

Artigo

Eficiência de Oxidação do Hipoclorito Comercial, Eletrogerado e Eletrogerado *In Situ*

Lima, R. S.; Carvalho, A. A. C.; Lima, P. R.; Tonholo, J.; Zanta, C. L. P. S.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), no prelo. Data de publicação na Web: 4 de julho de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

The Oxidation Efficiency of Commercial, Electrogenerated and Electrogenerated *In Situ* Hypochlorite

Abstract: In the water treatment system, chlorination is the most important step both in the treatment of persistent secondary waste and in ensuring the quality of water throughout the supply network. The drawbacks of chlorination are the need for transportation, storage and handling of hazardous products. In this case, the electrochemical generation of hypochlorite *in situ* reduces these drawbacks. In this context, this study evaluated the oxidation power of commercial hypochlorite and of the electrogenerated in oxidation of reactive red dye 195 (VR195). It was also evaluated the efficiency of the *in situ* hypochlorite electrogeneration containing the dye. Commercial hypochlorite showed an efficiency of less than 49% in the oxidation of VR195, possibly due to the presence of stabilizing compounds present in the product. The hypochlorite electrogeneration process followed by oxidation of the dye showed high efficiency, and a 100% reduction in the color of the solution was observed when 2 and 3 g L⁻¹ of NaCl were used. The *in situ* electrogeneration process presented even greater efficiency. It was also observed the reduction of 100% of the dye, but at times of reaction lower than the process of electrochlorination followed by oxidation of the dye. The higher efficiency of the *in situ* electrochlorination process is due to the generation of other oxidant species (O₃, [•]O, [•]OH, H₂O₂) that contribute to the oxidation of the dye. For all reactions, the oxidation of the dye presented a first order kinetics, and the values are presented and discussed.


Keywords: Chlorination; Hypochlorite; Electrochlorination; oxidation dye.

Resumo

No sistema de tratamento de água a cloração é a etapa mais importante, tanto no tratamento de resíduos secundários persistentes, quanto na garantia da qualidade da água em toda a rede de abastecimento. Os inconvenientes da cloração são a necessidade de transporte, armazenamento e manipulação de produtos perigosos. Nesse caso, a geração eletroquímica de hipoclorito no local diminui com vantagens esses inconvenientes. Dentro desse contexto, nesse estudo avaliou-se o poder de oxidação do hipoclorito comercial e do eletrogerado na oxidação do corante vermelho reativo 195 (VR195). Avaliou-se também, a eficiência da eletrogeração de hipoclorito *in situ* contendo o corante. O hipoclorito comercial apresentou eficiência menor de 49% na oxidação do VR195, possivelmente devido à presença de compostos estabilizantes presentes no produto. O processo de eletrogeração de hipoclorito seguida de oxidação do corante apresentou elevada eficiência, tendo sido observada a redução de 100% da coloração da solução quando se utilizou 2 e 3 g L⁻¹ de NaCl. O processo de eletrogeração *in situ* apresentou eficiência ainda maior. Observou-se também a redução de 100% do corante, mas em tempos de reação inferiores ao processo de eletrogeração de cloro seguida de oxidação do corante. A maior eficiência do processo de eletrogeração de cloro *in situ* é devido à geração de outras espécies oxidantes (O₃, [•]O, [•]OH, H₂O₂) que contribuem com a oxidação do corante. Para todas as reações a oxidação do corante apresentou uma cinética de primeira ordem, e os valores são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: Cloração; Hipoclorito; Eletrogeração de cloro; Oxidação de corante.

* Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, CEP 57072-900 Maceió-AL, Brasil.

 clp@qui.ufal.br

DOI:

Eficiência de Oxidação do Hipoclorito Comercial, Eletrogerado e Eletrogerado *In Situ*

Renata S. de Lima,^{a,b} Alex A. C. de Carvalho,^b Josealdo Tonholo,^b
Phabyanno R. Lima,^a Carmem L. P. S. Zanta^{b,*}

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas, CEP 57020-600, Maceió-AL, Brasil.

^b Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, CEP 57072-900 Maceió-AL, Brasil.

* clp@qui.ufal.br

Recebido em 8 de novembro de 2017. Aceito para publicação em 2 de julho de 2018

1. Introdução

2. Metodologia e Procedimentos

- 2.1. Reagentes e equipamentos
- 2.2. Eletrodos
- 2.3. Eletrogeração do hipoclorito
- 2.4. Oxidação do corante
- 2.5. Eletrogeração do hipoclorito *in situ*
- 2.6. Análises

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Eletrogeração do hipoclorito
- 3.2. Oxidação do corante

4. Conclusão

1. Introdução

O mau uso da água vem reduzindo drasticamente a quantidade e a qualidade desse recurso natural, exigindo tratamento eficiente e adequado para consumo humano. O tratamento de água de abastecimento requer várias etapas de processos físicos, químicos e biológico que incluem a coagulação, decantação, filtração etc. No

entanto, a desinfecção química com o uso do cloro é uma das etapas mais importantes.

