

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

RODRIGO MARLIÉRE DE FREITAS

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO
POR ELETRÓLISE SOB PLASMA ELÉTRICO DE ALTA TENSÃO
E BAIXA CORRENTE, COM SISTEMA MULTIELETRODOS**

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

RODRIGO MARLIÉRE DE FREITAS

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO
POR ELETRÓLISE SOB PLASMA ELÉTRICO DE ALTA TENSÃO
E BAIXA CORRENTE, COM SISTEMA MULTIELETRODOS**

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
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F866e
2018

Freitas, Rodrigo Marliére de, 1992-
Estudo da degradação de azul de metileno por eletrólise sob
plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente, com sistema
multieletrodos / Rodrigo Marliére de Freitas. – Viçosa, MG,
2018.

xiv, 52 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 47-52.

1. Eletrólise. 2. Azul de metileno. 3. Física dos plasmas.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.372

RODRIGO MARLIÈRE DE FREITAS

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO
POR ELETRÓLISE SOB PLASMA ELÉTRICO DE ALTA TENSÃO
E BAIXA CORRENTE, COM SISTEMA MULTIELETRODOS**

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: 31 de julho de 2018.



Odilaine Inácio de Carvalho Damasceno



César Reis
(Coorientador)



Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas bênçãos e oportunidades, por sempre guiar meus passos e olhar por aqueles que caminham ao meu lado.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pela contribuição em minha vida acadêmica.

Aos meus pais (Marcos e Dorinha) e ao meu irmão (Marcel), pelo amor, carinho, dedicação, paciência e apoio incondicional.

Aos meus avós, Elmo (*in memoriam*), Marildes, Clarismundo e Conceição, pelo amor, carinho, apoio, ensinamentos e afagos nos momentos difíceis.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de estudo concedida.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pela paciência, apoio, pelos conhecimentos passados a minha pessoa e pela orientação neste trabalho acadêmico.

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

Aos irmãos da república Toca, Andrei, Elton, Ítalo e Júlio, pela amizade e companheirismo.

À família de amigos que Viçosa me proporcionou nestes 8 anos, que sempre estiveram ao meu lado apoiando e incentivando, especialmente a Cleiton, Emanuel, Felipe, Giulliana, Hugo, Kamilla, Kévin, Laís, Leonardo, Marcel, Mayara, Pedro, Ramon, Raíssa e Thaís.

BIOGRAFIA

RODRIGO MARLIÉRE DE FREITAS, filho de Marcos de Freitas e Maria Auxiliadora Marliére de Freitas, nasceu em Ubá, estado de Minas Gerais, em 17 de março de 1992.

Em março de 2010 iniciou o Curso de Bacharelado em Química na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, diplomando-se em julho de 2015.

Durante este período, foi estagiário por um ano e 6 meses do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (LINQ), onde atuou em projetos de pesquisas em Química Analítica, com ênfase em Eletroquímica.

Em agosto de 2015 ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2018.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Corantes.....	3
2.2. Azul de Metileno.....	5
2.3. A problemática dos corantes em efluentes.....	6
2.4. Processos Oxidativos Avançados.....	8
2.4.1. Radical $\cdot OH$	9
2.5. Tipos de POA	10
2.6. Processos Eletroquímicos.....	11
2.7. Eletrólise sob plasma	12
2.7.1. Plasma: definição e um breve histórico	12
2.7.2. Tipos de plasma.....	14
2.7.3. Características de formação do plasma.....	15
2.7.4. Reações no plasma	16
2.7.5. Aplicações da eletrólise sob plasma	17
2.8. Métodos de avaliação da degradação.....	18
2.8.1. Espectroscopia UV - Vis	18
2.8.2. Carbono Orgânico Total.....	19
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1. Célula Eletroquímica	21
3.2. Sistema Eletroquímico	23
3.3. Medidas de Voltagem e Corrente	24
3.4. Medidas Espectrofotométricas	24
3.5. Preparo de soluções.....	24
3.5.1. Solução de sulfato de sódio $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	25
3.5.2. Solução de ácido sulfúrico $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	25
3.5.3. Solução de permanganato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$	25
3.5.4. Solução de peróxido de hidrogênio $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	25
3.5.5. Solução de Azul de Metileno 0,02% m/v.....	26
3.6. Determinação de peróxido de hidrogênio.....	26
3.7. Montagem do sistema eletroquímico	27
3.8. Procedimento Geral	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1. Formação do plasma.....	29
4.2. Análise da produção de peróxido de hidrogênio.....	30
4.3. Degradação do Azul de Metileno.....	32
4.4.1. Eletrólise com 1 ânodo	34
4.4.2. Eletrólise com 2 ânodos.....	37

4.4.3. <i>Eletrólise com 3 ânodos</i>	40
5. CONCLUSÕES	46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do Azul de Metileno	5
Figura 2. Estados da matéria: sólido, líquido, gás e plasma.	13
Figura 3. Curva característica da diferença de potencial aplicada versus corrente em sistemas de eletrólise de descarga luminosa.....	15
Figura 4. Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo.	19
Figura 5. Esquema da célula eletroquímica: (E ₁) eletrodo de platina; (E ₂) eletrodo de grafite; (TC) tubo capilar para retirada de alíquota; (S ₁) e (S ₂), entrada e saída de água, respectivamente; (BM), barra magnética.....	21
Figura 6. Tampa de acrílico da célula eletroquímica: (A) furos para encaixe de ânodos; (B) furo central para encaixe do cátodo; (C) microfuros de amostragem.	21
Figura 7. Ânodo de platina. Ânodo montado à esquerda; ânodo desconstruído à direita.	22
Figura 8. Cátodo de carvão espectroscópico. Cátodo montado à esquerda; cátodo desconstruído à direita.	22
Figura 9. Caixa conectora de eletrodos.....	23
Figura 10. Esquema de montagem do sistema eletroquímico: (1) célula eletroquímica; (2) caixa conectora; (3) fonte de tensão de corrente contínua; (4) agitador magnético; (5) banho termostático; (6) bomba peristáltica; (7) espectrofotômetro; (8) microcomputador; (9) fios condutores de eletricidade; (10) mangueiras de silicone; (11) cabo RGB-PC.	24
Figura 11. Sistema eletroquímico empregado para a degradação do azul de metileno: (A) célula eletroquímica; (B) caixa conectora; (C) fonte de tensão de corrente contínua; (D) agitador magnético; (E) banho termostático; (F) bomba peristáltica; (G) espectrofotômetro; (H) microcomputador.....	27
Figura 12. Sistema eletroquímico operando com 1, 2 e 3 ânodos ligados respectivamente da esquerda para a direita na foto.	29

Figura 13. Gráfico de corrente <i>versus</i> diferença de potencial em processos utilizando de 1 a 6 ânodos ligados simultaneamente em solução eletrolítica Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	30
Figura 14. Curva analítica para concentração de H ₂ O ₂ de 0-1 mg L ⁻¹ (y = 2,71581x – 0,04377; R = 0,9989).	31
Figura 15. Concentração de H ₂ O ₂ em função do número de ânodos incorporados na aplicação do plasma.	32
Figura 16. Imagem do precipitado formado em teste de degradação por plasma utilizando o cátodo de aço inoxidável.	33
Figura 17. À esquerda cátodos de grafite e aço oxidados. À direita cátodo de platina.	33
Figura 18. Espectros de absorção do AM após eletrólise sob plasma utilizando 1 ânodo, [AM] ₀ = 2,6745 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora ([Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol L ⁻¹ ; Parâmetros de trabalho: V = 400 V e I = 400 mA).	35
Figura 19. Amostras da solução de azul de metileno após 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de degradação utilizando 1 ânodo, da esquerda para a direita. .	36
Figura 20. Variação da absorvância em λ = 663nm em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 1 ânodo.	36
Figura 21. Taxa de degradação da solução de AM em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 1 ânodo.	37
Figura 22. Espectros de absorção do AM após eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos, [AM] ₀ = 2,6745 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora ([Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol L ⁻¹ ; Parâmetros de trabalho: V = 500 V e I = 800 mA).	38
Figura 23. Amostras da solução de azul de metileno nos tempos 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de degradação utilizando 2 ânodos, da esquerda para a direita.	38

Figura 24. Variação da absorvância em $\lambda = 663\text{nm}$ em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos.	39
Figura 25. Taxa de degradação da solução de AM em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos.	39
Figura 26. Espectros de absorção do AM após eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos, $[\text{AM}]_0 = 2,6745 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; Parâmetros de trabalho: $V = 320 \text{ V}$ e $I = 1200 \text{ mA}$).	40
Figura 27. Mecanismo de degradação do Azul de Metileno.	42
Figura 28. Amostras da solução de azul de metileno após 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de degradação utilizando 3 ânodos, da esquerda para a direita.	42
Figura 29. Variação da absorvância em $\lambda = 663\text{nm}$ em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos.	43
Figura 30. Taxa de degradação da solução de AM em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial padrão de redução (E^0) de algumas espécies oxidantes....	8
Tabela 2. Valores de $[H_2O_2]$ referentes ao aumento do tempo de contato da solução com o plasma e ao aumento do número de ânodos ativos simultaneamente.	31
Tabela 3. Energias de ligação da molécula de azul de metileno.	41
Tabela 4. Taxas de degradação referentes ao número de ânodos incorporados no processo de eletrólise sob plasma e parâmetros médios de trabalho aplicados.	44

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abs – Absorvância

AM – Azul de Metileno

CI – Carbono Inorgânico

CO – Carbono Orgânico

COT – Carbono Orgânico Total

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxil

PE – Plasma Electrolysis ou Eletrólise sob Plasma

POA – Processos Oxidativos Avançados

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

RESUMO

FREITAS, Rodrigo Marlière de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Estudo da degradação de azul de metileno por eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente, com sistema multieletrodos.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Coorientadores: César Reis e Jorge Luiz Colodette.

A escassez de água e a necessidade de preservação dos recursos hídricos, são questões que tem estimulado nos últimos anos o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes industriais, uma das principais fontes de poluição de cursos d'água. Este trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um sistema que permita degradar a matéria orgânica por um tipo de eletrólise não convencional, utilizando plasma de alta tensão e baixa corrente. A técnica utilizada será a *Eletrólise sob Plasma* ou *Plasma Electrolysis* (PE), integrante dos denominados *Processos Oxidativos Avançados* (POA), processos estes caracterizados pela formação de espécies fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), além de outras espécies como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O sistema utilizado é constituído por uma fonte de alimentação de corrente contínua e alta tensão, uma célula eletroquímica termostaticada e sete eletrodos, para geração do plasma e degradação de uma solução do corante *azul de metileno* (AM). O cátodo inicialmente utilizado foi um eletrodo de grafite espectroscópico (posteriormente precisou ser substituído por um de platina), e os ânodos, eletrodos de platina selados em tubo de cerâmica com pequena exposição da ponta para contato com a solução. O trabalho foi realizado em duas etapas: inicialmente, o sistema foi empregado para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio pelo plasma em solução, operando com um até cinco ânodos ligados simultaneamente, durante uma hora, aplicando uma diferença de potencial de aproximadamente 500 volts. Constatou-se que o aumento do número de ânodos ligados, provoca aumento significativo da produção de H_2O_2 . A segunda etapa consistiu no estudo da degradação do AM, para avaliar a capacidade de degradação do sistema, variando o número de ânodos incorporados e os parâmetros de trabalho aplicados de acordo com os valores

ótimos para cada eletrodo ou conjunto de eletrodos. A espectroscopia na região do visível, entre 400 e 700 nm, foi utilizada para acompanhamento da degradação em alíquotas retiradas entre os tempos 0 e 60 minutos com intervalos de 10 minutos. Verificou-se uma redução considerável da banda de absorção máxima do AM em 663 nm ao fim de 60 minutos de degradação, alcançando uma taxa de degradação de 93,1%. O trabalho possibilitou concluir que a técnica de eletrólise sob plasma possui grande potencial para a degradação de matéria orgânica.

ABSTRACT

FREITAS, Rodrigo Marlière de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Study of methylene blue degradation by electrolysis under electric plasma of high voltage and low current with multielectrode system.** Adviser: Efraim Lázaro Reis. Co-advisers: César Reis and Jorge Luiz Colodette.

Water scarcity and the need for preservation of water resources, are issues that in recent years has stimulated the development of new technologies that allow the degradation of recalcitrant organic compounds present in industrial effluents, a major source of pollution of waterways. This paper aims to develop a system that allows degrade organic matter by a type of non-conventional electrolysis using plasma high voltage and low current. The technique used is the *Plasma Electrolysis* (PE), a member of the so-called *Advanced Oxidation Processes* (AOP), these processes are characterized by the formation of strong oxidizing species, especially the *hydroxyl radical* ($\cdot\text{OH}$), and other species such as hydrogen peroxide (H_2O_2). The system comprises a source of direct current high voltage supply and an electrochemical cell thermostated seven electrodes for plasma generation and degradation of methylene blue dye solution (AM). The cathode was initially used a spectroscopic graphite electrode (needed later be replaced by a platinum electrode), and the anode, platinum electrodes sealed ceramic tube with a small tip of the exhibition contact with the solution. The study was conducted in two stages: Initially the system was used to assess the production of hydrogen peroxide by the plasma in solution, operating with one to five simultaneously connected anodes for one hour by applying a potential difference of approximately 500 volts. It was found that increasing the number of connected anodes, causes significant increase in H_2O_2 production. The second step consisted in AM degradation study to evaluate system capacity degradation, varying the number of anodes and incorporated working parameters applied according to the optimal values for each electrode or group of electrodes. The spectroscopy in the visible region between 400 and 700 nm was used to monitor the degradation in aliquots taken between times 0 and 60 minutes with 10 minutes intervals. There was a considerable reduction of AM band maximum absorption at 663 nm after 60 minutes degradation, achieving a

93.1% degradation rate. The study allowed to conclude that electrolysis technique in plasma has great potential for the degradation of organic matter.

1. INTRODUÇÃO

A água exerce um papel vital nos processos bioquímicos dos seres vivos em geral, o que torna a preservação dos recursos hídricos uma questão emergencial nos últimos anos. No início do século 21 a escassez de água mostrou-se uma ameaça à saúde humana e à vida do planeta. Da população mundial, cerca de 40% sofre com a falta ou escassez de água e mais de 25% sofre com problemas de saúde por não possuir acesso a um suprimento adequado de água e esgoto (Britto e Rangel, 2008; Pera-Titus *et al.*, 2004).

Não só à vida humana, a água possui também papel fundamental no funcionamento dos setores agrícola e industrial. Estes setores considerados como os principais consumidores de água, são também os maiores geradores de resíduos e efluentes que, descartados inadequadamente, impactam direta e negativamente os cursos de água (Pera-Titus *et al.*, 2004).

De acordo com López e colaboradores (2006), a indústria têxtil possui efluentes que estão entre os mais poluentes em termos de composição e volume gerado. Dentre os compostos presentes nestes efluentes os corantes residuais merecem especial atenção, pois sua presença mesmo que em pequenas quantidades causa poluição estética reduzindo a transparência da água, o que afeta diretamente a vida aquática comprometendo a atividade fotossintética no meio (Lalnunhlimi e Veenagayathri, 2016).

