

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“EFEITO DA PROMOÇÃO DE TURBULÊNCIA NA HIDRODINÂMICA  
DE UM REATOR TIPO FILTRO-PRENSA E NA DEGRADAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DO BISFENOL S”**

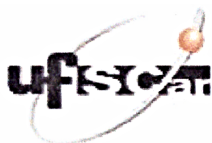
**Naihara Wachter\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador:** Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

\*Bolsista CNPq, processo 141934/2014-0

São Carlos – SP  
2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Naihara Wachter, realizada em 28/06/2019:

---

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho  
UFSCar

---

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade  
UFG

---

Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues  
UNIFESP

---

Prof. Dr. Paulo Olivi  
FFCLRP/USP

---

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo  
UFSCar

*Aos meus pais, Rosmari e Eloi,  
à minha irmã Franciane e ao Rafael*

## AGRADECIMENTOS

Desde o dia que esta tese começou a ser redigida, eu penso em como conseguir transcrever o sentimento de gratidão que carrego; agora, embora a tese já esteja toda escrita e corrigida, eu continuo a pensar. Não é tarefa fácil, pois essa reflexão me fez lembrar o valor e a significância que muitas pessoas têm na minha trajetória, sem as quais meus objetivos seriam bem mais difíceis de serem alcançados ou até inatingíveis. Por isso, expresso de coração meus agradecimentos:

À instituição que é a base da minha vida: minha família. Durante meu doutorado tivemos a prova de que nossa união e amor incondicional são poderosos, capazes inclusive de facilitar uma cura pouco provável. Agradeço por sempre compreenderem as minhas faltas, momentos de afastamento e reclusão. Por sempre me orientarem sobre a importância de estudo, mesmo não tendo a mesma oportunidade no passado.

À minha mãe Rosmari Neumann, uma mulher maravilha (desculpa Marvel) e exemplo para todos. Além de ser professora em tempo integral, não se importou de nas horas restantes do dia compartilhar o trabalho braçal e pesado do sítio, que foi indiscutivelmente importante para que eu desfrutasse do privilégio de ter um bom estudo. Obrigada também por me encher de mimos e delícias em todas minhas idas para casa, embora sempre fossem rápidas demais para matar a saudade.

Ao meu pai Eloi E. Wachter, homem forte, que foi lapidado pelo peso do cabo da enxada. Sua garra e energia por querer sempre melhorar nossa condição, e sua valentia em não desistir de lutar pela vida, servem de exemplo e incentivo para mim. Obrigada por compartilhar sua mania de organização (“tudo tem que ter o seu lugar”) e o bom costume de pontualidade.

À minha irmã Franciane Wachter, pelo carinho e apoio incondicional. Obrigada por ser a fiel amiga, que me liga para saber como eu estou, que está sempre preocupada e disposta a conversar. Obrigada também por ter sido meus olhos sobre nossos pais (teimosos) enquanto eu estive longe.

Ao meu noivo Rafael L. Bortoncello, que está ao meu lado me incentivando a lutar por meus sonhos desde o início da minha vida acadêmica. Suas palavras de carinho, conforto e positividade foram determinantes para eu chegar até aqui. Meu companheiro de todas as horas, que está presente virtualmente quando à distância, e que me traz chocolates, cafés e chimarrões para trabalhar quando juntos. Aos seus familiares, que já me adotaram como membro da família e estão sempre na



torcida: meus sogros Ivone e Lirio, cunhados Angela & Alessandro e Gilvana & Jailson, sobrinhos Ana Beatriz, João Antônio e Maria Carolina.

Aos meus padrinhos Nelsinda e Pedro, avós Hilda (in memoriam) e Harry (in memoriam) por todo amor e cuidado dedicados durante meu crescimento, já que foram um pouquinho pais também. À minha madrinha Sofia por mostrar através de seu exemplo que a vida é uma constante busca por conhecimento.

Aos amigos Jocasta Mileski (agora comadre), Jean Halison, Jean Michel Schneider, Juliana Freitag e Rodrigo Balen, companheiros de batalha desde a graduação na Unioeste. Ao Prof. Valderi Pacheco, meu primeiro orientador na área de Química e meu primeiro modelo de um bom professor.

Ao Prof. Romeu por, durante a 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Florianópolis/2011), ter aceitado acolher a desconhecida Naihara para a realização do mestrado sob sua orientação. Hoje, depois de uma jornada bem-sucedida de 7 anos, te agradeço também pela sua paciência, ensinamentos, amizade e conselhos dados quando precisei. Com igual consideração agradeço aos Profs. Sonia R. Biaggio, Nerilso Bocchi e José Mario de Aquino, que por muitas vezes me co-orientaram de forma informal, contribuindo para o meu crescimento e amadurecimento pessoal e profissional. Ao Prof. Nerilso agradeço também pelos ensinamentos durante minha participação no Programa de Estágio Supervisionado de Capacitação Docente (PESCD).

À toda a família LaPE pelo companheirismo diário, pelas discussões científicas e pelos momentos de descontração no laboratório e fora dele, que tornaram a minha estadia em São Carlos mais prazerosa e amenizaram a dolorosa saudade daqueles que estão longe. Um agradecimento especial aos atuais lapeanos Irã, Jhonys, Rogério, Carlos Henrique, Isaac, Juliana, Karina, Yeison, Gabriel, Nicolý e Samuel. À Karina por ouvir e compartilhar das minhas crises de nervosismo e chique, pelas risadas e bons momentos. Ao Isaac pela parceria em trabalhos paralelos e pelas discussões que por vezes achamos que revolucionariam a literatura científica. Ao aluno Gabriel, meu co-orientando de iniciação científica, já que muito se aprende ao ensinar.

Aos meus amigos Marcilyanne M. Gois & Alberto Hata (compadres), Daiane Piva, Ricardo F. Brocenschi, Pamela C. Smecellato, Jussara F. Carneiro e Vanessa S. Antonin, Kallyni Irikura, Paulo Zutim e Diego David, que já finalizaram suas atividades em São Carlos (ou no LaPE), mas que tenho um carinho muito grande.

Ao Prof. Greg M. Swain e amigos deixados em Lansing e East Lansing – EUA, por tão bem me receberem durante o curto período de doutorado sanduíche na Universidade Estadual de Michigan. Em especial à Romana Jarošová, Catherine Munson, Andre Castiaux (e sua esposa Elena), Hamideh Keshavarz, Bardia Soltanzadeh, Juliana Lopes, Afrand Kamali, Mercedeh Ramin Vismeh, Zahra Assar e Brandon Whitman.

Aos coautores Dra. Alyne B. V. Ribeiro, Prof. Romeu C. Rocha Filho, Prof. Nerilso Bocchi e Prof. Luís A. M. Ruotolo do pedido de patente intitulado “Reator eletroquímico para tratamento de efluentes com menor consumo de energia” que foi depositado no mês de abril deste ano. Muito obrigada pela ajuda com a redação e correção dos textos e imagens.

Às secretárias Ariane, Cristina e Luciani, pela grande prestatividade ao longo de toda a minha pós-graduação.

Ao vidreiro Ademir Sertori e ao mecânico Edilson Almeida do Departamento de Química da UFSCar, por sempre serem prestativos e aceitarem os desafios (construção de reatores, células, eletrodos, borbulhadores), por mais estranhos que pudessem ser.

À Dra. Bianca Ferreira da Silva (IQ – UNESP), pela colaboração com as medidas de espectrometria de massas.

Às agências de fomento de pesquisa, em especial ao CNPq pela bolsa concedida e auxílio financeiro disponibilizado para a execução do projeto e aprimoramento profissional.

Finalmente, agradeço de coração a todas as pessoas que direta ou indiretamente torceram ou intercederam por mim ao longo dessa jornada. Já dizia Vinícius de Moraes: “Você não faz amigos, você os reconhece”, e a todos esses amigos e amigas eu deixo o meu sincero obrigada.

## LISTA DE ABREVIATURAS

### Letras latinas

$A$  – área geométrica do anodo

$a$  e  $b$  – constantes empíricas da equação  $Sh = aRe^b Sc^{1/3}$

$A_C$  – comprimento da diagonal curta

$A_L$  – comprimento da diagonal longa

ALQ – abaixo do limite de quantificação

$A_p$  – área do pico cromatográfico

$A_{recorte}$  – área do recorte da manta de silicone

$A_{tela}$  – área média ocupada por cada uma das telas do promotor de turbulência

$B$  – largura do canal

BFA – bisfenol A

BFAF – bisfenol AF

BFAP – bisfenol AP

BFB – bisfenol B

BFC – bisfenol C

BFE – bisfenol E

BFF – bisfenol F

BFS – bisfenol S

$CD$  – distância entre dois centros vazios vizinhos na direção  $A_C$

CE – contaminantes emergentes

$C_E$  – custo da energia elétrica consumida

$CE_{COT}$  – consumo de energia por unidade de massa de COT removido

$CE_{50}$  – concentração eficaz que induz metade do efeito máximo

$CEM^{80}$  – consumo de energia médio para remoção de 80% de COT

ChV – toxicidade crônica

CI – carbono inorgânico

$CL_{50}$  – concentração letal para matar 50% da população

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

CLAE-EM/EM – cromatografia líquida de alta eficiência hifenada a espectrometria de massas

COT – carbono orgânico total

CT – carbono total

CVD – deposição química a vapor

$c_R^{x=0}$  – concentração da espécie R na superfície do eletrodo

$c_R^{x=\delta}$  – concentração da espécie R no seio da solução

$c_{BFS}^{x=\delta}$  – concentração de BFS no seio da solução

$C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}^{x=\delta}$  – concentração dos íons  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  no seio da solução

DDB – diamante dopado com boro

$d_e$  – diâmetro equivalente

$D$  – coeficiente de difusão das espécies

DFT – teoria do funcional de densidade  
 DQO – demanda química de oxigênio  
 $E_{\text{cel}}$  – potencial de célula  
 $E_{\text{con}}$  – potencial relacionado às conexões elétricas  
 $E_e$  – potencial de equilíbrio  
 $E_e^c$  e  $E_e^a$  – potenciais de equilíbrio para o catodo e anodo, respectivamente  
 ECM – eficiência de corrente de mineralização  
 $E_{\text{ohm}}$  – potencial relacionado à queda ôhmica  
 EPH – eletrodo padrão de hidrogênio  
 $E_{\text{rev}}$  – potencial reversível das reações redox envolvidas  
 ETEs – estações de tratamento de esgoto  
 $F$  – constante de Faraday  
 $h_{\text{mantas}}$  – altura das mantas de silicone  
 $h_{\text{tela}}$  – altura média de cada tela do promotor de turbulência  
 $I$  – corrente elétrica  
 $I_{\text{lim}}$  – corrente limite  
 $j$  – densidade de corrente  
 $\vec{j}$  e  $\vec{j}$  – densidades de corrente parciais para a redução e oxidação, respectivamente  
 $j_{\text{lim}}$  – densidade de corrente limite  
 $j_0$  – densidade de corrente de troca  
 $k$  – constante de velocidade  
 $k_{\text{app}}$  – constante de velocidade aparente  
 $k_m$  – coeficiente de transferência de massa  
 $k_m(A)$  e  $k_m(P)$  – coeficiente de transferência de massa obtido na ausência e presença do promotor de turbulência, respectivamente  
 $k_m^{\text{BFS}}$  – coeficiente de transferência de massa do BFS  
 $K_{\text{ow}}$  – coeficiente de partição octanol-água  
 $k_{\text{BFS}}$  – constante de velocidade de degradação  
 $k_{\text{COT}}$  – constante de velocidade de mineralização  
 $l$  – comprimento do canal  
 $LD$  – distância entre dois centros vazios vizinhos na direção  $A_L$   
 LSS – lauril sulfato de sódio  
 MPE – mapa de potencial eletrostático  
 $m/z$  – relação massa carga  
 $n$  – número de elétrons envolvidos na reação  
 $n_1$  e  $n_2$  – sobrepotenciais do anodo e catodo, respectivamente  
 N° CAS – número do registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*  
 pH – potencial hidrogeniônico  
 $pK_a$  – logaritmo negativo da constante de dissociação ácida ( $K_a$ )  
 PMS – peroximonossulfato  
 POA – processos oxidativos avançados  
 POPs – poluentes orgânicos persistentes  
 PVDF – fluoreto de polivinilideno

$Q^{80}$  – carga elétrica consumida para remoção de 80% de COT  
 $q_V$  – vazão da solução  
 $R$  – constante dos gases  
 $r^2$  – coeficiente de correlação linear  
RDO – reação de desprendimento de oxigênio  
 $Re$  – número de Reynolds  
 $S$  – espessura do canal  
 $Sc$  – número de Schmidt  
 $Sh$  – número de Sherwood  
 $T$  – temperatura termodinâmica  
 $t$  – tempo  
 $t_{r,promotor}$  – tempo de residência da solução no interior do reator na presença do promotor de turbulência  
 $t_{r,vazio}$  – tempo de residência da solução no interior do reator vazio  
UV – radiação ultravioleta  
UVA – radiação ultravioleta de onda longa (400–320 nm)  
UVC – radiação ultravioleta de onda curta (280–100 nm)  
UV-Vis – radiação ultravioleta-visível  
 $v$  – velocidade de escoamento da solução  
 $V$  – volume  
 $V_{promotor}$  – volume do canal na presença do promotor de turbulência  
 $V_{vazio}$  – volume do canal vazio (sem promotor de turbulência)  
 $y$  – número de átomos de carbono na molécula de BFS