A cloração tem dois objetivos principais: a) a eliminação ou desativação dos contaminantes microbiológicos, e b) a aplicação de uma dosagem de cloro que permita que seja mantida ao longo de toda a rede uma concentração de cloro residual livre superior a 0,2 mg Cl₂ L⁻¹, o que garante a qualidade da água em toda a rede de distribuição.^{1,2}

A qualidade microbiológica da água também é importante no controle da formação de biofilmes, corrosão microbiológica em sistemas de resfriamento industrial, e na água utilizada na indústria como matéria prima que será incorporada ao produto final.

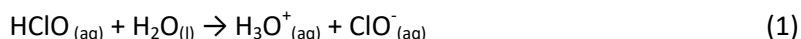
A cloração é um método de desinfecção de água utilizado há mais de 100 anos e até hoje é a forma mais utilizada no tratamento de água. Entretanto, a partir da década de 70, a cloração passou a ser utilizada com ressalvas, após ter sido identificado que a cloração de água destinadas ao abastecimento contendo resíduos de compostos orgânicos podia levar à formação de trihalometanos (THMs), sobre os quais há indicações da produção de efeitos prejudiciais à saúde.^{3,4}

Devido a tais limitações do processo de cloração, métodos de desinfecção utilizando dióxido de cloro,⁵ peróxido de hidrogênio, ozônio,⁶ radiação ultravioleta e métodos eletroquímicos,^{7,8} têm ganhado aceitação nos processos de tratamento de água, no entanto essas alternativas, por envolverem agentes oxidantes instáveis, não deixam resíduo e

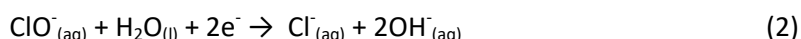
não garantem a desinfecção na rede de distribuição. Essas tecnologias têm sido indicadas para serem usadas associadas ao processo de cloração.

A utilização de gás cloro (Cl₂) no processo de cloração apresenta outra limitação devido ao difícil manuseio, exigindo para seu uso, equipamento especial e pessoal capacitado. O cloro é comercializado na forma líquida, em cilindros de aço, em que se encontra comprimido. Atualmente, o gás cloro é utilizado apenas em grandes estações de tratamento de água para abastecimento público.

Além da utilização do gás cloro para a cloração também é possível usar compostos clorados inorgânicos como hipoclorito de sódio ou de cálcio, e orgânicos dicloroisocianurato de sódio e potássio. Todos os compostos clorados atuam de forma similar, liberando o agente desinfetante ácido hipocloroso (HClO) na reação com água. Dependendo do valor do pH, o ácido hipocloroso, em parte, se dissocia em íons hipoclorito (ClO⁻), de acordo com a Equação 1:



Este, por sua vez, se reduz em íons cloreto (Cl⁻) e hidroxila (OH⁻) através da Equação 2:



A mistura das espécies Cl₂, HClO e ClO⁻ denominada “cloro ativo” são as responsáveis pela eficiência da inativação de células e pela desativação de micro-organismo no processo de desinfecção.

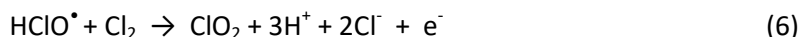
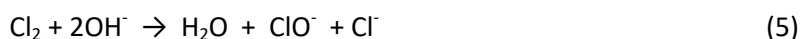
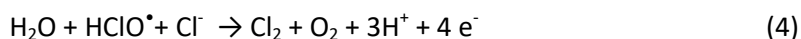
O hipoclorito de sódio é um composto químico oxidante de uso muito difundido, usado em tratamento de água na desinfecção, na remoção ou redução da cor de efluentes industriais contendo corantes. Esse produto é preparado em laboratório e industrialmente pela reação do cloro com uma solução diluída de hidróxido de sódio.

Um dos problemas enfrentados pelas indústrias produtoras de hipoclorito é a sua baixa estabilidade que leva à degradação do produto, limitando o mercado consumidor devido ao transporte em grandes distâncias. Assim, o manuseio inadequado, como por exemplo, diluição ou armazenamento em tanques de estocagem impróprios, fazem com que os produtos cheguem até seus clientes fora da concentração mínima exigida. A solução de hipoclorito, ao perder cloro ativo perde, conseqüentemente, o valor comercial, uma vez que as suas funções

deixam de estar asseguradas.⁹ Fatores como temperatura e luminosidade também afetam diretamente a velocidade de decomposição do hipoclorito.⁹⁻¹¹

Portanto, a instabilidade do hipoclorito e a periculosidade de transporte e estocagem desse produto¹² tornam a possibilidade de produção *in loco* fundamentalmente importante, eliminando ou diminuindo tais inconvenientes.

Nestas situações, o processo de



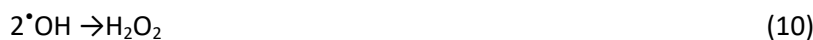
A eletrogeração de cloro pode ser realizada através de dois procedimentos, a) a produção de cloro ativo na célula eletroquímica e posterior adição ao efluente a ser tratado; e b) a produção direta do cloro ativo no efluente através da eletrólise *in situ*.