Métodos químicos, físicos e biológicos comumente utilizados para o tratamento de efluentes industriais, apresentam dificuldades na degradação de compostos recalcitrantes como corantes sintéticos, que possuem estrutura química complexa. Tratamentos como precipitação, coagulação e filtração embora sejam eficazes na remoção de cor do efluente, necessitam de etapa de pós tratamento para efetivamente degradar o poluente (Panizza *et al.*, 2007)

A busca por novas e mais eficientes tecnologias de tratamento se faz necessária frente a estas complicações. Os processos oxidativos avançados têm se destacado como métodos alternativos promissores, devido a produção de espécies fortemente oxidantes no meio, apresentado ótimos resultados no tratamento de águas residuais e efluentes industriais (Araújo, de *et al.*, 2016; Deng e Zhao, 2015; Gao *et al.*, 2003).

Portanto, este trabalho teve como objetivos:

- Desenvolver um sistema seguro e eficiente para aplicação da eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão;
- Acompanhar a produção de peróxido de hidrogênio durante a aplicação do plasma, utilizando diferentes números de ânodos ativos;
- Estudar a degradação do azul de metileno, como composto modelo, por eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes

Corantes são substâncias utilizadas para conferir cor, que juntamente com os pigmentos, formam o grupo dos materiais colorantes. Os corantes são aplicados em solução, de forma a se fixar em um substrato, que pode ser tecido, papel, cabelo, couro, dentre outros materiais, alterando assim sua coloração superficial. O que diferencia corantes de pigmentos, é que, pigmentos não são solúveis no substrato (BARCELLOS, 2004).

Acredita-se que o uso de corantes data dos primórdios da civilização, porém mesmo que sua origem seja incerta, é possível encontrar registros de sua utilização em tecidos e hieróglifos egípcios de 2500 anos a.C. Em civilizações antigas como Grécia, Roma, alguns registros também podem encontrados, assim como de povos nativos da América que usavam de corantes para pintar corpos e objetos (ZOLLINGER, 2004).

Até a metade do século XIX, todos os corantes conhecidos eram de origem natural, provenientes de insetos, vegetais, moluscos e diferentes tipos de matéria orgânica. Em 1856, o inglês William Henry Perkin descobre o primeiro corante sintético (malveína), revolucionando assim a formulação e fabricação de corantes, possibilitando sintetizar uma grande quantidade de corantes, com diferentes tonalidades e fórmulas em escala industrial (ZOLLINGER, 2004).

Dentre as indústrias que utilizam de corantes sintéticos para colorir seus produtos temos, têxtil, couro, cosméticos, de tintas, papel, impressão e etc. (TANAKA *et al.*, 2000). Cerca de 10 mil diferentes tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo aproximadamente 2 mil disponíveis para a indústria têxtil e uma produção anual estimada em 10⁶ toneladas de corantes para uso no setor têxtil (BURKINSHAW; SALIHU, 2013; SANTOS, DOS *et al.*, 2007).

Corantes possuem dois componentes principais que são: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz solar e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido ou superfície do substrato (KUNZ *et al.*, 2002). A classificação dos variados tipos de corantes é feita de acordo com sua

estrutura química ou método de fixação nas fibras do tecido. De acordo com Guaratini & Zanoni (2000) os grupos de corantes são:

a. Corantes Ácidos: São corantes aniônicos solúveis em água, possuem de um a três grupos sulfônicos ($-SO_3^-$) em sua estrutura química, e apresentam uma forte afinidade com fibras proteicas e de poliamida sintética;

b. Corantes básicos: São corantes catiônicos, ionizáveis em água. Normalmente utilizados em fibras acrílicas e papel;

c. Corantes Azóicos: São corantes insolúveis em água, onde a fibra deve ser impregnada com um agente de acoplagem para que o corante se fixe nela. São caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio ($-N=N-$) presente na estrutura molecular. A cor do corante azo é determinada pelo grupamento azo e está associada aos grupos cromóforos. Podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida;

d. Corantes Branqueadores: Contém grupos carboxílicos azometino ($-N=CH-$) ou etilênicos ($-CH=CH-$) ligados à anéis aromáticos em suas estruturas. São usados para diminuir a cor amarelada das fibras têxteis em estado bruto;

e. Corantes a Cuba ou Vat: Praticamente insolúveis em água, são aplicados na forma solúvel reduzida, com ditonito em meio alcalino para se fixar à fibra de tecido. Apresentam mais de um anel aromático em sua estrutura química.

f. Corantes Diretos: São corantes solúveis em água que possuem mais de um grupo azo, interagindo com a fibra de tecido por forças de van der Waals, de forma que os orbitais π do corante aproximem-se das moléculas da fibra sendo ancorados firmemente sobre estas. Usados para tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.)

g. Corantes Dispersivos: São insolúveis em água, denominados não iônicos, são aplicados através de suspensão. Não apresentam grupos azos em suas estruturas e são empregados em fibras químicas ou hidrofóbicas (poliéster e nylon);

h. Corantes de Enxofre: São corantes insolúveis em água e apresentam como característica a presença de polissulfetos ($-S_n$) em sua estrutura. Possui resíduos tóxicos, baixo preço e boas propriedades de fixação. São utilizados em fibras celulósicas;

i. Corantes Pré-Metalizados: Possuem um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, possibilitando a formação de complexos com íons metálicos. São aplicados em fibras proteicas e poliamidas

j. Corantes Reativos: Usados principalmente em fibras celulósicas, apresentam alta solubilidade em água, possuem grupos eletrofílicos reativos capazes de formar ligações covalentes com os sítios de ligação da fibra do tecido, conferindo grande estabilidade na cor. Contêm a função antraquinona e azo como grupos cromóforos.

2.2. Azul de Metileno

O corante azul de metileno (AM), nome comercial do cloreto trihidratado de 3,7-Bis(dimetilamino) fenazatiônio, trata-se de um composto orgânico aromático, heterocíclico, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (Figura 1), pertencente a classe das fenotiazinas (BONINI, 2005). O azul de metileno é empregado nas indústrias têxtil e de papel, possui solubilidade em água e em solventes orgânicos como o etanol.

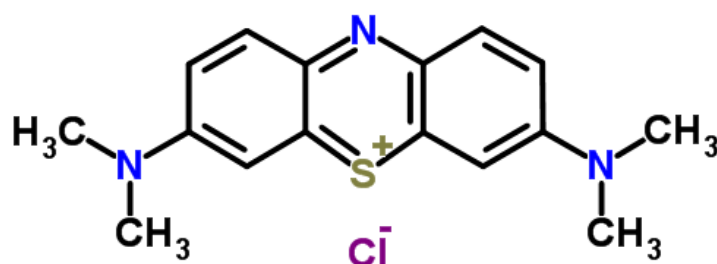


Figura 1. Estrutura química do Azul de Metileno

O azul de metileno foi sintetizado pela primeira vez por Heinrich Caro, nascido em 1834 em Posen, Prússia (atualmente, Polônia). Caro iniciou a prática como colorista têxtil em Berlim, obteve seu primeiro emprego como colorista em 1855, em Mülheim an der Ruhr trabalhando ainda com corantes naturais. A empresa o enviou a Inglaterra para aprimorar seus conhecimentos

como colorista têxtil e aprender técnicas mais modernas como o uso mais apurado de vapor. Após um longo período trabalhando na Manchester Roberts, Dale & Co, Caro retornou a Alemanha em 1866 como um químico orgânico industrial completo para assumir a posição de primeiro chefe de pesquisa da Badische Anilin & Sodafabrik (BASF) em Ludwigshafen. Em 1876, ao experimentar um novo produto intermediário, Heinrich Caro sintetizou um corante azul puro para o algodão, o azul de metileno. Um ano mais tarde, a BASF obteve a primeira patente da Alemanha de um corante de alcatrão de carvão para o azul de metileno (BASF, 2018).

Segundo Oliveira (2013), dentre as aplicações do AM podem ser citadas, sua utilização no tingimento de algodão, lã e papel, além de componente para tinturas temporárias de cabelo. De acordo com Hang e Brindley (1970) quando em meio aquoso, o AM é adsorvido pelo solo formando uma camada monomolecular sobre a superfície dos argilominerais, logo uma vez que se conhece as dimensões da molécula, é possível determinar a superfície específica destes minerais componentes do solo. Chen (1974) relata que o cátion azul de metileno pode substituir os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e H_3O^+ adsorvidos nos argilominerais em um processo de adsorção irreversível, permitindo assim uma forma de determinação da capacidade de troca catiônica dos argilominerais através do método de adsorção de azul de metileno.

2.3. A problemática dos corantes em efluentes

Entre tantos compostos químicos utilizados em processos industriais, os corantes têm atraído bastante atenção pelo alto potencial poluidor apresentado, sua presença nos efluentes é preocupante devido à variedade e complexidade química destes produtos, enquadrando-se atualmente na categoria de poluentes emergentes (HORVAT *et al.*, 2012).

Uma estrutura química que pode conter anéis aromáticos, grupos azo, amina, sulfônicos e íons metálicos em sua composição, tornam os corantes, moléculas de difícil degradação e grande persistência no ambiente. Sua presença em corpos hídricos é prejudicial à vida aquática, reduzindo a transparência da água, a penetração de raios solares, comprometendo a atividade fotossintética e reduzindo a solubilidade de gases como oxigênio, afetando diretamente a flora e fauna (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Existem variados processos de tratamento convencionais empregados no tratamento de efluentes, porém, nenhum totalmente eficaz, devido ao caráter recalcitrante dos efluentes de alta coloração. Estes processos podem ser divididos em: físicos, biológicos e químicos.

Os processos físicos consistem na retenção e transferência dos poluentes para fases diferentes, como a adsorção deste em um sólido adsorvente por exemplo. São processos não destrutivos, ou seja, as substâncias contaminantes não são degradadas, necessitando assim de etapas de pós-tratamento para eliminação dos poluentes (FREIRE *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2011).

Os processos biológicos baseiam-se na nutrição de micro-organismos que proliferam na presença dos resíduos, utilizando destes como fonte de carbono e nitrogênio. São os processos de tratamento mais utilizados pelas indústrias, devido à possibilidade de tratar volumes elevados, a custos relativamente reduzidos. O processo de lodos ativados por exemplo, é sensível à variação da concentração de poluente e para determinadas substâncias tóxicas aos micro-organismos, se mostra ineficaz, assim como a compostos recalcitrantes, limitando assim a aplicação da técnica em sistemas com baixas concentrações de matéria orgânica (FREIRE *et al.*, 2000; KUNZ *et al.*, 2002). Estudos mostram que, dentre os processos biológicos, fungos são organismos mais apropriados para a remoção de corantes de efluentes têxteis, através de mecanismos como biossorção, bioacumulação ou biodegradação. A aplicação de fungos nestes processos pode ocorrer tanto na forma *in vivo*, quanto imobilizados (PRIGIONE *et al.*, 2008).

Os processos químicos envolvem a utilização de reagentes com intuito de promover a coagulação, oxidação ou redução de poluentes. Métodos que utilizam cloro, não são mais recomendados no tratamento de efluentes, devido a possibilidade de aumento da toxicidade, pela formação de compostos organoclorados (WATANABE, 1997). Processos como precipitação química, extração líquido-líquido, floculação e osmose reversa apresentam boa eficiência na descoloração de efluentes, porém necessitam de etapa de pós-tratamento para degradação do poluente (PERA-TITUS *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2011).

2.4. Processos Oxidativos Avançados

Uma importante alternativa ao tratamento de efluentes com elevada carga orgânica, os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo intensamente estudados e utilizados na destruição da estrutura química de compostos recalcitrantes que não podem ser tratados por tecnologias biológicas (IKEHATA; *et al.*, 2006; CIRÍACO *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2009). Podem ser utilizados de forma isolada ou combinados com outros tipos de tratamento, sejam eles físico-químicos ou biológicos, em etapas de pré ou pós tratamento. De acordo com Deng e Zhao (2015) em meados da década de 1980, foi primeiramente proposto o uso de POA para o tratamento de água potável. Posteriormente, as aplicações dos POA para o tratamento de diferentes tipos de águas residuais cresceram, devido a capacidade deste de produzir fortes agente oxidantes.

Os POA caracterizam-se pela produção de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativos e de baixa seletividade, com intuito de transformar a carga orgânica presente na solução em dióxido de carbono (CO_2), água e ânions inorgânicos (GARZA-CAMPOS *et al.*, 2014). O potencial de redução do $\cdot\text{OH}$ ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) é superior ao de oxidantes convencionais, menor apenas que o do flúor ($E^0 = 3,03 \text{ V}$) que não pode ser usado em tratamento de água devido à sua elevada toxicidade (Tabela 1).

Tabela 1. Potencial padrão de redução (E^0) de algumas espécies oxidantes.

Espécie	E^0 (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

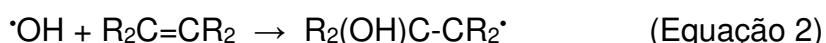
Fonte: Adaptação PEREIRA *et al.*, 2012

2.4.1. Radical $\cdot\text{OH}$

Radicais, ou radicais livres, podem ser definidos como espécies (átomos ou moléculas) que possuem um ou mais elétrons desemparelhados na sua órbita mais externa (HALLIWELL e GUTTERIDGE, 1990).

Os elétrons não-emparelhados da última camada conferem alta instabilidade energética e cinética, o que justifica a alta reatividade de radicais, uma vez que estes necessitam doar ou retirar elétrons de outras moléculas presentes para se manterem estáveis (GOMES *et al.*, 2013; HALLIWELL e GUTTERIDGE, 1990).

Como citado anteriormente o radical $\cdot\text{OH}$ trata-se de uma espécie oxidante altamente reativa e de baixa seletividade com poder de reagir com compostos orgânicos e inorgânicos. Há três diferentes classes em que podem ser diferenciadas as reações dos radicais $\cdot\text{OH}$ com estes compostos (LUKEŠ, 2001):



O radical $\cdot\text{OH}$ reage primeiramente com o hidrogênio abstraindo-o da molécula RH, que pode ser um hidrocarboneto alifático saturado ou um álcool, formando assim água e um radical orgânico (Equação 1).

Em caso de hidrocarbonetos aromáticos o radical $\cdot\text{OH}$ será adicionado a dupla ligação do composto orgânico, de forma a obter um radical sec onde o grupo hidroxila se encontra no carbono alfa (Equação 2).

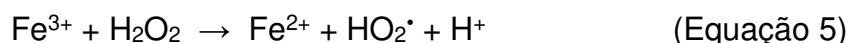
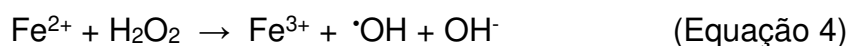
A redução de radicais $\cdot\text{OH}$ por um substrato orgânico ocorre quando a eliminação do hidrogênio ou a adição eletrofílica são desfavorecidas por bloqueio estérico ou substituição de halogênios (Equação 3) (LUKEŠ, 2001).

A produção de radicais hidroxila pode ser obtida por radiação UV em conjunto com agentes oxidantes como ozônio (O_3) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2); pelo método de oxidação eletroquímica ou ainda pela utilização de ultrassom (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

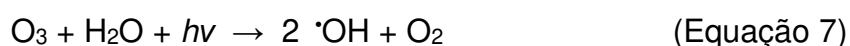
2.5. Tipos de POA

Dentre os POA utilizados no tratamento de águas residuais, podem-se destacar os processos químicos (Fenton por exemplo), os processos fotoquímicos (fotólise e fotocátalise) e os processos eletroquímicos (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Os processos químicos consistem no uso de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de espécies químicas para promover a geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) no meio. No processo Fenton, íons ferrosos (Fe^{2+}) ou férricos (Fe^{3+}) em meio ácido, atuam como catalisadores promovendo a decomposição de H_2O_2 para gerar radicais $\cdot OH$ (Equações 4 e 5) (DENG; ZHAO, 2015; PEREIRA; OLIVEIRA *et al.*, 2012).



