxeram consigo novos problemas devido à geração de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria. A eliminação adequada desses produtos tóxicos é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, o que tem levado os pesquisadores a buscar novas técnicas e ferramentas mais poderosas para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes gasosos e líquidos formados em seus diferentes processos, sempre levando em conta as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental.

Poluentes coloridos da indústria têxtil é uma importante fonte de contaminação ambiental. É estimado que de 1% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberado como efluente [1]. A liberação desses poluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição estética e interferência na vida aquática [2].

Entre as técnicas aplicáveis ao tratamento de efluentes têxteis, uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, com o intuito da degradação da matéria orgânica, podem ser utilizados. O tratamento biológico é, sem dúvida, o mais utilizado e comprovado ser economicamente viável. Entretanto muitos corantes são apenas adsorvidos no lodo e não são degradados. Métodos físicos tais como troca iônica, adsorção, etc, não são eficientes em poluentes que não são totalmente adsorvidos ou que volatilizam, e tem uma desvantagem de apenas transferirem os poluentes para outra fase tendo que ser tratado posteriormente [3].

Devido a essa preocupação com o impacto ambiental e a necessidade da utilização dos corantes. Durante os últimos anos tem surgido o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamentos energéticos que permitem degradar compostos presentes em rejeitos industriais.

Entre os tratamentos estão os Processos Oxidativos Avançados (POA) que se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes que permitem destruir e/ou degradar compostos que resistem aos tratamentos convencionais [2].

Vários métodos são propostos para a geração de espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxil (OH^{\bullet}) pelo seu alto poder de oxidação. Portanto a necessidade de um método eficiente para a produção de espécies oxidantes motiva a pesquisa sobre a aplicação de descarga elétrica de alta tensão para tratamento de efluentes.

No geral, campos elétricos fortes aplicados a soluções aquosas iniciam processos químicos e físicos como a radiação ultravioleta, as ondas de choque e sobre pressão e especialmente a formação de várias espécies químicas reativas (OH^{\bullet} , H^{\bullet} , O^{\bullet} , HO_2^{\bullet}) e espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2) [3, 4].

Recentemente, o tratamento da água por plasma atraiu muita atenção dos químicos ambientalistas devido a sua fácil automatização, de sua eficiência elevada e da compatibilidade ambiental. A eletrólise anódica da descarga elétrica foi considerada uma tecnologia promissora por não necessitar de uma fonte de alimentação especial [4]. Vários estudos mostraram que contaminantes tais como o fenol [5], os clorofenóis [6], o α -naftol [7], as cloroanilinas [8], e alaranjado de metila [9] podem ser degradados por descarga elétrica.

Para aplicar descargas elétricas de alta tensão para minimizar problemas ambientais é necessário considerar os tipos de reações químicas iniciadas pela descarga e pelos efeitos dos processos físicos nas reações desejadas.

Desta forma, a montagem de um sistema para degradação de matéria orgânica, por eletrólise de alta tensão e baixa corrente, utilizando a alisarina como composto modelo, constitui a proposta desse trabalho.

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes

Corantes são materiais normalmente aplicados puros, em solução ou suspensão e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato [10].

Desde o descobrimento do Brasil, ocorre a produção de corantes, devido principalmente ao Pau Brasil, madeira vermelha, muito procurada por seu poder de tingimento. No período anterior à metade do século XIX, os corantes eram extraídos de fontes naturais, de origem principalmente animal ou vegetal. Naturalmente, as propriedades de muitas destas substâncias estavam longe do ideal de tingimento e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial das fontes de suprimento, forçaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores [10].

Descobertas viáveis surgiram rapidamente, e os corantes naturais foram quase que completamente trocados pelos corantes sintéticos no início do século XX. Hoje, praticamente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas. Todos os anos centenas de novos compostos coloridos são descritos na literatura, para uma multiplicidade de aplicações. Existem numerosas estruturas químicas de corantes. A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo [11].

Indubitavelmente os corantes com grupamento azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor.

A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível [9].

Diferentes tipos de corantes, hoje, são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, etc. Certa quantidade de corante é perdida durante o processo de fabricação e com frequência causam problemas ambientais [7, 9].

A presença de corantes no efluente, mesmo em concentrações muito baixas, é visível e indesejável [12]. A maioria dos corantes de origem sintética são resistentes à descoloração, exposição à luz, água e muitos produtos químicos devido a estes possuírem estrutura complexa [13].

Corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido [1].

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes que segundo Kimura (1998) [14] são classificados nas seguintes categorias:

a) *Corantes básicos*: Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

b) *Corantes ácidos*: São também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico.

c) *Corantes diretos*: Também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas.

d) *Mordentes*: No grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de uma substância orgânica ou inorgânica.

e) *Corantes ao enxofre*: Uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve em solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

f) *Corantes dispersos*: São denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água.

g) *Corantes reativos*: São os corantes que contêm um ou mais grupos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas.

Noventa e cinco por cento dos corantes reativos são corantes azo. Estes corantes reagem com o substrato, formando uma ligação covalente [11].

Os corantes azo são caracterizados pela dupla ligação entre os átomos de nitrogênio (-N=N-) presente na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é determinada pelas ligações azo e estão associados aos grupos cromóforos [15].

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis [16].

2.1.1. Alisarina

Uma das fontes mais utilizadas na antiguidade para obtenção de pigmentos de cor vermelha foi a alisarina. Esta foi obtida, durante séculos, por extração das raízes de plantas, como por exemplo, a *Rubia Tinctoria*, vulgo garança [17].

A sua obtenção, a partir de derivados do petróleo, cujos resíduos não tinham qualquer aproveitamento, chega em 1868, através de Graebe e Liebermann, que anteriormente a tinham isolado e caracterizado quimicamente [17].

A síntese da alisarina constitui um duplo marco histórico: provou-se que se podia sintetizar um corante – uma molécula de grande valor comercial – antes só encontrada na natureza e através do conhecimento prévio da sua estrutura molecular; ou seja, a sua obtenção não foi fruto de um acaso, mas sim do conhecimento da sua estrutura química [18].

Classificado como corante básico a alisarina possui dois grupos OH e um núcleo de antraquinona na sua estrutura química como podemos observar na figura 1.

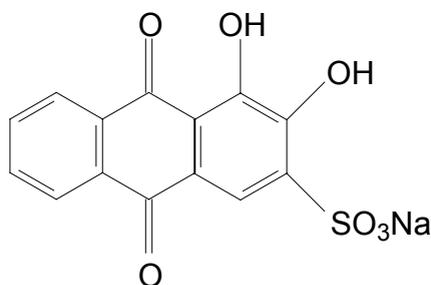


Figura 1. Estrutura da alisarina.

Os dois grupos OH presente na estrutura da alisarina, causa uma dependência da cor em relação ao pH, sendo amarela em $\text{pH} < 5,0$, alaranjada em $5,0 < \text{pH} < 6,8$ e mudando para vermelha a um pH acima de 6,8. Ocasionalmente assim três diferentes bandas de absorção que dependem do pH [18].

Estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente antraquinonas e azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a sua degradação [19].

A base dos estudos de novas tecnologias para a degradação tem sido buscada na formação de radicais oxidantes, pelo seu alto poder de oxidação, Gao et al (2006) propuseram o mecanismo (figura 2) da degradação da alisarina através do radical OH^{\bullet} que foi gerado através de uma eletrólise por descarga luminosa [4].

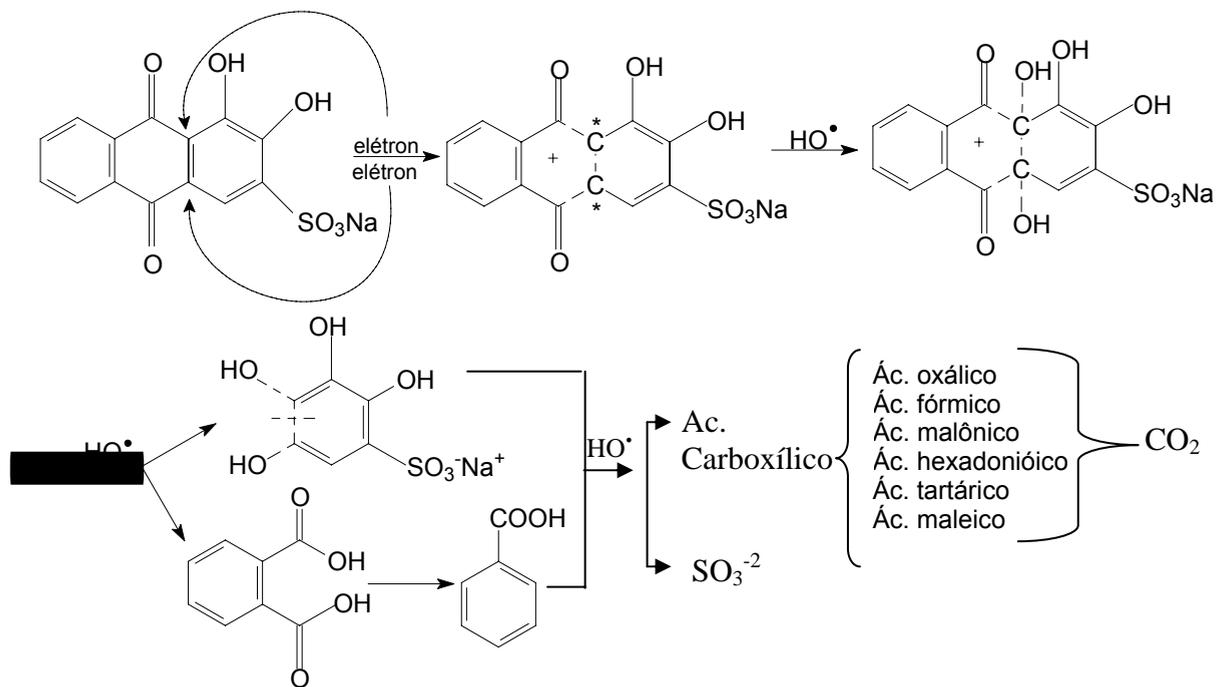


Figura 2. Mecanismo da degradação da alisarina [4].

A degradação de compostos com macrociclos, como a alisarina, se submete as seguintes etapas: hidroxilação, ocasionando a abertura do anel, dando forma a moléculas menores de ácido orgânico, que no final ocorre uma mineralização para dar forma ao dióxido de carbono e água [4].

2.1.2. A problemática da cor

A cor pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos. Em geral, a cor das águas é classificada em cor verdadeira ou cor aparente. A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez. Entretanto, para a medida de cor verdadeira, é necessário realizar a remoção do material suspenso [20].

As características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto aos tons e intensidade de cor, o que torna mais difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas [20].

A maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural [21]. Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, os corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática [20, 21].

2.2. Tratamento de efluentes têxteis

O tratamento de efluentes têxtil tem sido considerado uma das importantes categorias de controle da poluição das águas. São caracterizados pelo grande volume e extrema variação na composição, o qual pode incluir corantes não biodegradáveis e substâncias tóxicas. A variabilidade surge devido à diversidade no tipo de tratamento [16].

Muitos são os métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis e estes podem ser divididos em três categorias: químicos, físicos e biológicos. Os químicos são baseados na reação do corante com alguma substância que o converta em outra menos prejudicial ambientalmente. Os físicos procuram a remoção do corante por retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, os biológicos utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias [13].

Todos os processos citados acima guardam uma similaridade no que se refere ao destino do corante ou pigmento contido no efluente: essas substâncias são apenas separadas da fase líquida e permanecem no lodo físico-químico ou no lodo biológico, ou adsorvido no carvão. Este fato exige um cuidado na disposição ou tratamento posterior desses resíduos [13].

Adotando-se uma visão prevencionista, o tratamento efetivo do resíduo contendo corantes ou pigmentos só se faz quando houver a destruição da espécie colorida, e este objetivo é alcançado através dos processos de oxidação avançada [13].