### Letras gregas

$\alpha_C$  e  $\alpha_A$  – coeficientes de transferência catódico e anódico, respectivamente  
 $\gamma_{k_m}$  – fator de aumento do transporte de massa  
 $\gamma_{BFS}$  – fator aumento da remoção de BFS  
 $\gamma_{COT}$  – fator aumento da remoção de COT  
 $\delta$  – espessura da camada limite de difusão  
 $\Delta[COT]_t$  – remoção de [COT] após um determinado tempo de experimento  
 $\Delta G$  – variação da energia livre de Gibbs  
 $\eta$  – sobrepotencial ou viscosidade dinâmica da solução  
 $\theta$  – temperatura Celcius  
 $\lambda$  – comprimento de onda  
 $\nu$  – viscosidade cinemática da solução  
 $\rho$  – resistividade elétrica ou densidade da solução  
 $\phi$  – custo da energia elétrica  
 $\chi$  – fração da área do recorte que é ocupada pelas telas do promotor

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 2.1 – Valores aproximados das características das telas usadas nos promotores de turbulência.....   | 39 |
| TABELA 2.2 – Condições experimentais dos ensaios de degradação eletroquímica.<br>.....   | 40 |
| TABELA 2.3 – Parâmetros utilizados na análise dos intermediários iniciais de degradação eletroquímica do BFS por CLAE-EM/EM. ....  | 43 |
| TABELA 3.1 – Valores dos coeficientes de transferência de massa ( $k_m$ ) obtidos para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.....  | 50 |
| TABELA 3.2 – Resumo dos dados relatados em alguns trabalhos na literatura que avaliaram o fator de aumento do transporte de massa ( $\gamma_{k_m}$ ) obtido na presença de promotores de turbulência em dadas condições hidrodinâmicas do reator utilizado, comparativamente aos desta tese.....   | 53 |
| TABELA 3.3 – Correlações obtidas na forma de grupos adimensionais, válidas para $900 < Re < 8000$ e $Sc = 1716$ , supondo o valor de 1/3 para o expoente de $Sc$ .....   | 60 |
| TABELA 3.4 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, $k / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ para a remoção de BFS e COT obtidas para a degradação eletroquímica do BFS utilizando diferentes valores de pH. Condições experimentais: $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Entre parênteses são mostrados os valores de $r^2$ ..... | 63 |
| TABELA 3.5 – Constantes de velocidade ( $k$ ) para a remoção eletroquímica de BFS e COT, na ausência e presença de promotor de turbulência. Condições experimentais: $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ e pH = sem controle .....   | 66 |
| TABELA 3.6 – Constantes de velocidade ( $k$ ) para a remoção de BFS e COT obtidas para a degradação eletroquímica do BFS utilizando diferentes vazões, na ausência (A) ou presença (P) do promotor de turbulência de três telas. Condições experimentais: vide Figura 3.16. ....   | 72 |
| TABELA 3.7 – Constantes de velocidade ( $k$ ) para a remoção de BFS e COT obtidas para a degradação eletroquímica do BFS utilizando diferentes densidades de corrente,   |    |

na ausência (A) ou presença (P) do promotor de turbulência de três telas. Condições experimentais: vide Figura 3.17. .... 75

TABELA 3.8 – Intermediários de oxidação inicial encontrados durante a eletrólise otimizada da solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do promotor de turbulência. .... 90

TABELA 3.9 – Toxicidade estimada para o BFS e seus intermediários de degradação eletroquímica utilizando o programa ECOSAR. Os valores de toxicidade podem ser classificados de acordo com a Tabela 3.10. .... 100

TABELA 3.10 – Classificação de toxicidade para organismos aquáticos, de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos<sup>125</sup>. .... 101

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 – Representação espacial do índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgoto dos municípios cujos prestadores de serviço participaram do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto de 2017, divulgado pelo Ministério do Desenvolvimento Regional e Secretaria Nacional de Desenvolvimento. Figura retirada e adaptada do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto<sup>3</sup>. ..... 2
- FIGURA 1.2 – Estrutura química dos principais bisfenóis disponíveis: a) A (BFA), b) AF (BFAF), c) AP (BFAP), d) B (BFB), e) C (BFC), f) E (BFE), g) F (BFF) e h) S (BFS). ..... 7
- FIGURA 1.3 – Três etapas do desenvolvimento da camada limite ao longo de uma superfície plana (eletrodo, por exemplo). Adaptado de Pletcher & Walsh<sup>66</sup>. ..... 25
- FIGURA 1.4 – Desenvolvimento de uma camada limite hidrodinâmica para uma solução que escoar em um canal restrito. Adaptado de Pletcher & Walsh<sup>66</sup>. ..... 26
- FIGURA 1.5 – Telas constituintes dos promotores de turbulência utilizados por Ralph et al.<sup>74</sup> em um estudo em que foi avaliado o efeito desses promotores no transporte de massa de um reator eletroquímico tipo filtro-prensa caseiro. .... 28
- FIGURA 1.6 – Telas constituintes dos promotores de turbulência utilizados durante estudo realizado por Brown et al.<sup>70</sup>. ..... 29
- FIGURA 1.7 – a) Eletrodo segmentado, composto por 32 filamentos de cobre, posicionados perpendicularmente ao sentido do fluxo da solução; b) tela constituinte de promotor de turbulência, composta por quadrados vazados de 1 mm<sup>2</sup> – foram utilizadas oito telas sobrepostas; c) distribuição da corrente ao longo da extensão do eletrodo, na ausência de promotor de turbulência; d) distribuição da corrente ao longo da extensão do eletrodo, na presença do promotor de turbulência constituído de telas como a mostrada em b). Imagens retiradas e adaptadas de Brown et al.<sup>69</sup>. ..... 31
- FIGURA 2.1 – Sistema eletroquímico em fluxo constituído por: (1) reservatório (termostatizado com auxílio de um banho), onde era adaptado o medidor de pH (que também possuía sensor de temperatura) e eram realizadas as amostragens; (2) válvula para descarte da solução; (3) bomba centrífuga de rotor magnético que



mantinha a solução em circulação; (4) válvula para controle da vazão; (5) rotâmetro, (6) reator eletroquímico e (7) fonte de corrente/potencial. .... 37

FIGURA 2.2 – Reator eletroquímico tipo filtro-prensa: **a)** aberto, constituído por: (1) contra-eletródo de aço inoxidável, (2) manta de silicone com recorte e (3) anodo de DDB; **b)** montado..... 37

FIGURA 2.3 – **a)** Reator tipo filtro-prensa aberto, com as telas do promotor de turbulência encaixadas no recorte da manta de silicone. **b)** Visão ampliada de uma das telas. .... 38

FIGURA 2.4 – Foto do sistema utilizado para a criação das larvas de *Artemia salina*, que é composto por: aquário, lâmpada fluorescente, tela plástica e uma bomba de aquário..... 45

FIGURA 3.1 – Cronoamperogramas em fluxo obtidos com o eletródo de DDB para uma solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$  25 mmol L<sup>-1</sup> +  $K_3[Fe(CN)_6]$  50 mmol L<sup>-1</sup> em  $Na_2CO_3$  0,50 mol L<sup>-1</sup>. Condições experimentais:  $\theta = 25$  °C,  $q_V = 1,5$  L min<sup>-1</sup> e sem promotor de turbulência. .... 47

FIGURA 3.2 – Curvas de polarização estacionárias ( $\theta = 25$  °C), obtidas a partir das cronoamperometrias em fluxo, com o eletródo de DDB, utilizando diferentes vazões (indicadas na figura), na **a)** ausência e presença de promotor de turbulência de **b)** uma, **c)** duas e **d)** três telas..... 48

FIGURA 3.3 – Valores do coeficiente de transferência de massa ( $k_m$ ) em função **a)** da vazão, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas na figura) e **b)** do número de telas utilizadas, para as diferentes vazões (indicadas na figura). .... 50

FIGURA 3.4 – Fator de aumento do transporte de massa ( $\gamma_{k_m}$ ) em função da vazão, para as situações de ausência (●) e presença de promotor de turbulência de uma (●), duas (●) e três (●) telas. .... 52

FIGURA 3.5 – a) Espessura da camada limite de difusão ( $\delta$ ) e b) densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) em função da vazão, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas na figura). .... 56

FIGURA 3.6 – Representação esquemática dos processos de transferência de elétron e transporte de massa na superfície de um anodo para escoamento em diferentes condições de vazão: a)  $q_{V,0}$ ; b)  $q_{V,1} (> q_{V,0})$ ; c)  $q_{V,0}$  na presença de promotor de turbulência. .... 57

FIGURA 3.7 – **a)** Número de Reynolds ( $Re$ ) em função da vazão e **b)** número de Sherwood ( $Sh$ ) em função de  $Re$ , obtidos para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas (indicadas na figura a). .... 60

FIGURA 3.8 – Representação esquemática do reator tipo filtro-prensa utilizado: a) célula montada, vedada com duas mantas de silicone (espessura aproximada de 2 mm cada), b) placa acrílica que contém o anodo de DDB e c) placa de aço inoxidável ( $\sim 1$  mm de espessura); as dimensões são dadas em milímetros. Figura adaptada de Coledam et al.<sup>98</sup> ..... 61

FIGURA 3.9 – Percentual de **a)** BFS remanescente e de **b)** COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência de promotor de turbulência, para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 63

FIGURA 3.10 – Representações esquemáticas a) do escoamento entre dois eletrodos na presença de promotor de turbulência composto por três telas e b) da sobreposição das três telas que compõem o promotor de turbulência. .... 64

FIGURA 3.11 – Percentual de a) BFS remanescente e de b) COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência (situações indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata. .... 65

FIGURA 3.12 – Análise da velocidade empírica da reação de mineralização como sendo de pseudo-primeira ordem: a) gráficos de  $\ln([\text{COT}]/[\text{COT}]_0)$  em função do tempo de eletrólise e b) constantes de velocidade de mineralização ( $k_{\text{COT}}$ ) em função da quantidade de telas do promotor de turbulência; a área destacada em vermelho

representa o intervalo de confiança para os valores médios de  $k_{COT}$ .  
..... 66

FIGURA 3.13 – Cromatogramas obtidos em  $\lambda = 280$  nm para alíquotas retiradas ao longo da eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na **a)** ausência e **b)** presença de promotor de turbulência de três telas. Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle..... 67

FIGURA 3.14 – Variação do potencial de célula ( $E_{cel}$ ) em função do tempo de eletrólise ( $t$ ) de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência (situações indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata..... 69

FIGURA 3.15 – Percentual de BFS remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , realizada na **a)** ausência e **b)** presença do promotor de turbulência de três telas, para diferentes vazões (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. .... 71

FIGURA 3.16 – Percentual de COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , realizada na **a)** ausência e **b)** presença do promotor de turbulência de três telas, para diferentes vazões (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. .... 72

FIGURA 3.17 – Percentual de BFS remanescente em função do tempo de experimento – a) e b) – ou da carga elétrica aplicada por unidade de volume – c) e d) – para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle..... 74

FIGURA 3.18 – Percentual de COT remanescente em função do tempo de experimento – a) e b) – ou da carga elétrica aplicada por unidade de volume – c) e d) – para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle..... 77

FIGURA 3.19 – Variação da constante de velocidade de remoção do COT ( $k_{COT}$ ) em função da densidade de corrente ( $j$ ) aplicada, na ausência e presença de promotor de turbulência – como indicado na figura. Condições experimentais:  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. .... 78

FIGURA 3.20 – **a)** e **b)** Eficiência de corrente de mineralização (ECM) e **c)** e **d)** consumo de energia por unidade de massa de COT removido ( $CE_{COT}$ ) em função do tempo ( $t$ ), para eletrólises a diferentes densidades de corrente: (●) 5,0, (●) 8,0, (●) 11, (●) 14, (●) 20, (●) 35 e (●) 50  $\text{mA cm}^{-2}$ . Condições experimentais: **a)** e **c)** ausência, **b)** e **d)** presença do promotor de turbulência,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. .... 80

FIGURA 3.21 – Percentual de BFS remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência (indicados na figura). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata. .... 81

FIGURA 3.22 – Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado em função do tempo de eletrólise de uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência de três telas (indicadas na figura). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata. .... 83

FIGURA 3.23 – Percentual de COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas na figura). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata. .... 84

FIGURA 3.24 – Fator de aumento da remoção de BFS ( $\gamma_{BFS}$ ) e de COT ( $\gamma_{COT}$ ) em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata. .... 85

FIGURA 3.25 – **a)** Eficiência de corrente de mineralização (ECM) e **b)** consumo de energia por unidade de massa de COT removido ( $CE_{COT}$ ) para a eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores ECM e  $CE_{COT}$  referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata. .... 86

FIGURA 3.26 – Geometria otimizada para a molécula de BFS a) com seus átomos constituintes numerados e b) mapa de superfície para o potencial eletrostático; átomos em vermelho possuem carga parcial negativa, enquanto os em azul possuem carga parcial positiva. Os resultados foram obtidos através de simulação DFT, utilizando o método RI-MP2 e a base auxiliar def2-SVP. Os cálculos foram realizados com o programa Orca v. 4.0.1.2 e manipulados no programa de interface gráfica Avogadro v. 1.2.0. .... 89

FIGURA 3.27 – Área dos picos cromatográficos dos intermediários de oxidação iniciais encontrados durante a eletrólise da solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na a) ausência e b) presença de promotor de turbulência. Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. .... 91

FIGURA 3.28 – Concentrações dos ácidos carboxílicos em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para as situações de a) ausência e b) presença do promotor de turbulência, obtidas para a condição de eletrólise otimizada. Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e pH = sem controle. .... 95

FIGURA 3.29 – Estruturas químicas dos ácidos carboxílicos de cadeia curta identificados durante a eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência: a) oxálico, b) tartrônico, c) glioxílico, d) láctico e e) adípico. Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. .... 95