A associação de radiação UV com agentes oxidantes fortes (O_3 ou H_2O_2), dá origem ao processo de fotólise. A foto-decomposição de H_2O_2 por irradiação UV ocorre em comprimentos de onda (λ) na faixa de 200 a 300 nm, promovendo a quebra da ligação O-O da molécula para formar radicais hidroxila $\cdot OH$ (Equação 6). Já o O_3 , em solução aquosa, absorve radiações UV em comprimentos de onda na faixa de 200 a 360 nm para se decompor e formar os radicais hidroxila $\cdot OH$ (Equação 7) (Deng e Zhao, 2015).



A fotocátalise heterogênea trata-se de um processo de foto-indução, onde a irradiação UV sobre um catalisador semicondutor como o dióxido de titânio (TiO_2), promove a geração de radicais hidroxila $\cdot OH$. No semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre duas regiões, sendo uma de menor energia e outra de maior, conhecidas como banda de valência e banda de condução respectivamente. Quando uma irradiação $h\nu$ de energia igual ou superior a energia de *band-gap* incide sobre a superfície do semicondutor, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna, originando assim um par elétron/lacuna que pode induzir reações de oxidação-redução. Reações de oxidação entre a lacuna da banda

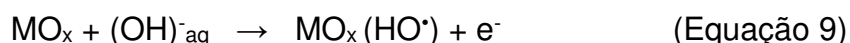
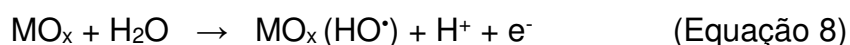
de valência e grupos hidroxila ou moléculas de água, formam assim os radicais $\cdot\text{OH}$ (ÂNGELO *et al.*, 2013).

Em seus estudos, (MARTINS *et al.*, 2011) aplicaram os processos Fenton, foto-Fenton e fotólise com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) a um efluente têxtil contendo o corante biozol UC. Dentre os resultados, obtiveram uma remoção de cor de 95,4% da amostra tratada pelo método foto-Fenton em pH 3, utilizando luz visível e H₂O₂.

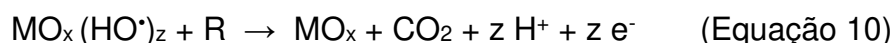
2.6. Processos Eletroquímicos

Conhecidos como processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs), estes, consistem na transferência de elétrons para produzir radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) *in situ*, que promovem a decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes (ARAÚJO, DE *et al.*, 2016).

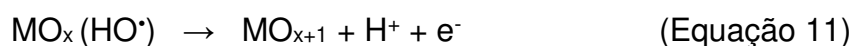
O método de oxidação anódica promove a degradação do poluente através da transferência de elétrons da superfície do eletrodo, onde a formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ ocorre de forma direta na superfície do ânodo (Pt, PbO₂, SnO₂ dopado ou ânodos dimensionalmente estáveis), pela eletrólise das moléculas de água. Neste processo de eletrólise ocorre a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ que ficam adsorvidos na superfície do ânodo oxidado (MO_x), seja em meio ácido ou básico (Equações 8 e 9)(Savall, 1995).



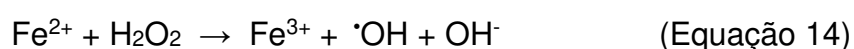
Na presença de um composto orgânico (R) o radical $\cdot\text{OH}$ adsorvido promove a mineralização deste composto (Equação 10)(Savall, 1995).



O radical $\cdot\text{OH}$ adsorvido pode dar origem a um superóxido (MO_{x+1}) (Equação 11). Na presença de um composto orgânico (R), o superóxido tende a promover a oxidação deste, porém o superóxido pode também se decompor de forma a liberar oxigênio (Equações 12 e 13)(Savall, 1995).



O processo eletro-Fenton consiste na degradação de poluentes através da formação de um agente oxidante *in-situ* que migra da superfície do eletrodo de forma a reagir no seio da solução. Trata-se de uma eletro-oxidação indireta pois, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são gerados pela reação de Fenton (Equação 14) eletroquimicamente assistida através da reação do H_2O_2 eletro gerado *in situ*, proveniente da redução de dois elétrons de O_2 dissolvido em meio ácido, na presença de uma quantidade catalítica de íons ferrosos Equação (15), no meio também ocorre a eletro regeneração de íons Fe^{2+} , por redução eletroquímica de íons Fe^{3+} no cátodo (Equação 16) (BRILLAS *et al.*, 2009).



Uma tecnologia que tem se mostrado eficiente e tem recebido especial atenção tanto de pesquisadores nas universidades quanto do setor produtivo é a eletrólise por descarga luminosa de contato, conhecida também por eletrólise sob plasma (PE) (ALLAGUI e WÜTHRICH, 2011; JIANG *et al.*, 2015; LEI, HUIFEN E XIN, 2014a; SCHULTZ-JENSEN *et al.*, 2011).

2.7. Eletrólise sob plasma

A eletrólise sob plasma (*plasma electrolysis*, PE), trata-se de uma eletrólise não convencional onde um plasma luminoso é sustentado por descargas entre um eletrodo (ânodo) e o eletrólito líquido no seu entorno, em que a energia elétrica de entrada provoca reações químicas por processos adicionais à transferência de elétrons normais entre um íon e o eletrodo, levando a fortes efeitos químicos não faradâicos (ROSSNAGEL, CUOMO E WESTWOOD, 1990).

2.7.1. Plasma: definição e um breve histórico

O plasma pode ser definido como um gás constituído de espécies carregadas (elétrons, íons positivos, íons negativos) e espécies neutras (átomos e moléculas) sendo em média eletricamente neutro devido ao equilíbrio eletrostático apresentado, em que campos elétricos tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio quando uma perturbação altera o

balanceamento de cargas (JIANG *et al.*, 2014). Na figura 2 pode ser visto um esquema que representa os 4 estados da matéria e as espécies presentes em cada.

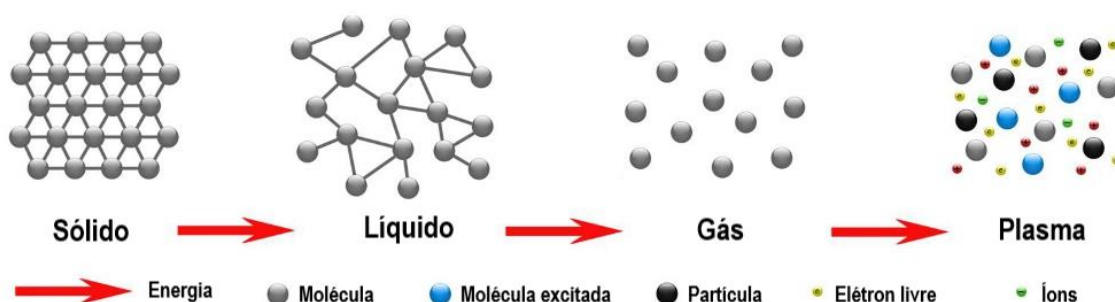


Figura 2. Estados da matéria: sólido, líquido, gás e plasma.

A primeira descrição de descargas eletroquímicas pode ser atribuída aos físicos franceses Hippolyte Fizeau (1819-1896) e Léon Foucault (1819-1868) em 1844. Em um de seus trabalhos, onde compararam espectros emitidos por variadas fontes de luz, eles referiram-se a uma fonte de luz obtida durante a decomposição eletrolítica da água com dois fios finos de platina. Esta breve nota foi a primeira descrição na literatura do fenômeno chamado de descargas eletroquímicas (WÜTHRICH, FASCIO E BLEULER, 2004). Uma das primeiras observações da eletrólise por descarga luminosa foi feita por J. Gubkin, em 1887, onde ele efetuou a redução de uma solução de sal metálico usando um cátodo de descarga luminosa (WÜTHRICH E MANDIN, 2009).

Em 1889, o físico francês Jules Violle (1841-1923) em um experimento, ao aplicar uma tensão constante entre dois fios de platina mergulhados em solução de ácido sulfúrico decompôs a água em hidrogênio e oxigênio. No entanto acima de um certo valor de tensão ele pôde observar no fio mais fino a formação de um filme de gás e posteriormente a descarga luminosa. Foi então a primeira conclusão acerca de um valor de tensão crítica para que pudessem ocorrer as descargas eletroquímicas. Entre 1914 e 1954, Aleksandrovič Klemenc e colaboradores divulgaram uma série de estudos sobre o uso de uma larga faixa de eletrólitos na aplicação de descargas eletroquímicas, substâncias oxidáveis como sais ferrosos e alguns substratos orgânicos. Onde identificaram dois tipos de reações, o primeiro sendo a reação de transferência de carga, esperada na eletrólise, e a outra, correspondia a oxidação

acompanhada de evolução de hidrogênio na solução (WÜTHRICH E MANDIN, 2009).

O termo “plasma” foi empregado pela primeira vez pelo físico americano, Irving Langmuir, em 1929, quando estudava descargas elétricas em gases. Irving notou que os plasmas exibiam um comportamento diferente dos gases não ionizados e era obviamente diferente dos líquidos e dos sólidos.

Hickling e Ingram (1964) investigaram os fatores que governam a ruptura da eletrólise convencional e encontraram o efeito químico da eletrólise por descarga luminosa que foi muito semelhante ao da radiólise alfa da água. Em 2004, R. Wüthrich propôs então um mecanismo principal de formação do efeito eletrodo como a formação do filme de gás isolado no eletrodo, que é formado pela alta densidade populacional de bolhas na superfície deste e a ionização deste gás gerando o plasma luminoso (WÜTHRICH, FASCIO E BLEULER, 2004).

2.7.2. Tipos de plasma

Plasmas provenientes de descargas elétricas podem ser divididos em duas categorias: o plasma de equilíbrio térmico, que se caracteriza pela alta densidade de elétrons ou partículas ($10^{23} - 10^{28} \text{ m}^{-3}$), pelo equilíbrio térmico local onde o estado termodinâmico do plasma aproxima-se do equilíbrio e a temperatura de todas as espécies do plasma é igual em áreas localizadas no plasma (ALVES JR, 2001).

O plasma de não-equilíbrio térmico é caracterizado por baixa densidade de energia (densidade de elétrons da ordem de 10^{20} m^{-3}) e por considerável diferença de temperatura entre elétrons e demais partículas, onde a temperatura dos elétrons é maior que a das demais espécies, possibilitando reações de alta temperatura localizada dentro de sistemas com temperaturas mais baixas, usando de baixa energia de entrada. A descarga luminosa deste plasma trata-se de uma descarga elétrica, produzida pela ionização do fluido nas redondezas do condutor que ocorre no momento em que o gradiente elétrico excede certo valor, porém em condições insuficientes à de formação de um arco elétrico (ALVES JR, 2001).

2.7.3. Características de formação do plasma

Em PE uma corrente contínua e uma alta diferença de potencial são aplicadas em um sistema constituído de dois ou mais eletrodos imersos em uma solução aquosa. A superfície dos eletrodos é então coberta por um filme fino de vapor de água e assim a descarga gera um plasma quente sobre a extremidade do ânodo (AMANO E TEZUKA, 2006; LIU, 2009; RAMJAUN *et al.*, 2011).

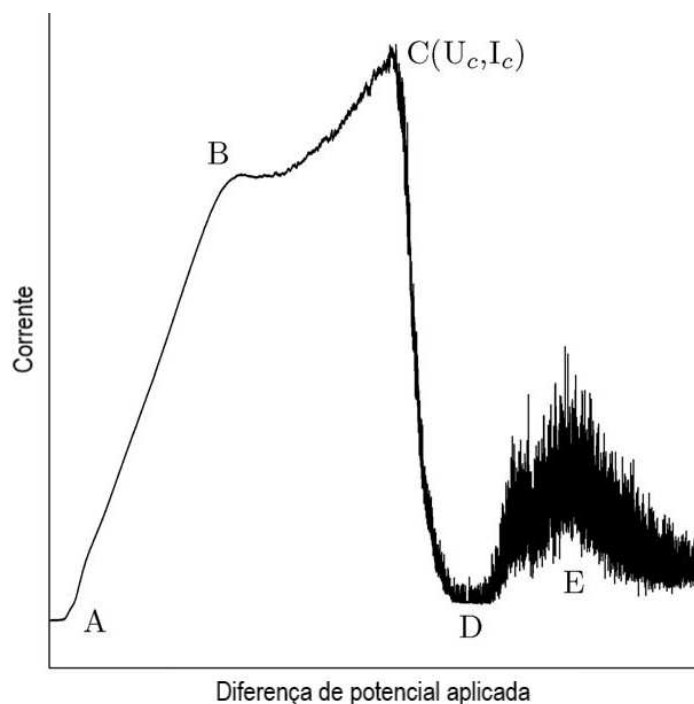


Figura 3. Curva característica da diferença de potencial aplicada versus corrente em sistemas de eletrólise de descarga luminosa (Fonte: WÜTHRICH e ALLAGUI, 2010).

Na curva da figura 3 estão identificados diferentes pontos. De acordo com Wüthrich e Allagui (2010) através da análise destes, pode-se entender como se dá a formação do plasma. A região anterior ao ponto A corresponde à região do equilíbrio termodinâmico, em que, no caso de soluções aquosas o potencial no ponto A é conhecido como potencial de decomposição de água.

O início quase-linear na região A-B corresponde à eletrólise convencional. No caso da eletrólise da água, há formação de bolhas macroscópicas pela acumulação de hidrogênio (H_2) dissolvido na proximidade do cátodo, e uma característica formação de pequenas bolhas de oxigênio (O_2)

(ou outros gases, dependendo do eletrólito utilizado) são observadas deixando a superfície do ânodo.

Na proximidade do ponto B, há uma coalescência das bolhas no eletrodo de trabalho (ânodo) e um aumento da densidade de corrente. Neste ponto, a temperatura da solução na proximidade do ânodo atinge temperaturas próximas a de ebulição do eletrólito. O desvio B-C, é atribuído à saturação de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho.

No ponto C temos a região limitante de corrente, onde podem ser identificadas a corrente e diferença de potencial críticas (I_c e U_c), em que um filme fino de gás é formado isolando o eletrodo de trabalho da solução. A condutividade elétrica do filme de gás é muito menor que a condutividade elétrica da solução eletrolítica, dessa forma, a resistência equivalente na interface gás-solução aumenta rapidamente conduzindo à diminuição brusca da corrente elétrica, que pode ser observado na região C-D, denominada região instável.

Se a voltagem terminal é suficientemente elevada (> ponto D), micro faíscas e descargas eletroquímicas podem ser observadas em volta do eletrodo de trabalho, devido a ionização e excitação de espécies presentes na bainha de vapor e vizinhança do eletrodo que emitem luz ao retornarem ao estado fundamental, formando o plasma.

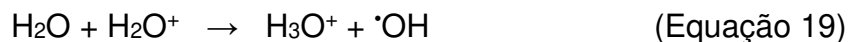
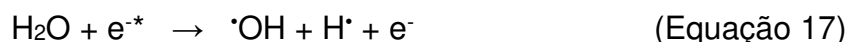
Do ponto E em diante pode ser observado um aumento da luminosidade, porém inicia-se a fusão do eletrodo devido à alta dissipação de energia elétrica neste.