A Tabela 1 apresenta alguns dos métodos de remoção de corantes utilizados na indústria têxtil, descrevendo as vantagens e desvantagens de cada metodologia [13].

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos métodos atuais para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil [13].

Método	Vantagens	Desvantagens
Reagente Fénton	Efetiva descoloração do corante.	Geração de lodo.
Ozonização	Aplicado no estado gasoso; não há alteração do volume.	Tempo de meia vida da ordem de 20 minutos.
Fotoquímico	Não há produção de lodo.	Formação de produtos.
Destruição eletroquímica	Destruição de compostos.	Alto custo de eletricidade.
Carvão Ativado	Boa remoção de uma ampla variedade de corantes.	Bem expansivo.
Turfa	Bom adsorvente devido a estrutura molecular.	Baixas áreas de superfície de adsorção.
Lasca de madeira	Boa capacidade de adsorção de corantes ácidos.	Requerem longos tempos de retenção.
Filtração/ membrana	Remove todos os tipos de corantes.	Produção de lodo concentrado.
Troca de íons	Regeneração; não perde adsorvente.	Não é efetivo para todos os corantes.
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial.	Requer muito ozônio dissolvido.

Durante as últimas décadas, os custos para o tratamento de águas residuárias tem tido um aumento constante devido às regulamentações ambientais mais rigorosas e às vantagens econômicas. As indústrias tendem a investir cada vez mais tempo e dinheiro no reuso, recuperação e reciclagem de efluentes têxteis aquosos. Estes fatos desencadearam o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar sistematicamente, sobretudo, a taxa de fluxo de águas residuárias de várias plantas industriais que usam água em suas atividades [13].

O maior problema, como os citados na tabela 1, entre os métodos existentes é a geração de resíduos, alto custo, não elimina os produtos químicos gerados e não há remoção de cor.

A técnica mais utilizada apesar do seu alto custo e a ozonização, porém há o inconveniente, de muitas vezes ocorrer à formação de subprodutos na reação com alto grau de toxicidade tornando-se necessário o acompanhamento do processo por testes de toxicidade [22].

Os processos oxidativos são os mais usados métodos de tratamento químico para a descoloração por via química, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A oxidação química remove o corante do efluente através da oxidação resultando na quebra dos anéis aromáticos das moléculas do corante [5].

2.2.1. Processos oxidativos avançados (POA)

Vários métodos são propostos para a geração de espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxil (OH^*) pelo seu alto poder de oxidação como podemos verificar na tabela 2 [23].

Tabela 2. Potencial de oxidação de algumas espécies químicas.

Oxidante	E ⁰ / V
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,50

Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxila (OH^{*}). Estes radicais são extremamente reativos (E⁰ = 2,8 V), de vida curta e não seletivos. O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende do meio reacional, sendo estimado da ordem dos 10 μs na presença de material orgânico dissolvido, bicarbonato e carbonato [24].

Os processos oxidativos avançados podem ser empregados isoladamente ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizado como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado.

Caso sejam empregados de forma isolada, é necessário realizar uma oxidação completa das substâncias, de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ambiental [10].

Combinando-se os processos avançados com um tratamento prévio ou posterior, pretende-se, em geral, apenas a transformação dos compostos tóxicos e/ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias facilmente elimináveis por processos físico-químicos [3, 10].

2.2.1.1. Processo eletroquímico

A eletroquímica é uma técnica que oferece opções viáveis para eliminar compostos tóxicos contidos em efluentes aquosos. É utilizada, mostrando-se bastante eficiente, na recuperação de metais pesados por meio de reações de redução catódica, além da oxidação de diversos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais [25].

Esta técnica apresenta-se como um “processo limpo”, ou seja, sem geração de lodos, onde o principal reagente é o elétron. É um método aplicado para o tratamento de efluentes por ser versátil, seguro e ter um custo efetivo, facilidade de automação, compatibilidade ambiental [26].

A oxidação eletroquímica consiste na eletrólise do efluente, onde ocorre a transferência de elétrons entre o composto poluente e o eletrodo, e através desta transferência ocorrem reações do tipo redox que transformam o poluente em produtos prejudiciais à saúde e pouco agressivos ao meio ambiente. A oxidação pode ocorrer através da eletro-geração de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio; ou através da oxidação sobre uma superfície catalítica [27].

Nos últimos 30 anos, o processo eletroquímico tem sofrido um grande avanço e tem mostrado uma boa alternativa para a eliminação de compostos orgânicos tóxicos contidos em vários tipos de efluentes aquosos [28].

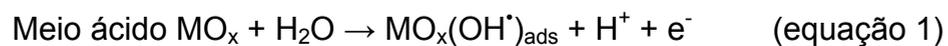
Poluentes orgânicos recalcitrantes, como EDTA e lignina, presentes em efluentes industriais, foram tratados por oxidação eletroquímica, mostrando-se eficiente na remoção da cor e da demanda química de oxigênio [28].

Vários outros estudos foram desenvolvidos na oxidação de compostos orgânicos como o formaldeído, nitrobenzeno, ciclohexanol, entre outros.

Estudos da degradação de fenol também se destacam por esse composto ser bastante tóxico e estar presente em uma variedade de efluentes industriais, além de servir como modelo para estudos na degradação de compostos afins, pois apresenta uma estrutura semelhante a uma série de outros compostos orgânicos [5, 6].

Muitos pesquisadores realizaram estudos com a aplicação do processo eletroquímico para a degradação de fenol, com a utilização de diferentes tipos de materiais de eletrodo, como a platina, grafite, dióxido de chumbo. Em alguns destes estudos, foram apresentados mecanismos de oxidação eletroquímica deste composto orgânico, que se transforma em benzoquinona e hidroquinona, os quais são os principais intermediários aromáticos e podem oxidar-se a ácidos alifáticos, como o ácido oxálico, malêico, entre outros, e possivelmente até sua completa mineralização [26].

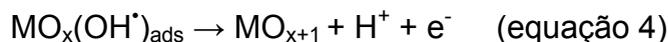
Savall, (1995) [25], Comninellis e De Batisti (1996) [29], Fóti et al. (1997) [30], Simond et al. (1997) [31], apresentaram uma proposta de mecanismo de oxidação de compostos orgânicos sobre o ânodo de óxido metálico com evolução simultânea de oxigênio. Durante a descarga da água ocorre a formação de radicais hidroxilas que ficam adsorvidos na superfície do ânodo (representado por MO_x), tanto em meio ácido (equação 1) como em meio alcalino (equação 2).



Porém, na presença do composto orgânico, o radical hidroxila adsorvido fisicamente pode promover a mineralização do composto orgânico (R), conforme a equação 3, onde m e n dependem da composição do orgânico a ser oxidado.



Ou então, o radical hidroxila dá origem ao chamado superóxido ou óxido superior, representado por MO_{x+1} , como mostra a equação 4.



Na ausência do composto orgânico, este superóxido também se decompõe liberando oxigênio, conforme a equação 5.



Mas, na presença do composto orgânico R, o MO_{x+1} promove a reação de oxidação deste composto, conforme a equação 6.



Existe uma competição entre a reação de oxidação de orgânicos (equação 6) e a de evolução de oxigênio (equação 5) [31].

Outros materiais de eletrodos foram estudados por pesquisadores para a degradação eletroquímica de compostos orgânicos, principalmente tendo como base o titânio revestido com misturas de óxidos metálicos, como os dióxidos de rutênio, estanho, chumbo [26, 32].

Portanto, o material do eletrodo é de fundamental importância no desenvolvimento e na aplicação dos processos eletroquímicos para o tratamento dos poluentes presentes em meios aquosos [31].

2.2.1.2. Processos fotoquímicos

Este método degrada moléculas de corantes a CO_2 e H_2O , pelo uso de radiação UV na presença de H_2O_2 . A degradação é causada pela produção de alta concentração de radicais hidroxil.

A radiação UV é usada para ativar o H_2O_2 , e a taxa de remoção do corante é influenciada pela intensidade da radiação UV, pH, estrutura do corante e a composição do banho do corante. Dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento da descoloração, alguns subprodutos podem ser formados, tais como, metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e aldeídos orgânicos. A grande vantagem do tratamento fotoquímico do efluente contendo corante é a não produção de resíduo e o mau cheiro é reduzido [1].

O princípio por trás dos efeitos benéficos observados utilizando radiação ultravioleta em combinação com peróxido de hidrogênio, se comparados à aplicação isolada, está no fato de que a taxa de geração de radicais livres é significativamente aumentada no caso da técnica combinada. No processo UV/ H_2O_2 , o efluente a ser tratado primeiramente é misturado com H_2O_2 e, em seguida, submetido à radiação com radiação ultravioleta [1, 2].

A radiação ultravioleta promove a fissão homolítica do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila OH^\bullet . As taxas de formação de radicais são significativamente aumentadas sob o efeito de radiação, de acordo com a equação 7.



Fotocatálise

É possível definir fotocatalise como catálise de reações da fotoquímica, fotoativação de catalisadores, ativação fotoquímica de processos catalíticos, etc [1].

Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de uma radiação luminosa, as transformações químicas dos participantes da reação.

Conseqüentemente, fotocatalise é “uma mudança na taxa de reações químicas gerada sob ação da luz na presença de substâncias (fotocatalisadores) que absorvem radiação e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, entram repetidamente com eles em interações intermediárias e regeneram sua composição química depois de cada ciclo de tais interações” [33].

A fotocatalise tem sido aplicada com sucesso na destruição de várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos.

2.2.1.3. Processos fotoeletroquímico

O processo fotoeletroquímico consiste na combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, ou seja, a aplicação de uma densidade de corrente ou potencial juntamente com a iluminação de uma superfície semicondutora.

Esta tecnologia tem sido estudada por alguns pesquisadores na degradação de poluentes orgânicos, utilizando-se os eletrodos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis - ADE [34, 35, 36, 37]. Na fotoeletrólise, os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons e tem-se revelado bastante eficiente na geração de radicais hidroxilas (OH^{\bullet}), os quais oxidam compostos orgânicos presentes nos efluentes aquosos [37]. Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos tratamentos convencionais, pois não requer a adição de produtos químicos, não há geração de lodo e nem subprodutos tóxicos, além de promover a despoluição em curto espaço de tempo.

Estudos foram realizados com a utilização do processo fotoeletroquímico. Bertazzoli e Pelegrini (2002) [37] mostraram a eficiência desta tecnologia ao tratar efluentes que apresentam colorações intensas, como a de uma indústria papelreira e têxtil, e a de chorume de lixo doméstico.

Os efluentes foram tratados em um reator composto de dois compartimentos, com capacidade total para 20 litros. Em um dos compartimentos está presente o conjunto anodo/catodo e dentro deste, foi colocado um tubo de quartzo com a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W. O material do catodo foi uma tela de titânio e do anodo foi o titânio revestido com óxidos de metais nobres, na proporção $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, fornecido pela De Nora do Brasil. Todos experimentos foram realizados aplicando-se uma corrente constante de $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Com os resultados obtidos nos experimentos acima mencionados, os pesquisadores concluem que o processo fotoeletroquímico apresentou boa eficiência para tratar soluções com forte coloração e apresenta-se como uma técnica com real possibilidade de aplicação em grande escala.

A combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico possibilita a geração de mais radicais hidroxilas (OH^{\bullet}), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais [35].

De acordo com Bertazzoli e Pelegrini (2002) [37] o emprego da combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, conjugado ao biológico, pode contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrante presentes nos efluentes aquosos, além da remoção da cor em efluentes provenientes da indústria têxtil.

Portanto, o processo fotoeletroquímico para o tratamento de poluentes químicos representa uma nova concepção em tratamento de rejeitos aquosos.

O monitoramento da eficiência de tratamentos, quando se trata de redução de cor, geralmente utiliza-se análise de espectro da absorção de luz no visível da amostra pesquisada.

Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência, fosforescência e reações fotoquímicas [34].

Geralmente, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-750 nm) monitora-se a absorção da radiação pelas moléculas do composto químico. A redução da cor em efluentes após processos de tratamento pode ser determinada pela comparação da absorção da amostra não tratada com a amostra tratada, essa comparação pode ser relacionada à área de absorção espectral ou absorção em comprimentos de onda pré-estabelecidos [20].

