

## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E ESTÁVEIS PARA O TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES

Flaviana F. F. Ferro<sup>1\*</sup>, Nathália M. P. Queiroz<sup>2</sup>, Carmem L. P. S. Zanta<sup>3</sup>, Josealdo Tonholo<sup>3</sup>

1. Estudante de Eng. Ambiental e Sanitária do Centro de Tecnologia da UFAL

2. Pesquisadora do departamento de Química e Biotecnologia, UFAL

3. Departamento de Química e Biotecnologia - UFAL/ Orientadores

### Resumo:

O despejo de efluentes sem tratamento prévio vem gerando grandes transtornos no que se refere ao controle da poluição ambiental, é uma das maiores preocupações da população mundial. Os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) constituem uma alternativa viável para o tratamento desses efluentes por possuírem alto poder de oxidação frente a diversos compostos poluentes. No presente trabalho foram desenvolvidos catalisadores heterogêneos para o tratamento eletroquímico de efluentes, utilizando o corante amarelo sol como poluente modelo. Os resultados indicaram que as composições representadas genericamente por  $Ti/Ne_{0,3}Me_{0,3}Pe_{0,4}O_2$  e  $Ti/Ne_{0,5}Pe_{0,5}O_2$  foram tão eficientes quanto a composição comercial, reduzindo aproximadamente 93% da concentração do corante (inicial  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Os eletrodos também apresentaram estabilidade após reações consecutivas. Esses resultados são promissores incentivando a busca de novas concentrações catalíticas com maior eficiência e estabilidade.

**Palavras-chave:** Eletroquímica; ADE; Eletrooxidação.

**Apoio financeiro:** CNPq, FINEP, FAPEAL; UFAL.

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** UFAL.

### Introdução:

Com o agrave da poluição ambiental ao decorrer das gerações, se faz cada vez mais necessária a busca pela remediação imediata de bens naturais imprescindíveis para a sobrevivência humana, tais como os recursos hídricos. Devido a essa necessidade, a comunidade científica mundial está mobilizando-se na busca de tecnologias que solucionem essa problemática de maneira efetiva e sustentável.

O tratamento desses poluentes é indispensável para a saúde humana e de ecossistemas aquáticos. Nesse contexto, os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) constituem uma alternativa viável para o tratamento desse tipo de efluente por possuírem alto poder de oxidação frente a diversos compostos poluentes<sup>1-3</sup>. No processo eletroquímico a composição do material eletródico é fundamental, determinando a eficiência do processo e o mecanismo das reações envolvidas. Dentre os materiais eletródicos amplamente empregado no tratamento de efluentes se destacam os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE<sup>®</sup>) devido a alta eficiência e estabilidade química e mecânica.

ADE<sup>®</sup> consiste de um suporte metálico, sobre o qual é depositado uma mistura de óxidos, usualmente por decomposição térmica de uma solução de sais precursores. Normalmente a camada ativa de óxidos é uma mistura contendo: um óxido com propriedades catalíticas (p ex.  $RuO_2$ ,  $IrO_2$ ); um óxido que fornece a estabilidade química e mecânica (p. ex.  $TiO_2$ ) e freqüentemente outros aditivos para modelar as propriedades. A atividade eletroquímica dos eletrodos depende da estrutura cristalina e eletrônica dos componentes, bem como do grau de mistura dos óxidos<sup>4</sup>.

Vários estudos têm sido realizados variando a composição da camada de óxido, buscando aumentar as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos. Dentro deste contexto o presente trabalho buscou desenvolver catalisadores eletroquímicos com eficiência para degradação de poluentes orgânicos visando o tratamento eletroquímico de efluentes. Nesse estudo foram desenvolvidos catalisadores unitários, binários e ternários de composição  $Ti/MeO_x$ ,  $Ti/MeO_xNeO_y$  e  $Ti/MeO_xNeO_yXiO_z$  sendo Me/Ne/Xi metais de transição de interesse, com alto potencial tecnológico em tratamento de efluentes por processo eletroquímico.

### Metodologia:

Preparou-se catalisadores do tipo  $MeO_x$ , sendo Me os metais de transição de interesse, que não serão especificados por motivos de sigilo. Os suportes utilizados para a síntese dos catalisadores foram placas de titânio expandido. As placas com as dimensões de 2 cm X 2 cm foram desengorduradas com álcool isopropílico, lavada com água destilada e mergulhada em uma solução de ácido oxálico 10% em ebulição durante 5 min. Em seguida, foi lavada abundantemente com água destilada e seca através de jato de ar quente.