2.7.4. Reações no plasma

Em solução aquosa, as descargas de alta voltagem geram o plasma e este inicia efeitos químicos e físicos variados, como campo elétrico elevado, radiação UV intensa, ondas de choque e principalmente a formação das espécies químicas reativas como os radicais ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$) e espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2) (AMANO E TEZUKA, 2006; GAO *et al.*, 2008).

A diferença de potencial aplicada sobre o ânodo gera um campo elétrico elevado que produz elétrons de alta energia (e^{-*}), com valores que ultrapassam as energias de ionização e dissociação da água, de forma que a descarga

gerada produz radicais hidroxila e de hidrogênio no meio. O mecanismo de formação dos radicais foi proposto como (LUKEŠ, 2001):



A distribuição de energia dos elétrons na extremidade do ânodo pode promover ainda a reação entre os radicais para formar moléculas de H_2 , H_2O_2 ou H_2O (LUKEŠ, 2001).



2.7.5. Aplicações da eletrólise sob plasma

Lei, Huifen e Xin, (2014) estudaram a decomposição do ácido tricloroacético, um composto carcinogênico e reconhecidamente estável, por eletrólise sob plasma utilizando um reator com ânodo de platina e cátodo de aço inoxidável. Como resultado foi obtida uma mineralização quase completa do composto alvo a íons cloro e carbono inorgânico, além de uma remoção de 90% do Carbono Orgânico Total (COT) após 7 horas de tratamento. O uso de isopropanol e metanol como aditivos orgânicos promoveram aumento da eficiência do processo.

Em seu trabalho Yang e Tezuka (2011) analisaram a mineralização do pentaclorofenolato (PCP) pelo método de eletrólise sob plasma utilizando ânodo de platina e cátodo de aço inoxidável. Com parâmetros de trabalho de 500 V e 70 mA, obtiveram uma mineralização completa do PCP (concentração inicial $2,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e uma remoção de 90% do COT após 4 horas. Ao comparar seus resultados com o de estudos similares da literatura, que utilizaram de POA como fotocatalise, reagente Fenton e ozonização sonolítica, a eletrólise sob plasma mostrou-se mais eficiente na degradação do PCP.

Gai (2007) estudou a degradação da difenilamina por eletrólise sob plasma, com célula de reação contendo um ânodo de fio de platina e um cátodo de aço inoxidável. Partindo de uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} de difenilamina em eletrólito de sulfato de potássio, o pesquisador obteve uma

degradação completa após 2 horas, formando carbono inorgânico e nitrogênio inorgânico como produtos finais. Verificou-se que a degradação é acelerada com a presença de Fe^{2+} , que promove o aumento da disponibilidade de radicais $\cdot\text{OH}$ no meio, e ainda que, a presença de n-butanol desfavorece o processo.

2.8. Métodos de avaliação da degradação

2.8.1. Espectroscopia UV - Vis

A radiação eletromagnética trata-se de uma forma de energia transmitida no espaço que apresenta caráter dual, ou seja, pode ser descrita como partícula e pode ser descrita como onda com propriedades características como amplitude, frequência, comprimento de onda (ATKINS; DE PAULA, 2010).

A incidência de radiação contínua sobre uma amostra resulta em absorção da radiação pelas moléculas, que promovem transições eletrônicas do estado fundamental a um estado de maior energia ou estado excitado. A transição ocorre, pois, a radiação absorvida é quantizada e possui energia igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (ATKINS; DE PAULA, 2010). Por ser quantizada, o espectro da transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta, porém moléculas possuem níveis energéticos vibracionais e rotacionais que ampliam a possibilidade de níveis para a transição, fornecendo ao espectro uma aparência contínua similar ao de uma banda.

A região espectral com energia suficiente para realizar a transição eletrônica em átomos e moléculas se divide em três: ultravioleta de vácuo (10 a 180 nm); ultravioleta (180 a 380 nm) e visível (380 a 780 nm).

A lei de Beer-Lambert, conhecida como lei de absorção, fornece quantitativamente como a absorção da radiação (A) depende do coeficiente de absorvidade molar (ϵ), da concentração do meio absorvente (c) e da extensão do caminho de absorção (b):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot b \quad (\text{Equação 23})$$

Os instrumentos espectroscópicos utilizados na região UV/Visível apresentam cinco componentes principais, uma fonte estável de energia

radiante, um seletor de comprimento de onda, um ou mais compartimentos de amostra, um transdutor de radiação que promove a conversão de energia radiante para um sinal elétrico mensurável e uma unidade de processamento e leitura de sinal. A figura 4 representa um esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo e seus componentes.

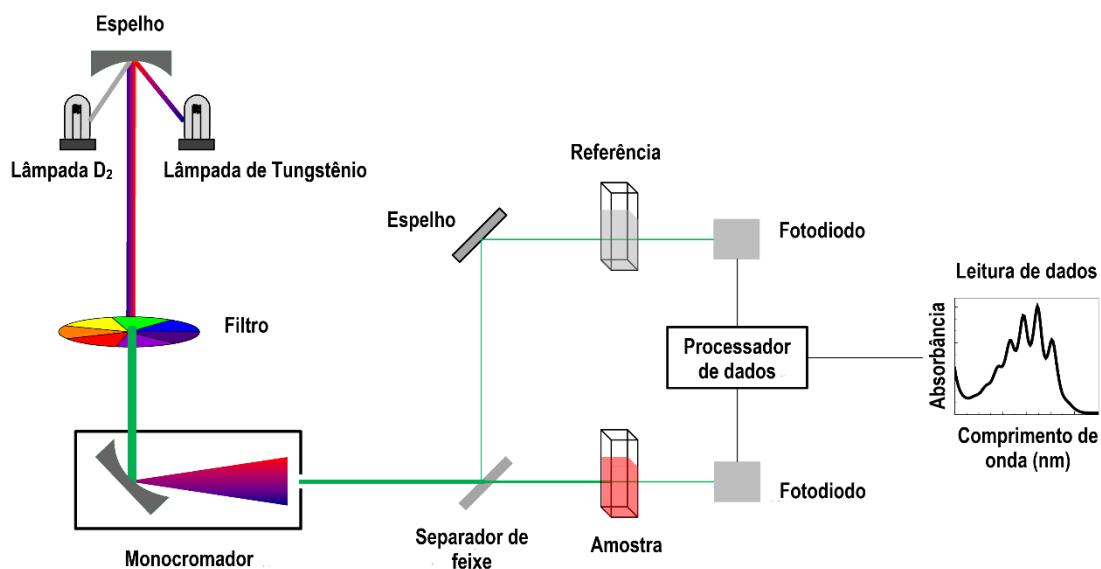


Figura 4. Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo.

2.8.2. Carbono Orgânico Total

Existem três formas nas quais o carbono pode ser encontrado na natureza, carbono na forma elementar, carbono inorgânico (CI) e carbono orgânico (CO). O primeiro é encontrado como carvão ou grafite por exemplo; o segundo pode ser definido como toda espécie de sais de carbonatos e bicarbonatos, o dióxido de carbono (CO_2) dissolvido em água por exemplo; já o terceiro pode ser definido como todo átomo de carbono ligado covalentemente a uma molécula (BENEDETTI, 2012; CLESCERI *et al.*, 2012; SCHUMACHER, 2002).

O carbono orgânico total (COT) trata-se de toda a matéria orgânica presente em uma amostra aquosa. Neste tipo de amostra, a quantidade de carbono elementar é ínfima, logo, a quantidade de carbono total (CT) é composta apenas pela soma das frações de carbonos orgânicos e inorgânicos.

O COT pode ser determinado de duas formas, pelos métodos direto ou indireto. No método direto, primeiramente é feita a decomposição e remoção de

todo o carbono inorgânico através de acidificação, e, posteriormente promove-se a decomposição da matriz orgânica e conversão do carbono em CO₂ para ser quantificado (BISUTTI *et al.*, 2004).

O método indireto, mais utilizado em amostras líquidas, consiste na quantificação do teor de CT e no teor de CI da amostra, de forma que a concentração de COT é determinada pela diferença entre CT e CI. Para determinar o CT, uma quantidade de amostra injetada é levada a um tubo de combustão a temperatura de 680 °C contendo platina suportada em alumina para sofrer oxidação catalítica a dióxido de carbono, este CO₂ é então quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. Para determinar o CI uma quantidade de amostra é levada a um compartimento onde reage com ácido fosfórico (H₃PO₄) e todo o CI presente é convertido a CO₂ e este quantificado por infravermelho não dispersivo. A concentração de COT é então determinado por (FONSECA *et al.*, 2006):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (\text{Equação 24})$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Célula Eletroquímica

Foi utilizada uma célula eletroquímica composta por uma cela de vidro de parede dupla constituída por dois béqueres acoplados (volumes de 250 mL e 500 mL), uma tampa de acrílico contendo seis furos concêntricos e um furo central, onde foram adaptados seis eletrodos de platina (ânodos) e um cátodo central inicialmente de grafite. A tampa possui ainda dois microfuros para amostragem de solução feita por capilares de polietileno (Figuras 5 e 6). A termostatização da solução tratada foi garantida pela circulação de água com temperatura controlada no interior da parede dupla da cela.

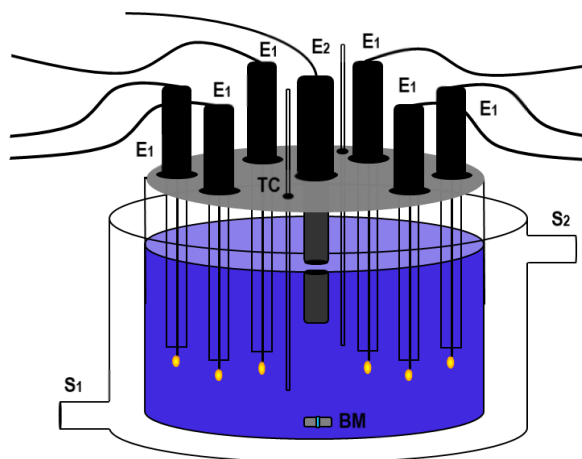


Figura 5. Esquema da célula eletroquímica: (E₁) eletrodo de platina; (E₂) eletrodo de grafite; (TC) tubo capilar para retirada de alíquota; (S₁) e (S₂), entrada e saída de água, respectivamente; (BM), barra magnética.



Figura 6. Tampa de acrílico da célula eletroquímica: (A) furos para encaixe de ânodos; (B) furo central para encaixe do cátodo; (C) microfuros de amostragem.

Os ânodos foram construídos com fios de platina de 0,5 mm de diâmetro soldados a fios condutores de cobre com solda de prata, os fios de platina foram colocados sob pressão em tubos de cerâmica, vedados com Durepoxi, de forma a impedir o contato entre a solução e a parte superior dos ânodos. Os corpos dos ânodos (parte superior) são constituídos de eletrodos potenciométricos desativados (eletrodos de pH) e adaptados formando eletrodos compactos (Figura 7). O fio de platina ficou cerca de 1,5 mm exposto na solução. O cátodo utilizado trata-se de um eletrodo de grafite espectroscópico com aproximadamente 6 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento, envolto por um tubo de plástico com furos laterais para escape de hidrogênio produzido na eletrólise sob plasma (Figura 8).



Figura 7. Ânodo de platina. Ânodo montado à esquerda; ânodo desconstruído à direita.



Figura 8. Cátodo de carvão espectroscópico. Cátodo montado à esquerda; cátodo desconstruído à direita.

3.2. Sistema Eletroquímico

O sistema eletroquímico foi formado pela célula eletroquímica, uma fonte de corrente contínua, um agitador magnético para garantir a homogeneização da solução, um banho termostaticado, uma bomba peristáltica e um espectrofotômetro para análise das amostras.

Os eletrodos foram ligados a uma fonte FCCT Supplier modelo 200-100-i15411 de corrente contínua que fornece uma diferença de potencial de até 1000 volts e corrente máxima de 2,0 ampères. A ligação dos eletrodos com a fonte foi feita através de um aparato (caixa conectora) construído no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (Figura 9). Um agitador magnético da marca Biotech foi empregado para homogeneização do meio reacional. O controle de temperatura reacional foi feito pelo banho termostaticado composto por um aparelho marca FRIGOMIX B e um aparelho THERMOMIX BM. O transporte de amostras para análise espectroscópica (fluxo contínuo retornando à célula), assim como a amostragem, foram realizados por capilares de polietileno com o auxílio de uma bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC com 8 canais. Um esquema do sistema eletroquímico pode ser visto na figura abaixo (figura 10).



Figura 9. Caixa conectora de eletrodos.

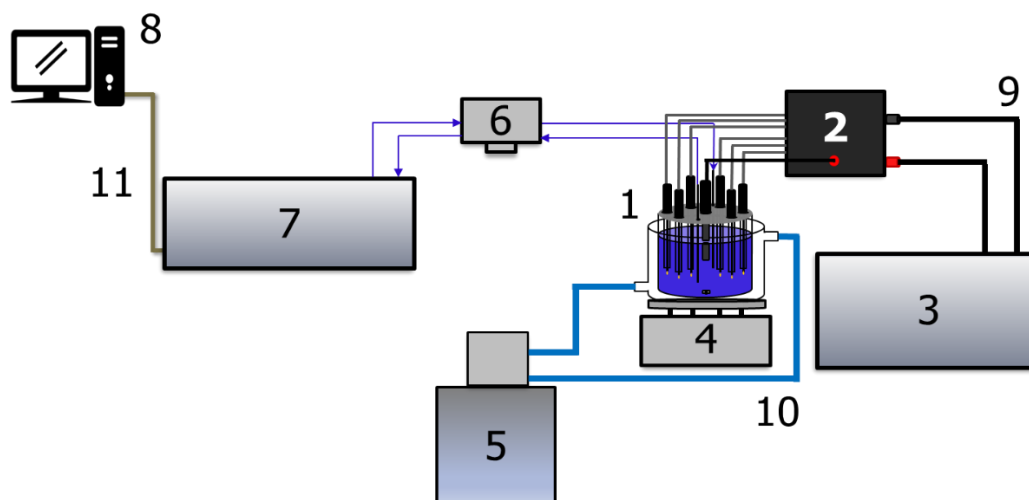


Figura 10. Esquema de montagem do sistema eletroquímico: (1) célula eletroquímica; (2) caixa conectora; (3) fonte de tensão de corrente contínua; (4) agitador magnético; (5) banho termostático; (6) bomba peristáltica; (7) espectrofotômetro; (8) microcomputador; (9) fios condutores de eletricidade; (10) mangueiras de silicone; (11) cabo RGB-PC.

3.3. Medidas de Voltagem e Corrente

Todas as medidas de voltagem e corrente foram feitas digitalmente através do software próprio de gerenciamento da fonte, modelo FCCT 200-100-i15411, da Supplier.

3.4. Medidas Espectrofotométricas

O acompanhamento da degradação do Azul de Metileno foi realizado por varredura espectral na faixa de 400 a 700 nm, em sete alíquotas retiradas nos tempos zero, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos após a ignição do plasma. Utilizou-se um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2000 e celas de quartzo de 10,0 mm de trajeto ótico.

3.5. 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 destilada. Toda a vidraria foi devidamente limpa com detergente, água e água destilada.

3.5.1. Solução de sulfato de sódio $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Foram pesados 7,4758 g de Na_2SO_4 anidro (Merck®) e dissolvidos em água destilada. A solução foi então quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e aferida com água destilada. A solução de sulfato de sódio foi utilizada como eletrólito para manter a força iônica do meio reacional.