2.3. Plasma

O termo "plasma" também referido como "descarga elétrica", ou "descarga luminescente" se aplica a um meio contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Na média, um plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio [38].

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, contidos num sistema fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons [38].

Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual a densidade de íons positivos. Um importante parâmetro do plasma é o grau de ionização, que é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas [23, 36, 39].

Em geral as características do plasma diferem dependendo dos átomos e moléculas constituintes, densidade, energia e grau de ionização.

Existe, entretanto, uma característica que independe destes parâmetros chamada de quase-neutralidade. As cargas livres no plasma podem mover-se em resposta a qualquer campo elétrico no sentido de neutralizá-lo. Se uma carga qualquer é inserida num plasma ou um campo elétrico é imposto, produzindo um potencial V_0 [38].

As cargas livres, compostas de elétrons na grande maioria, se moverão formando uma blindagem elétrica, denominada blindagem de Debye, a qual modificará o potencial original, atenuando-o exponencialmente com um comprimento de decaimento característico, λ_D , chamado de comprimento de Debye [38].

Um outro conceito importante no estudo de plasma é o da oscilação do plasma. Quando há um desbalanceamento de carga num plasma, os elétrons presentes movem-se no sentido de neutralizar os seus efeitos. Este movimento é oscilatório em torno da carga, cuja frequência de oscilação é denominada de frequência do plasma [23].

2.3.1. Efeito da descarga elétrica em soluções aquosas

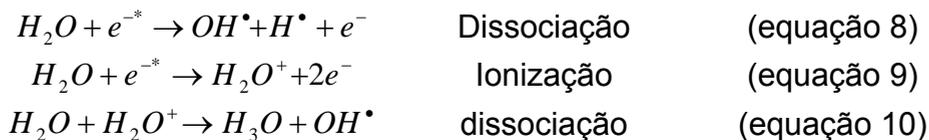
Os estudos dos processos iniciados pela descarga na água são focalizados na produção de peróxido de hidrogênio e da radiação ultravioleta. Muitas variáveis podem influenciar no rendimento desses produtos [23, 36].

No geral, as descargas de alta tensão na água geram o plasma que iniciam a variedade de efeitos físicos e químicos como o campo elétrico elevado, a radiação ultravioleta intensa, as ondas de choque e, especialmente, a formação de várias espécies químicas reativas, como radicais (OH^\bullet , H^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet) e espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2), os radicais hidroxil e o peróxido de hidrogênio são os mais importantes para os processos da oxidação.

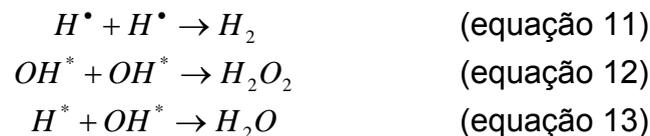
Estes efeitos têm vários papéis importantes e o valor de suas contribuições depende fortemente da energia da descarga [36, 39, 40]. Nas descargas de alta tensão uma grande parte da energia é consumida na formação de uma camada de alta temperatura do plasma, que emite uma intensa radiação, podendo causar o efeito da fotodecomposição, conduzindo a dissociação de moléculas de água e à formação de radicais hidroxil [23, 37].

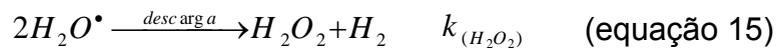
As descargas geradas por uma diferença de potencial formam um campo elétrico elevado no ânodo, onde se forma a descarga, e assim produzem elétrons de energia elevada, que alcança além da energia de dissociação a da energia de ionização da água [23]. Conseqüentemente, o efeito químico preliminar da descarga na água é produzir radicais hidroxil e de hidrogênio a partir da dissociação ou ionização de moléculas de água pelos elétrons de energia elevada [36, 41].

Desde que o processo envolve a excitação, a dissociação e a ionização da água, o mecanismo da reação pode ser similar àqueles nos processos radiolíticos tais como aqueles provocados por radiação gama. Nestes sistemas o mecanismo de formação dos radicais OH^\bullet e do H^\bullet é conforme o proposto nas equações abaixo [23]:



Estes radicais dependendo da distribuição da energia dos elétrons na extremidade do ânodo podem reagir entre si formando outras moléculas como H_2 , H_2O_2 ou retornar a água [37, 38]. O sistema é tratado conseqüentemente como se duas reações separadas estivessem ocorrendo ao mesmo tempo, como se pode observar abaixo [38].



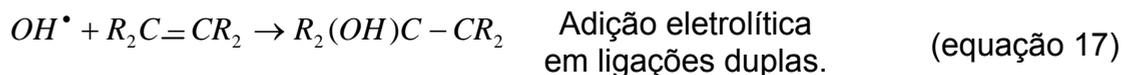


As equações 14 e 15 representam as possíveis reações iniciadas pela descarga na água, onde o $k_{(OH)}$ e $k_{(H_2O_2)}$ são as constantes da taxa da reação, respectivamente.

Radical OH

O radical OH^{\bullet} é o oxidante que controla a maioria de processos avançados da oxidação aplicado atualmente na tecnologia do tratamento de água. Reage com compostos orgânicos e muitos inorgânicos.

As reações de radicais hidroxilas com os compostos inorgânicos ou orgânicos podem ser diferenciadas por seus mecanismos em três classes diferentes [23]:



O radical hidroxil reagirá primeiramente com o hidrogênio retirando da molécula RH, podendo ser um hidrocarboneto alifático saturado ou um álcool, formando como produto água e um radical orgânico (R^{\bullet}) (equação 16) [23].

Por outro lado no caso de olefinas e hidrocarbonetos aromáticos o radical hidroxila será adicionado a dupla ligação do composto orgânico para obter como produto um radical sec onde o grupo hidroxila se encontra no carbono alfa (equação 17) [23].

A redução de radicais hidroxila por um substrato orgânico é de interesse quando a eliminação do hidrogênio ou a reação eletrofílica podem ser desfavorecidas por múltiplas substituição de halogênios ou bloqueio estérico [23, 42].

A reação entre o radical OH^{*} e uma molécula M, independe do radical OH^{*}, de acordo com o esquema abaixo [23]:



Todas as reações de radical OH^{*} são de primeira ordem, dependendo da concentração de OH^{*} e do substrato da molécula. A taxa de reatividade do radical varia de acordo com a equação 20 [6, 23, 37, 38].

$$\frac{-dc_M}{dt} = k_{OH,M} c_{OH} c_M \quad (\text{equação 20})$$

Assumindo-se que a concentração do substrato seja muito maior que a do radical hidroxil ($c_M \gg c_{OH}$), não variando significativamente a taxa de velocidade, tem-se que:

$$\frac{-dc_M}{dt} = k_o c_M, \text{ onde } k_o = k_{OH,M} c_{OH} \quad (\text{equação 21})$$

Integrando;

$$\int_0^t \frac{-dc_M}{c_M} = \int_0^t k_o dt \quad (\text{equação 22})$$

$$-\ln \frac{C_{M,t}}{C_{M,0}} = k_o t \quad (\text{equação 23})$$

$$c_{M,t} = c_{M,0} \exp(-k_o t) \quad (\text{equação 24})$$

Nas equações acima pode-se verificar que $c_{M,t}$ é a concentração do substrato num intervalo de tempo de 0 a t, k_o e a constante da reação de primeira ordem.

Para confirmar se a equação é de primeira ordem, faz-se o gráfico de $-\ln(c_{M,t}/c_{M,0})$ contra o tempo e interpola-se linearmente. Se uma reta é obtida, pode-se afirmar que a reação obedece a lei da velocidade de primeira ordem, portanto a inclinação da reta é igual a constante da reação de primeira ordem (k_0) [39, 43].

Parte Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Montagem do Sistema

Foi montado um sistema com uma cela contendo dois eletrodos (figura 3) e uma fonte de alimentação de alta tensão e baixa corrente (figura 6). Para a construção da cela, foram utilizados dois béqueres (500 mL e 1000 mL) acoplados um ao outro através de uma borracha, formando assim um recipiente com parede dupla, possibilitando a circulação de água com temperatura controlada, para a termostatização da solução. A parte interna, composta pelo béquer menor, forma a cela de reação. Essa cela possui tampa de acrílico com cinco furos, sendo um para cada eletrodo e três furos menores, um para o termômetro, outro para tirar amostra através de uma bomba peristáltica e o terceiro para adição de algum reagente quando necessário (figura 4). Foram utilizados dois eletrodos para obter o plasma, o cátodo de grafite espectroscópico de 6,0 mm de diâmetro e 2,8 cm de comprimento e o ânodo de platina de 0,5 mm de diâmetro selado em um tudo de vidro com a exposição de 2,0 mm da platina para contato com a solução (figura 5). Os eletrodos foram ligados a uma fonte de alimentação de alta tensão, de corrente contínua, que fornece uma diferença de potencial de até 600 volts e corrente da ordem de 500 miliampères. Os detalhes da construção da tampa da cela reacional, dos eletrodos e da fonte de alta tensão, podem ser visualizados nas figuras 4, 5 e 6. Detalhes da cela real podem ser visualizados na figura 7 e do sistema completo na figura 8.

Um banho termostaticado marca Frigomix B foi utilizado para controle da temperatura reacional. O transporte das amostras, que eram retirados e depois devolvidos a cela, foi realizado por capilares de polietileno com o auxílio de uma bomba peristáltica Minipuls 3, modelo três MP com 8 canais e tubos de bombeamento de tygon[®]. Um agitador magnético da marca Fanem, modelo 257 foi empregado para a homogeneização do meio reacional.

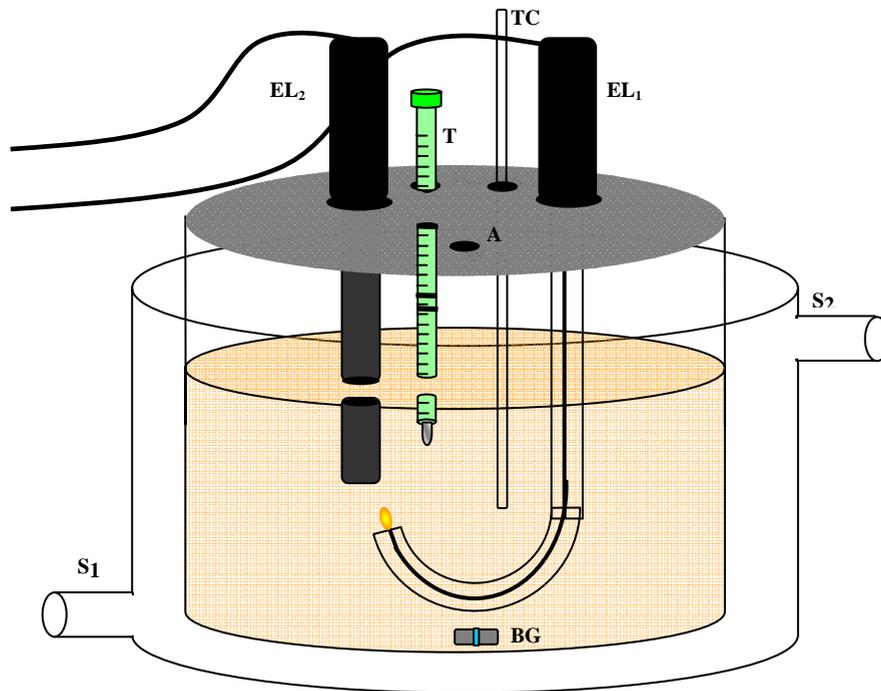


Figura 3. Esquema da cela: EL₁, eletrodo de platina; EL₂, eletrodo de grafite; A, e um orifício; TC, tubo capilar para retirar a alíquota; T, termômetro; S₁ e S₂, entrada e saída de água, respectivamente; BG, barra magnética.