## RESUMO

EFEITO DA PROMOÇÃO DE TURBULÊNCIA NA HIDRODINÂMICA DE UM REATOR TIPO FILTRO-PRENSA E NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL S – A cinética de muitos processos eletroquímicos é limitada pelo transporte de massa, principalmente em baixas concentrações de reagente. A utilização de promotores de turbulência em reatores de placas paralelas aumenta a turbulência hidrodinâmica da solução e, conseqüentemente, causa uma redução da espessura da camada de difusão e um aumento da taxa de fornecimento de reagentes à superfície do eletrodo. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da promoção de turbulência na hidrodinâmica de um reator tipo filtro-prensa equipado com um anodo de diamante dopado com boro (Si/DDB, [B]/[C] = 500 ppm) e na degradação/mineralização eletroquímica do bisfenol S. Os resultados das caracterizações hidrodinâmicas do reator eletroquímico evidenciam que a utilização de um promotor de turbulência de três telas sobrepostas leva a aproximadamente uma triplicação do coeficiente de transferência de massa (de  $3,25 \times 10^{-5}$  para  $9,44 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) e da densidade de corrente limite para a eletro-oxidação do bisfenol S (de 6,88 para 20,0  $\text{mA cm}^{-2}$ ), para a vazão ( $q_v$ ) de 7,0  $\text{L min}^{-1}$ , a 25 °C. Em seguida, investigou-se o efeito das variáveis pH, vazão e densidade de corrente ( $j$ ) na degradação e mineralização eletroquímica do bisfenol S (solução de 100  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ), na ausência e presença do promotor de turbulência. Nas condições otimizadas de eletrólise (pH sem controle,  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$  e 25 °C), obteve-se a remoção de 80% do carbono orgânico total (COT) após 283 ou 450 min, para eletrólises realizadas na presença ou ausência do promotor de turbulência, respectivamente. Para este grau de remoção de COT, o consumo de energia foi de cerca de 0,43 ou 0,28  $\text{kW h g}^{-1}$  (de COT), na ausência ou presença do promotor de turbulência, respectivamente; assim, o uso do promotor de turbulência causou uma redução de aproximadamente 35% no consumo de energia. Nesta condição otimizada, seis intermediários de degradação iniciais foram identificados, independentemente da condição hidrodinâmica utilizada, mas na condição de maior turbulência esses intermediários foram formados e totalmente consumidos em um menor tempo de eletrólise. Portanto, pôde-se concluir que o uso do promotor de turbulência de três telas sobrepostas leva a uma melhoria da cinética de degradação/mineralização do bisfenol S, mas não afeta o seu mecanismo reacional.

## ABSTRACT

THE EFFECT OF TURBULENCE PROMOTION ON THE HYDRODYNAMICS OF A FILTER-PRESS REACTOR AND ON THE ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF BISPHENOL S – The kinetics of many electrochemical processes is limited by mass transport, especially at low concentrations of the reactant. The use of turbulence promoters in parallel-plate reactors increases the hydrodynamic turbulence of the solution and consequently causes a reduction of the thickness of the diffusion layer and an increase of the rate of delivery of reactants to the electrode surface. In this sense, the objective of this work was to study the effect of turbulence promotion on the hydrodynamics of a filter-press reactor fitted with a boron-doped diamond anode (Si/BDD, [B]/[C] = 500 ppm) and on the electrochemical degradation/mineralization of bisphenol S. The results of the hydrodynamic characterizations of the electrochemical reactor show that the use of a turbulence promoter of three stacked meshes causes approximately a threefold increase of the mass transfer coefficient (from  $3.25 \times 10^{-5}$  to  $9.44 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) and of the limiting current density for the electro-oxidation of bisphenol S (from 6.88 to 20.0  $\text{mA cm}^{-2}$ ), at a flow rate ( $q_V$ ) of 7.0  $\text{L min}^{-1}$  and 25 °C. Afterwards, the effects of the quantities pH, flow rate and current density on the electrochemical degradation and mineralization of bisphenol S (100  $\text{mg L}^{-1}$  solution in 0.1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) were investigated in the absence and presence of the turbulence promoter. Under the optimized electrolysis conditions (uncontrolled pH,  $q_V = 7.0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ , and 25 °C), 80% removal of the total organic carbon (TOC) was obtained after 283 or 450 min, for electrolyses performed in the presence or absence of the turbulence promoter, respectively. For this extent of TOC removal, the energy consumption was about 0.43 or 0.28  $\text{kW h g}^{-1}$  (of TOC), in the absence or presence of the turbulence promoter, respectively; thus, the use of the turbulence promoter caused a reduction of about 35% in energy consumption. Under this optimized condition, six initial degradation intermediates were identified, regardless of the hydrodynamic condition used, but in the condition of higher turbulence these intermediates were formed and totally consumed within a shorter electrolysis time. Hence, it can be concluded that the use of the turbulence promoter of three stacked meshes leads to an enhancement of the bisphenol S degradation/mineralization kinetics, but does not affect its reaction mechanism.

# SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. O CASO DO BISFENOL S .....   | 9         |
| 1.2. DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS <sup>44-55</sup> .....           | 11        |
| 1.2.1. <i>Mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos</i> .....       | 12        |
| 1.2.1.1. Eletro-oxidação direta .....   | 13        |
| 1.2.1.2. Eletro-oxidação indireta .....   | 13        |
| 1.2.2. <i>Anodos de diamante dopado com boro</i> <sup>60-64</sup> .....               | 15        |
| 1.3. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE CINÉTICA ELETROQUÍMICA <sup>66</sup> .....               | 17        |
| 1.3.1. <i>Transferência de elétrons</i> .....   | 20        |
| 1.3.2. <i>Transporte de massa</i> .....   | 21        |
| 1.4. OBJETIVOS .....  | 32        |
| 1.4.1. <i>Objetivo geral</i> .....  | 33        |
| 1.4.2. <i>Objetivos específicos</i> .....   | 33        |
| <b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>  | <b>34</b> |
| 2.1. REAGENTES .....  | 34        |
| 2.2. EQUIPAMENTOS .....   | 34        |
| 2.3. SISTEMA ELETROQUÍMICO EM FLUXO E REATOR ELETROQUÍMICO TIPO FILTRO-PRENSA         | 36        |
| 2.4. CARACTERIZAÇÕES HIDRODINÂMICAS .....   | 39        |
| 2.5. DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL S .....                                     | 40        |
| 2.6. TÉCNICAS DE ANÁLISES .....   | 40        |
| 2.6.1. <i>Parâmetros monitorados durante as eletrólises do BFS</i> .....              | 40        |
| 2.6.2. <i>Parâmetros monitorados na condição otimizada de eletrólise do BFS</i> ..... | 42        |
| <b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>46</b> |
| 3.1. CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR ELETROQUÍMICO TIPO FILTRO-PRENSA          | 46        |
| 3.2. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BFS .....                                  | 62        |
| 3.2.1. <i>Efeito do pH</i> .....  | 62        |
| 3.2.2. <i>Efeito do uso de promotor de turbulência</i> .....                          | 64        |
| 3.2.3. <i>Efeito da vazão</i> .....   | 69        |
| 3.2.4. <i>Efeito da densidade de corrente</i> .....                                   | 73        |
| 3.2.5. <i>Experimentos em triplicata na condição otimizada</i> .....                  | 80        |
| 3.2.5.1. Identificação dos intermediários de oxidação inicial .....                   | 87        |
| 3.2.5.2. Identificação dos intermediários de oxidação finais .....                    | 93        |
| 3.2.5.3. Avaliação da toxicidade .....  | 96        |



|   |            |
|---|------------|
| <b>4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>   | <b>102</b> |
| <b>5. REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>104</b> |
| <b>APÊNDICE .....</b>   | <b>115</b> |
| <b>A – CURVA ANALÍTICA PARA BISFENOL S.....</b>   | <b>115</b> |
| <b>B – CURVA ANALÍTICA PARA PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....</b>   | <b>116</b> |
| <b>C – VOLUME DO CANAL DO REATOR TIPO FILTRO-PRENSA .....</b>   | <b>117</b> |
| <b>D – VALORES DA ESPESSURA DA CAMADA DE DIFUSÃO (<math>\delta</math>) E DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE (<math>J_{LM}</math>).....</b> | <b>120</b> |
| <b>E – CÁLCULO DO NÚMERO DE REYNOLDS E DE SHERWOOD .....</b>  | <b>121</b> |
| <b>F – IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DE OXIDAÇÃO INICIAL.....</b>  | <b>128</b> |
| <i>F.1 – Degradação eletroquímica do BFS na ausência de promotor de turbulência.....</i>  | <i>128</i> |
| <i>F.2 – Degradação eletroquímica do BFS na presença do promotor de turbulência .....</i>   | <i>133</i> |

## 1. INTRODUÇÃO

Águas residuais domésticas são ricas em patógenos, dejetos orgânicos, nutrientes e medicamentos não metabolizados ou que foram descartados inadequadamente, enquanto as do setor industrial possuem uma elevada carga orgânica e elevadas concentrações de compostos/substâncias tóxicas, a depender da atividade desta indústria. Essas águas residuais, quando coletadas, são direcionadas às estações de tratamento de esgoto (ETEs) ou, então, são lançadas diretamente em corpos d'água.

De acordo com uma matéria em revista publicada em 2014 pelo Senado Federal Brasileiro<sup>1</sup>, ao rio Tietê são despejados diariamente cerca de 690 toneladas de resíduos industriais e esgoto não tratado. Em consequência disso, o rio Tietê possui uma mancha anaeróbica – mancha de rio morto – de 122 km, que corresponde a 21,2% de sua extensão total, como divulgado em relatório de 2018 da Fundação SOS Mata Atlântica<sup>2</sup>, a qual monitora mensalmente a qualidade da água das bacias do Alto e Médio Tietê, e das sub-bacias dos rios Sorocaba, Piracicaba, Jundiaí e Capivari.

O lançamento de esgoto não tratado é o principal responsável pela baixa qualidade das águas de alguns corpos hídricos e ocorre como consequência da precária estrutura de saneamento. Para exemplificar esse problema, a Figura 1.1 mostra a distribuição espacial do índice de atendimento urbano por rede coletora de esgoto, dividido por faixas percentuais, de acordo com dados coletados no Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto de 2017, divulgado pela Secretaria Nacional de Saneamento do Ministério do Desenvolvimento Regional<sup>3</sup>. Observa-se que o índice médio de atendimento possui valores superiores a 70% apenas em três estados brasileiros: Paraná, São Paulo e Minas Gerais, enquanto os baixos valores nos estados do Norte e do Nordeste brasileiro evidenciam a deficiência da malha coletora de esgotos para essas regiões: índice inferior a 10% em Rondônia, Pará e Amapá e entre 10 e 20% nos estados do Acre, Amazonas, Maranhão e Piauí.

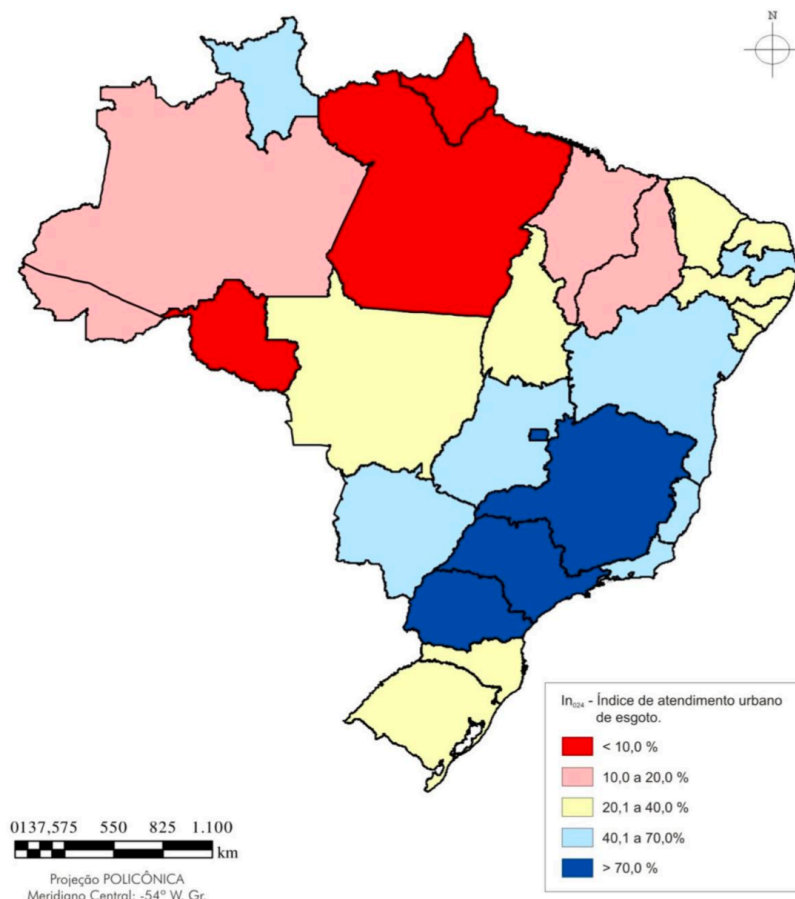


FIGURA 1.1 – Representação espacial do índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgoto dos municípios cujos prestadores de serviço participaram do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto de 2017, divulgado pelo Ministério do Desenvolvimento Regional e Secretaria Nacional de Desenvolvimento. Figura retirada e adaptada do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto<sup>3</sup>.

De acordo com um levantamento de dados divulgado em 2018 pela Organização Mundial da Saúde e o Programa de Assentamentos Humanos das Nações Unidas (UN-HABITAT)<sup>4</sup> utilizando informações de 79 países, estima-se que 36% da população mundial, predominantemente de países ricos, possui acesso a sistemas de coleta de esgoto, 15% utilizam fossas sépticas para a coleta e os outros 49% utilizam latrinas ou, ainda pior, não possuem instalações para a coleta. Os moradores de países de baixa ou média renda costumam ter instalações próprias para o armazenamento dos dejetos domésticos, para os quais não há informação sobre tratamento posterior<sup>4</sup>. Este estudo, que apresenta alguma correlação com as estatísticas brasileiras já apresentadas, mostra que há um déficit de acesso ao

esgotamento sanitário pela população de baixa renda e moradores de regiões menos desenvolvidas.