A escolha do Na_2SO_4 como eletrólito para condução dos experimentos teve como base o estudo de Jin e colaboradores (2010), em que o grupo de pesquisadores estuda o efeito de diferentes eletrólitos na eletrólise sob plasma elétrico. Os resultados demonstram que o Na_2SO_4 e o fosfato de sódio (Na_2HPO_4) apresentaram valores de condutividade próximos e superiores aos demais eletrólitos estudados (NaCl , NaAc , Na_2CO_3 e NaHCO_3). A concentração de H_2O_2 gerado em solução utilizando o Na_2SO_4 e o Na_2HPO_4 apresentaram também valores próximos e superiores aos demais eletrólitos, isso significa que estes em teoria possibilitem a obtenção de um maior rendimento na degradação, optou-se então pelo uso do Na_2SO_4 devido a maior disponibilidade deste em laboratório.

3.5.2. Solução de ácido sulfúrico $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Preparou-se a solução de ácido sulfúrico através de dissolução de 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Vetec®) em volume prévio de água destilada, após resfriamento, o volume foi transferido para um balão de 1000 mL e aferido com água destilada.

3.5.3. Solução de permanganato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

Pesou-se uma massa de 0,80 g de KMnO_4 (Merck®), esta foi dissolvida em água destilada e o volume vertido e completo em béquer de 100 mL. A solução foi fervida por 20 minutos, resfriada e filtrada em funil com placa de vidro sinterizado. Posteriormente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 250 mL. A solução foi padronizada periodicamente com oxalato de sódio, conforme procedimento padrão.

3.5.4. Solução de peróxido de hidrogênio $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Preparou-se uma solução padrão de peróxido de hidrogênio com concentração $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, necessária para a determinação do peróxido de

hidrogênio produzido na eletrólise sob plasma em eletrólito de sulfato de sódio. A solução foi padronizada por titulação com solução padrão de permanganato de potássio.

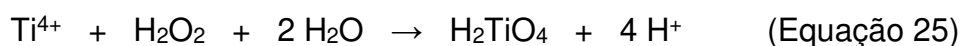
3.5.5. Solução de Azul de Metileno 0,02% m/v

Primeiramente pesou-se 0,1000 g de Azul de Metileno (Vetec®), dissolveu-se em água destilada, o volume foi vertido para um balão de 50 mL e aferido com água destilada, obtendo-se assim uma solução de concentração 0,2% m/v. Com auxílio de uma pipeta volumétrica transferiu-se 10 mL de solução AM 0,2% m/v para um balão de 100 mL e o volume foi aferido com água destilada, obtendo-se assim a solução estoque (SE) de Azul de Metileno 0,02% m/v.

3.6. Determinação de peróxido de hidrogênio

Para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio, primeiramente digeriu-se 1,0003 g de TiO₂ em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, a uma temperatura de aproximadamente 150 °C por um período de 16 horas, de forma a obter o íon Ti⁴⁺. Este íon em contato com o peróxido de hidrogênio produz uma solução de cor amarela, que absorve luz na região do UV – Vis, permitindo assim, avaliar a produção de peróxido de hidrogênio.

Para a curva analítica foram preparadas soluções de peróxido de hidrogênio, cuja solução estoque foi previamente padronizada por titulação com solução padronizada de permanganato de potássio. Procedeu-se a reação de alíquotas dessas soluções com sulfato de titânio (IV), gerando o ácido pertitânico:



Posteriormente foram feitas as leituras espectrofotométricas, em comprimento de onda de 390 nm, para confecção da curva analítica utilizada para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio com a solução do eletrólito sulfato de sódio, em contato com o plasma.

Para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio, utilizou-se uma fonte FCCT 200-100-i15411, da Supplier.

3.7. Montagem do sistema eletroquímico

O sistema eletroquímico utilizado para estudar a degradação do AM via eletrólise sob plasma elétrico pode ser visto na figura 11.

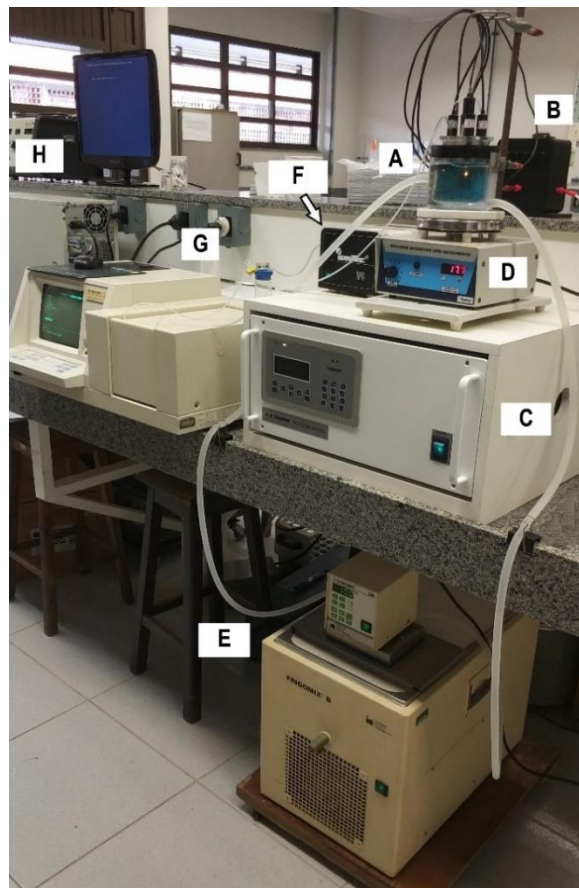


Figura 11. Sistema eletroquímico empregado para a degradação do azul de metileno: (A) célula eletroquímica; (B) caixa conectora; (C) fonte de tensão de corrente contínua; (D) agitador magnético; (E) banho termostático; (F) bomba peristáltica; (G) espectrofotômetro; (H) microcomputador.

3.8. Procedimento Geral

O sistema mostrado na figura 10 foi empregado para a degradação da solução de azul de metileno. Os eletrodos foram fixados na tampa da célula eletroquímica, ligados à caixa conectora e esta ligada a fonte de alta tensão de corrente contínua.

Um volume de 10,00 mL de solução de azul de metileno 0,02% m/v (SE) foi transferido para a célula eletroquímica, adicionaram-se 190 mL de solução de Na_2SO_4 $5,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a esta, obtendo-se 200 mL de solução de azul de metileno 0,001% m/v correspondente a concentração de 10 mg L^{-1} ou

aproximadamente $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em eletrólito Na_2SO_4 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após tampada a célula, estando a solução em contato com os eletrodos, encaixou-se os tubos capilares de polietileno nos micro furos, para que a solução fosse levada a análise espectrofotométrica e alíquotas fossem retiradas.

Uma alíquota inicial foi retirada para análise da solução no tempo zero e então ligava-se a fonte de alta tensão, que aplicava uma voltagem e corrente consideradas ótimas de acordo com estudo feito para cada eletrodo ou conjunto de eletrodos utilizados no procedimento. Mantendo agitação magnética constante a descarga elétrica era aplicada por 60 minutos, e a cada 10 minutos recolhia-se uma alíquota com o auxílio da bomba peristáltica, que transportava a solução até a cubeta quartzo do espectrofotômetro para a varredura espectral de 500 a 700 nm.

Durante os experimentos, a temperatura do banho termostaticado era mantida em $10 \text{ }^\circ\text{C}$ de forma a evitar aquecimento excessivo dentro célula, a temperatura no meio reacional variou entre 40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com o número de ânodos usados no procedimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Formação do plasma

Com propósito de avaliar a formação do plasma foram feitos estudos de corrente e diferença de potencial de aplicação, utilizando a célula eletroquímica inicialmente com o cátodo de grafite espectroscópico e 1 ânodo ligado, em seguida, aumentando-se gradualmente o número de ânodos ligados até obter 6 ânodos ligados simultaneamente. Para tal, utilizou-se uma solução contendo apenas o eletrólito Na_2SO_4 em concentração $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



Figura 12. Sistema eletroquímico operando com 1, 2 e 3 ânodos ligados respectivamente da esquerda para a direita na foto.

Um gráfico de corrente versus diferença de potencial para as situações de 1 até 6 ânodos ligados simultaneamente é apresentado na figura 13.

Analisando o gráfico pode-se observar na faixa entre 300 e 350 V, que quanto maior o número de ânodos incorporados no processo, maior se torna o valor de corrente crítica (I_c), ponto em que se inicia a formação de um filme fino de gás na superfície do ânodo de trabalho.

Sendo a condutividade elétrica do filme de gás, muito menor que a da solução eletrolítica, a resistência equivalente na interface gás-solução aumenta rapidamente levando à diminuição brusca da corrente elétrica, que pode ser vista na região entre 350 e 500V.

A partir deste valor de diferença de potencial, pode-se observar a formação do plasma elétrico, devido a ionização e excitação das espécies presentes na bainha de vapor da superfície do ânodo que neste ponto encontra-se altamente polarizado, formando um campo elétrico elevado

possibilitando esta ionização e excitação, que emitem luz ao retornar ao estado fundamental (WÜTHRICH E ALLAGUI, 2010).

Foi verificado que para valores maiores que 550 V o plasma apresentou uma luminosidade maior, porém, provocou um maior desgaste dos eletrodos levando até a fusão de um dos ânodos utilizados neste estudo. A partir do gráfico conclui-se então que a voltagem máxima de aplicação é de 550 V.

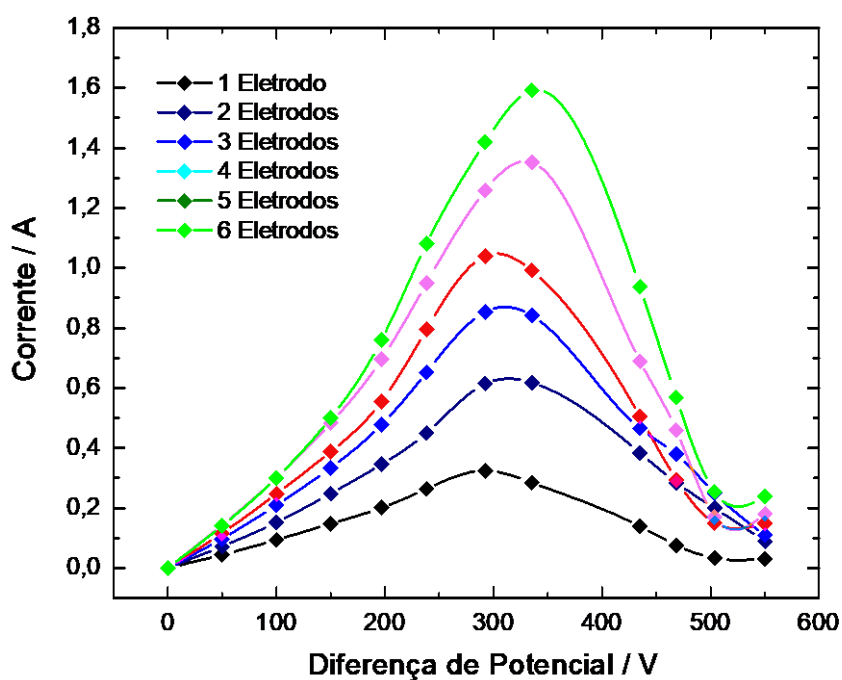


Figura 13. Gráfico de corrente *versus* diferença de potencial em processos utilizando de 1 a 6 ânodos ligados simultaneamente em solução eletrolítica Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2. Análise da produção de peróxido de hidrogênio

Para realizar a análise da produção de peróxido de hidrogênio foi utilizado o método de determinação colorimétrica de H_2O_2 (EISENBERG, 1943). Preparou-se uma solução apenas com o eletrólito Na_2SO_4 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e com o plasma ligado, retirou-se uma alíquota de 3,0 mL a cada 10 minutos até completar 60 minutos de experimento. Este procedimento foi repetido em duplicata com um, dois, três, quatro e cinco ânodos, permitindo assim verificar a variação da produção de peróxido de hidrogênio em relação ao número de ânodos ativos. Para realização deste experimento, utilizou-se da célula eletroquímica desenvolvida, ligada a uma fonte modelo FCCT 200-100-i15411, da Supplier. As alíquotas retiradas foram colocadas em contato com 0,3 mL da

solução Ti^{4+} , o volume sendo aferido para 10 mL com água destilada e, posteriormente, levada ao espectrofotômetro para realização da leitura da absorvância em 390 nm. Com os valores de absorvância obtidos foi possível encontrar a concentração de peróxido de hidrogênio das diferentes alíquotas. Para tal, utilizou-se a curva analítica obtida previamente (figura 14).

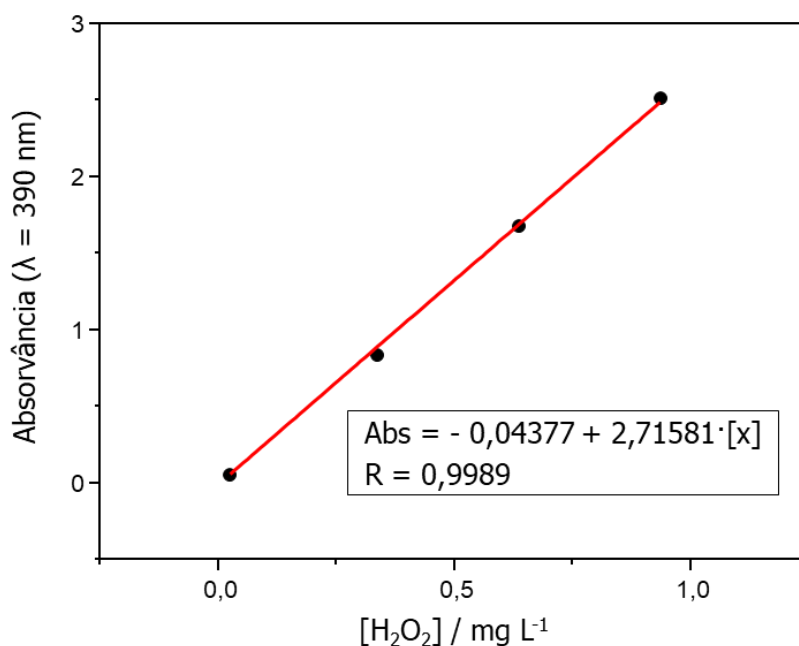


Figura 14. Curva analítica para concentração de H_2O_2 de 0-1 $mg L^{-1}$ ($y = 2,71581x - 0,04377$; $R = 0,9989$).

Tabela 2. Valores de $[H_2O_2]$ referentes ao aumento do tempo de contato da solução com o plasma e ao aumento do número de ânodos ativos simultaneamente.

Tempo (min)	Concentração de H_2O_2 ($mg L^{-1}$)				
	Número de ânodos				
	1	2	3	4	5
0	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021
10	0,084	0,108	0,198	0,253	0,329
20	0,126	0,166	0,233	0,265	0,337
30	0,126	0,196	0,242	0,282	0,336
40	0,129	0,201	0,251	0,295	0,333
50	0,133	0,205	0,262	0,296	0,344
60	0,131	0,205	0,250	0,296	0,338

Os valores de concentração de peróxido de hidrogênio produzido pelo plasma estão dispostos na tabela 2.

Na figura 15 é apresentado um gráfico da concentração de H₂O₂ obtido após 60 min de aplicação do plasma utilizando diferentes números de ânodos.