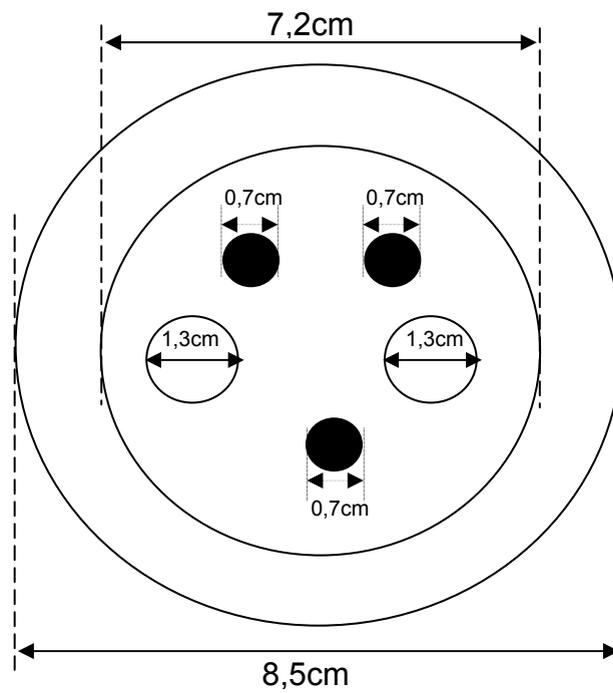


Figura 4. Detalhes da construção da tampa da cela reacional.

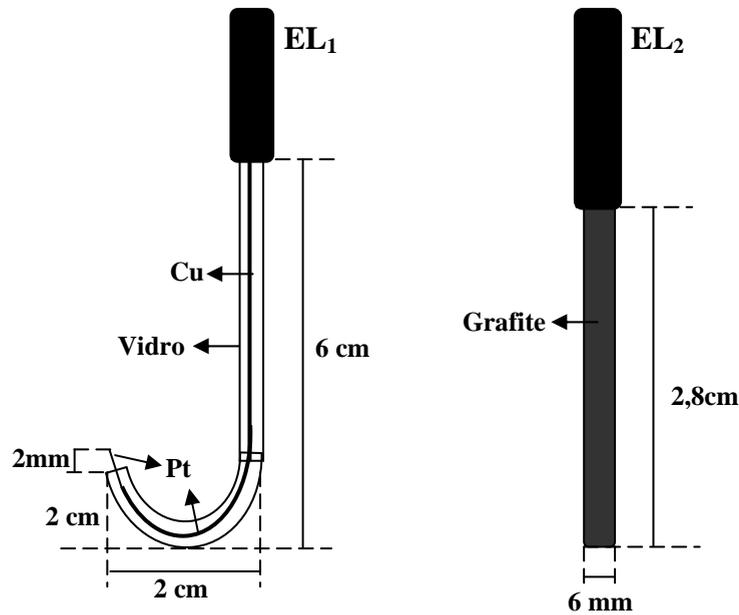


Figura 5. Detalhes da construção dos eletrodos, EL₁, eletrodo de platina e EL₂, eletrodo de grafite espectroscópico.

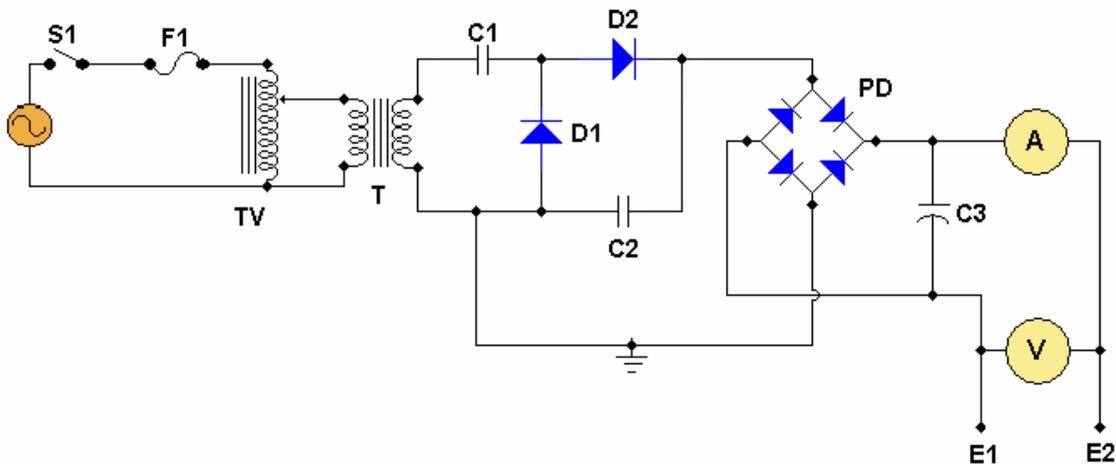


Figura 6. Esquema elétrico da fonte de alta tensão. S1 – Chave liga/desliga; F1 – Fusível; TV – Transformador variável (0 a 150 volts); T - Transformador duplicador de tensão; D1, D2 – Diodos retificadores para alta tensão; PD – Ponte retificadora; C1, C2, C3 – Capacitor 5000 μ F, 1000 volts; A – Amperímetro; V – Voltímetro; E1, E2 – Conectores aos eletrodos.



Figura 7. Cella utilizada para a degradação sob plasma.



Figura 8. Sistema empregado para a degradação da alizarina. A, fonte de alta tensão; B, voltímetro (monitor da tensão); C, voltímetro (monitor da corrente); D, cela reacional; E, agitador magnético; F, bomba peristáltica; G, pHmetro; H, banho termostático.

3.2. Medidas Espectrofotométricas

Foram feitas varreduras espectrais na faixa de comprimentos de ondas de 300 a 600 nm, para sete amostras com concentrações conhecidas de alisarina e de pH próximo a 4,0 para montar a curva analítica.

O acompanhamento da degradação da alisarina foi realizado através de varredura espectral na faixa de 300 a 600 nm, em alíquotas retiradas de cada amostra.

Utilizou-se um espectrofotômetro Hitachi, marca U-2000; para todas as medidas utilizou-se cela de quartzo de 10,0 mm de trajeto ótico.

3.3. Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas no aparelho Sentix 41/WTW. Foi utilizado um eletrodo combinado de pH.

Foram feitas medidas de pH, no intervalo de uma hora, de cinco em cinco minutos, durante o processo de eletrólise sob plasma, para cada solução.

3.4. Medidas de Voltagem e Corrente

As medidas de voltagem e corrente foram monitoradas, pelos aparelhos portáteis digitais multimeter M3800 e Et - 100 Minipar.

Este monitoramento era necessário para controlar a voltagem entre 580 e 605 volts e a corrente entre 150 e 280 miliampères. Os maiores valores obtidos a cada cinco minutos de descarga elétrica eram anotados até completar o ciclo de reação de 60 minutos.

3.5. Medidas de Temperatura

As medidas de temperatura foram feitas através de um termômetro de mercúrio, disposto diretamente na solução sob descarga.

O maior valor obtido de temperatura a cada cinco minutos de descarga elétrica era anotado até completar o ciclo de reação de 60 minutos, para cada solução.

3.6. Preparo de Soluções

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico, não tendo sido submetidos a qualquer tratamento adicional. As soluções foram preparadas com água deionizada. Toda a vidraria foi devidamente limpa com detergente, água, água destilada e água deionizada.

3.6.1. Solução de sulfato de sódio 0,014 mol L⁻¹

Foram pesados 2,0008 g de Na₂SO₄ (Merck) que foi dissolvido em água deionizada. Em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e aferida com água deionizada.

3.6.2. Solução de alisarina 2,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹

Foram pesados 0,0902g de C₁₄H₇NaO₇.5H₂O (Reagen), que foi dissolvido em uma solução de sulfato de sódio 0,014 mol L⁻¹. Em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completada com solução de sulfato de sódio 0,014 mol L⁻¹.

3.6.3. Soluções de alisarina para a curva analítica

Foram preparadas 7 soluções de alisarina a partir da diluição da solução de alisarina 2,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ em uma solução de Sulfato de Sódio 0,014 mol L⁻¹.

As soluções de alisarina com as concentrações 2,0 x 10⁻⁵, 4,0 x 10⁻⁵, 6,0 x 10⁻⁵, 8,0 x 10⁻⁵, 1,0 x 10⁻⁴, 1,2 x 10⁻⁴, 1,4 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ foram preparadas com os devidos volumes a serem diluídos em balões de 25 mL e serem aferidos com a mesma solução de sulfato de sódio 0,014 mol L⁻¹.

Foi feita uma varredura na faixa de comprimento de onda de 300 a 600 nm para cada concentração, para posterior confecção da curva analítica da absorvância no máximo comprimento de onda versus concentração.

3.6.4. Solução de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Foram pesados 0,0756g de $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), que foi dissolvido em uma solução de sulfato de sódio $0,0140 \text{ mol L}^{-1}$, em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 2000 mL e completada com sulfato de sódio $0,0140 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.5. Solução de sulfato ferroso $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$

Foi pesado 0,1403 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) que foi dissolvido em uma água deionizada, em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL e aferida com água deionizada

3.6.6. Solução de ácido sulfúrico $\pm 0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Foi medido 0,30 mL de solução de H_2SO_4 (Merck) e adicionou-se cuidadosamente em água deionizada. Após resfriamento da solução, transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água deionizada.

3.6.7. Solução de hidróxido de sódio $\pm 0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Foi pesado 0,2g de NaOH (Merck) que foi dissolvido em uma água deionizada, em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL e aferida com água deionizada.

3.7. Amostras

As amostras a serem analisadas foram soluções puras de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; solução de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com concentrações de sulfato de ferro (FeSO_4) $2,0 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$; $1,5 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; solução de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH inicial respectivamente igual a 2, 4, 6 e 8 e uma solução de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com a melhor concentração de ferro(II) e pH inicial 2, 4 e 6.

Para o preparo das soluções de alisarina foi utilizado vermelho de alisarina sulfonato de sódio, desta forma quando no trabalho se refere à solução de alisarina deve-se considerar a espécie vermelho de alisarina sulfonato.

3.8. Procedimento Geral

O sistema mostrado na figura 8 foi empregado para a degradação da alisarina. Os eletrodos foram fixos na tampa da cela e ligados à fonte de alimentação de alta tensão de corrente contínua.

Esta fonte foi alimentada com uma tensão alternada de 110 V e o sistema monitorado continuamente através de dois multímetros, um para o monitoramento da voltagem e o outro para o monitoramento da corrente.

Um volume de 250 mL de solução de alisarina (amostra) foi medido através de um balão volumétrico e transferido para cela reacional, a adição dos volumes de solução de sulfato ferroso $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$ e o acerto do pH eram realizados antes de iniciar a descarga. Após tampada a cela a solução entra em contato com os eletrodos, encaixando-se um termômetro de mercúrio num dos orifício da tampa e um tubo capilar de polietileno em outro orifício, para que as alíquotas fossem retiradas através de uma bomba peristáltica.

Após o sistema montado a fonte de alta tensão era ligada a aproximadamente 600 volts e com uma corrente máxima de 280 miliampères. Com a agitação magnética constante a descarga elétrica era mantida por 60 minutos, e a cada cinco minutos era recolhida uma pequena alíquota através da bomba peristáltica. Foram realizadas três repetições de cada amostra.

Com a alíquota retirada era medido o pH e feito a varredura espectral de 300 a 600 nm. A cada cinco minutos também era registrado a máxima temperatura, voltagem e corrente verificada na cela reacional.

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Característica de Voltagem-Corrente

Na figura 9 é apresentada a curva característica obtida para a variação da corrente em função da tensão aplicada aos eletrodos na cela reacional com sulfato de sódio na concentração de $0,014 \text{ mol L}^{-1}$, durante o processo de degradação da alisarina sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão.