Nas situações em que as águas residuais domésticas e efluentes industriais são conduzidos a ETEs, existem vários tratamentos que são comumente utilizados, a depender do tipo de efluente e do grau de tratamento desejável. Esses tratamentos são classificados como<sup>4-8</sup>:

1. Tratamento preliminar: É a primeira etapa do tratamento, empregada para a remoção de sólidos grosseiros e areia, que poderiam danificar ou obstruir as tubulações e os sistemas de bombeamento, ou ainda, interferir em algum processo posterior. Dá-se através do peneiramento em grades e em desarenadores.
2. Tratamento primário: Envolve a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e de sólidos flutuantes (graxas e óleos) através de processos como sedimentação, precipitação química, filtração, clarificação e flotação. Nesta etapa de tratamento pode ocorrer a formação de uma grande quantidade de lodo primário bruto, que precisa também ser tratado e/ou destinado.
3. Tratamento secundário: Caracteriza-se pela remoção mediada por micro-organismos da matéria orgânica dissolvida e em suspensão, embora também permita a remoção parcial de nutrientes e patógenos. Os processos biológicos unitários mais utilizados são: lagoas de estabilização, lodos ativados, filtros biológicos e tratamentos anaeróbicos. Embora essa seja a maneira mais barata de reduzir a carga orgânica de águas residuais, sua aplicação limita-se a compostos que sejam biodegradáveis e que não sejam tóxicos ao micro-organismo utilizado. Cabe ressaltar que esses processos necessitam de grandes áreas físicas e elevados tempos de tratamento.
4. Tratamento terciário: Destina-se à remoção de compostos tóxicos ou não biodegradáveis pelos micro-organismos utilizados no tratamento secundário. Podem ser utilizadas tecnologias para transferência de fase, como filtração com membrana, adsorção em carbono ativado e troca iônica, ou ainda tecnologias destrutivas, tais como oxidação química, remoção avançada de nitrogênio e fósforo, e desinfecção através de cloração e exposição à radiação ultravioleta (UV). A oxidação química é o método mais utilizado desta classe, com destaque à utilização de peróxido de hidrogênio, ozônio e espécies oxidantes à base de cloro. A cloração, caracterizada pela adição de  $\text{Cl}_2$  ou hipoclorito de sódio, é

bastante versátil, pois atua na destruição de micro-organismos patógenos, como oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos, além de contribuir para o controle de odores. No entanto, a utilização desses compostos altamente oxidantes e perigosos está atrelada à necessidade de seu transporte e sua estocagem, além de que, normalmente, só promovem a oxidação parcial dos poluentes orgânicos, o que pode resultar em compostos ainda mais tóxicos (a exemplo dos organoclorados).

Os efluentes, de qualquer fonte poluidora, poderão ser lançados direta ou indiretamente em corpos hídricos receptores após receberem os tratamentos nas ETEs e atenderem às exigências de lançamento estabelecidas pela legislação; no Brasil as normativas constam nas Resoluções nº 357/2005 e nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. De acordo com estas resoluções, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, além de ser vedado o lançamento de poluentes orgânicos persistentes – POPs, mencionados na Convenção de Estocolmo. As outras condições para o lançamento de efluentes referem-se a pH, temperatura, presença de materiais sedimentáveis, vazão máxima para lançamento, limites de concentração máxima para graxas, gorduras animais, alguns metais e íons inorgânicos, e para os compostos orgânicos clorofórmio, dicloroeteno, tricloroeteno, fenóis totais e tetracloreto de carbono.

Tem-se assim, uma situação em que: 1- nem toda a população mundial tem acesso à rede de tratamento de esgoto, principalmente a população de baixa renda e que vive em regiões pouco desenvolvidas; 2- as leis que estabelecem as condições para o lançamento de efluentes não são muito exigentes em relação a sua qualidade, e 3- as fiscalizações nas ETEs industriais nem sempre são frequentes. Essa situação parece corroborar e facilitar a entrada e acúmulo dos compostos químicos classificados como contaminantes emergentes (CE) na natureza. Esta classe de contaminantes envolve compostos orgânicos presentes em produtos comerciais, com destaque para: medicamentos veterinários e humanos, produtos de cuidados pessoais, esteroides, hormônios, retardadores de chamas, agrotóxicos e aditivos industriais. Baseado em suas estruturas químicas, é possível prever um elevado potencial tóxico, embora não sejam bem compreendidos os efeitos de sua presença prolongada na natureza, e por esse motivo, os CE ainda não estão incluídos

na maior parte dos programas de monitoramento, tampouco nas normativas de controle ambiental.

Por consequência, muitos trabalhos na literatura científica têm divulgado a presença dos CE na natureza, o que certamente também está relacionado ao desenvolvimento de técnicas analíticas avançadas, que permitem a quantificação mesmo em baixas concentrações. Por exemplo, recentemente Montagner et al.<sup>9</sup> relataram os resultados de análises realizadas durante 10 anos com amostras de esgoto bruto e tratado, águas superficiais e subterrâneas, bem como água potável, no estado de São Paulo. No caso da água potável, foram quantificados 39 contaminantes emergentes: 17 pesticidas, 9 hormônios, 8 compostos industriais, 3 produtos de cuidados pessoais e 2 drogas ilícitas, sendo que os compostos mais prevalentes, entre os mais frequentemente investigados, foram: cafeína (90%), atrazina (73%), bisfenol A (19%) e triclosan (19%); a maior concentração média foi encontrada para a cafeína (548 ng L<sup>-1</sup>). É interessante ressaltar que a concentração média de cafeína em águas superficiais (~1 µg L<sup>-1</sup>) é aproximadamente 10 vezes superior à concentração média encontrada em águas residuais tratadas; o que evidencia dois fatos: 1º- o tratamento utilizado na ETE não é capaz de removê-la completamente e 2º- o descarte de esgoto não tratado diretamente nos rios é bastante expressivo.

Assim como relatado por Montagner et al.<sup>9</sup>, outros autores mencionam a ineficiência dos tratamentos convencionalmente utilizados nas ETEs na completa remoção dos CE presentes em efluentes domésticos e industriais<sup>6-8,10,11</sup> que, na sequência, são lançados em algum corpo receptor ou então utilizados em esquemas de reciclagem. Embora esses tratamentos possam reduzir a concentração de muitos micropoluentes, eles não foram projetados especificamente para removê-los completamente. Além disso, como são tratamentos brandos, mesmo que a concentração do CE seja reduzida, é provável que não ocorra sua total conversão a CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos (processo conhecido como mineralização), mas sim uma transformação parcial da molécula, que pode resultar em produtos mais tóxicos.

Guerra et al.<sup>11</sup> avaliaram a remoção do bisfenol A (BFA) em 25 ETEs diferentes localizadas no Canadá, que empregam distintas metodologias para o tratamento. As medianas das concentrações na entrada e saída das ETEs foram de 400 ng L<sup>-1</sup> e 150 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. Por outro lado, os valores medianos para as taxas de remoção do BFA obtidos foram: 54% para lagoas aeradas; 59% para lagoas facultativas; 1% para tratamento primário; 71% para tratamento secundário e

77% para tratamento terciário. A eficiência dos tratamentos é bastante influenciada pelas condições operacionais, tal como a temperatura. Por exemplo, para o tratamento com lagoas aeradas os valores medianos de remoção foram iguais a 20 e 80% para tratamentos executados no inverno e verão, respectivamente.

O BFA é globalmente utilizado em indústrias como matéria-prima na fabricação de plásticos, especialmente certos tipos de policarbonatos e resinas epóxi. O uso de BFA para a fabricação de mamadeiras e artigos similares destinados à alimentação de lactantes foi banido na União Europeia, EUA, Brasil, Paraguai, Argentina e alguns outros países<sup>12-14</sup>, porém ainda é onipresente, uma vez que continua sendo utilizado em uma grande variedade de produtos, inclusive do ramo alimentício, tais como: garrafas plásticas, revestimento interno de latas de alimentos, papéis de recibos bancários, telefones, entre outros<sup>15,16</sup>. A persistente presença do BFA na natureza tem gerado crescente preocupação nas áreas médicas e científicas, já que a exposição a esse composto está associada a doenças cardíacas, desenvolvimento de cânceres, diabetes tipo II, além de atuar como desregulador endócrino através da interação com vários receptores fisiológicos, tais como os receptores do estrogênio ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), androgênio e do hormônio tireoideano<sup>16-25</sup>. Além disso, estudos epidemiológicos indicam que a exposição ao BFA pode estar associada a alterações dos níveis hormonais, danos nas funções dos ovários e do útero, e redução da qualidade do esperma<sup>16-25</sup>.

Esses efeitos adversos à saúde e as restrições governamentais relacionadas à utilização do BFA impulsionaram sua substituição por compostos químicos análogos e, por consequência, o desenvolvimento da classe de produtos conhecidos como “livres de BFA” (do inglês *BPA free*). As estruturas químicas do BFA e dos seus principais análogos podem ser observadas na Figura 1.2 – verifica-se que a principal diferença dos análogos se encontra no carbono que faz a conexão entre os dois grupos fenóis, com exceção do bisfenol C, que se diferencia apenas por uma hidroxila adicional em cada fenol.

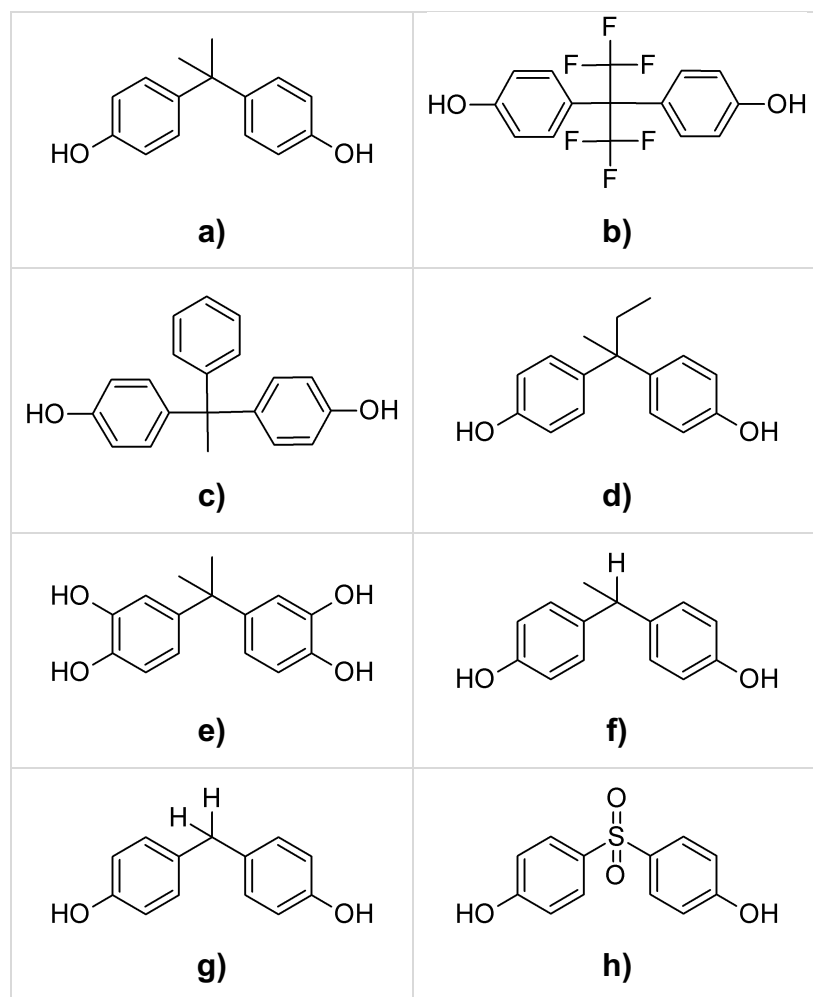


FIGURA 1.2 – Estrutura química dos principais bisfenóis disponíveis: **a)** A (BFA), **b)** AF (BFAF), **c)** AP (BFAP), **d)** B (BFB), **e)** C (BFC), **f)** E (BFE), **g)** F (BFF) e **h)** S (BFS).

Liao et al.<sup>26</sup> investigaram a ocorrência de oito análogos do bisfenol em amostras de poeira coletadas em casas, escritórios, dormitórios estudantis e laboratórios dos EUA, Japão, China e Coreia do Sul. O BFA foi o composto encontrado em maiores concentrações em todos os países estudados, alcançando valores médios de  $4,07 \mu\text{g g}^{-1}$  na Coreia do Sul. Já o segundo composto foi o bisfenol S (BFS), detectado em todas as amostras analisadas ( $n = 156$ ), com concentrações médias de  $0,82, 0,62, 0,43$  e  $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$  no Japão, EUA, Coreia e China, respectivamente. Neste trabalho, foi também estimada a ingestão diária de bisfenóis por adultos através da ingestão de poeira:  $1,08, 0,44, 1,88$  e  $2,28 \text{ ng kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  de BFA e  $0,42, 0,12, 0,57$  e  $0,25 \text{ ng kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  de BFS, nos EUA, China, Japão e Coreia, respectivamente.