A eficácia da desinfecção através da geração de hipoclorito *in situ* é maior que na

eletrogeração de cloro através de soluções concentradas de cloreto de sódio apresenta a melhor relação custo-benefício somada à simplicidade, eficiência e segurança que a técnica oferece.^{7,8}

No processo de eletrocloração ou eletrogeração de cloro, as espécies de cloro ativo como Cl_2 , HClO e ClO^- podem ser produzidas no ânodo através das reações apresentadas nas Equações de 3 a 6:¹³

cloração, devido à geração de outros agentes oxidantes durante o processo, como espécies de oxigênio reativo (OR), como radical hidroxila livres ($^{\bullet}\text{OH}$), oxigênio atômico ($^{\bullet}\text{O}$), peróxido de hidrogênio e o ozônio, que são gerados pela eletrólise da água na superfície do ânodo através das seguintes reações apresentadas nas Equações de 7 a 11:^{7,13}



Assim, a geração eletroquímica de hipoclorito *in loco* evita transporte e estocagem de produtos perigosos o que reduz os custos totais em comparação as tecnologias químicas convencionais.¹⁴ Além disso, a literatura comprova a eficiência dessa tecnologia na oxidação de organoclorados tóxicos, podendo os produtos intermediários produzidos no processo de cloração serem removidos durante o processo através da eletro-oxidação.^{15,16}

A eficiência na redução das bactérias, vírus e protozoários depende em grande parte do tipo de reator, do material anódico, composição do eletrodo e condições experimentais.⁸ Nos últimos anos, a eletrogeração de cloro para a eliminação de vários micro-organismos tem sido realizada utilizando inúmeros tipos de eletrodos, entre eles podem-se citar alguns materiais como Titânio (Ti), Platina (Pt), fibra de carbono ativo, malha de carbono, películas de

diamante dopados com boro (DDB), e óxidos mistos de metais Ir, Sb, Sn e/ou Ru.⁸

Neste estudo optou-se por utilizar eletrodos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis - ADE[®] (*dimensionally-stable anodes*, DSA[®]) obtidos comercialmente, devido a sua alta estabilidade química e mecânica, e propriedade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de cloro (RDCI), proporcionando grande produção de cloro ativo com baixo consumo de energia.¹⁴

O cloro eletrogerado *in loco*, além de evitar o transporte e estocagem de produtos perigosos pode ser mais eficiente que o hipoclorito obtido comercialmente. Assim, o objetivo deste artigo foi avaliar o poder de oxidação do hipoclorito comercial e do hipoclorito eletrogerado utilizando como parâmetro a eficiência de descoloração de um efluente contendo o corante Vermelho Reativo 195 (VR195). Adicionalmente foi comparada a eficiência do processo de oxidação com geração de cloro ativo *in situ* na solução contendo o corante, permitindo assim avaliar a eficiência do processo de cloração associado à eletro-oxidação.

2. Metodologia e Procedimentos

2.1. Reagentes e equipamentos

O corante Vermelho Reativo 195 (VR195) utilizado nos ensaios de oxidação foi de grau analítico adquirido comercialmente da Araquímica Ltda. Na₂SO₄ (VETEC) foi utilizado como eletrólito suporte. KI (VETEC); Na₂S₂O₃ (MERCK); NaCl e CH₃COOH (Dinâmica) foram utilizados sem purificação prévia no preparo de soluções com água deionizada obtida por um sistema de purificação Milli-Q.

Os equipamentos utilizados nesse estudo foram uma fonte de corrente constante da POWER SUPPLY EMG 18134 O-30 V, agitador magnético modelo HP 60 Hz da marca THERMO SCIENTIFIC, e pHmetro da POLICONTROL modelo pH250. Para as análises de oxidação do corante foi utilizado

o espectrofotômetro modelo Multispec -1501 da marca SHIMADZU.

2.2. Eletrodos

Nesse estudo foram utilizados como cátodo e ânodo eletrodos do tipo ADE[®], obtidos comercialmente da De Nora do Brasil, com composição nominal de 34% de óxido de rutênio (RuO₂) e 66% de óxido de titânio (TiO₂), cuja representação é Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂.

Os eletrodos foram placas de ADE expandidas com área geométrica de 32 cm² (Fig. 1). A área eletroquimicamente ativa desses eletrodos é muito maior que a área geométrica devido à microestrutura tipo “barro rachado”, Figura 1, que lhes confere alta rugosidade. Esses eletrodos com telas expandidas são utilizados com o objetivo de diminuir a aderência dos gases eletrogerados em suas superfícies, diminuindo a resistência ôhmica.

2.3. Eletrogeração do hipoclorito

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica não dividida, utilizando-se ânodo e cátodo de ADE comercial em paralelo numa distância de 1,0 cm entre eles. As eletrólises foram realizadas em batelada numa célula com 250 mL de soluções aquosas contendo Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Foi utilizada a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ por ser a concentração mínima necessária para promover a condutividade adequada à solução. À solução foram adicionados NaCl em três diferentes concentrações de 1, 2 e 3 g L⁻¹. Os ensaios foram realizados em duplicata aplicando uma corrente constante de 40 mA cm⁻² por duas horas de reação. Alíquotas de 5 mL de solução foram coletadas em tempo 0 min, 60 min e 120 min para quantificar a concentração de hipoclorito.