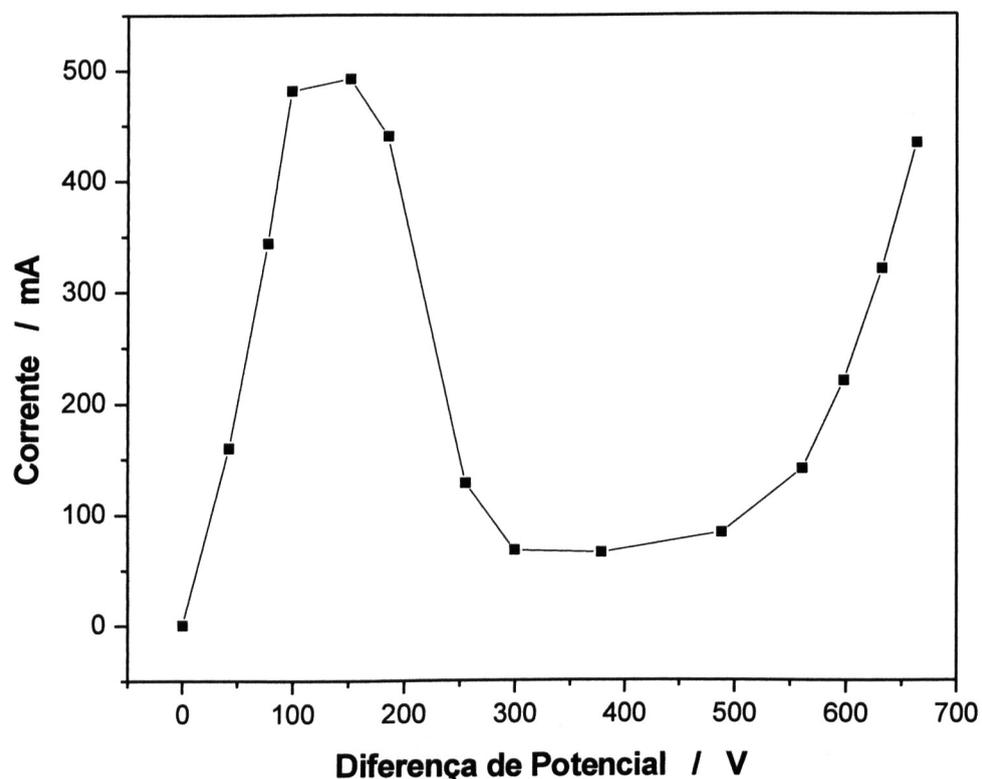


Figura 9. Curva característica da corrente contra a tensão.

Esta relação entre a diferença de potencial aplicada e corrente (figura 9) mostra três partes distintas.

A primeira parte na faixa de zero a 100 volts, a corrente aumenta quase proporcionalmente com o aumento na tensão aplicada, sugerindo que a eletrólise segue as leis de Ohm e Faraday neste estágio, atribuída principalmente à oxidação do oxigênio da água no ânodo e da redução do hidrogênio no cátodo.

Já na segunda parte que vai de 100 a 400 volts, quando a tensão chega em 200 volts faíscas podem ser observadas em torno do ânodo e a corrente torna-se muito instável. Isto pode ser explicado pelo fato que muito calor é produzido na extremidade do ânodo, tendo por resultado a vaporização da água que cerca o ânodo e a corrente diminui bruscamente, uma vez que o vapor de água não é um bom condutor de eletricidade. Uma vez que a eletrólise normal ainda é observada, a corrente não chega a zero [40, 44].

Na terceira etapa, quando a diferença de potencial é maior que 400 volts, inicia-se um processo complexo que inclui a vaporização e a ionização da água, juntamente com os processos de decomposição do material em solução. Isto está de acordo com vários estudos que foram feitos a fim de esclarecer esta etapa da eletrolise de alta tensão em meio aquoso [40, 45, 46].

Observou-se que quando a tensão ultrapassava a diferença de potencial de 600 volts, começava a ocorrer à degradação do ânodo. Desta forma optou-se por trabalhar com uma tensão de no máximo 600 volts.

4.2. Monitoramento da corrente, voltagem e temperatura

Monitoraram-se corrente, temperatura e voltagem durante todo o processo de degradação plasmática, para efeito comparativo.

Na tabela 6 encontram-se as médias da máxima voltagem, corrente e temperatura em intervalos de 5 minutos num tempo total de 1 hora de reação em cada amostra de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 3.. Média da voltagem, corrente e temperatura.

Amostra	Voltagem	Corrente(mA)	Temperatura(°C)
Alisarina pH 4	587	270	34
Alisarina pH 2	601	240	32
Alisarina pH 6	602	230	33
Alisarina pH 8	599	250	33
Alis + 2×10^{-5} mol L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 4	593	250	35
Alis + 5×10^{-5} mol L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 4	597	230	32
Alis + 2×10^{-4} mol L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 4	586	220	35
Alis + $1,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 4	605	230	33
Alis + 2×10^{-5} mol L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 2	599	220	35
Alis + 2×10^{-5} mol L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 6	594	250	33

Como se pode verificar na tabela 3 a voltagem manteve-se entre 593 e 605 V, a corrente entre 220 e 270 mA e a temperatura entre 32 e 35 °C, não ocorrendo assim grandes variações destas variáveis entre uma amostra e outra.

4.3. Determinação da Concentração da Alisarina

4.3.1. Curva Analítica

Na construção da curva analítica a concentração da alisarina foi variada de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em sete soluções, possuindo um pH aproximado de 4,0 em todas as soluções, tendo efetuado varreduras espectrais na faixa de 300 nm a 600 nm.

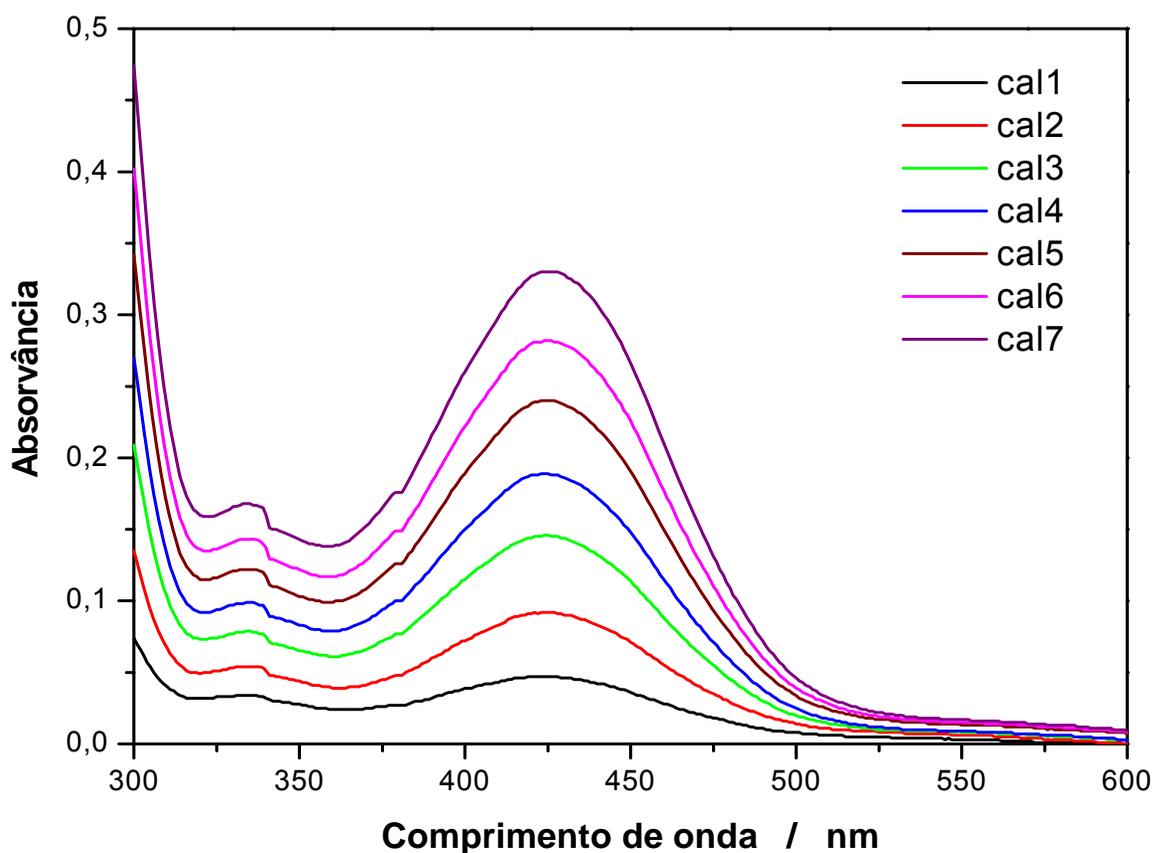


Figura 10. Espectros de absorvância da alisarina em diferentes concentrações. Cal1: 2×10^{-5} mol L⁻¹, Cal2: 4×10^{-5} mol L⁻¹, Cal3: 6×10^{-5} mol L⁻¹, Cal4: 8×10^{-5} mol L⁻¹, Cal5: $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, Cal6: $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, Cal7: $1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Como se pode observar na figura 10 a maior absorvância ocorre no comprimento de onda igual a 424 nm. Relacionando-se os valores de absorvância neste comprimento de onda com as correspondentes concentrações de alisarina, obteve-se a curva analítica mostrada na figura 11. As características da curva analítica para determinação de alisarina são mostradas na tabela 4.

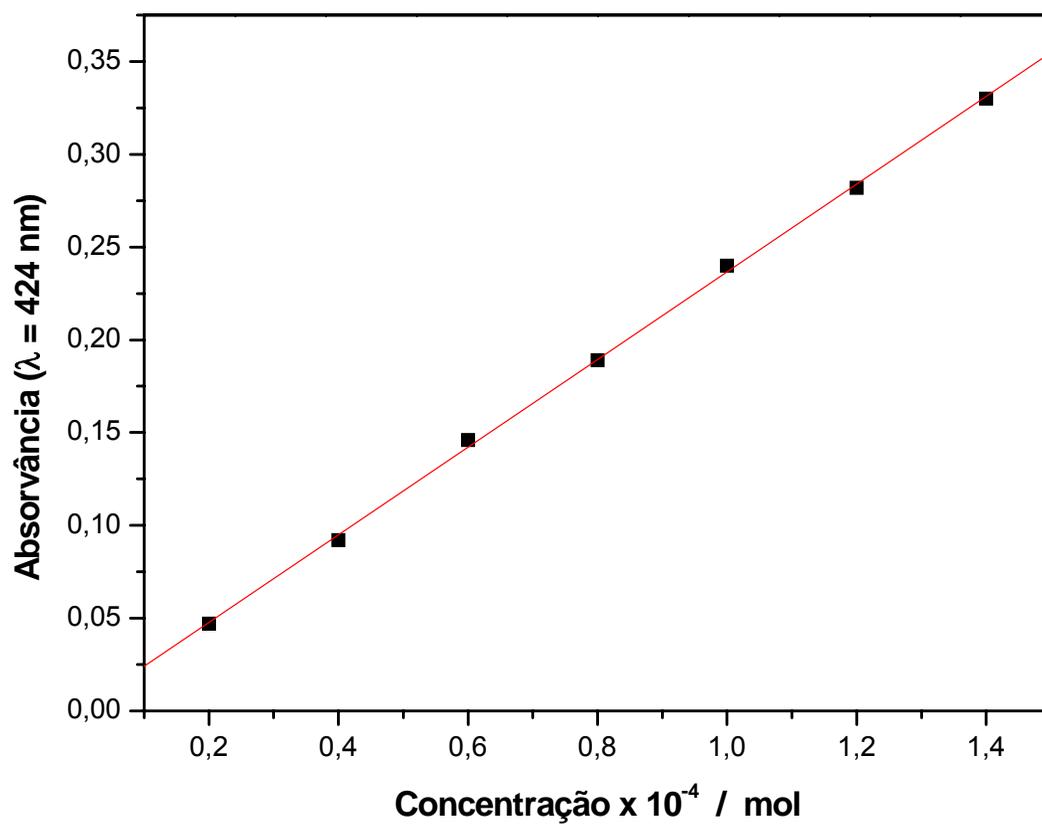


Figura 11. Curva analítica para a determinação de alisarina

Tabela 4. Características analíticas da determinação de alisarina . A, absorvância; C, concentração de alisarina, mol L⁻¹.