Ye et al.<sup>27</sup> avaliaram as concentrações dos bisfenóis A, S, F e AF em amostras de urinas coletadas entre os anos 2000 – 2014 nos EUA, e novamente o BFA foi quantificado em maiores concentrações, cujos valores médios variaram de



0,36 a 2,07  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Além disso, os pesquisadores fizeram uma interessante observação: os valores médios da concentração do BFA têm uma tendência descendente desde o ano 2010, enquanto os valores médios para o BFS apresentam-se com uma ligeira tendência ascendente desde esse mesmo ano. Isso está intimamente relacionado ao fato de que o BFS está cada vez substituindo mais o BFA em papéis de recibos térmicos, ingressos, envelopes para correspondência, cartões de embarque aéreo e etiquetas de bagagens, como também demonstrado por Liao et al.<sup>28</sup>, através de uma correlação negativa entre as concentrações de BFA e BFS, de modo que, nos papéis térmicos em que a [BFS] era elevada, a [BFA] era pequena ou indetectável, e vice-versa.

Sun et al.<sup>29</sup> avaliaram a eficiência de remoção de vários bisfenóis em sete ETEs localizadas em Xiamen, na China. As concentrações médias para os cinco compostos (BFA, BFAF, BFE, BFF e BFS) foram de 1318, 0,282, 3,70, 50,0 e 48,0  $\text{ng L}^{-1}$ , nos influentes, 177, 0,714, 3,64, ALQ (abaixo do limite de quantificação) e ALQ, nos efluentes, e 343, 3,09, ALQ, 56,5 e 1,01  $\mu\text{g kg}^{-1}$  no lodo primário, respectivamente. Como pode ser observado, embora a remoção não tenha sido completa para alguns compostos, eficiências de remoção superiores a 78% foram obtidas para o BFA, BFF e BFS, enquanto o BFAF e BFE mostraram-se resistentes aos tratamentos empregados. Além disso, esses pesquisadores mostraram através de balanços de massa que os principais meios de remoção foram: biodegradação para BFA e BFS, biodegradação e adsorção para BFF, enquanto BFAF foi resistente à biodegradação e o BFE foi resistente à biodegradação e adsorção.

Sun et al.<sup>30</sup> determinaram nove bisfenóis em uma ETE em Dalian, na China. Os compostos presentes majoritariamente, em ordem decrescente de concentração, foram BPA, BFS e BFF (412, 109 e 66,4  $\text{ng L}^{-1}$ ), que ao final do tratamento foram reduzidas em aproximadamente 93, 89 e 100%, respectivamente. Mais recentemente, Xue et al.<sup>31</sup> verificaram a presença de oito bisfenóis em duas ETEs de Nova Iorque, nos EUA, sendo que o BFA e seus análogos BFF e BFS estavam presentes em maiores concentrações. Baseando-se nas concentrações do influente e efluente, obteve-se que as taxas de remoção desses compostos após o tratamento secundário (lodo ativado) foram menores que 52%, 28% e 24%, respectivamente.

Esses últimos trabalhos apresentados – muitos outros podem ser encontrados na literatura – evidenciam que os bisfenóis não são completamente

removidos nas ETEs, o que se reflete em uma ameaça à saúde pública, já que se mostraram nocivos mesmo em baixas concentrações, e considerando, também, que o BFS e o BFF tornaram-se os principais substituintes do BFA.

## 1.1. O caso do bisfenol S

O BFS, também conhecido pelo nome IUPAC de 4,4'-sulfonildifenol (n° CAS = 80-09-1), pode ser representado pela fórmula química  $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$  e tem massa molar de  $250,27 \text{ g mol}^{-1}$ . Sua molécula possui um grupo funcional sulfonila, onde o átomo de enxofre hexavalente liga-se a dois átomos de oxigênio através de ligações duplas, e a dois grupos fenóis através de ligações simples. A combinação do grupo sulfonila com dois fenóis faz com que o BFS seja o composto mais ácido, dentre os análogos dos bisfenóis<sup>32</sup>. Apresenta-se como um sólido branco em condições ambientes, com densidade de  $1,3663 \text{ g cm}^{-3}$  e temperatura de fusão de  $240\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ . É bastante solúvel em hidrocarbonetos alifáticos, solúvel em etanol, isopropanol, acetonitrila e acetona, e ligeiramente solúvel em hidrocarbonetos aromáticos<sup>32,33</sup>. Já em água, relata-se uma solubilidade de  $1,1 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ , a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>33</sup>. O valor do logaritmo decimal do coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ) igual a 1,65 caracteriza-o como um composto razoavelmente hidrofílico e, portanto, com baixa tendência a se acumular em tecidos adiposos<sup>32</sup>. Além disso, esse composto possui  $pK_a$  igual a 8,0 e tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) de 135 dias em sedimentos, 30 dias em solo, e 15 dias em água<sup>34</sup>.

Comparativamente ao BFA, pouco se sabe sobre o potencial toxicológico dos seus compostos análogos, porém, considerando as similaridades estruturais, especula-se que sejam similarmente tóxicos. Em recente revisão, Qiu et al.<sup>35</sup> mencionam que o BFS possui menor toxicidade aguda, similar ou menor capacidade para desregulação endócrina, neurotoxicidade e imunotoxicidade similares e é menos tóxico ao sistema reprodutor, além de ter um menor potencial de indução de obesidade. Alguns dias antes da publicação desta revisão, esse mesmo grupo de pesquisa teve um artigo publicado<sup>36</sup> onde foi demonstrado que a exposição aos bisfenóis BFS e BFF causou alterações na transcrição de genes do RNA de larvas de peixes zebra, similarmente ao efeito provocado pelo BFA. Já Silva et al.<sup>37</sup> demonstraram que o BFS atua como um desregulador endócrino na próstata do rato-do-deserto, desencadeando efeitos similares aos promovidos pelo BFA, tais como:

hiperplasia glandular, aumento da imunocoloração dos receptores androgênicos e estrogênicos, além do aumento da taxa de proliferação celular. Percebe-se, no entanto, que ainda são necessários mais estudos para melhorar a compreensão do efeito e mecanismo de atuação do BFS e dos demais análogos do BFA.

Estudos têm sido dedicados à investigação de métodos alternativos e mais eficientes para a remoção dos CE (alguns até já implementados em ETEs<sup>38</sup>), incluindo o BFS. Mehrabani-Zeinabad et al.<sup>39</sup> avaliaram comparativamente a remoção do BFA e BFS, ambos 50 mg L<sup>-1</sup>, utilizando quatro métodos de degradação diferentes: UVC ( $\lambda = 254$  nm), UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e UVA ( $\lambda = 365$  nm)/O<sub>3</sub>. As maiores taxas de degradação foram obtidas para o processo UVA/O<sub>3</sub>, utilizando efluente pós-tratamento secundário de uma ETE (que contém matéria orgânica dissolvida e íons inorgânicos, tais como carbonatos, cloretos, sulfatos e nitratos), quando obtiveram constantes de velocidade ( $k$ ) iguais a 2,2 min<sup>-1</sup> e 1,9 min<sup>-1</sup> para BFA e BFS, respectivamente. Esses mesmos autores publicaram um estudo somente da degradação do BFS, com a utilização adicional do método UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de análises da concentração de carbono orgânico total (COT) para avaliação das eficiências<sup>40</sup>. As melhores taxas de degradação foram obtidas para os tratamentos que utilizam O<sub>3</sub>, indiferentemente da utilização de radiação, no entanto a completa mineralização foi obtida mais rapidamente para UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quando foram necessários 90 min, enquanto para o processo O<sub>3</sub> foram requeridos 120 min de tratamento<sup>40</sup>.

Mais recentemente, Shao et al.<sup>41</sup> avaliaram a eficiência de um catalisador à base de boro amorfo para a ativação do peroximonossulfato (PMS), que leva à produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , capazes de promover a efetiva degradação do BFS ( $[\text{BFS}]_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup>,  $V = 50$  mL). O experimento de degradação, realizado somente na presença de PMS, resultou na remoção de apenas 5% do BFS, enquanto para o sistema PMS/catalisador a remoção foi de 97% – os autores certificaram-se de que a adsorção de BFS no catalisador é desprezível. Esse resultado mostra que o catalisador é capaz de eficientemente ativar o PMS, de modo a produzir uma grande quantidade de espécies oxidantes. No entanto, uma remoção de COT insatisfatória (19%) foi obtida após 150 min de experimento, indicando o acúmulo de uma grande quantidade de subprodutos.

Wang et al.<sup>42</sup> estudaram a degradação do BFS por persulfato termicamente ativado, que mostrou-se bastante dependente da temperatura ( $\theta$ ) utilizada. Foram obtidas taxas de remoção de COT iguais a 27% e 100%

( $[COT]_0 = 3,58 \text{ mg L}^{-1}$ ), após 180 min de experimento, quando foram utilizadas  $\theta = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Foram também realizados experimentos na presença de um álcool primário (metanol) e de um álcool terciário (terc-butanol), que atuam como sequestradores de  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , respectivamente. Estes experimentos indicaram que em valores de pH entre 3,0 e 9,0 o radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  foi o principal responsável pela degradação do BFS, enquanto a contribuição do  $\cdot\text{OH}$  torna-se mais expressiva em condições básicas.

Imen et al.<sup>43</sup> estudaram o efeito das variáveis densidade de corrente, natureza do eletrólito de suporte e concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  na degradação eletro-Fenton de BFS  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando catodo de feltro de carbono e, comparativamente, anodo de diamante dopado com boro (DDB) ou Pt, ambos com área de  $5 \text{ cm}^2$ , em um reator de batelada. Verificaram que a cinética de degradação foi maior quando foram utilizados: maiores densidades de corrente, devido à produção de maiores quantidades de radicais hidroxila pela reação de Fenton; menores quantidades de  $\text{Fe}^{3+}$ , já que a reação parasita entre  $\text{Fe}^{2+}$  e radical hidroxila é favorecida para maiores valores de  $[\text{Fe}^{3+}]$ ; NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito de suporte para Pt e DDB, respectivamente, sendo que na condição otimizada foram obtidas constantes de velocidade aparente ( $k_{app}$ ) iguais a  $0,135$  e  $0,316 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Percebe-se que não é numerosa a quantidade de trabalhos que exploram métodos alternativos para a remoção do BFS. Os trabalhos que o fazem, e que foram aqui citados, nem sempre promovem a completa degradação, carecem de informações sobre a mineralização e em todos os casos necessitaram da adição de reagentes/oxidantes para serem eficientes. Uma alternativa bastante interessante é a tecnologia de eletro-oxidação, largamente investigada em escala laboratorial<sup>44-47</sup> para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, presentes em soluções aquosas (efluentes sintéticos ou industriais<sup>48-50</sup>).

## 1.2. Degradação eletroquímica de compostos orgânicos<sup>44-55</sup>

A eletro-oxidação é uma das técnicas do grupo de processos oxidativos avançados (POA), que adquiriu grande relevância nos estudos de âmbito ambiental.

Esses processos baseiam-se na produção *in situ* de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), altamente oxidantes e que reagem de forma não seletiva com compostos orgânicos, sendo capazes de degradar até mesmo os compostos altamente recalcitrantes. Esse radical possui o segundo maior potencial para oxidação ( $E_{\text{OH}^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2,77 \text{ V vs. EPH}$ )<sup>56</sup>, ficando atrás somente do flúor ( $E_{\text{F}_2/\text{F}^{\cdot-}}^{\circ} = 3,06 \text{ V vs. EPH}$ )<sup>56</sup>, e apresenta constantes de velocidade para reações com muitos contaminantes emergentes na faixa de  $10^6$  a  $10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . No entanto, o  $\cdot\text{OH}$  possui um tempo de meia-vida bastante curto, da ordem de  $10^{-9} \text{ s}$ .

A eletroquímica, através da eletrólise, quando executada com eletrodos adequados, é considerada bastante efetiva e ambientalmente amigável devido a algumas características:

- versatilidade: pode ser utilizada no tratamento de uma grande variedade de poluentes, em soluções diluídas ou concentradas, e em pequenos ou grandes volumes de efluentes;
- desnecessidade de utilização de reagentes: se o efluente tem uma condutividade iônica mínima, apenas energia elétrica (elétron) é utilizada;
- possibilidade de elevada eficiência energética: se as condições operacionais são adequadamente otimizadas, como, por exemplo, a hidrodinâmica e a corrente elétrica aplicada, as perdas de energia decorrentes da queda ôhmica e reações paralelas podem ser minimizadas;
- configuração robusta e facilmente adaptável;
- processo simples de operar e com possibilidade de automatização: as principais variáveis controladas são a corrente e o potencial, facilmente automatizadas.

### 1.2.1. Mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos

Os mecanismos envolvidos na degradação eletroquímica de compostos orgânicos são influenciados pelo material de eletrodo, composição do eletrólito e condições operacionais, e ocorrem fundamentalmente através do mecanismo de eletro-oxidação direta e indireta.

### 1.2.1.1. Eletro-oxidação direta

Este tipo de eletro-oxidação envolve uma reação de transferência de elétrons diretamente do poluente orgânico para o material de anodo (M) (vide Equação 1). A eletrólise direta normalmente requer a adsorção prévia do poluente ( $R_{ads}$ ) na superfície do anodo, que costuma ser a etapa limitante da velocidade, e não leva à total mineralização dos compostos orgânicos. Além disso, para que seja a reação de eletrodo predominante, o processo deve ser conduzido em condições potencioestáticas, limitando-se a potenciais inferiores ao potencial da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), sendo que nessas situações a superfície do eletrodo é mais suscetível ao envenenamento ( $P_{ads}$ ) e inativação superficial:



### 1.2.1.2. Eletro-oxidação indireta

Os processos de eletrólise indireta são mediados por espécies oxidantes, eletrogeradas *in situ*, na superfície do anodo. Diferentes espécies de oxidantes podem ser formadas, grosseiramente classificados como descrito a seguir.

#### **a) Espécies reativas de oxigênio**

São produzidas como intermediários da RDO, incluindo o  $\cdot OH$ , que se encontra adsorvido na superfície do anodo ( $M(\cdot OH)$ ), gerado através da reação descrita pela Equação 2, e oxidantes mais fracos como  $H_2O_2$ , formado pela dimerização de  $M(\cdot OH)$  de acordo com a Equação 3, e  $O_3$ , formado de acordo com a Equação 4.