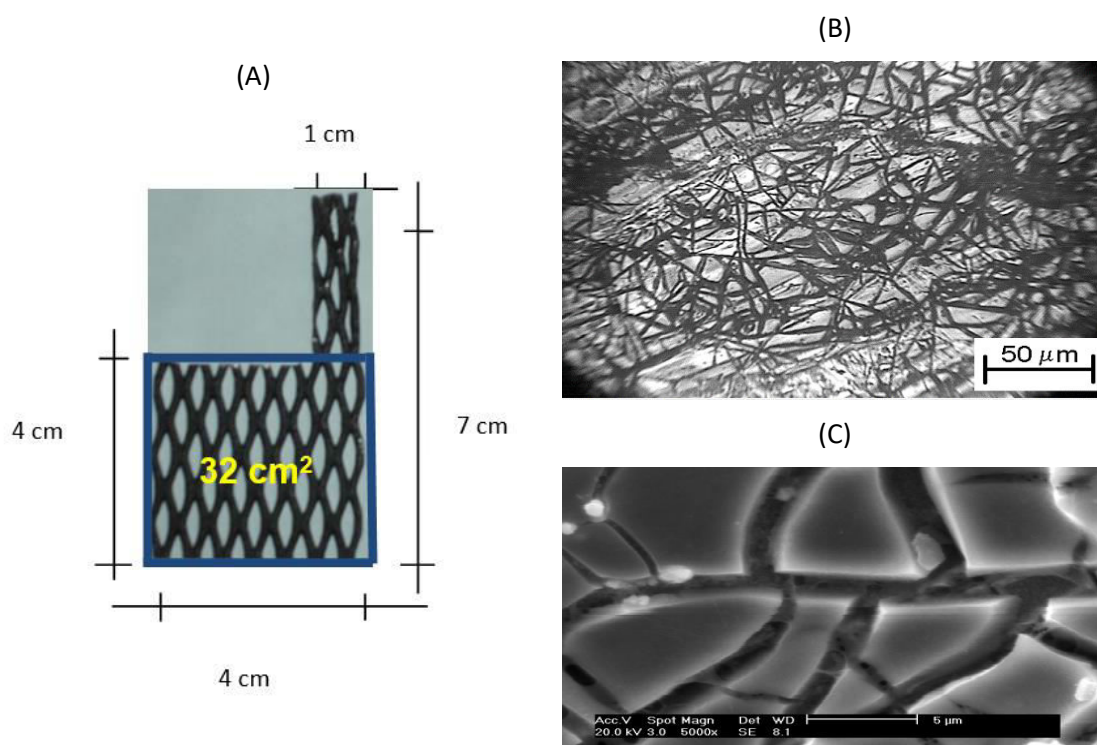


Figura 1. (A) Eletrodos ADE expandido com área de 32 cm² utilizado como cátodo e ânodo. (B) Micrografias metalográfica e (C) Microscopia Eletrônica de Varredura do ADE com microestrutura do tipo “barro rachado”

2.4. Oxidação

Ao hipoclorito eletrogerado foi adicionado o corante VR195 até obter a concentração de 0,1 mg L⁻¹ de VR195. A solução foi mantida sob agitação por 3 horas e durante a reação do hipoclorito eletrogerado e o corante, alíquotas de solução foram coletadas para análise da concentração do corante por espectrofotometria.

Numa segunda etapa foi adicionado hipoclorito comercial na mesma concentração do hipoclorito eletrogerado quando utilizado 1, 2 e 3 g L⁻¹ de NaCl à uma solução contendo 0,1 mg L⁻¹ de VR195. A solução foi mantida sob agitação por 3 horas e alíquotas das soluções foram coletadas e analisadas pela redução da banda de absorção do corante.

2.5. Eletrogeração do hipoclorito *in situ*

Utilizando as soluções contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como eletrólito de suporte, 0,1 mg L⁻¹ do corante VR195 e NaCl nas concentrações de 1, 2 e 3 g L⁻¹, foram realizadas eletrólises aplicando uma corrente constante de 40 mA cm⁻², para geração de cloro/hipoclorito dentro da solução contendo o corante. Alíquotas de solução foram coletadas e analisadas pela redução da banda de absorção do corante em função do tempo de reação.

2.6. Análises

A concentração de hipoclorito foi determinada seguindo a norma da NBR 9425/05 a qual estabelece o método de ensaio por titulação com solução padronizada de tiosulfato de sódio e especifica a quantidade de hipoclorito de sódio ou cálcio presente na solução. Para todas as reações foram monitorados o pH e

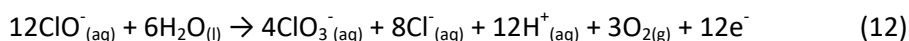
temperatura da solução.