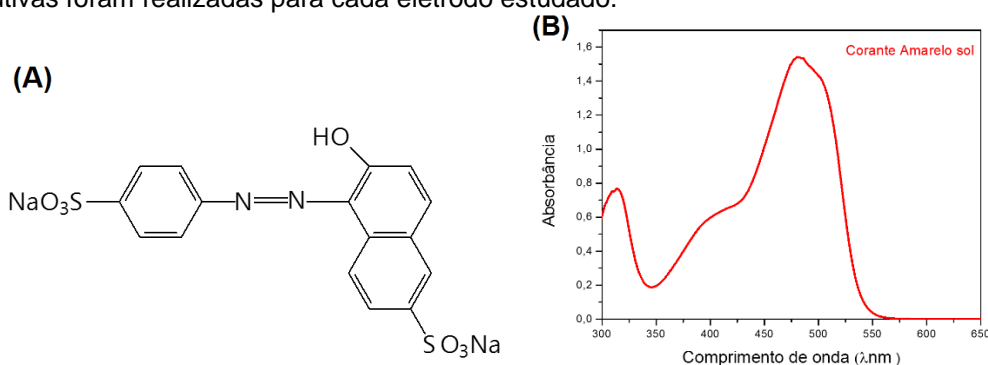
Após a preparação do suporte, foi preparada uma solução do sal precursor do metal de transição com água destilada e ácido clorídrico P.A. (1:1 v/v) em uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa solução foi depositada por toda a placa, após a mesma ter sido limpa, seca e pesada. Para isso, foram feitas sucessivas pinceladas. O

solvente nesta etapa foi evaporado com o auxílio de uma pistola de ar quente. Em seguida, a placa foi levada à mufla, à 400 °C, durante 10 min. Após esse período de tempo, o material foi pesado para monitoramento da massa depositada. Esse procedimento foi repetido até a obtenção da massa desejada. Para finalizar, a placa foi levada à mufla para uma calcinação final por 2h. Todos os catalisadores foram sintetizados em duplicata.

O preparo do efluente sintético foi realizado tomando o amarelo sol (AS) (Fig. 1A) como poluente modelo. O corante foi utilizado sem nenhuma purificação adicional e as soluções utilizadas para a avaliação da eficiência dos eletrodos foram preparadas a uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> com água destilada. A eficiência da reação avaliada em função da redução da concentração do corante determinada por espectroscopia de absorção UV-Vis.

Soluções aquosas do mesmo corante, também foram preparadas, com diferentes concentrações (0,001 a 0,050 g L<sup>-1</sup>) para construção da curva de calibração, através da absorvância destas soluções no comprimento de onda  $\lambda = 482$  nm (Fig. 1B), utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-180). Esse procedimento foi realizado em triplicata.

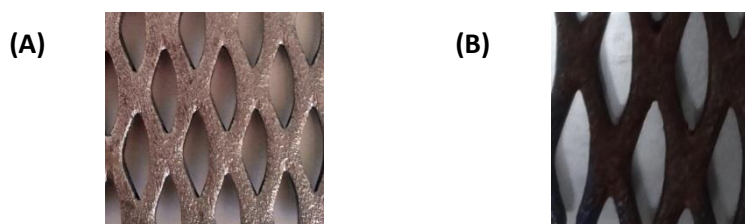
As reações eletroquímicas foram realizadas em batelada com 50 mL da solução do efluente sintético sob agitação magnética. Nas eletrólises utilizou-se os catalisadores preparados como ânodo e ADE® comercial (2 cm x 2 cm), como cátodo. O eletrólito suporte utilizado foi o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>), a densidade de corrente estudada foi de 15 mA cm<sup>-2</sup> e o tempo total de reação foi de 2h. Foram realizadas eletrólises utilizando ADE comercial (2 cm x 2 cm) também como ânodo, objetivando comparar a sua eficiência na oxidação do corante com a dos eletrodos sintetizados no presente estudo. Os experimentos foram realizados em duplicata e três reações consecutivas foram realizadas para cada eletrodo estudado.