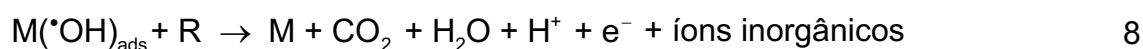
Os estudos realizados sobre a degradação eletroquímica de compostos orgânicos nos últimos 20 anos têm mostrado que a eficiência da oxidação anódica é fortemente influenciada pelo material utilizado como anodo. Dois conjuntos de anodos, com distintos padrões de eficiência de degradação, têm sido investigados: *i*) conjunto

de anodos que promovem a degradação parcial do poluente e, conseqüentemente, a formação de muitos compostos refratários como produtos finais; e *ii*) anodos que promovem a ampla ou até mesmo completa mineralização dos poluentes orgânicos, associada à formação de poucos ou nenhum intermediário. O modelo que melhor explica esses distintos padrões foi inicialmente proposto por Comninellis et al.<sup>57</sup> e em seguida minimamente modificado por Kapalka et al.<sup>58</sup>, que considera o tipo de interação existente entre o  $\bullet\text{OH}$  e a superfície do anodo como responsável pela existência desses dois conjuntos de eletrodos, como segue.

*i*) *Anodos ativos*: são caracterizados por interagirem fortemente com os  $\bullet\text{OH}$ , resultando em uma elevada atividade para a RDO (Equação 5) e baixa reatividade para a reação de oxidação orgânica. Além disso, para este tipo de eletrodo também é comum a transformação do  $\text{M}(\bullet\text{OH})$  em óxidos superiores,  $\text{MO}$ , através da reação descrita na Equação 6, que em combinação com a superfície do anodo,  $\text{M}$ , forma o par redox  $\text{MO}/\text{M}$ , que atua como um mediador na oxidação seletiva de compostos orgânicos ( $\text{R}$ ), como pode ser observado na Equação 7. Dióxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ), dióxido de irídio ( $\text{IrO}_2$ ), platina ( $\text{Pt}$ ), grafite e outros eletrodos à base de carbono  $\text{sp}^2$  são exemplos de anodos ativos.



*ii*) *Anodos não ativos*: os radicais hidroxila eletrogerados se adsorvem fracamente sobre a superfície desses anodos, através de uma interação física, resultando em elevados sobrepotenciais para a RDO e elevados poderes de oxidação de compostos orgânicos, de modo que podem promover sua completa mineralização, como mostra a Equação 8. O dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ), o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e o DDB são considerados anodos não ativos.



## **b) Oxidantes fracos**

São produzidos eletroquimicamente a partir de íons inorgânicos presentes na solução. Em algumas situações, pode ocorrer a formação *in situ* de espécies oxidantes com menores potenciais de oxidação, como, por exemplo, íons persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), percarbonato ( $C_2O_8^{2-}$ ), perfosfato ( $P_2O_8^{2-}$ ), espécies de cloro ativo ( $Cl_2$ ,  $HOCl$  e  $OCl^-$ ) e  $H_2O_2$  (pela redução do oxigênio via  $2e^-$ ), geradas quando íons sulfato, carbonato, fosfato e cloreto estão presentes na solução eletrolítica aquosa. Essas espécies oxidantes auxiliam e tornam o processo de degradação eletroquímica do poluente orgânico mais rápido, visto que são suficientemente estáveis para permanecerem e reagirem no seio da solução, ao contrário do radical hidroxila que não é estável para poder existir a poucas dezenas de nanômetros afastado do anodo. Kapalka et al.<sup>59</sup> demonstraram, por meio de simulações da eletrólise de ácido fórmico  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando anodo de DDB, que a  $[^*OH]$  já se torna nula a  $\sim 12$  e  $25 \text{ nm}$  de distância do anodo, respectivamente.

### 1.2.2. Anodos de diamante dopado com boro<sup>60-64</sup>

Entre as diferentes formas alotrópicas do carbono, o diamante destaca-se pelas seguintes características: uma alta dureza ( $1 \times 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$ ), alta condutividade térmica ( $2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e elevada mobilidade de carga (mobilidade do elétron:  $2200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , mobilidade do buraco:  $1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Além disso, possui um bandgap de aproximadamente  $5,45 \text{ eV}$  e resistividade da ordem de  $10^{20} \Omega \text{ cm}$ , que o caracterizam como um isolante elétrico.

Filmes de diamante são comumente sintetizados pelo método de deposição química por vapor (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*). O crescimento de diamante, a partir de uma fase vapor, requer a utilização de um hidrocarboneto gasoso (normalmente metano), misturado a pequenas quantidades de gás hidrogênio. O gás hidrogênio tem três importantes funções no mecanismo de crescimento: 1) realiza a abstração de um átomo de hidrogênio do metano, que produz o radical precursor ( $^*CH_3$ ); 2) realiza a abstração de hidrogênios presentes na superfície do material já depositado, o que produz sítios ativos para a adição de carbonos radicalares; 3) ataca carbonos não-diamantes de forma muito rápida, permitindo que os codepósitos de carbonos não-diamantes sejam removidos e maiores taxas de crescimento sejam obtidas. A mistura de gases precisa ser ativada



para que essas reações radicalares aconteçam e isso é geralmente feito através de ativação térmica ou via plasma, que é obtido por radiação micro-ondas, filamento quente ou ainda por radiofrequência. Durante a síntese, esse diamante pode ser depositado sobre substrato de diamante ou de outros materiais, com destaque para o silício, que possui uma estrutura e coeficiente de dilatação térmica similares à do diamante, podendo também ser titânio, nióbio, tungstênio e molibdênio. Além disso, para que o diamante sintetizado possa ser aplicado na eletroquímica e outras áreas, é efetuada uma dopagem controlada através da adição de elementos apropriados (boro, nitrogênio ou fósforo, por exemplo) à mistura de gases precursores, sendo que o boro é o mais utilizado. Uma vez que o boro é um átomo deficiente em elétrons (dopante tipo p) em relação ao carbono, sua inserção como dopante (substituinte do carbono) confere condutividade elétrica ao diamante, que pode atuar como um semicondutor extrínseco ou como um semimetal, quando altos teores de boro são adicionados ao filme.

Estes filmes de DDB podem ser usados como eletrodos, pois apresentam propriedades físicas e químicas interessantes, como, por exemplo, serem quimicamente inertes, não se intumescem em soluções eletrolíticas, serem biocompatíveis, terem superfícies pouco suscetíveis à incrustação, bem como elevada estabilidade química (mesmo em ambientes agressivos) e também em elevadas densidades de corrente e potencial. Além disso, os filmes de DDB possuem propriedades eletroquímicas únicas, e, por esse motivo, seu uso como eletrodos apresenta várias vantagens em relação aos eletrodos metálicos clássicos e outros à base de carbono  $sp^2$ . Dentre essas propriedades, cabe destacar: baixa e estável corrente de fundo, ampla janela de potencial, fraca adsorção molecular, estabilidade micro-estrutural, e cinética de transferência de elétrons relativamente rápida para vários sistemas redox, sem a necessidade de pré-tratamentos. Devido a essas características únicas, os eletrodos de DDB possuem grande aplicabilidade nas áreas de eletroanalítica, degradação eletroquímica de poluentes orgânicos, eletrossíntese, eletrocatalise, armazenamento de energia e medidas espectroeletroquímicas (eletrodo de filmes finos de DDB é opticamente transparente).

Como já mencionado anteriormente, os eletrodos de DDB possuem uma ampla janela de potencial, isto é, um amplo intervalo de potencial de eletrodo de estabilidade da água e, como consequência disso, elevados sobrepotenciais para a RDO, permitindo que os  $\cdot OH$  eletrogerados estejam fracamente adsorvidos em sua

superfície e estejam bastante disponíveis para eventualmente promoverem a completa oxidação de poluentes orgânicos e seus intermediários. É importante mencionar o estudo de Enache et al.<sup>65</sup> em que se relatou que a eletrogeração de radicais hidroxila sobre eletrodos de DDB é dependente do pH da solução eletrolítica, já que essa espécie foi detectada eletroquimicamente somente para valores de pH < 9. Além disso, a estabilidade química e mecânica dos eletrodos de DDB, propriedades requeridas para a aplicação em ETEs, fazem com que sejam a melhor opção (até o momento) como material de anodo em degradações puramente eletroquímicas.

### 1.3. Conceitos básicos sobre cinética eletroquímica<sup>66</sup>

Uma reação eletroquímica, tal como em uma eletrólise, é um processo químico heterogêneo que envolve a transferência de carga de ou para um eletrodo, geralmente metálico ou semicondutor. A transferência de carga pode resultar de um processo catódico, onde uma espécie é reduzida ao receber elétrons de um eletrodo, o catodo. Como exemplo desse tipo de reação, pode-se citar a reação de redução do oxigênio (Equação 9), que produz peróxido de hidrogênio, e possui considerável importância nos processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes:



De modo recíproco, a transferência de elétrons pode estar relacionada a um processo anódico, como resultado da perda de elétrons de uma espécie para um eletrodo, o anodo. Um exemplo relevante é a oxidação da água, que leva à formação do radical hidroxila:



Os processos eletroquímicos só são possíveis em células compostas por, no mínimo, um anodo e um catodo, e para evitar o acúmulo de carga positiva ou negativa, quantidades equivalentes de espécies são reduzidas e oxidadas. Além disso, para que a eletrólise ocorra, é necessário que os elétrons fluam do anodo em

direção ao catodo, através de um circuito externo que conecta os dois eletrodos. Como cargas negativas ( $e^-$ ) estão deixando o anodo e chegando ao catodo, deve existir um movimento de íons através da solução – mecanismo de transporte de massa – que é responsável por manter a neutralidade de carga na solução, de modo que ânions deslocam-se em direção ao anodo e cátions ao catodo, em quantidades suficientes para manter o balanço de carga. A taxa na qual os elétrons fluem no circuito externo é conhecida pela grandeza corrente elétrica,  $I$ , cuja unidade, de acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), é o ampere (A). Além disso, essa é uma conveniente medida da velocidade das reações de eletrodo e da mudança química global na célula.

Já o potencial de equilíbrio de uma célula está relacionado com a conhecida equação de variação da energia livre ( $\Delta G$ ) da reação de oxirredução:

$$\Delta G = - nFE_e \quad 11$$

$$\Delta G = - nF(E_e^c - E_e^a) \quad 12$$

onde  $F$  corresponde à constante de Faraday ( $96485,3 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $E_e$  ao potencial de equilíbrio da célula (V),  $E_e^c$  e  $E_e^a$  aos potenciais de equilíbrio do catodo e anodo (V), respectivamente.

Do ponto de vista termodinâmico, a condição para que a reação de oxirredução ocorra e a corrente flua quando os dois eletrodos forem conectados pelo circuito externo é: 1) a reação possuir uma variação da energia livre negativa, ou 2) a reação possuir uma energia livre positiva, mas ser aplicado um potencial de célula superior ao potencial de equilíbrio, de modo a forçar a mudança química. Por exemplo, o potencial de equilíbrio padrão de uma célula para a eletrólise da água, vide reação global na Equação 13, é igual a  $-1,23 \text{ V}$  e a variação da energia livre igual a  $+472 \text{ kJ mol}^{-1}$  (de oxigênio). Esses valores sugerem que a conversão da água a hidrogênio e oxigênio é termodinamicamente desfavorável e não ocorre espontaneamente.



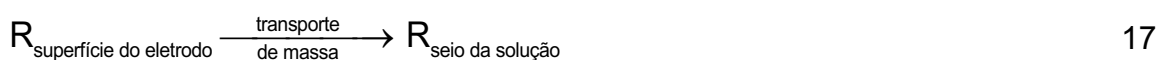
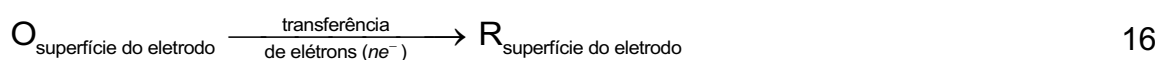
Embora os valores de energia livre e potencial de equilíbrio sejam úteis para prever se uma reação irá ocorrer espontaneamente, esses valores não fornecem nenhuma informação sobre a velocidade da reação, ou seja, sobre a corrente elétrica que irá fluir. A velocidade de uma reação eletroquímica depende da cinética das duas

semi-reações; muitas reações são inerentemente rápidas e resultam em valores razoáveis de densidade de corrente ( $j = I/A$ , em que  $A$  é a área do eletrodo). Por outro lado, outras reações são inerentemente lentas e para se obter uma densidade de corrente apreciável, é necessário aplicar um potencial superior ao potencial de equilíbrio.

A reação eletroquímica mais simples é aquela em que duas espécies, arbitrariamente chamadas de O e R, solúveis e estáveis no meio eletrolítico, que deve conter excesso de um eletrólito inerte, se interconvertem sobre a superfície do anodo e catodo:



Mesmo para esse caso, aparentemente simples, a reação constitui-se como uma sequência de etapas básicas: 1) a espécie reagente deve se aproximar da interface eletrodo/solução, onde efetivamente irá ocorrer a reação; 2) na superfície do eletrodo o reagente participará da reação de transferência de carga, transformando-se em produto e 3) é necessário que o produto se afaste das proximidades da interface, permitindo que novas espécies reagentes se aproximem. Essas etapas podem ser demonstradas para a redução de O da seguinte maneira:



Uma vez que a taxa da redução é determinada pela velocidade do conjunto de etapas identificadas pelas Equações 15–17, sua velocidade será limitada pela etapa mais lenta. Dessa forma, para que o experimentador consiga melhorar a velocidade de uma reação de interesse, é necessário que compreenda os fenômenos envolvidos – transferência de elétrons e transporte de massa – para assim, ser capaz de otimizar as condições experimentais, de modo a superar as limitações características do seu sistema eletroquímico.