E eficiência da reação foi avaliada pela redução da concentração do corante determinada por espectrofotometria UV/vis, medindo a absorção em 545 nm, comprimento de onda de absorção máxima do corante VR195.

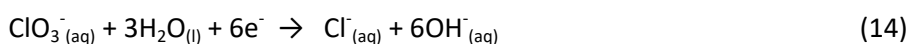
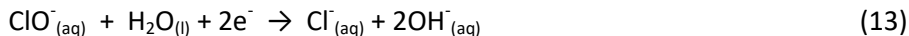
3. Resultados e Discussão

3.1. Eletrogeração do hipoclorito

Inicialmente, a geração do hipoclorito foi realizada aplicando-se a corrente de 1,28 A



Outra reação indesejável é a migração das espécies ClO^- e ClO_3^- para o cátodo sendo



Essas reações ocorrem em células eletroquímicas não divididas, semelhante a utilizada nesse trabalho.

A reação anódica indesejável representada pela equação (12) é especialmente favorecida em elevadas densidades de corrente.^{17,18} A dependência da concentração de hipoclorito em função da densidade de corrente foi observada por Brito e colaboradores¹³, onde observaram a redução da concentração de hipoclorito em função do tempo na densidade de 75 mA cm⁻² utilizando Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Ti como ânodo.

Durante as reações o pH da solução manteve-se constante ao redor de 8,9±0,3; 9,3±0,2 e 9,4±0,2 para os ensaios contendo 1,

em uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ como eletrólito de suporte e variando-se a concentração de NaCl. A concentração de hipoclorito em função do tempo e da concentração de NaCl é apresentada na Figura 2, onde observa-se uma relação não linear entre a concentração de hipoclorito e a concentração de NaCl (Figura 2B), e a tendência de atingir um máximo da concentração de ClO^- . De fato, estudos indicam que à medida que a concentração de hipoclorito aumenta também aumenta a probabilidade de ocorrer reações paralelas que consomem o hipoclorito gerado, por exemplo a Equação 12.^{17,18}

reduzidas, conforme observado nas Equações 13 e 14:

2 e 3 g L⁻¹ de NaCl, respectivamente. As concentrações das espécies de cloro dependem diretamente do pH da solução, em pH próximo de 9,0 prevalece a espécie ClO^- . Em pH 6,0 a concentração de ácido hipocloroso é de 80% e de íons hipoclorito é de 20%; em 7,5 as concentrações se igualam e em pH 8,0 a proporção de ácido hipocloroso é de 20% e 80% de íons hipoclorito.¹⁹ O ácido hipocloroso apresenta potencial de redução maior que a do íon hipoclorito ($E^{\circ}_{\text{HClO}} = 1,50 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{ClO}^-} = 0,89 \text{ V}$), por isso é mais eficiente também na destruição dos microrganismos. Apesar da diferença de eficiência, ambos os compostos possuem ação oxidante e desinfectante.

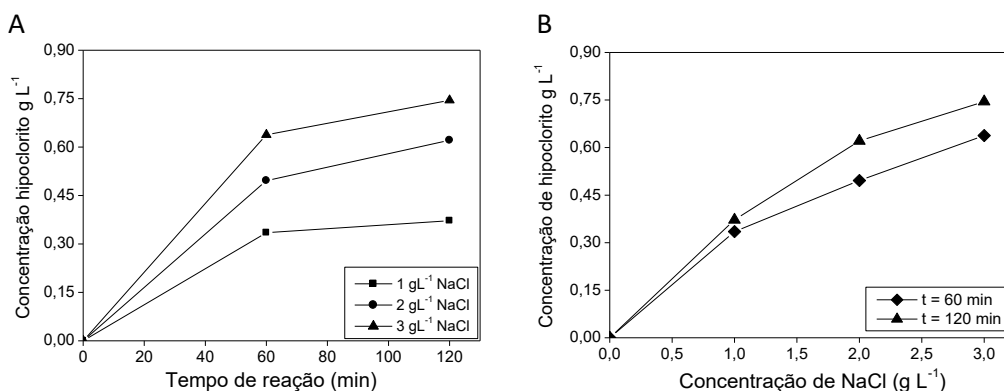


Figura 2. Concentração de hipoclorito em função: (A) do tempo de reação e (B) da concentração de NaCl. Eletrólise aplicando-se uma corrente de 40 mA cm⁻² em solução contendo Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como ES

3.2. Oxidação do corante

A eficiência do cloro livre eletrogerado na oxidação do corante VR195 é apresentada na Figura 3, onde observa-se que a descoloração da solução depende da concentração de cloreto. Na concentração de 1 g L⁻¹ de NaCl

obteve-se a redução de 82% da coloração após 3h de reação. Nas concentrações de 2 e 3 g L⁻¹ de NaCl obteve-se a redução de 100% da coloração da solução, no entanto em 2 g L⁻¹ a redução ocorreu após 2 h de reação, já com 3 g L⁻¹ 100% da redução foi atingida em apenas 30 minutos de reação (Figura 3).