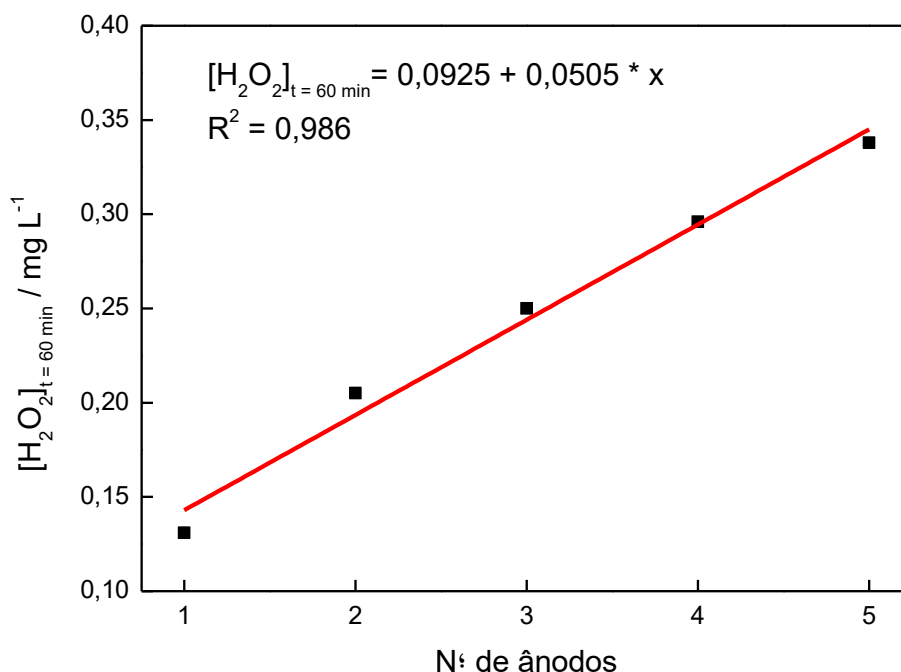


Figura 15. Concentração de H₂O₂ em função do número de ânodos incorporados na aplicação do plasma.

De acordo com os valores de concentração obtidos pode-se observar que a produção de peróxido de hidrogênio pelo plasma elétrico é influenciada pelo número de ânodos ativos, quanto maior o número de ânodos incorporados, maior é a produção de peróxido de hidrogênio.

A partir do gráfico da figura 15 é possível concluir que a relação obtida é linear, porém analisando o valor do coeficiente angular obtido $b = 0,0505$, temos que o ângulo de inclinação da reta dado por $\arctg(b) = 2,9^\circ$, sendo este ângulo inferior a 45° podemos concluir que a produção então é não aditiva, o que pode ser atribuído as diferenças nos tamanhos dos eletrodos expostos na solução.

4.3. Degradação do Azul de Metileno

Ainda nos primeiros experimentos de degradação do AM utilizando o sistema eletroquímico foi possível observar a formação de um precipitado de

cor escura na solução. Notou-se uma descamação no cátodo de grafite espectroscópico utilizado e um desgaste visível neste. Uma amostra do precipitado foi seca e recolhida para ser analisada.

Diante deste problema o cátodo foi trocado por um bastão de aço inoxidável, durante os testes de degradação feitos, observou-se a formação de um precipitado de cor amarelada que pode ser visto na figura 16. Em testes utilizando tiocianato, observou-se a formação de uma solução de cor vermelho sangue, identificando assim o precipitado como Fe^{3+} , resultado da oxidação do cátodo de aço inoxidável.



Figura 16. Imagem do precipitado formado em teste de degradação por plasma utilizando o cátodo de aço inoxidável.

Como alternativa foi utilizado um cátodo de platina que demonstrou resistência nos testes feitos e este então foi escolhido para prosseguimento do trabalho. Na figura 17 podem ser vistos os cátodos de grafite desgastado, o de aço inoxidável oxidado e o novo cátodo utilizado.



Figura 17. À esquerda cátodos de grafite e aço oxidados. À direita cátodo de platina.

O primeiro passo antes de iniciar a degradação foi estudar as condições ótimas de trabalho de cada ânodo disponível para o processo de eletrólise sob plasma. O estudo baseou-se na determinação dos valores de corrente e diferença de potencial mínimos necessários para formação do plasma em solução, um plasma estável no qual a voltagem aplicada não atingisse valores que promovessem a fusão ou desgaste rápido do ânodo.

Primeiramente utilizando um ânodo de platina e o cátodo conectado, fixava-se um valor de corrente de entrada inicial (exemplo 100 mA) e aplicava-se uma diferença de potencial de entrada na iniciando em 300V até 800V com aumento gradual de 50V, sob observação para detectar a formação do plasma em cada intervalo. Não havendo formação aumentava-se a corrente de entrada em 100 mA e repetia-se o teste de aplicação da voltagem de entrada como já citado. O procedimento foi feito até determinar os valores de corrente e diferença de potencial mínimos em que houvesse a formação de plasma estável no ânodo de platina. O estudo foi repetido para utilização de 2 e 3 ânodos simultâneos.

Após este estudo as degradações foram feitas com duração máxima de 60 minutos cada, onde retiraram-se sete alíquotas de 3 mL cada, entre os tempos 0 e 60 minutos com intervalo de 10 minutos para cada alíquota, para realizar varreduras espectrais e as análises de COT. As leituras espectrais foram feitas no intervalo de 400 a 700 nm, utilizando a solução eletrolítica de sulfato de sódio como branco.

A apresentação dos resultados das degradações foi subdividida de acordo com o número de ânodos empregados no processo: Eletrólise com 1, 2 e 3 ânodos respectivamente. Os espectros de degradação, assim como os gráficos de absorvância em λ máximo e taxa de degradação, resultaram de um valor médio dos resultados obtidos nas degradações.

4.4.1. Eletrólise com 1 ânodo

Foram realizadas quatro degradações empregando 1 ânodo no processo de eletrólise. A média dos espectros de absorção obtidos dos 4 experimentos, na faixa de 500 a 700 nm para o AM podem ser vistos na Figura 18. O espectro inicial de referente a amostra de AM $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, demonstra forte

absorção no visível em 663 nm, antes da reação (0 minutos), reduzindo-se gradualmente a cada 10 minutos da aplicação do processo de eletrólise.

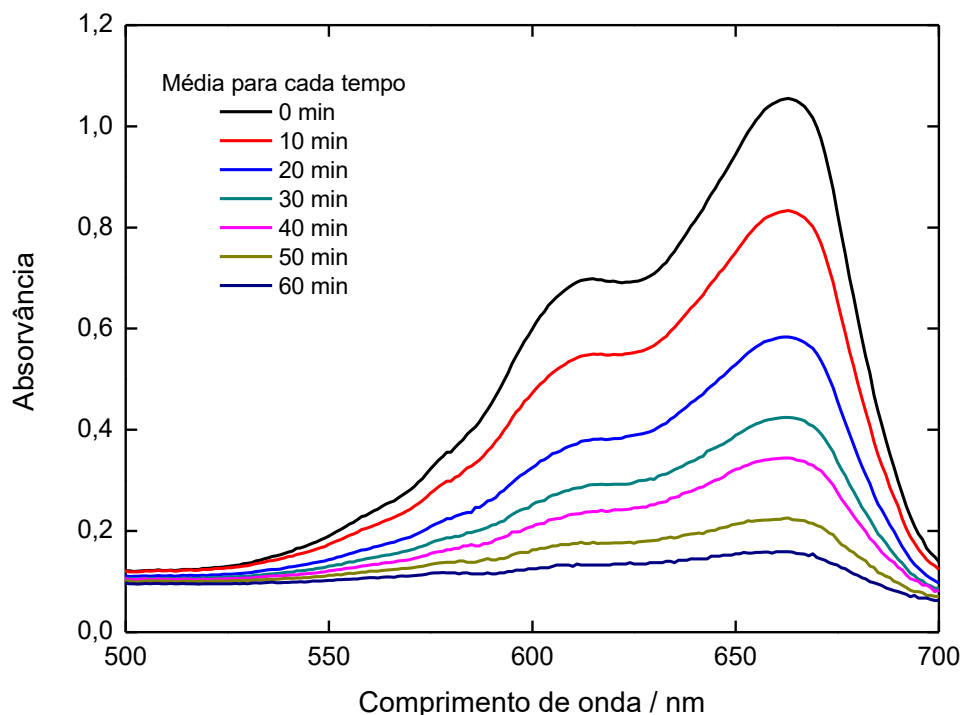


Figura 18. Espectros de absorção do AM após eletrólise sob plasma utilizando 1 ânodo, $[AM]_0 = 2,6745 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora ($[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; Parâmetros de trabalho: $V = 400 \text{ V}$ e $I = 400 \text{ mA}$).

De acordo com a Figura 18, observa-se que o AM possui absorção máxima em próximo a 600 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 663 \text{ nm}$), ao considerar estes valores em função do tempo de contato com o plasma (Figura 20), acredita-se que a remoção de cor da solução dá-se pela degradação gradual do AM no decorrer do processo.

Na figura 19 pode ser visto nas amostras obtidas ao longo do processo de degradação utilizando 1 ânodo a descoloração do azul de metileno.



Figura 19. Amostras da solução de azul de metileno após 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de degradação utilizando 1 ânodo, da esquerda para a direita.

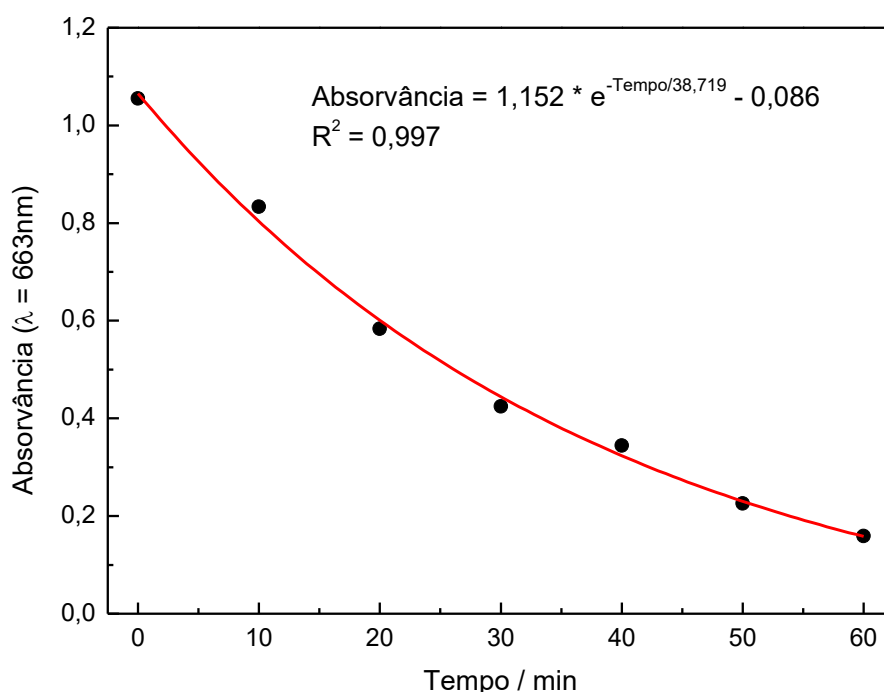


Figura 20. Variação da absorvância em $\lambda = 663\text{nm}$ em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 1 ânodo.

Segundo Lu e colaboradores (2006), a taxa de degradação do AM pode ser calculada através dos valores de absorvância obtidos para cada intervalo de tempo (Equação 26). Os valores de absorção máxima em 663 nm foram utilizados.

$$\text{Taxa de degradação} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 26})$$

Onde A_0 é a absorvância da amostra antes do contato com o plasma e A_t é a absorvância das amostras em diferentes tempos de contato com o plasma.

Calculando-se a taxa de degradação através da equação 26, um gráfico desta ao decorrer do tempo de reação pode ser obtido (Figura 21). Pode-se observar que os processos de degradação sob plasma utilizando 1 ânodo, atingiram em média uma taxa de degradação de aproximadamente 84,9% ao fim de 60 minutos.

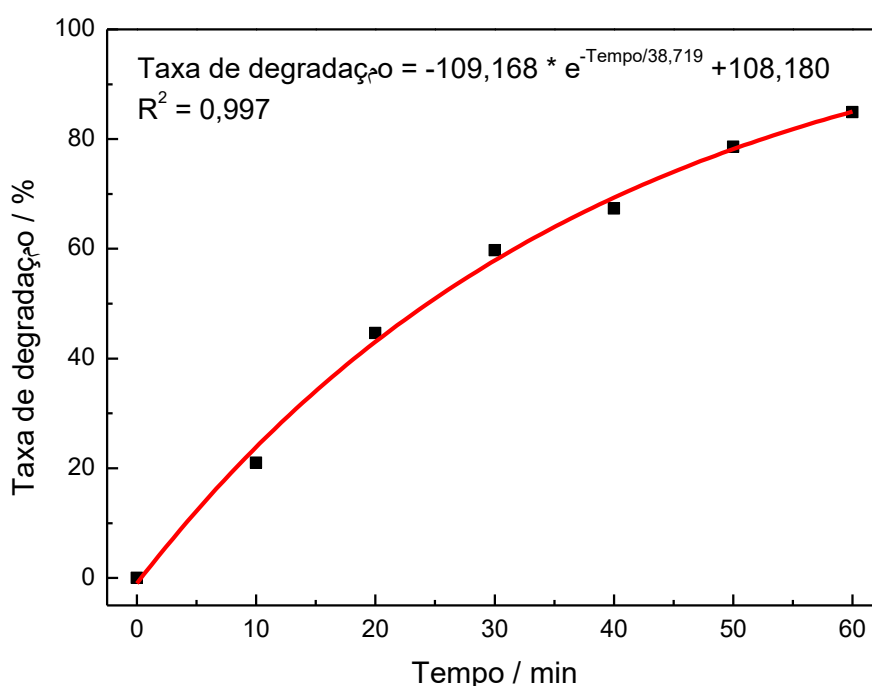


Figura 21. Taxa de degradação da solução de AM em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 1 ânodo.

4.4.2. Eletrólise com 2 ânodos

Foram realizadas duas degradações empregando 2 ânodos no processo de eletrólise. A média dos espectros de absorção obtidos nos dois experimentos, na faixa de 500 a 700 nm para o AM degradado ao longo do processo pode ser vista na Figura 22.

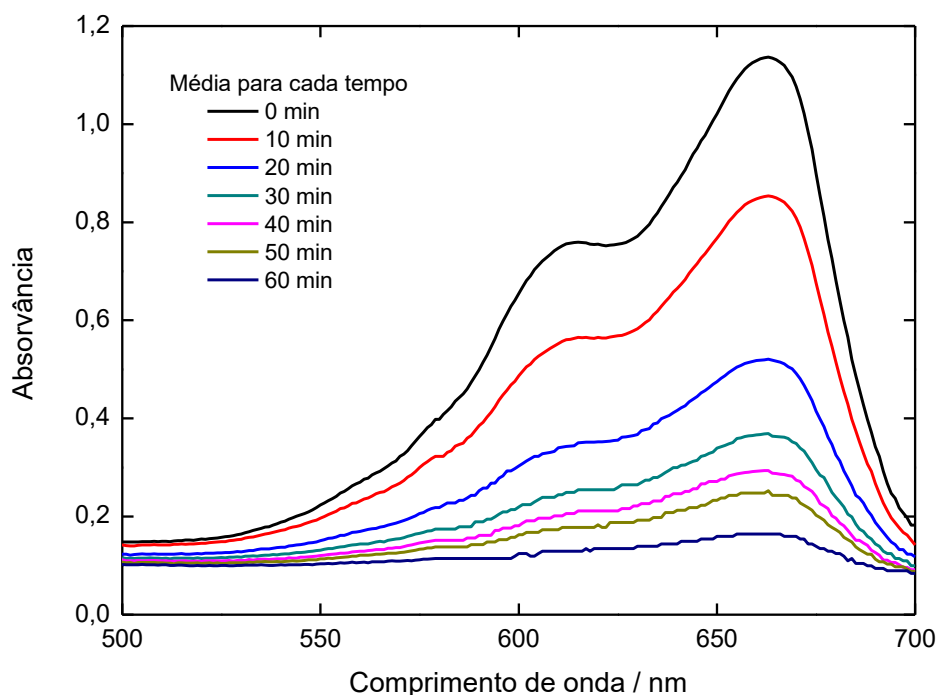


Figura 22. Espectros de absorção do AM após eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos, $[AM]_0 = 2,6745 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora ($[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; Parâmetros de trabalho: $V = 500 \text{ V}$ e $I = 800 \text{ mA}$).