### 1.3.1. Transferência de elétrons

Os pesquisadores John Alfred Valentine Butler e Max Volmer desenvolveram as bases necessárias para o entendimento da cinética eletroquímica, que estão resumidas na famosa equação de Butler-Volmer. Esta equação fornece a corrente resultante da aplicação de um potencial elétrico a um sistema que é constituído por uma única reação de oxirredução e limitada pela transferência de elétrons. A dedução detalhada dessa equação pode ser encontrada em livros de eletroquímica fundamental, tais como o de Pletcher & Walsh<sup>66</sup> e o de Bard & Faulkner<sup>67</sup>.

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_A n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C n F \eta}{RT}\right) \right] \quad 18$$

onde  $j_0$  corresponde à densidade de corrente de troca,  $\alpha_A$  e  $\alpha_C$  aos coeficientes de transferência anódico e catódico, respectivamente, e  $\eta$  ao sobrepotencial da célula ( $\eta = E_{\text{cel}} - E_e$ ).

O primeiro termo exponencial da Equação 18, à esquerda, corresponde à densidade de corrente parcial anódica ( $\vec{j}$ ) e o segundo termo à densidade de corrente parcial catódica ( $\overleftarrow{j}$ ). A equação está escrita de uma forma que enfatiza que a densidade de corrente medida em cada sobrepotencial aplicado corresponde a soma das densidades de corrente parciais. Além disso, essa equação demonstra que:

1. À medida que o sobrepotencial torna-se mais negativo,  $\vec{j}$  aumenta, enquanto  $\overleftarrow{j}$  diminui, e rapidamente  $-\vec{j} \gg \overleftarrow{j}$ . Dessa forma, o primeiro termo na equação de Butler-Volmer torna-se desprezível em relação ao segundo, e a Equação 18 pode ser reescrita como:

$$-j = \overleftarrow{j} = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha_C n F \eta}{RT}\right) \quad 19$$

Como consequência, quando o sobrepotencial é mais negativo que 52 mV, espera-se que a corrente elétrica aumente exponencialmente com o sobrepotencial. Um comportamento análogo é esperado quando se aplica um sobrepotencial mais

positivo que 52 mV e o segundo termo da equação de Butler-Volmer torna-se desprezível.

2. Em baixos valores de sobrepotencial,  $\eta < 10$  mV, a dependência da corrente com o sobrepotencial é linear. Isso é mais facilmente visualizado quando a equação de Butler-Volmer é expandida em série de Taylor e os termos que estão elevados a potências superiores a 2 são desconsiderados:

$$j = j_0 (nF / RT) \eta$$

20

Os experimentos de eletrólise deste trabalho de doutorado serão realizados aplicando-se uma corrente constante ao reator eletroquímico, ou seja, o modo de operação será galvanostático. Dessa forma, o potencial de célula será alterado durante o período de operação, devido ao avanço das reações eletroquímicas catódicas e anódicas. O ato de aplicar uma corrente elétrica anódica equivale a fixar a velocidade com que os elétrons devem ser fornecidos ao anodo e a impor uma velocidade para a reação eletroquímica de interesse. Se o valor da densidade de corrente for apropriadamente escolhido ( $j \geq j_{lim}$ , como será explicado abaixo), garante-se que a velocidade do processo não seja limitada pela transferência de elétrons.

### 1.3.2. Transporte de massa

De modo geral, é necessário considerar três modos de transporte de massa em sistemas eletroquímicos:

- 1) Difusão: corresponde ao movimento de íons ou espécies neutras sujeitas a gradientes de concentração e ocorre sempre que há uma alteração química na superfície do eletrodo. Uma reação de eletrodo converte o reagente a produto, e isso leva à formação de uma camada de solução (camada limite, com espessura,  $\delta$ , de até  $10^{-5}$  m) na qual a concentração do reagente é menor do que no seio da solução, enquanto o oposto acontece para o produto. Esse gradiente de concentrações provoca a difusão do reagente do seio da solução em direção ao eletrodo, e do produto em direção ao seio da solução.
- 2) Migração: é o movimento de espécies carregadas devido a um gradiente de potencial, sendo o mecanismo responsável pelo transporte de carga ao longo

do eletrólito. As forças que promovem a migração são puramente eletrostáticas e, portanto, não há discriminação entre tipos de íons. Por esse motivo, a migração não será um modo de transporte de massa importante nesse trabalho de doutorado, pois as eletrólises foram realizadas em solução com elevada concentração de um eletrólito de suporte.

3) Convecção: é o mecanismo de transferência de massa através de um fluido em movimento, que pode ser natural (provocado por diferenças de densidades) ou provocado por uma força mecânica. Na prática, é normalmente induzida pela agitação da solução eletrolítica, ao se trabalhar com células em fluxo ou ainda com eletrodos móveis. Quando uma dessas formas forçadas de convecção está presente, esse torna-se o modo de transporte de massa preponderante.

Esses fenômenos de transporte que ocorrem em experimentos eletroquímicos são mais facilmente descritos por um modelo de transporte de massa unidimensional, em que o fluxo laminar da espécie eletroativa é considerado perpendicular à superfície do eletrodo (eixo  $x$ ). Neste caso, considera-se que numa região central, entre dois planos paralelos ao eletrodo, a concentração será alterada devido à difusão e à convecção, de acordo com a Equação 21:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) - v_x \left( \frac{\delta c_i}{\delta x} \right) \quad 21$$

onde  $c_i$  e  $D_i$  correspondem à concentração e ao coeficiente de difusão da espécie  $i$ , respectivamente,  $t$  ao tempo e  $v_x$  à velocidade de escoamento na direção  $x$ . A contribuição da difusão foi expressa através da 2ª lei de Fick, e a da convecção por uma relação que depende da velocidade da solução na direção perpendicular ao escoamento (direção  $x$ ) e do gradiente da concentração nesta mesma direção. Como os experimentos desse trabalho foram executados na presença de excesso de eletrólito de suporte, a contribuição da migração foi desprezada.

A expressão matemática que descreve o fenômeno de transporte de massa em sistemas de fluxo laminar é relativamente simples, no entanto os experimentos deste trabalho serão realizados em reatores tipo filtro-prensa, utilizando vazões relativamente elevadas, onde o fluxo da solução será predominantemente turbulento. Neste caso, a solução matemática é mais complexa, uma vez que a

turbulência é caracterizada por flutuações rápidas e aleatórias de pressão, velocidade e concentração. Nestas situações, supõe-se que durante o experimento o fluxo da solução na superfície do eletrodo deve ser igual a zero (a solução não pode escoar através dele), anulando a contribuição do transporte convectivo, embora nas proximidades do eletrodo a velocidade da solução aumente rapidamente. Com isso, é possível definir hipoteticamente uma camada limite, de espessura  $\delta$ , onde a difusão é considerada o único modo de transporte de massa (modelo de camada de difusão de Nernst). Por outro lado, em regiões mais afastadas do eletrodo,  $x > \delta$ , a convecção será o principal responsável pelo transporte de massa, inclusive responsável por manter a concentração da espécie eletroativa muito próxima à concentração do seio da solução. Essas situações podem ser descritas como:

$$j = nFD \left( \frac{dc_R}{dx} \right)_{0 \leq x \leq \delta} \quad 22$$

$$j = nFD \left( \frac{c_R^{x=\delta} - c_R^{x=0}}{\delta} \right) \quad 23$$

onde  $c_R^{x=\delta}$  e  $c_R^{x=0}$  correspondem às concentrações de R no seio da solução e na superfície do eletrodo, respectivamente. Em sobrepotenciais bastante elevados, a etapa de transferência de elétrons é bastante rápida, consumindo toda a espécie eletroativa presente na superfície do eletrodo, então  $c_R^{x=0} = 0$ . Nesta situação, a densidade de corrente para o processo de oxidação é limitada pelo transporte de massa, isto é:

$$j_{\text{lim}} = nFk_m c_R^{x=\delta} \quad 24$$

onde  $j_{\text{lim}}$  é a densidade de corrente de oxidação limite ( $\text{A cm}^{-2}$ ) e  $k_m$  o coeficiente de transferência de massa ( $\text{m s}^{-1}$ ), definido como  $k_m = D / \delta$ . Especificamente,  $j_{\text{lim}}$  corresponde à densidade de corrente em que toda espécie eletroativa é imediatamente oxidada, tão logo chegue à superfície do eletrodo, ou seja, acima do valor de  $j_{\text{lim}}$  a velocidade da reação está limitada pela transferência da espécie eletroativa ao eletrodo (transporte de massa). Ao trabalhar com  $j < j_{\text{lim}}$ , a reação será



limitada pela transferência de elétrons e terá 100% de eficiência, ao passo que em condições de  $j > j_{lim}$  a eficiência de corrente será inferior a 100%, já que a corrente excedente será utilizada em reações paralelas, como, por exemplo, a RDO.

Em algumas situações não é possível simplificar as expressões matemáticas para um regime turbulento (mesmo que o termo de migração seja desconsiderado), como foi feito para obtenção da relação da densidade de corrente limite, o que dificulta a sua solução. Nestes casos, o estudo da mecânica dos fluidos auxilia o entendimento dos padrões de movimento de uma solução eletrolítica em uma célula, que é a principal responsável pelo transporte de massa aos eletrodos.

Neste sentido, em mecânica dos fluidos, um número adimensional interessante e bastante utilizado é o número que Sherwood ( $Sh$ ) – apresentado na Equação 25. Ele representa a relação entre os transportes de massa convectivo e difusional, e ajuda a identificar qual destes mecanismos de transferência de massa é preponderante no sistema sob análise.

$$Sh = \frac{k_m d_e}{D} \quad 25$$

onde  $d_e$  é o diâmetro equivalente (m) do reator eletroquímico.

Já a relação entre a taxa de difusão viscosa e a taxa de difusão molecular (massa) é dada através do número de Schmidt ( $Sc$ ), utilizado para caracterizar fluxos de fluidos nos quais existam simultaneamente processos de difusão de quantidade de movimento e de massa:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad 26$$

onde  $\nu$  corresponde à viscosidade cinemática da solução ( $m^2 s^{-1}$ ).

Uma solução que escoar sobre uma superfície plana experimenta dois tipos de forças: 1) inercial, que causa o escoamento do fluido, normalmente gerada por uma bomba; 2) viscosa (ou força de arrasto), que se opõe ao fluxo, resultante da viscosidade do fluido, que atua de forma similar à força de atrito na interface entre a superfície do eletrodo e o fluido.

Se a coluna de solução (não viscosa) for dividida em vários blocos paralelos à superfície, o bloco que se encontra na interface da fase estacionária/solução terá sua velocidade retardada devido à força viscosa, e em seguida, as velocidades de todos os blocos próximos serão diminuídas (vide Figura 1.3a). Conseqüentemente, à medida que o fluido escoar ao longo da superfície plana, se desenvolve a camada limite, onde a solução possui um fluxo mais lento (vide Figura 1.3b). Essa superfície plana corresponde a um eletrodo plano em uma célula eletroquímica, onde a formação da camada limite possui especial importância, uma vez que é nela que ocorrem as reações de eletrodo. Sobre este eletrodo plano, a espessura da camada limite aumentará indefinidamente (Figura 1.3c). Por outro lado, se esse fluxo estiver restrito a um canal (reator de placas paralelas, por exemplo), as camadas limites das duas placas deverão se misturar em determinado ponto e além, o que resultará em uma situação de estado estacionário ou em um fluxo de regime laminar (Figura 1.4).

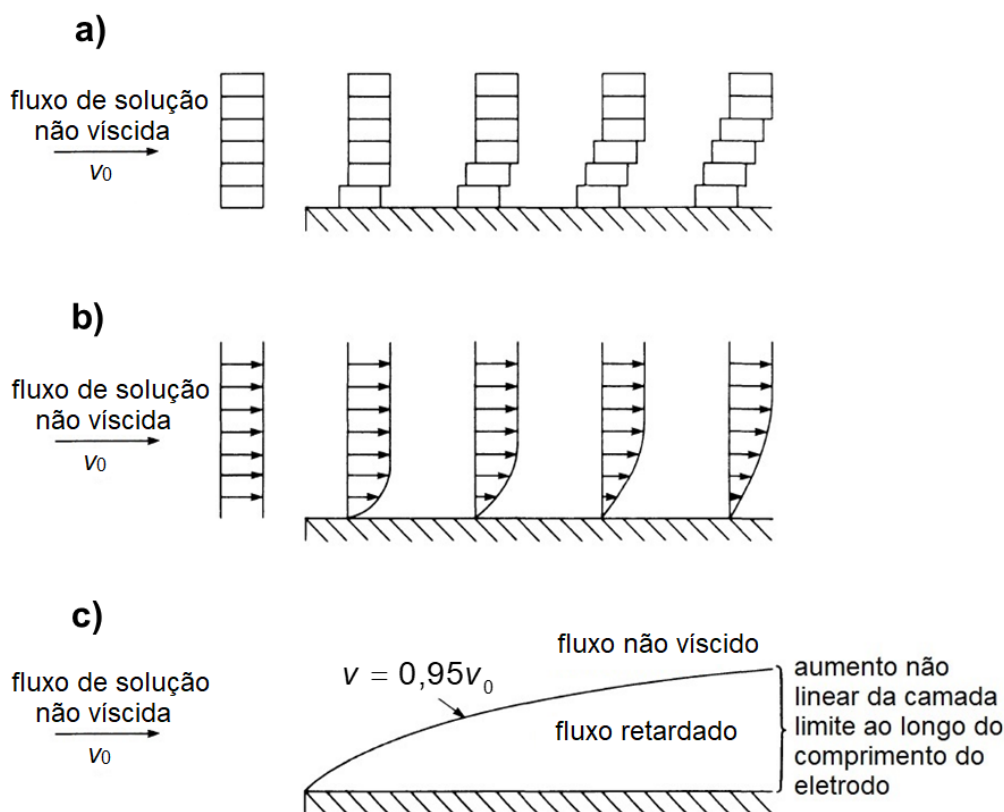


FIGURA 1.3 – Três etapas do desenvolvimento da camada limite ao longo de uma superfície plana (eletrodo, por exemplo). Adaptado de Pletcher & Walsh<sup>66</sup>.