Equação da curva	$A = 4,28571 \cdot 10^{-4} + 0,23625C$
Coeficiente de determinação, r (%)	99,97
Precisão, pdr*	0,0028

*desvio-padrão relativo

4.4. Degradação da Alisarina

Na Figura 12 apresentam-se os espectros de absorção na faixa de 300 a 600 nm para a alisarina. O espectro inicial referente a amostra de alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com pH 4,3 mostra a forte absorção em 424 nm, antes da reação, reduzindo-se gradualmente a cada cinco minutos de aplicação da descarga elétrica de 600 volts e corrente máxima de 300 mA. Evidência pela remoção da cor, que a alisarina foi degradada gradualmente dentro deste processo.

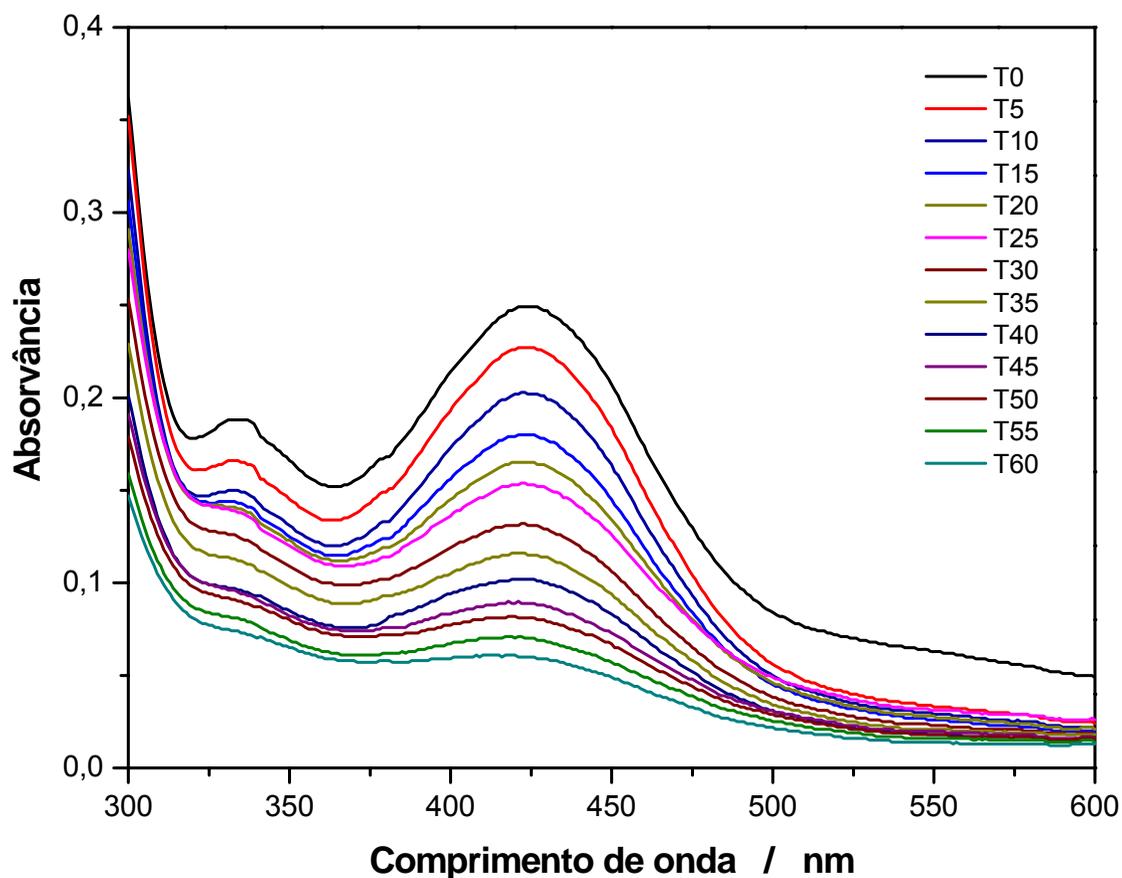


Figura 12. Espectros da alisarina após eletrólise sob plasma, com concentração inicial de $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 4,3 obtidos em intervalos de 5 minutos num tempo total de 1 hora.

Através da equação 25 pode-se calcular a taxa de degradação da alisarina em cada intervalo de tempo [41].

$$\text{Taxa de degradação} = (\sum A_0 - \sum A_t) / \sum A_0 \quad (\text{equação 25})$$

Na equação 25 temos que A_0 é a absorvância da amostra sem ter tido nem um contato com o plasma, e A_t é a absorvância da amostras em diferentes tempos de contato com o plasma.

Assim, calculando a taxa de degradação, podem ser feitos gráficos de taxa de degradação e de concentração da alisarina em diferentes tempos de reação, conforme figura 13. Como pode-se observar que a alisarina atingiu uma taxa de degradação de aproximadamente 70% (B), em 60 minutos.

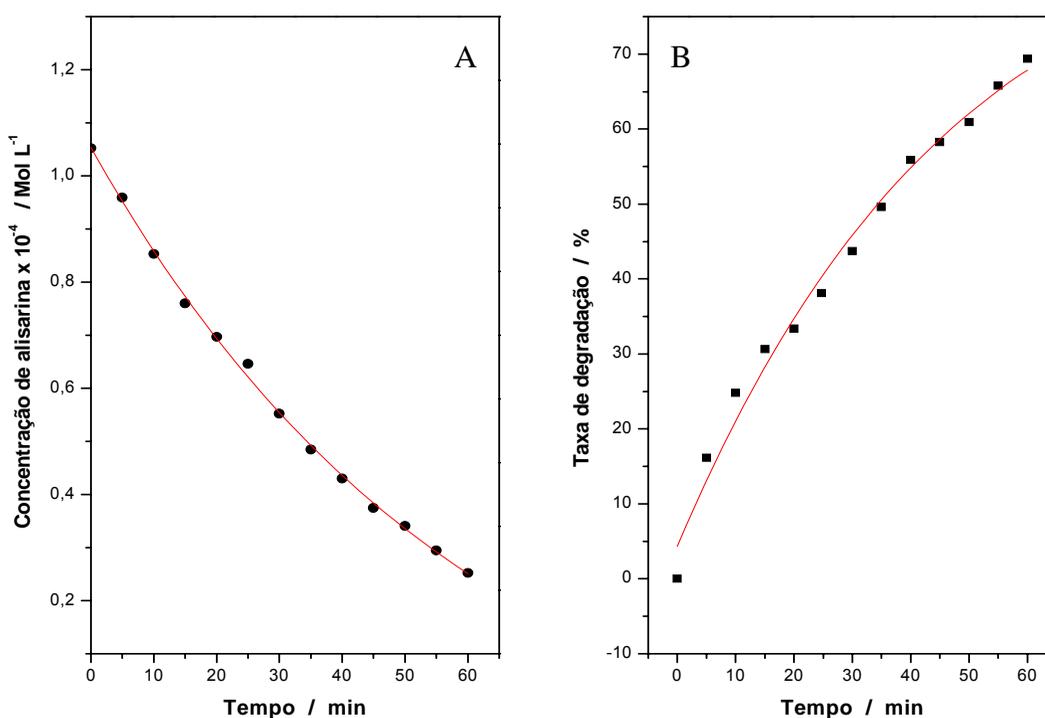


Figura 13. Variação da concentração (A) e taxa de degradação (B) da alisarina após eletrólise sob plasma obtidos em intervalos de 5 minutos num tempo total de 1 hora.

Essa degradação pode ser explicada pelas descargas de alta tensão na água que geram o plasma que iniciam a formação de um campo elétrico elevado, da radiação ultravioleta intensa, das ondas de choque e, especialmente, das espécies químicas reativas, como radicais (OH^\bullet , H^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet) e das espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2); os radicais hidroxil e o peróxido de hidrogênio são os mais importantes para processos da oxidação. Estes efeitos têm vários papéis importantes em regiões diferentes da aplicação no líquido e o valor de suas contribuições depende fortemente da energia da descarga [29, 39, 40].

O radical OH^\bullet é o oxidante que controla o processo avançado da oxidação aplicado na alisarina. Gao et al (2006) propuseram o mecanismo da degradação da alisarina por eletrólise sob plasma, conforme mecanismo disposto na figura 2.

4.5. Variação do pH na degradação da alisarina

No decorrer da reação de degradação da alisarina $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com pH 4,3 verificou-se que o pH da solução diminuiu até o tempo de 30 minutos e logo após sofreu um ligeiro aumento até se completar o tempo de 60 minutos, como pode ser verificado na figura 14.

Neste estudo, a diminuição do pH pode ser causada devido à formação dos ácidos orgânicos no início, de acordo com o mecanismo da figura 2, e a liberação do dióxido de carbono da solução causando o aumento do pH, (Figura 14).

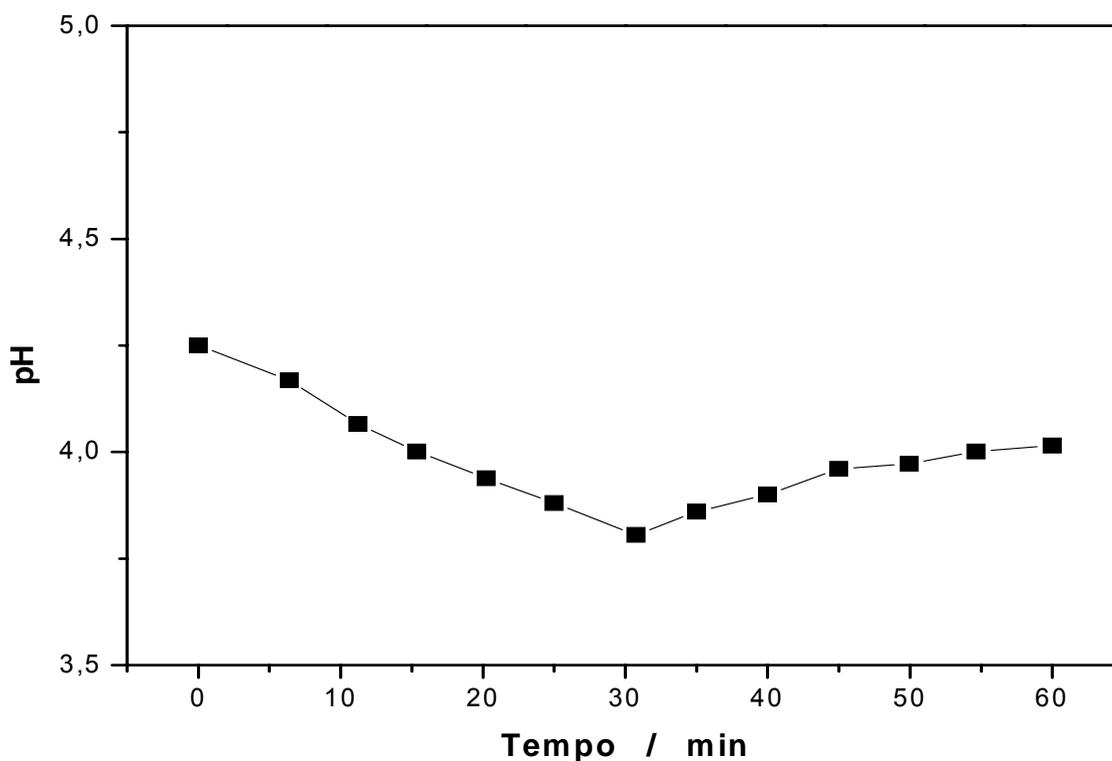


Figura 14. Variação do pH durante a degradação da alisarina.

4.6. Características Cinéticas

A degradação da alisarina por plasma foi observada em função do tempo. Foi obtido um gráfico de $\ln(C_{m,t}/C_{m,o})$ versus tempo, e, como verificado na figura 15, um comportamento linear característico de uma reação de primeira ordem foi encontrado.