**Figura 1:** (A) Estrutura molecular do corante Amarelo Sol; (B) Espectro UV-VIS dos efluentes com AS.

### Resultados e Discussão:

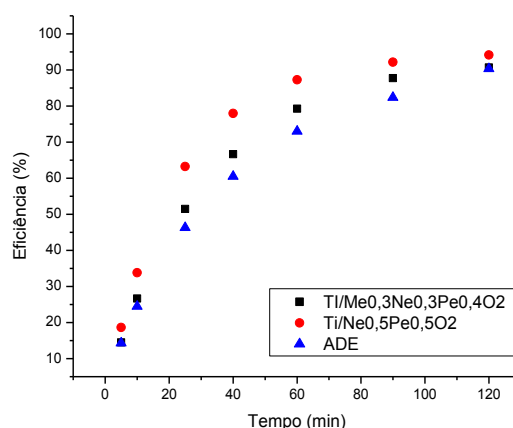
No que se refere a preparação de catalisadores unitários, o procedimento de síntese executado se mostrou eficiente e a deposição do material precursor no suporte de titânio foi possível, bem como a obtenção da massa desejada e, conseqüentemente, a obtenção de catalisadores unitários, como evidenciado na Figura 2.



**Figura 2.** Eletrodos utilizados. (A) suporte deTi; (B) eletrodos com o catalisador depositado

A Figura 3 mostra a variação da concentração do corante em função do tempo de reação para os catalisadores com composição binária, ternária e ADE comercial.

Na Figura 2, é notório que os catalisadores sintetizados foram um pouco mais eficientes que o ADE comercial durante a reação, mas ao final de 2h de reação apresentou um percentual de oxidação do corante de 90,71% para o catalisador Ti/Ne<sub>0,3</sub>Me<sub>0,3</sub>Pe<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> e de 94,12% para o catalisador Ti/Ne<sub>0,5</sub>Pe<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e de 90,32% para a composição comercial.



**Figura 3.** Eficiência da oxidação do corante em função do tempo de reação para diferentes composições eletródicas.

A Tabela 1 apresenta a concentração do poluente ao final de cada reação, sendo em torno de 3mg para as reações onde o ADE comercial foi utilizado como ânodo e cerca de 5 mg e 3 mg para as reações onde os ânodos utilizados foram os catalisadores Ti/Ne<sub>0,3</sub>Me<sub>0,3</sub>Pe<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ne<sub>0,5</sub>Pe<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> respectivamente.

Em relação a eficiência de redução da concentração do corante, as composições Ti/Me<sub>0,3</sub>Ne<sub>0,3</sub>Pe<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ne<sub>0,5</sub>Pe<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> apresentaram aproximadamente a mesma eficiência da composição comercial. Mas o mais importante a destacar é a estabilidade dos eletrodos preparados, ambos apresentaram a mesma eficiência após sucessivas reações.

**Tabela 1.** Concentração de corante ao final de cada reação e porcentagem de redução da concentração do corante para os catalisadores estudados.

COMPOSIÇÃO	1º REAÇÃO		2º REAÇÃO		3º REAÇÃO	
	Concentração do corante	% Redução	Concentração do corante	% Redução	Concentração do corante	% Redução
ADE Comercial	2.804 mgL <sup>-1</sup>	94,4	3.184 mgL <sup>-1</sup>	93,6	3.129 mgL <sup>-1</sup>	93,7
Ti/Me <sub>0,3</sub> Ne <sub>0,3</sub> Pe <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub>	5.025 mgL <sup>-1</sup>	89,9	4.288 mgL <sup>-1</sup>	91,4	4.750 mgL <sup>-1</sup>	90,5
Ti/Ne <sub>0,5</sub> Pe <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	2.432 mgL <sup>-1</sup>	95,1	3.053 mgL <sup>-1</sup>	93,0	3.269 mgL <sup>-1</sup>	93,5

### Conclusões:

Diante dos resultados obtidos, é possível concluir que os materiais desenvolvidos no presente estudo são bastante eficientes e estáveis, e possuem potencialidade para se tornarem produtos no mercado tecnológico. Durante a continuidade deste trabalho, novas composições serão estudadas e a perspectiva é de conseguir um material ainda mais eficiente.

### Referências bibliográficas

- 1-Burgos-Castillo RC, Sirés I, Sillanpää M, Brillhas E (2018) Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions. Chemosphere v.194, pg. 812-820.
- 2-Moreira, F. C. et al. Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. Water Researche, v.75, pg.1-14, 2015.
- 3-Garcia-Segura, S. et al. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. Water Researche, v.45, pg.1-10, 2011.
- 4- Trasatti, S. (2000) Electrocatalysis: understanding the sucess of DSA. Electrochimica Acta, v.45, pg.1-9.