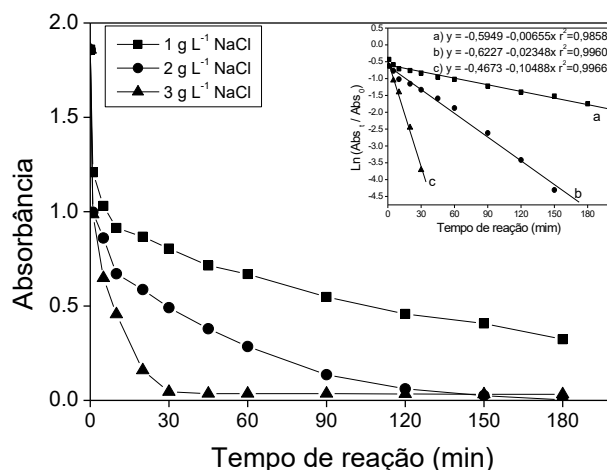


Figura 3. Absorbância da solução ($\lambda = 545$ nm) em função do tempo de reação do corante VR195 com cloro ativo eletrogerado em diferentes concentrações de NaCl. *In site*: curvas de cinética de primeira ordem da reação

Os dados de absorbância foram ajustados adequadamente ao modelo de cinética de

primeira ordem, indicando que a velocidade de oxidação do corante é exponencial ao

tempo de reação, além disso, o ajuste matemático nos possibilita determinar uma equação que relaciona a concentração do corante com o tempo de reação para cada condição experimental utilizada. As equações obtidas são apresentadas nas figuras correspondentes.

As constantes cinéticas das reações foram obtidas a partir das retas do gráfico $\ln(\text{Abs}_t/\text{Abs}_0)$ em função do tempo (Fig. 3 *in site*) onde Abs_t e Abs_0 são as absorvâncias da solução no tempo t e no tempo zero, respectivamente.²⁰ As constantes cinéticas obtidas são apresentadas na Tabela 1, onde observa-se que a velocidade da reação aumenta em função da concentração de NaCl utilizada na eletrogeração de cloro. A maior velocidade de oxidação do corante em função da concentração de NaCl está diretamente associada a concentração de

hipoclorito gerado, pois foram obtidas as concentrações de 0,372; 0,621 e 0,745 g L⁻¹ de hipoclorito quando empregado 1, 2 e 3 g L⁻¹ de NaCl, respectivamente na eletrogeração de cloro.

A oxidação do corante VR195 utilizando o hipoclorito comercial apresentou eficiência bastante inferior ao hipoclorito recém eletrogerado. Com o hipoclorito comercial obteve-se pós 3h de reação, a redução de 29,0%; 48,6% e 69,4% do corante (Fig. 4) quando se utilizou a mesma concentração do hipoclorito gerado eletroquimicamente com 1, 2 e 3 g L⁻¹ de NaCl, respectivamente. A reação do corante com hipoclorito comercial apresentou cinética de primeira ordem (Fig. 4, *in site*) e os valores das constantes cinéticas foram bastante inferiores às obtidas para a reação com hipoclorito eletrogerado (Tabela 1).

Tabela 1. Constante cinética de primeira ordem (k em min⁻¹) para a redução da coloração da solução.

Concentração de NaCl	K - constante cinética (min ⁻¹)		
	Eletrogeração de cloro	Hipoclorito comercial	Eletrogeração de cloro <i>In situ</i>
1 g L ⁻¹	0,00655	0,00131	0,06551
2 g L ⁻¹	0,02348	0,00233	0,08342
3 g L ⁻¹	0,10488	0,00466	0,12177

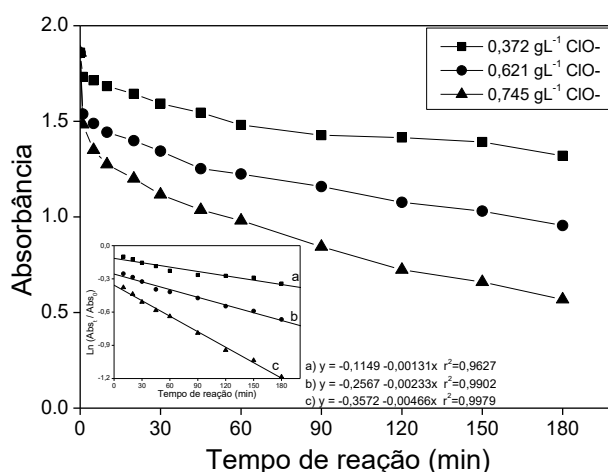


Figura 4. Absorbância da solução ($\lambda = 545$ nm) em função do tempo de reação do corante VR195 em diferentes concentrações de hipoclorito comercial. *In site*: curvas de cinética de primeira ordem da reação

Devido à instabilidade do hipoclorito, para garantir a concentração do produto final, para comercialização a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) autoriza a adição de estabilizantes. Resolução de diretoria colegiada-RDC N° 110, de 6 de setembro de 2016 da ANVISA²¹, define: I - água sanitária: solução aquosa com a finalidade de desinfecção e alvejamento, cujo ativo é o hipoclorito de sódio ou de cálcio, com teor de cloro ativo entre 2,0% (dois por cento) e 2,5% (dois vírgula cinco por cento) p/p (peso por peso), podendo conter apenas os seguintes componentes complementares: a) hidróxido de sódio ou de cálcio; b) cloreto de sódio ou de cálcio; e c) carbonato de sódio ou de cálcio.