Na figura 23 pode ser visto nas amostras obtidas ao longo do processo de degradação utilizando 2 ânodos a descoloração do azul de metileno.

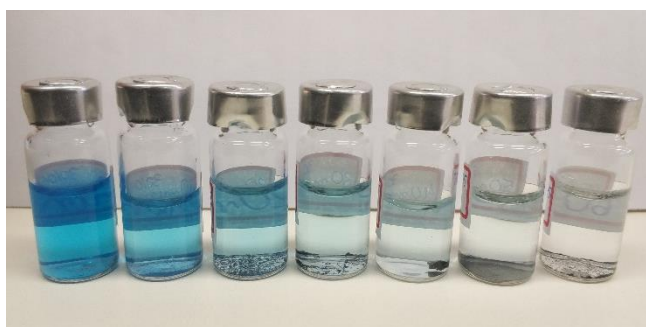


Figura 23. Amostras da solução de azul de metileno nos tempos 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de degradação utilizando 2 ânodos, da esquerda para a direita.

Considerando os valores de absorção máxima em 663 nm em função do tempo de contato com o plasma (Figura 24), verifica-se um decréscimo de absorvância do AM ao longo do processo, o que evidencia uma remoção de cor dada pela degradação gradual do AM. Calculando-se a taxa de degradação

através da equação 26, obtém-se o gráfico em função do tempo de degradação (Figura 25).

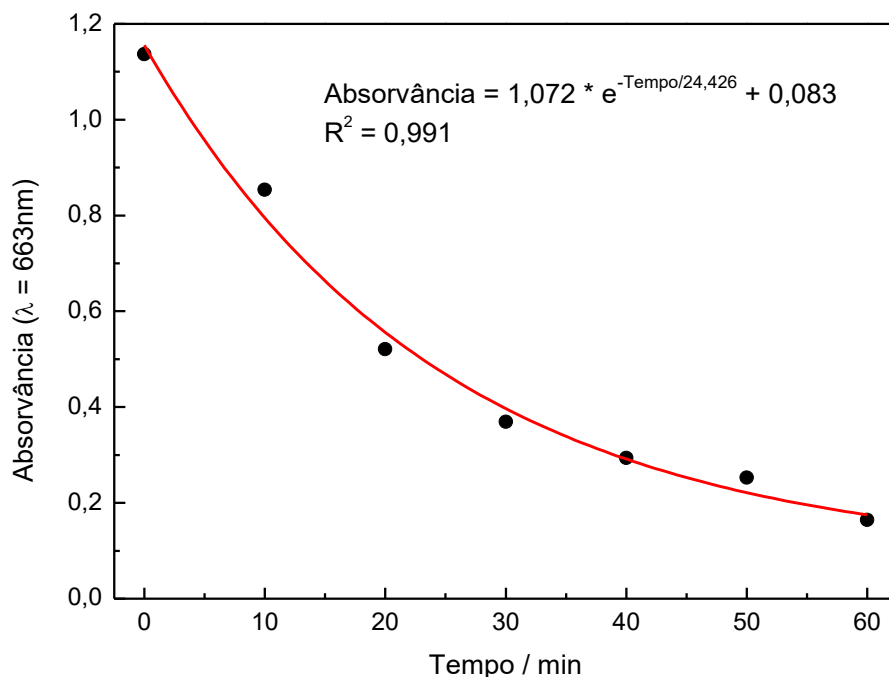


Figura 24. Variação da absorvância em $\lambda = 663\text{nm}$ em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos.

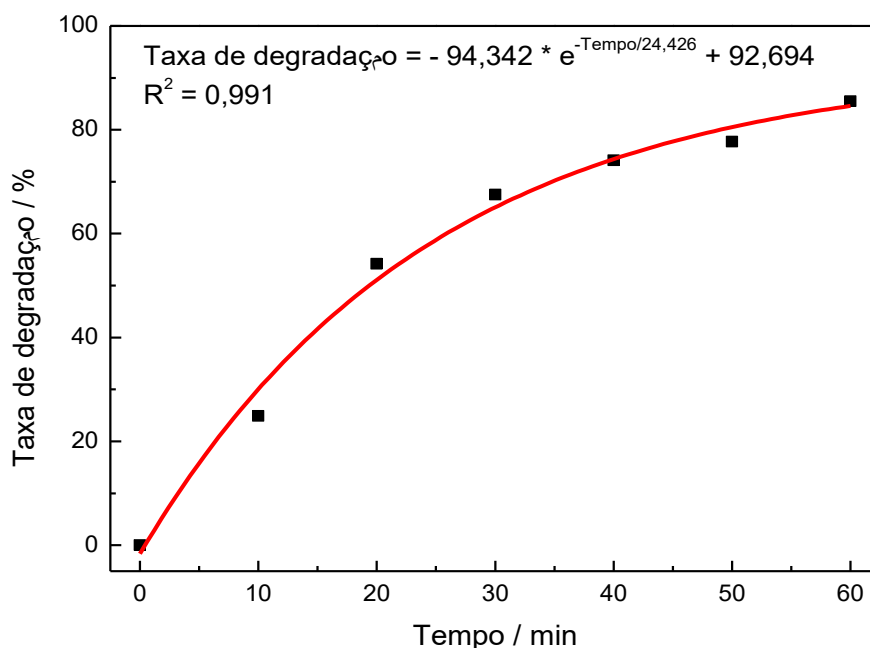


Figura 25. Taxa de degradação da solução de AM em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos.

As degradações via eletrólise sob plasma utilizando 2 ânodos simultâneos, atingiram em média uma taxa de degradação do AM de 86% ao fim de 60 minutos.

4.4.3. Eletrólise com 3 ânodos

Realizou-se duas degradações empregando 3 ânodos simultaneamente no processo de eletrólise. A média dos espectros de absorção obtidos nos dois experimentos, na faixa de 500 a 700 nm para o AM ao longo do processo de degradação podem ser vistos na Figura 26.

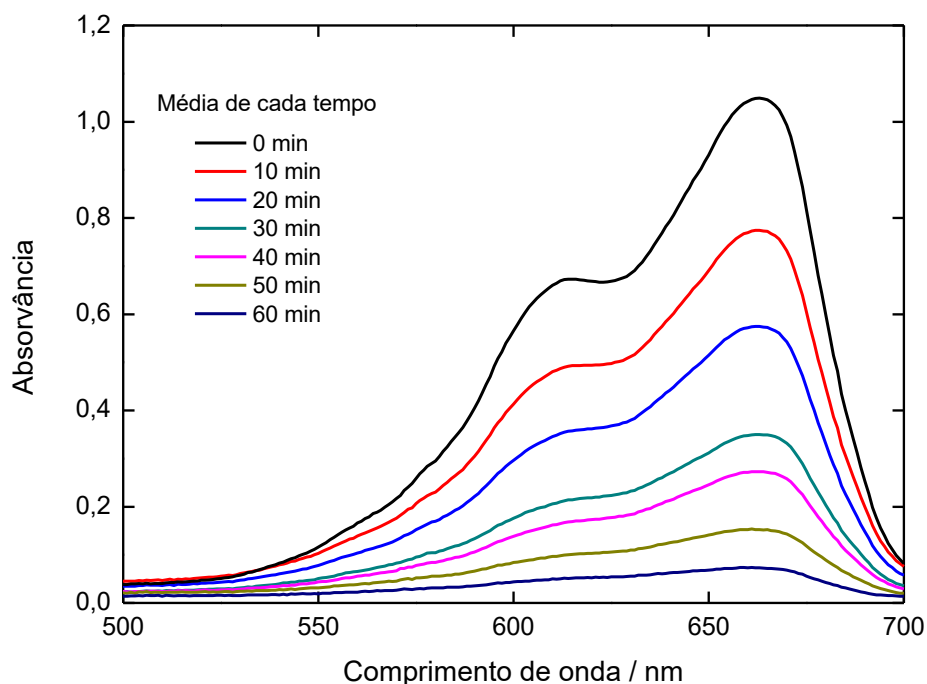


Figura 26. Espectros de absorção do AM após eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos, $[AM]_0 = 2,6745 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora ($[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; Parâmetros de trabalho: $V = 320 \text{ V}$ e $I = 1200 \text{ mA}$).

Segundo a literatura o decaimento da banda de absorção máxima em 663 nm está relacionado ao processo de N-desmetilação do grupo cromóforo da molécula de AM (HUANG *et al.*, 2010; OTÁVIO *et al.*, 2012; PAULINO, ARAÚJO e SALGADO, 2015). De acordo com a teoria da energia de dissociação de ligação (D_0), quanto mais baixa a energia, mais ativa é a ligação química e mais fácil é a quebra desta (HUANG *et al.*, 2010). Na tabela 3 podemos ver que a ligação (RN-CH₃) do grupo dimetilamino da molécula de AM possui valor menor que as demais ligações químicas.

Tabela 3. Energias de ligação da molécula de azul de metileno.

Ligações moleculares	D ₀ (kcal mol ⁻¹)
CH ₃ -N (CH ₃) C ₆ H ₅	70.8
N (CH ₃) ₂ -C ₆ H ₅	93.2 ± 2.5
C ₆ H ₅ -NH-C ₆ H ₅	87.4
C ₆ H ₅ -S-C ₆ H ₅	76 ± 2
C ₆ H ₅ -NH ₂	102.6 ± 1.0

Fonte: HUANG *et al.*, 2010.

Em seus estudos, Huang e colaboradores (2010), Otávio e colaboradores (2012), promoveram a degradação de soluções de AM utilizando técnicas de plasma. Huang (2010) identificou em seu trabalho a presença de fenil tiofeno através de análises cromatográficas da solução degradada.

Um possível mecanismo de degradação do AM é mostrado no esquema da figura 27. Seguindo a teoria da energia de dissociação de ligação, a energia de ligação baixa entre os átomos de carbono e nitrogênio (RN-CH₃), torna este o ponto mais suscetível à dissociação por elétrons de alta energia do plasma e compostos como [•]OH, possibilitando uma desmetilação sucessiva, resultando em uma queda do pico de absorção UV-vis em 663 nm. Em seguida, as ligações (C-S) e (C-N) então mais ativas são tornam-se mais susceptíveis a serem quebradas, para formar então o fenil tiofeno e demais espécies identificadas. As espécies fortemente oxidantes presentes por fim, promovem a transformação dos demais compostos a íons inorgânicos, tais como CO₂, H₂O, Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ (HUANG *et al.*, 2010).

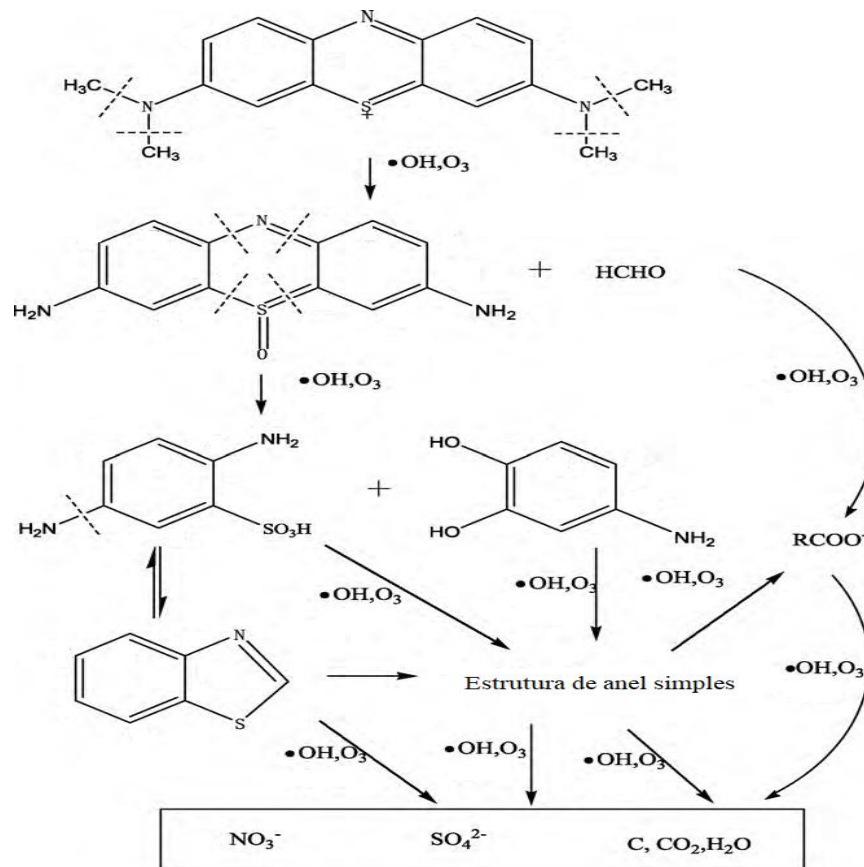


Figura 27. Mecanismo de degradação do Azul de Metileno (HUANG *et al.*, 2010).

Na figura 28 é possível visualizar nas amostras obtidas ao longo do processo de degradação utilizando 3 ânodos a descoloração do azul de metileno.

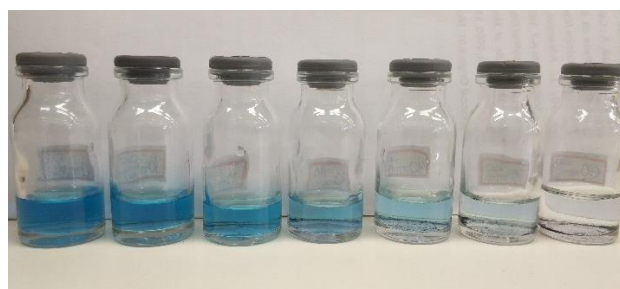


Figura 28. Amostras da solução de azul de metileno após 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de degradação utilizando 3 ânodos, da esquerda para a direita.

Na figura 29 é possível observar a variação da absorvância da solução degradada em função do tempo de contato com o plasma. As taxas de degradação obtidas nos diferentes tempos de degradação estão representadas na Figura 30.