Observa-se que a reação segue a lei de velocidade da primeira ordem, com isso determina-se a constante de velocidade que é igual ao coeficiente angular. As características da curva da constante de velocidade da reação de primeira ordem estão dispostas na tabela 5.

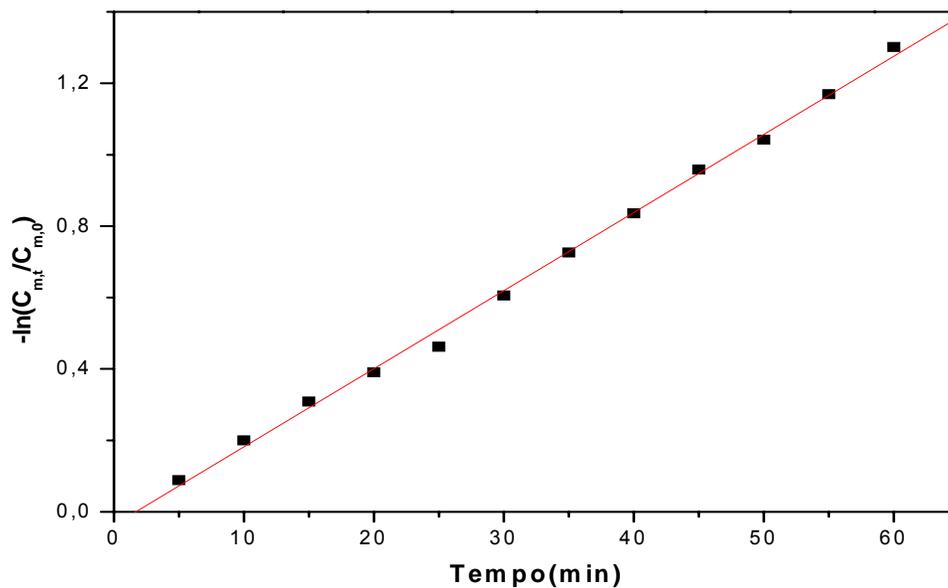


Figura 15. Determinação da constante de velocidade da reação de primeira ordem, da degradação da alisarina sob plasma.

Tabela 5. Características da curva de determinação da constante de velocidade de uma reação de primeira ordem.

Equação da curva	$-\ln(C_{m,t}/C_{m,0}) = b + m \cdot t$
Coeficiente Linear (b)	-0,037
Coeficiente Angular (m)	0,022
Coeficiente de determinação r (%)	99,86

De acordo com a lei da velocidade de primeira ordem a constante de velocidade (k_0) é igual ao coeficiente angular da reta, portanto o k_0 é igual a $0,022 \text{ min}^{-1}$.

4.7. Efeito da variação de pH na degradação da alisarina

Foi feito um estudo para verificar se a mudança do pH interfere diretamente na degradação da alisarina. O pH inicial da amostra foi ajustado, usando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, para valores de pH respectivamente iguais a 2, 4, 6 e 8 e a concentração da alisarina mantida em $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Verificou-se com os resultados obtidos (figura 16) que o pH é uma variável que interfere na degradação de alisarina, pois no menor valor de pH (pH = 2) conseguiu degradar aproximadamente 60% da alisarina, já no maior valor (pH = 8) obteve-se uma degradação de aproximadamente 78%. Este aumento da degradação da alisarina no pH mais elevado, provavelmente se deve à desprotonação da alisarina, que é destruída mais facilmente [4].

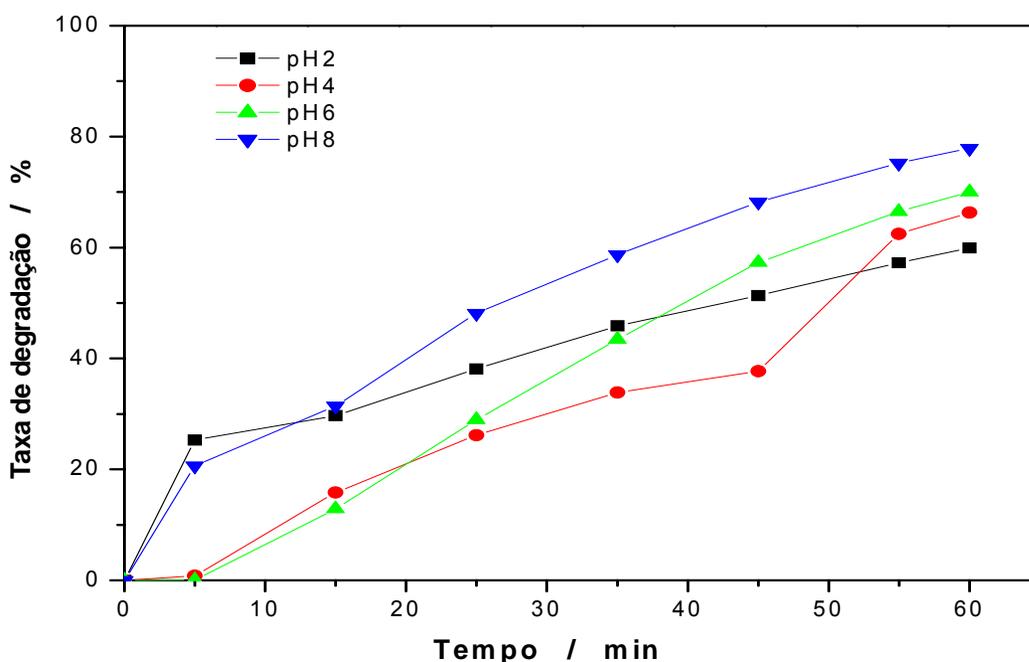


Figura 16. Taxa de degradação da alisarina em diferentes valores de pH.

4.8. Degradação da alisarina com a adição de Fe^{2+}

Em vários estudos precedentes [11, 13] verificou-se que a presença do íon Fe^{2+} pode melhorar a degradação de corantes, desta forma procedeu-se a experimentos com este íon em várias concentrações e em diferentes valores de pH.

Na figura 17 é mostrado a taxa da degradação da alisarina, para uma concentração inicial de $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em vários tempos de eletrólise sob plasma numa diferença de potencial de 600 volts e concentrações do íon Fe^{2+} na faixa de $5,0 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para determinação da melhor concentração deste íon que catalisa a reação.

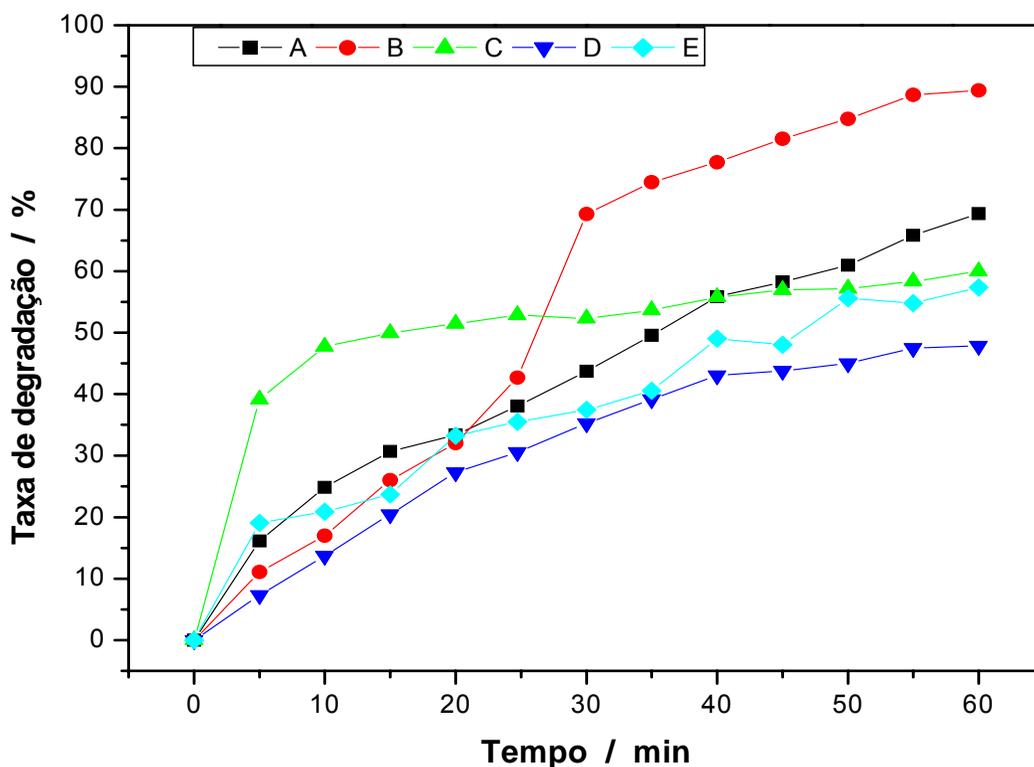
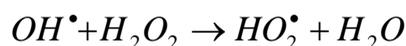
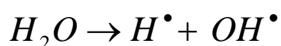


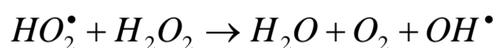
Figura 17. Taxa de degradação da alisarina após determinado tempo de reação em diferentes concentrações do íon Fe^{2+} . (A: Não contém Fe^{2+} , B: $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , C: $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , D: $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , E: $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+}).

Como é observado na figura 17 a concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} é a que melhor apresenta o efeito catalisador na reação podendo alcançar uma taxa de degradação de 89,40% da solução de alisarina em sessenta minutos e 70% de degradação em menos de 30 minutos de reação, superior à degradação da amostra de alisarina sem a adição do íon Fe^{2+} que após sessenta minutos degrada-se 69,38% e em trinta minutos 43,72%.

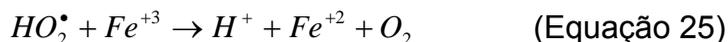
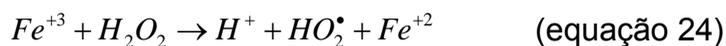
Sobre a ação do íon de Fe^{2+} na eletrólise por plasma, Souza et al (2006) [19] propuseram os mecanismo a seguir:



A remoção e a destruição final do composto orgânico em solução aquosa ocorre primeiramente em consequência da reação de três espécies reativas OH^\bullet , H^\bullet e e^\bullet . Geralmente, somente o peróxido de hidrogênio não facilitaria a degradação, já na presença do íon Fe^{2+} , ocorre à formação do radical hidroxila como se pode observar na equação a seguir [42,47]:



Nas concentrações mais elevadas do íon Fe^{2+} a degradação pode ser prejudicada pelo excesso do íon, que sofre uma oxidação formando o íon Fe^{3+} , como pode-se observar na equação 24, este íon pode reagir com o peróxido formando radicais de menor potencial oxidativo de acordo com a equação 25.



4.9. Efeito conjunto do pH e Fe^{2+} na degradação da alisarina

Após determinar a melhor concentração do íon Fe^{2+} para acelerar a degradação da alisarina, foi feito um estudo para verificar se a mudança do pH inicial interfere diretamente na catalise da reação do íon Fe^{2+} .

O pH inicial da amostra foi ajustado, usando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, para valores de pH iguais a 2, 4 e 6; valores maiores de pH não puderam ser estudados devido à precipitação de hidróxido de ferro(II).

Na figura 18 é apresentada a taxa da degradação da alisarina, na concentração inicial de $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com concentração do íon Fe^{2+} de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2, 4 e 6, durante 60 minutos de exposição ao plasma numa diferença de potencial de 600 volts.