A adição dos componentes complementares diminui a velocidade de degradação do hipoclorito e no caso desse estudo diminuiu o efeito oxidante e, conseqüentemente, diminui a velocidade de oxidação do corante.

A oxidação do corante VR195 simultânea ao processo de geração do hipoclorito contendo 1 e 2 g L⁻¹ de NaCl apresentou maior eficiência que o processo de eletrogeração de cloro e cloração com hipoclorito comercial (Fig. 5). Na eletrooxidação do corante VR195 simultânea ao processo de geração do hipoclorito em meio contendo 3 g L⁻¹ de NaCl apresentou comportamento próximo ao da eletrogeração de cloro com 3 g L⁻¹ de NaCl seguida da oxidação do corante.

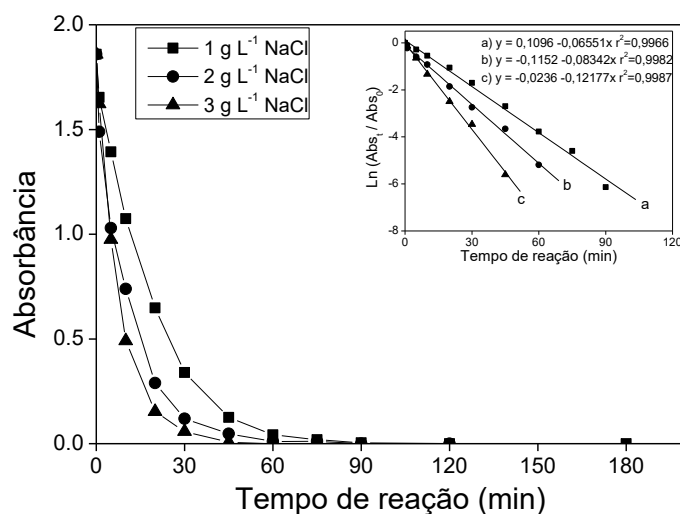


Figura 5. Absorbância da solução ($\lambda = 545 \text{ nm}$) em função do tempo de reação do corante VR195 com cloro ativo eletrogerado *in situ* em diferentes concentrações de NaCl. *In site*: curvas de cinética de primeira ordem da reação

A eficiência da oxidação do corante simultânea à geração de hipoclorito está associada à eletrogeração de outras espécies oxidantes como RuO_{x+1} , radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), oxigênio atômico ($\cdot\text{O}$), peróxido de hidrogênio e o ozônio, que podem ser gerados pela eletrólise da água na superfície do ânodo. Essas espécies são fortes agentes

oxidantes, algumas com potenciais padrão superior a do hipoclorito e do cloro, como por exemplo, o radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,80\text{V}$) e o oxigênio radicalar $\cdot\text{O}$ ($E^\circ = 2,42\text{V}$), já o RuO_{x+1} apresenta poder de oxidação inferior, no entanto é espécie intermediária importante para a geração do hipoclorito. O poder de oxidação de tais espécies

eletrogeradas torna promissora a aplicação tecnologia da eletroquímica na desinfecção.

Adicionalmente, segundo Brito e colaboradores⁸ a desinfecção eletroquímica também pode ocorrer através da desativação dos microorganismos na superfície do eletrodo, onde esses são eletrocutados devido à indução ao processo redox.

A eficiência do processo eletroquímico depende fortemente do material eletródico utilizado. A eficiência dos materiais eletródicos do tipo DSA[®] claramente supera a dos eletrodos de diamante e Pt, pois os eletrodos DSA[®] contendo RuO₂ ou IrO₂ apresentam propriedades eletrocatalíticas para a reação de desprendimento de cloro, gerando uma quantidade maior de Cl₂ por densidade de corrente aplicada. Essa propriedade justifica a utilização desses eletrodos na indústria cloro-soda. Os eletrodos de diamante têm outra desvantagem, devido à sua elevada sobretensão para a evolução de oxigênio e cloro, podem oxidar o hipoclorito gerando clorato e perclorato.²² Clorato e perclorato não são formados nos eletrodos tipo DSA[®] e Pt.²³

A diferença da eficiência entre a eletrogeração de cloro e eletrogeração de cloro *in situ* diminuiu a medida que aumentou a concentração de NaCl na solução (Tabela 1). Com a concentração de 3 g L⁻¹ de NaCl observou-se que eletrogeração de cloro *in situ* é apenas 1,16 vezes mais rápida que eletrogeração de cloro. Essa relação está associada a maior concentração de NaCl que aumenta a concentração de hipoclorito e nesse caso a oxidação do corante devido as outras espécies oxidantes (O₃, [•]O, [•]OH, H₂O₂) se torna menos relevante.