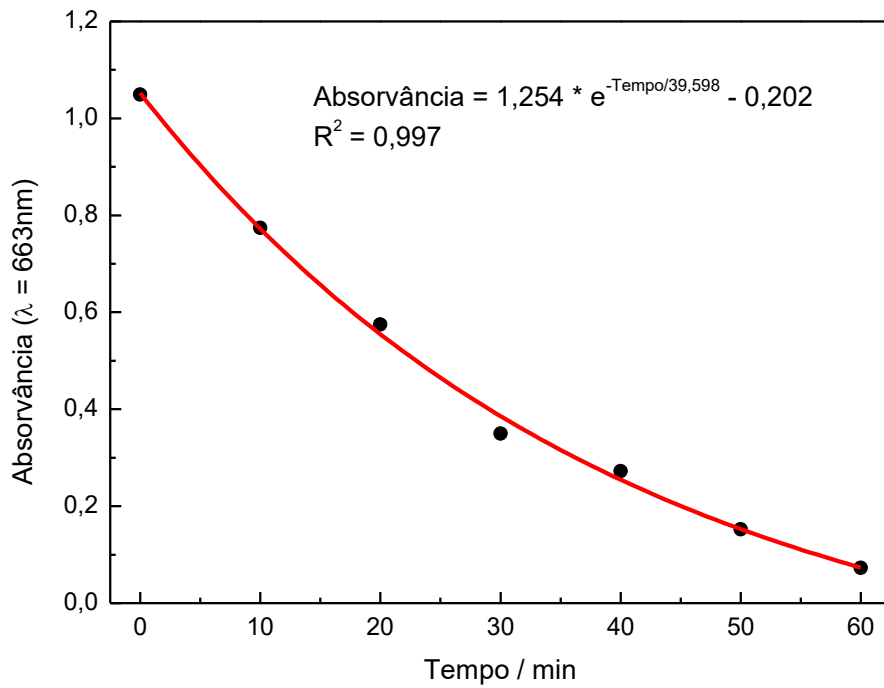


Figura 29. Variação da absorvância em $\lambda = 663\text{nm}$ em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos.

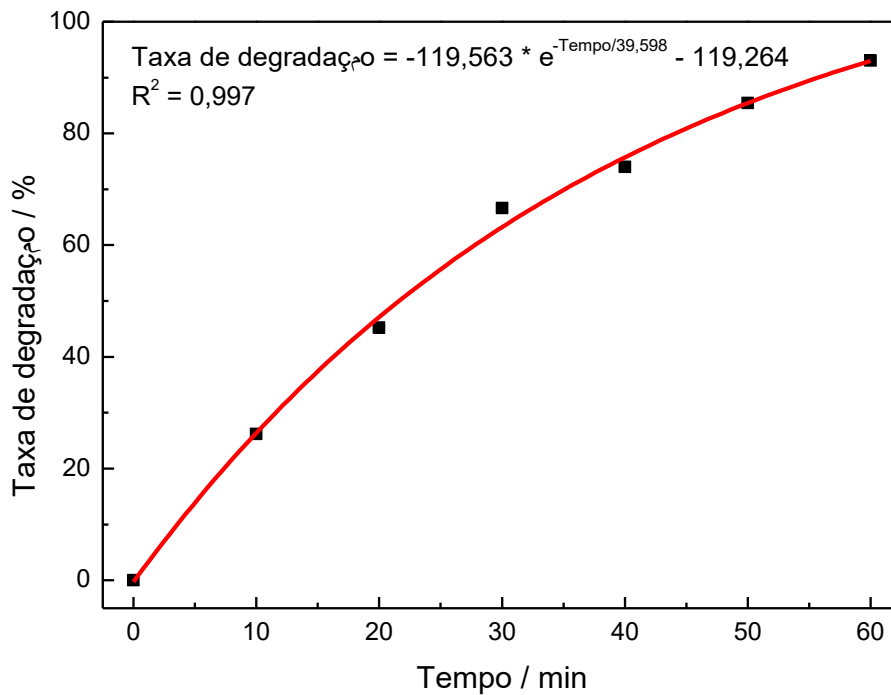


Figura 30. Taxa de degradação da solução de AM em função do tempo de contato com o plasma, em intervalos de 10 minutos num tempo total de 1 hora de eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos.

As degradações via eletrólise sob plasma utilizando 3 ânodos simultâneos, atingiram em média uma taxa de degradação do AM de 93,1% ao fim de 60 minutos de processo.

As taxas de degradação obtidas para cada número de ânodos utilizados no processo de eletrólise do AM, juntamente com os parâmetros médios de corrente e diferença de potencial aplicados em cada, podem ser vistos na tabela a seguir (Tabela 4):

Tabela 4. Taxas de degradação referentes ao número de ânodos incorporados no processo de eletrólise sob plasma e parâmetros médios de trabalho aplicados.

Número de ânodos	1	2	3
Taxa de degradação (%)	84,9	86	93,1
Diferença de potencial (Volts)	400	500	320
Corrente (mA)	400	800	1200

Sabe-se que as descargas de alta tensão na água geram o plasma iniciando a formação de um campo elétrico elevado, de radiação ultravioleta no sistema, e promove principalmente a formação de espécies fortemente oxidantes, dentre elas, os radicais hidroxil $\cdot\text{OH}$ e o peróxido de hidrogênio, que são os mais relevantes para processos de oxidação (AMANO e TEZUKA, 2006; GAO *et al.*, 2008; GARZA-CAMPOS *et al.*, 2014).

De acordo com Panizza e colaboradores (2007), o radical $\cdot\text{OH}$ é o oxidante principal responsável pela eletrólise direta do azul de metileno. Percebe-se que a medida que se aumenta o número de ânodos incorporados na eletrólise, maior é a corrente necessária para manter a degradação via plasma. Há de se considerar também que a taxa de degradação aumenta à medida que o número de ânodos cresce, que se deve provavelmente a uma maior produção dos radicais $\cdot\text{OH}$ em solução.

Os resultados obtidos pela célula eletroquímica de PE estão de acordo com os resultados obtidos por Paulino, Araújo e Salgado (2015), que promoveram um estudo da degradação de azul de metileno em mesma concentração (10 mg L^{-1}) utilizando o processo Fenton de oxidação avançada e obtiveram uma eficiência de remoção de cor de aproximadamente 96%.

As taxas de degradação obtidas baseado nos valores de absorvância da amostra degrada ao longo do processo indicam uma alta remoção de cor desta que se deve a degradação parcial do AM, porém, para afirmar que a degradação desse composto orgânico ocorre de forma completa a moléculas de carbono na forma inorgânica é necessário a análise de COT das amostras.

As amostras foram levadas para análise de COT, porém por fatores como baixo volume amostral, necessidade de uma sequência de diluições manuais para execução das análise e baixa concentração inicial do AM os resultados obtidos não se mostraram confiáveis, portanto estes foram desconsiderados.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema eletroquímico multieletródos para estudar a degradação do corante azul de metileno por eletrólise sob plasma elétrico utilizando diferentes números de ânodos e analisar a capacidade do sistema de produzir peróxido de hidrogênio no meio reacional.

O sistema demonstrou capacidade de produzir peróxido de hidrogênio. Analisando os resultados conclui-se que, quanto maior o número de ânodos incorporados no processo, maior a concentração de peróxido de hidrogênio produzido.

Os espectros de absorção molecular juntamente com os valores de taxa de degradação obtidos, permitem concluir que o processo é eficiente na remoção de cor e degradação parcial do azul de metileno. Pode-se observar que taxas de degradação superiores a 80% foram alcançadas para as diferentes condições de operação estudadas, possibilitando obter uma taxa de degradação máxima de 93,1% utilizando 3 ânodos simultâneos.

Este trabalho permitiu concluir que o processo de eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente é uma técnica útil na degradação de compostos orgânicos, se mostrando uma boa alternativa no tratamento de efluentes, principalmente na degradação de corantes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLAGUI, A.; WÜTHRICH, R. **The electrochemical discharges for the synthesis of nickel oxide nanoparticles: Characterization and mechanism.** *Electrochimica Acta*, v. 58, n. 1, p. 12–18, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.040>>.

ALVES JR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações.** Natal: EDUFRN, p. 122, 2001.

AMANO, R.; TEZUKA, M. **Mineralization of alkylbenzenesulfonates in water by means of contact glow discharge electrolysis.** *Water Research*, v. 40, n. 9, p. 1857–1863, 2006.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L.; MENDES, A. **An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement.** *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 522-539, 2013.

ARAÚJO, K. S. DE *et al.* **Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Revista Ambiente e Agua*, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

BENEDETTI, S. **Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia.** 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. **Determination of total organic carbon - An overview of current methods.** *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, V.23, p. 716-726, 2004.

BONINI, A. DE O. **Proposta de um método de ensaio para determinação do volume de azul de metileno adsorvido pela fração fina de solos tropicais.** 2005. Dissertação (Mestrado em Transportes) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. **Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry.** *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-75849120863&partnerID=40&md5=f58413ee60f9a1a458d3817cd22346d0>>.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais.** *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

BURKINSHAW, S. M.; SALIHU, G. **The wash-off of dyeings using interstitial water. Part 4: Disperse and reactive dyes on polyester/cotton fabric.** *Dyes and Pigments*, v. 99, n. 3, p. 548–560, 2013.

CIRÍACO, L. ANJO, C.; CORREIA, J.; PACHECO, M. J.; LOPES, A. **Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes.** *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 5, p. 1464–1472, 2009.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, Washington: American Public Health Association, 2012.

DE ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G. **Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Revista Ambiente e Água*, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

DENG, Y.; ZHAO, R. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.** *Current Pollution Reports*, v. 1, n. 3, p. 167–176, 18 set. 2015.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. **Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology.** *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

EISENBERG, G. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 15, n. 5, p. 327–328, 18 maio 1943.

FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. **Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT).** *Eletica Química*, v. 31, n. 3, p. 47–52, 2006.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GAI, K. **Plasma-induced degradation of diphenylamine in aqueous solution.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, p. 249–254, 2007.

GAO, J.; WANG, X.; HU, Z.; DENG, H.; HUO, J.; LU, X.; KANG, J. **Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis.** *Water Research*, v. 37, n. 2, p. 267–272, 2003.

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*, v. 76, n. 1, p. 47–52, 2008.

GARZA-CAMPOS, B. R.; GUZMÁN-MAR, J. L.; REYES, L.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; RUIZ-RUIZ, E. J. **Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine.** *Chemosphere*, v. 97, p. 26–33, 2014.

GOMES, G. ; ROCKSANE, J.; RACKEL, R.; AZEVEDO, D. **Método de Avaliação da Defesa Antioxidante : Uma Revisão de Literatura.** 2013.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** Quimica Nova, v. 23, p. 71-78, 2000.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. **Role of Free Radicals and Catalytic Metal Ions in Human Disease: An Overview.** METHODS IN ENZYMOLOGY. v. 186, 1990.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. **Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII).** Clays and Clay Minerals, 1970.

HICKLING, A.; INGRAM, M. D. **Contact glow-discharge electrolysis.** Transactions of the Faraday Society, v. 60, p. 783, 1964.

HORVAT, A. J. . M. PETROVIC, S.; BABIC, S.; PAVILOVIC, D. M. **Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment.** TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2012.

HUANG, F. CHEN, L.; WANG, H.; YAN, Z. **Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma.** Chemical Engineering Journal, v. 162, n. 1, p. 250–256, 2010.

IKEHATA, K.; JODEIRI NAGHASHKAR, N.; GAMAL EL-DIN, M. **Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review.** Ozone: Science & Engineering, v. 28, p. 353-414, 2006.

JIANG, B.; ZHENG, J.; QIU, S.; WU, M.; ZHANG, Q.; YAN, Z.; XUE, Q. **Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation.** Chemical Engineering Journal, v. 236, p. 348–368, 2014.

JIANG, B.; HU, P.; ZHENG, J.; ZHENG, X.; WU, M.; TAN, M.; XUE, Q. **Rapid oxidation and immobilization of arsenic by contact glow discharge plasma in acidic solution.** Chemosphere, v. 125, p. 220–226, 2015.

JIN, X. WANG, X.; YUE, J.; CAI, Y.; ZHANG, H. **The effect of electrolyte constituents on contact glow discharge electrolysis.** Electrochimica Acta, v. 56, n. 2, p. 925–928, 2010.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Quimica Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LALNUNHLIMI, S.; VEENAGAYATHRI, K. **Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium.** Brazilian Journal of Microbiology, v.47, p. 39-46, 2016.

LEI, W.; HUIFEN, Z.; XIN, Y. **Dechlorination and decomposition of trichloroacetic acid by glow discharge plasma in aqueous solution.** *Electrochimica Acta*, v. 115, p. 332–336, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.160>>.

LIU, Y. **Simultaneous oxidation of phenol and reduction of Cr(VI) induced by contact glow discharge electrolysis.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, p. 992–996, 2009.

LÓPEZ, M. J.; GUISADO, G.; VARGAS-GARCÍA, M.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; MORENO, J. **Decolorization of industrial dyes by ligninolytic microorganisms isolated from composting environment.** *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, p. 42-45, 2006.

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

LUKEŠ, P. **Watertreatment by Pulsed Streamer Corona Discharge.** Ph.D. Thesis, Prague, 131f, 2001.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. L. G.; BAUTITZ, I.; NOGUEIRA, F. R. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Quimica Nova*, v. 32, p. 188-197, 2009.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** *Cerâmica*, v. 59, n. 350, p. 338–344, 2013.

OTÁVIO, L.; BENETOLI D.; MENA, B.; ZANON, V.; GEREMIAS, R.; ANGELO, N. **Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 238, p. 55–62, 2012.

PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. **Electrochemical degradation of methylene blue.** *Separation and Purification Technology*, v. 54, n. 3, p. 382–387, 2007.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. **Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂).** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. **Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review.** Clay Minerals, v. 47, n. 3, p. 285–302, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006.

PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; PEZZELLA, C.; ANASTASI, A.; SANNIA, G.; VARESE, G. C. **Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption.** Water Research, 2008.

RAMJAUN, S. N.; YUAN, R.; WANG, Z.; LIU, J. **Degradation of reactive dyes by contact glow discharge electrolysis in the presence of Cl⁻ ions: Kinetics and AOX formation.** Electrochimica Acta, v. 58, n. 1, p. 364–371, 2011.

ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of Plasma Processing Technology,** 1990.

SANTOS, A. B. DOS; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. VAN. **Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology.** Bioresource Technology, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

SAVALL, A. **Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents.** Chimia, v. 49, n. 1–2, p. 23–27, 1995.

SCHULTZ-JENSEN, N.; KÁDÁR, Z.; THOMSEM, A.; BINDSLEV, H.; LEIPOLD, F. **Plasma-assisted pretreatment of wheat straw for ethanol production.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 165, n. 3–4, p. 1010–1023, 2011.

SCHUMACHER, B. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments.** Ecological Risk Assessment Support Center, 2002.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** Water Research, 2000.

WATANABE, M. E. **Phytoremediation on the Brink of Commercialization.** Environmental Science & Technology, v. 31, n. 4, p. 182A–186A, 1997.

WÜTHRICH; FASCIO, V.; BLEULER, H. **A stochastic model for electrode effects.** Electrochimica Acta, v. 49, p. 4005-4010, 2004.

WÜTHRICH, R.; ALLAGUI, A. **Building micro and nanosystems with electrochemical discharges.** Electrochimica Acta, v. 55, n. 27, p. 8189–8196, 2010.

WÜTHRICH, R.; MANDIN, P. **Electrochemical discharges-Discovery and early applications.** Electrochimica Acta, v. 54, n. 16, p. 4031–4035, 2009.

YANG, H.; TEZUKA, M. **Mineralization of aqueous pentachlorophenolate by anodic contact glow discharge electrolysis.** Journal of Environmental Sciences, v. 23, n. 6, p. 1044–1049, 2011.

ZHOU, T.; LIM, T.; CHIN, S.; FANE, A. G. **Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment.** Chemical Engineering Journal, v. 166, p. 932-939, 2011.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments.** Verlag: John Wiley & Sons, 2004.