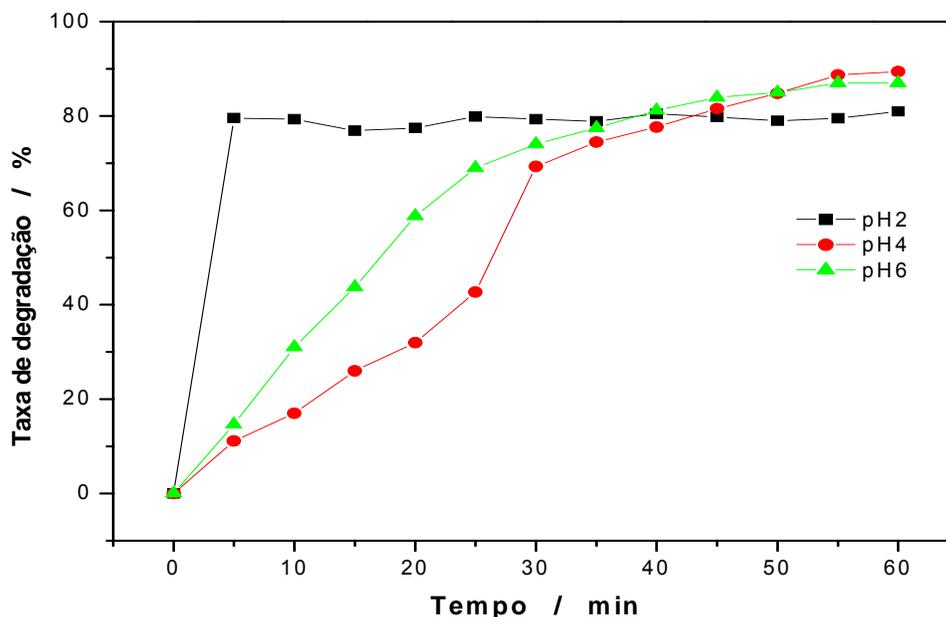


Figura 18. Taxa de degradação da alisarina com a concentração $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} em pH 2, 4 e 6.

Pode-se verificar na figura 18 que a taxa de degradação de alisarina não variou com a variação de pH em sessenta minutos de reação; mais em pH 2,0 pode-se observar um grande aumento na velocidade da degradação em apenas cinco minutos de contato da solução com o plasma, ocorrendo uma degradação da alisarina da ordem de 80%.

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo da degradação do corante alisarina, em diversas condições, por meio de eletrólise de alta voltagem e baixa corrente.

A partir destes estudos obteve-se 69,38% de taxa de degradação da alisarina em 60 minutos de contato com o plasma, em uma diferença de potencial de aproximadamente 600 volts e uma corrente máxima de 230 miliampères. Pode-se verificar que no início da reação ocorre um aumento do pH devido principalmente à formação de ácidos orgânicos produzido na quebra da molécula de alisarina, mas após um tempo de reação o pH devido a degradação destes ácidos que são liberados na forma de gás carbônico.

Pode-se observar também a interferência do pH na degradação do composto. Ajustando o pH da amostra para 8 obteve-se uma taxa de degradação de 77,9% do composto, isto se deve a forma desprotonada que é destruída mais facilmente [4].

De acordo com este estudo, o íon Fe^{2+} tem um grande efeito como catalisador da reação de degradação de alisarina por eletrólise de alta tensão. Em uma concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} a taxa de degradação de alisarina é de aproximadamente 90% em sessenta minutos de contato com o plasma. Aproximadamente 70% da alisarina já estava degradada em menos de 30 minutos de reação, muito superior à amostra de alisarina sem a adição do íon Fe^{2+} que após os sessenta minutos consegue degradar 69,38% e em trinta minutos apenas 43,72%. Além disso no presente trabalho pode-se observar que o aumento da concentração do íon ferro (II), prejudicou a taxa de degradação da alisarina.

Portanto conclui-se que a eletrólise por descarga elétrica é uma técnica com grande potencial para a degradação de compostos orgânicos e a reação pode ser catalisada com a adição do íon Fe^{2+} .

Assim, é bastante pertinente e promissor o estudo da aplicação de eletrolise de alta tensão para minimizar problemas ambientais, principalmente na degradação de corantes.

Recomendações Futuras

6. RECOMENDAÇÕES FUTURAS

A partir deste experimento, pode-se em estudos posteriores testar diferentes concentrações de corantes e soluções com misturas de corantes.

Avaliar os produtos de formação na degradação do corante, por cromatografia líquida de alta eficiência para acompanhar o que é formado durante toda a reação.

Determinar e quantificar o CO_2 formado, já que esse é uma das características da eficiência do processo de degradação.

Testar diferentes íons para avaliar o seu efeito catalisador e diferentes eletrodos.

Empregar planejamentos fatoriais sobre as variáveis para fazer um estudo quimiométrico, da degradação de corantes.

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Tese de mestrado da engenharia química de Florianópolis - SC, 124f, 2002.

[2] HERRMANN, J. M.; VAUTIER, M.; GUILLARD, C. **Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine**. Journal of Catalysis. v 201, 46-59 p, 2001.

[3] SCHRANK, S.G., **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, SP, 2000.

[4] GAO, J. ; YU, J.; LU, Q.; HE, X.; YANG, W.; LI,Y.; PU, L.; YANG, Z., **Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis**. Dyes and Pigments. 1-6 p, 2006.

[5] GAO, J. ; LIU, Y.; YANG, W; PU, L.; YU, J.; LU, Q., **Oxidative degradation of phenol in aqueous eletrolyte Induced by plasma from a direct glow discharge**. Institute of Physics Publishing Plasma Sources Science And Technology, Plasma Sci Technol, 12, 533-538 p, 2003

[6] PU, L.; Gao, J.; YANG, W.; LI, Y.; YU, J.; HUANG, D. **Oxidative Degradation of 4-chlorophenol in Aqueous Induced by Plasma with Submersed Glow Discharge Electrolysis**. Plasma Science & Technology, v 7, Nº.5, 3048-3050 p, 2005.

[7] TEZUKA, M.; IWASAKI, M., **Plasma - induced degradation of aniline in aqueous solutions**. Thin Solid Films, 386, 204-207 p, 2001.

- [8] GAO, J.; YU, J.; LU, Q.; YANG, W.; LI, Y.; PU, L., **Plasma degradation of 1-naphthylamine by glow-discharge electrolysis**. Pakistan Journal of Biological Sciences, 7 (10), 1715-1720 p, 2004.
- [9] TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T., **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes**. Water Research, v 34, N° 1, 237-333 p, 2000.
- [10] KAMMRADT, P. B., **Remoção de cor de efluente de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Paraná - PR, 107f, 2004.
- [11] GAO, J.; YU, J.; LI, Y.; HE, X.; BO, L.; PU, L.; YANG, W.; LU, Q.; YANG, Z., **Decoloration of Aqueous Brilliant Green by Using Glow Discharge Electrolysis**. Journal of Hazardous Materials, B137, 431-436 p, 2006.
- [12] NIGAM, P.; ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R., **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**. Bioresource Technology, v 77, 247-255 p, 2001.
- [13] PERUZZO, L, C., **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina - SC, 93f, 2003.
- [14] KIMURA, I.Y., **Adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. Exame de qualificação. Universidade Federal de São Carlos - SP, 1998.
- [15] TANG, W. Z.; AN, H., **UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions**. Chemosphere, v 31, N° 9, 4157-4170 p, 1995.

[16] KUNZ, A.; PERALTA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N., **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v 25, N° 1, São Paulo, 2002.

[17] http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_101_044_09.pdf.

[18] GARFIELD, S.; NORTON, P., **How One Man Invented a Color That Changed the World**, W.W. Norton & Company, 2002.

[19] HU, Z.; WANG, X.; GAO, J.; DENG, H.; LU, X.; KANG, J., **A study on water treatment induced by plasma with contact glow discharge electrolysis**. Plasma Science & Technology, v 3, N° 5, 927-932 p, 2001.

[20] SOUZA, C. R. L., **Degradação de Corantes Reativos e Remediações de Efluentes Têxteis por Processos Avançados envolvendo Ferro Metálico**. Dissertação de mestrado da Universidade Federal do Paraná - PR, 100f, 2006.

[21] GONÇALVES, M.S.T.; PINTO, A.M.F.; PLASÊNCIA, E.M.M.S.; QUEIROZ, P.M.S., **Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂**. Chemosphere, v. 39, N° 5, 781-786 p, 1999.

[22] FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; ZAMARA, P., **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organoclorados**. Química Nova, v 23, N° 4, 504-511 p, 2000.

[23] LUKES, P., **Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge**, Ph.D. Thesis, Prague, 131f, 2001.

[24] OPPENLÄNDER, T., **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003.

[25] SAVALL, A., **Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents**. *Chimia*, v 49, 23-27 p, 1995.

[26] FUKUNAGA, M. T., **Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise foto-assistida**, dissertação de mestrado da Universidade Estadual de Campinas - SP, 126f, 2003.

[27] ALVEREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D., **The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols and compounds from aqueous effluents**. *Electrochimica Acta*, v 44, N° 14, 2483-2492 p, 1999.

[28] CHIANG, L. C., CHANG, J. E., TSENG, S., **Electrochemical oxidation retreatment of refractory organic pollutants**. *Water Science Technology*, v. 36, n° 2-3, 123-130 p, 1997.

[29] COMNINELLIS, C.H., DE BATISTI, A., **Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution**. *Journal de Chimie Physique et de Physico-ChemieBiologique*, v 93, 673-679 p, 1996

[30] FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. H., **Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes**. *Current Topics in Electrochemistry*, v 5, 71-91 p, 1997.

[31] SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. H., **Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using nafion® as electrolyte**. *Electrochimica Acta*, v 42, N° 13-14, 2013 - 2018 p, 1997.

[32] HU, Z.; WANG, X.; GAO, J.; DENG, H.; HOU, J.; LU, X.; KANG, J., **A Study on Water Treatment Induced by Plasma with Contact Glow Discharge Electrolysis**. *Plasma Science & Technology*, v 3, N° 5, 927-932, 2001.

[33] PARMON, V, N. **Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology**. Catalysis Today, v 39:3, 137-144 p, 1997.

[34] PELEGRINI, R. T.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURAN, N. **Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes**, Applied Catalysis B: Environmental, v 22, 83-90 p, 1999.

[35] PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLLI, R., **Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft Mill effluent**. Environmental Science & Technology, v 35, Nº 13, 2849-2853 p, 2001.

[36] DENARO, A. R., **A Model for glow discharge electrolysis**, ElectrochimicaActa, v 20, 669-673 p, 1975.

[37] BERTAZZOLI, R., PELEGRINI, R. T. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova, v. 25, nº 3, 477-482 p, 2002.

[38] ALVES, C. J., **Nitretação a plasma**, Fundamentos e Aplicações. Apostila, 108p, 1994.

[39] AMANO, R.; TEZUKA, M., **Mineralization of alkylbenzenesulfonates in Water by means of contact glow discharge electrolysis**. Water Research, v 40, 1857-1863 p, 2006.

[40] GAO, J.; LI, Y.; YANG, W.; BO, L.; YU, J.; PU, L., **Application of the multi-electrode in the degradation of alizarin red induced by glow discharge plasma**, Plasma Science & Technology, v 8, Nº 2, 198-201 p, 2006.

[41] LU, Q.; YU, J.; GAO, J. **Degradation of 2,4-dichlorophenol by using glow discharge electrolysis**, Journal of Hazardous Materials B 136, 526-531 p, 2006.

[42] GAO, J.; WANG, X.; HU, Z.; DENG, H.; HOU, J.; LU, X.; KANG, J., **Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis**, Water Research, v 37, 267-272 p, 2003.

[43] ATKIS, P.; PAULA, J., **Físico-química**, v 3, 7º ed, 2002.

[44] PELEGRINI, R. T.; DURAN, N.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, A. R. , **Photoelectrochemical degradation of lignin**, Journal of Applied Electrochemistry, v 30, 953-958 p, 2000.

[45] LU, Q.; YU, J.; GAO, J, **Glow discharge induced hydroxyl radical degradation of 2-Naphthylamine**, Plasma Science & Technology, v. 7, Nº 3, 2856-2859 p, 2005.

[46] GAI, K., **Plasma-induced degradation of diphenylamine in aqueous Solution**. Journal of Hazardous Materials, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.014.

[47] MAZZOCCHI, G. A.; BONTEMPELLI, G.; MAGNO, F., **Glow Discharge Electrolysis on Ferrous and Ceric Sulphate Solutions**. J. Electroanal. Chem., 67, 191-119 p, 1976.