4. Conclusão

Dos métodos estudados de cloração, os resultados da oxidação do corante VR195 através de hipoclorito comercial apresentaram menor eficiência e menor velocidade de reação em comparação com os

processos com hipoclorito eletrogerado. Isso se deve a substâncias adicionadas ao produto comercial visando estabilizar e garantir a concentração do hipoclorito no produto final, mas essas substâncias diminuem o poder de oxidação da solução.

Dos processos eletrogerados, o de eletrogeração de cloro *in situ* foi mais eficiente na oxidação do corante que o de eletrogeração de hipoclorito seguida de oxidação química do corante, isso porque na eletrogeração de cloro *in situ* tem-se a formação de outros agentes oxidantes como O₃, [•]O, [•]OH, H₂O₂ que contribuem na descoloração da solução.

Referências Bibliográficas

- ¹ Soares, S. S.; Arruda, P. N.; Germán, S. L.; Scalize, P. S. Avaliação de métodos para determinação de cloro residual livre em águas de abastecimento público. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas* **2016**, *37*, 119. [[CrossRef](#)]
- ² BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Portaria Nº 2914, de dezembro de 2011. Brasília. 2011. [[Link](#)]
- ³ Ferreira Filho, S. S.; Sakaguti, M. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2008**, *13*, 198. [[CrossRef](#)]
- ⁴ White, G. C.; *The Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. 4. ed. New York: John Wiley e Sons, 1999.
- ⁵ Lapolli, R. F.; Hassemer, M. E. N.; Camargo, J. G.; Damásio, D. L.; Lobo-Recio, M. A. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2005**, *10*, 200. [[Link](#)]
- ⁶ Li, H.; Zhu, X.; Ni, J. Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 9789. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection. *Angewandte Chemie*

- International Edition* **2008**, *47*, 1998. [CrossRef]
- ⁸ Brito, C. N.; Araújo, E. G.; Martínez-Huitle, C. A. Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1617. [CrossRef]
- ⁹ Pinto, T. C. F.; *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2014. [Link]
- ¹⁰ King, F.; Hancock, F. E. Catalysis and pollution abatement: the removal of hypochlorite from waste chlorine/caustic effluent. *Catalysis Today* **1996**, *27*, 203. [CrossRef]
- ¹¹ Borin, G.; Oliveira, E. P. M. Alterações no pH e teor de cloro ativo em função da embalagem e local de armazenamento de solução de hipoclorito de sódio em diferentes concentrações. *Revista da Faculdade de Odontologia* **2008**, *13*, 45. [CrossRef]
- ¹² Macedo, J. A. B.; Oliveira, F. S. Desinfecção secundária: O estado da arte do processo desinfecção em ETA's, com redução de custos operacionais e garantia da qualidade. *Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade* **2010**, *3*, 25. [CrossRef]
- ¹³ Brito, C. N.; Silva, D. R.; Garcia-Segura, S.; Moura, D. C.; Martínez-Huitle, C. A. Indirect Electrochemical Oxidation of Reactive Blue 19 Dye as a Model Organic Substrate: Role of Anode Material and Oxidants Electrochemically Generated. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*, E62. [CrossRef]
- ¹⁴ Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *87*, 105. [CrossRef]
- ¹⁵ Rajkumar, D.; Kim, J. G.; Palanivelu, K. Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering & Technology* **2005**, *28*, 98. [CrossRef]
- ¹⁶ Malpass, G. R. P.; Neves, R. S.; Motheo, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ ADE[®] electrodes. *Electrochimica Acta*, **2006**, *52*, 936. [CrossRef]
- ¹⁷ Grinberg, V. A.; Skundin, A. M.; Tuseeva, E. K. Electrochemical Production of Medicinal Sodium Hypochlorite Solutions in a Flow-through Electrolyzing Cell. *Russian Journal Electrochemistry* **2001**, *37*, 431. [CrossRef]
- ¹⁸ Qin, G. F., Li, Z. Y., Chen, X. D., Russel, A. B. An experimental study of an NaClO generator for anti-microbial applications in the food industry. *Journal of Food Engineering* **2002**, *54*, 111. [CrossRef]
- ¹⁹ Sanches, S. M.; Silva, C. H. T. P.; Vieira, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. *Química Nova na Escola* **2003**, *17*, 8. [Link]
- ²⁰ Atkins, P. W.; Paula, J.; *Físico-química*, vol. 1, 9a. Ed. Editora LTC, 2012.
- ²¹ ANVISA - Resolução de Diretoria Colegiada-RDC n° 110, de 6 de setembro de 2016, Publicado em DOU nº 173, de 8 de setembro de 2016. [Link]
- ²² Palmas, S.; Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Ferrara, F. Influence of the operating conditions on the electrochemical disinfection process of natural waters at BDD electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, *37*, 1357. [CrossRef]
- ²³ Kraft, A. Electrochemical Water Disinfection: A Short Review. *Platinum Metals Review* **2008**, *52*, 177. [CrossRef]