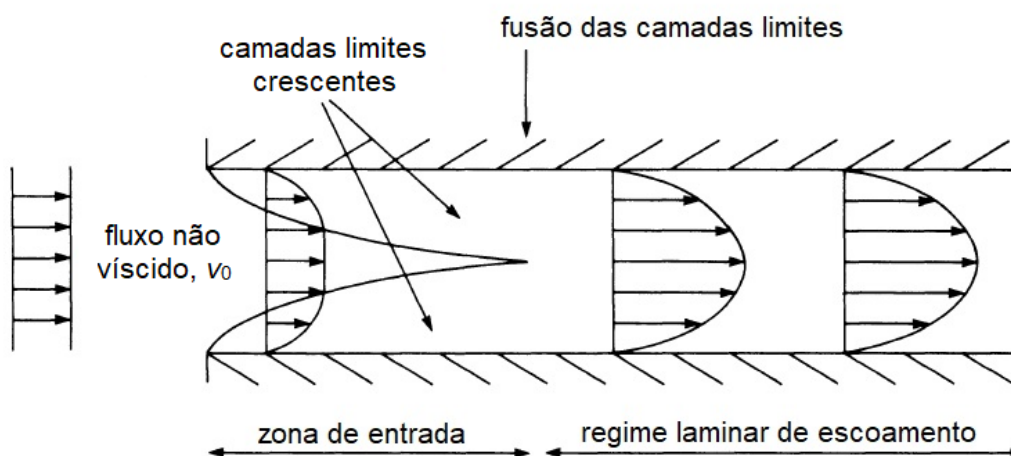


FIGURA 1.4 – Desenvolvimento de uma camada limite hidrodinâmica para uma solução que escoar em um canal restrito. Adaptado de Pletcher & Walsh<sup>66</sup>.

Como existem dois tipos de forças atuantes sobre o fluido, uma contra e a outra a favor de seu movimento, é de se esperar que o desenvolvimento e a espessura da camada limite dependerão da importância relativa das forças inercial e viscosa. A razão entre essas duas forças resulta no conhecido número de Reynolds ( $Re$ ), que pode ser calculado como:

$$Re = \frac{v d_e}{\nu}$$

27

onde  $v$  é a velocidade de escoamento do fluido no reator ( $m s^{-1}$ ).

O fluxo laminar irá se desenvolver somente abaixo de um valor crítico do número de Reynolds, onde o amortecimento viscoso é suficiente para suprimir qualquer perturbação que possa surgir. Por outro lado, para valores maiores do número de Reynolds, o amortecimento viscoso deixa de predominar e a força inercial promove o surgimento de turbulência; as elevadas taxas de cisalhamento entre as camadas do fluido induzem a rotação da solução, levando à formação de pequenos redemoinhos, fazendo com que o movimento caótico se torne predominante.

A presença de um regime de escoamento turbulento geralmente é vantajosa em eletrólises, em especial em condições de baixa concentração do reagente, quando a hidrodinâmica tem papel fundamental no rápido e constante fornecimento da espécie eletroativa à superfície do eletrodo, onde ocorrerão as reações de transferência de elétrons. Além disso, a presença de turbulência minimiza

a espessura da camada limite e os gradientes de pH e de concentrações, resultantes das reações de eletrodo.

As estratégias normalmente utilizadas para promover o escoamento turbulento de uma solução no interior de um reator eletroquímico envolvem o borbulhamento de um gás inerte, o uso de vazões elevadas, de defletores ou a introdução de promotores de turbulência entre o catodo e anodo, ou no compartimento (catódico ou anódico) onde ocorre a reação de interesse, caso seja utilizada membrana separadora. Em alguns casos, o próprio eletrodo pode atuar como um promotor de turbulência, como ocorre em materiais tridimensionais fibrosos e reticulados, por exemplo.

Alguns tipos de promotores de turbulência já vêm sendo aplicados em reatores de escala piloto e comercial. Como exemplo desses reatores, pode-se citar: a célula ElectroSyn<sup>68</sup>, desenvolvida pela Swedish National Development Corporation e comercializada pela ElectroCell; os eletrolisadores FM01-LC<sup>69-72</sup> e FM21-SP<sup>71,72</sup>, comercializados pela ICI plc, e a célula DEM<sup>73</sup>, desenvolvida pela E. A. Technology e comercializada pela Electrocatalytic Inc.

Os promotores de turbulência são normalmente constituídos por telas (feitas de materiais poliméricos) e suas características geométricas, como dimensão e formato das áreas vazadas, influenciam nos padrões de transporte de massa. Ralph et al.<sup>74</sup> estudaram o efeito do preenchimento do compartimento catódico com promotores de turbulência (constituídos de diferentes telas, Figura 1.5) sobre o transporte de massa em um reator tipo filtro-prensa caseiro; como as telas dos promotores de turbulência não tinham a mesma espessura, o número delas usado foi variável. Estas telas foram caracterizadas geometricamente através das seguintes dimensões: comprimento da diagonal longa ( $A_L$ ), comprimento da diagonal curta ( $A_C$ ), distância entre dois centros vazios vizinhos na direção  $A_L$  ( $LD$ ) e distância entre dois centros vazios vizinhos na direção  $A_C$  ( $CD$ ), exemplificado para o promotor c, na figura a seguir. Os coeficientes de transferência de massa ( $k_m$ ) foram determinados através de medidas cronopotenciométricas (reação de redução do ferricianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), em diferentes velocidades de escoamento, utilizando catodo de titânio platinizado. De acordo com os resultados, a utilização dos promotores de turbulência levou, em todos os casos, a um aumento do coeficiente de transferência de massa, quando obteve-se valores até duas vezes maiores (para o promotor constituído pela tela a – vide Figura 1.5) em relação ao valor de  $k_m$  obtido para o compartimento catódico vazio.

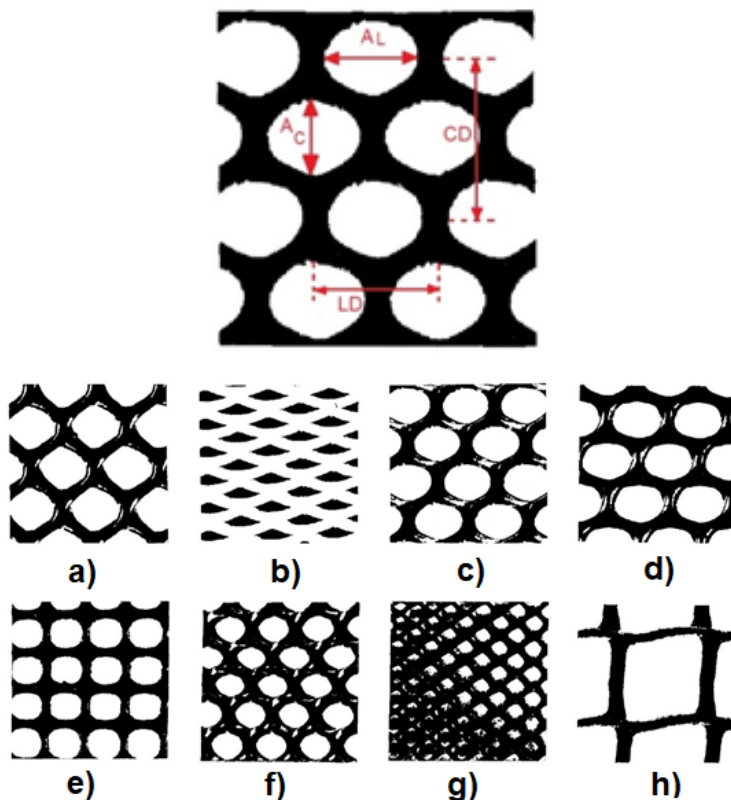


FIGURA 1.5 – Telas constituintes dos promotores de turbulência utilizados por Ralph et al.<sup>74</sup> em um estudo em que foi avaliado o efeito desses promotores no transporte de massa de um reator eletroquímico tipo filtro-prensa caseiro. Em destaque as características geométricas da tela c (vide texto na página anterior).

De modo similar, Brown et al.<sup>70</sup> utilizaram os valores das correntes limites para a redução dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  para avaliar as propriedades do transporte de massa de um reator FM01-LC, na ausência e presença de seis promotores de turbulência constituídos por diferentes telas poliméricas (Figura 1.6). Os valores dos coeficientes de transferência de massa apresentaram uma dependência linear com a velocidade de escoamento do eletrólito, e foram indiscriminadamente superiores na presença dos promotores. No entanto, esse incremento no transporte de massa mostrou-se dependente das características das telas constituintes do promotor, sendo igual a 1,7 para o promotor constituído da tela c – mais espessa (somente uma tela foi suficiente para preencher o espaço) e com grandes áreas vazadas – e 3,8 para o promotor constituído da tela e – mais fino (foram utilizadas várias camadas sobrepostas) e com menor fração de área vazada.

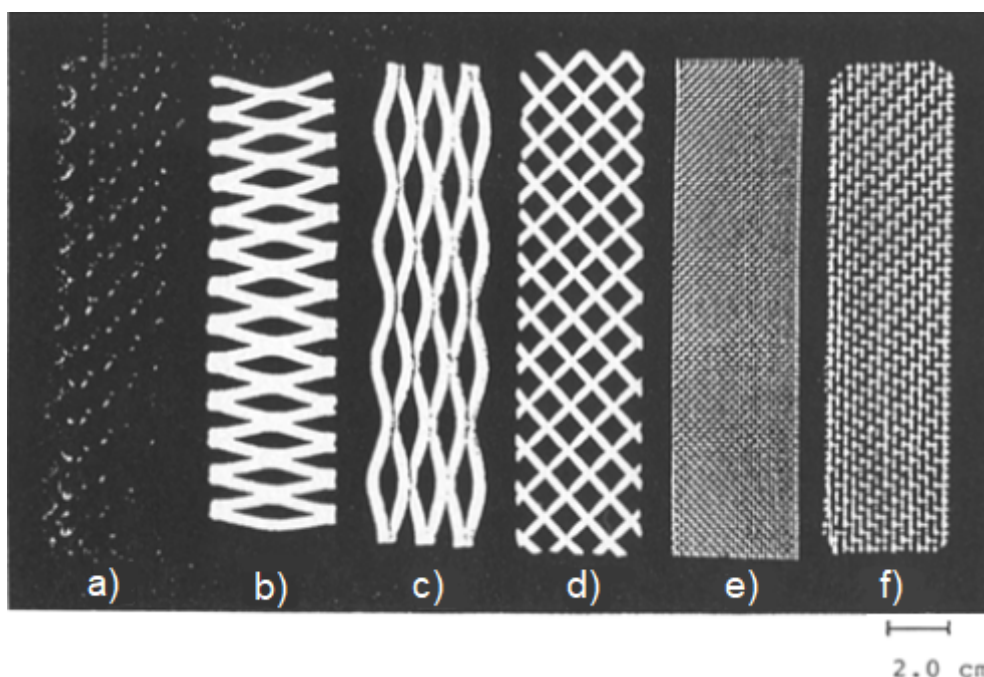


FIGURA 1.6 – Telas constituintes dos promotores de turbulência utilizados durante estudo realizado por Brown et al.<sup>70</sup>.

Colli & Bisang<sup>75</sup> ao estudarem o efeito de promotores de turbulência no comportamento hidrodinâmico de um reator constituído por eletrodos paralelos, verificaram que, se corretamente escolhido, o promotor de turbulência pode evitar a ocorrência de zonas de escoamento preferencial, zonas mortas ou estagnadas, comuns em muitos reatores eletroquímicos. Por exemplo, Frías-Ferrer et al.<sup>76</sup> identificaram grandes zonas de volume morto e estagnado para reatores de diferentes geometrias, que operam na ausência de promotores de turbulência e, como consequência, pelo menos 26% da área do eletrodo não era ativa em um desses reatores. Além de não serem eletroquimicamente ativas, nessas regiões de volume morto ou estagnado podem ocorrer reações secundárias indesejadas, como resultado da depleção da espécie eletroativa.

De modo similar, Bengoa et al.<sup>77</sup> verificaram que o padrão de escoamento dentro de um reator FM01-LC não é uniforme na ausência do promotor de turbulência, além de haver caminhos preferenciais de escoamento, evidenciados por maiores velocidades da solução. Já na presença do promotor de turbulência, o fluxo é bastante uniforme ao longo da extensão do eletrodo e desenvolve-se sob um regime turbulento.

Outro estudo interessante foi desenvolvido por Brown et al.<sup>69</sup>, que utilizaram um eletrodo constituído por 32 segmentos de cobre, inserido em um reator FM01-LC, para avaliar o efeito de dois tipos de promotor de turbulência na distribuição de corrente resultante da redução do Cu(II) ao longo da extensão do eletrodo – detalhes sobre o eletrodo, a tela do melhor promotor de turbulência e alguns resultados estão reproduzidos na Figura 1.7. Na ausência de promotor de turbulência, observa-se que a corrente possui valores bastante elevados para os segmentos localizados na entrada do reator, e que são continuamente reduzidos ao longo da extensão do eletrodo, com exceção do segmento 32 que volta a experimentar valores maiores de corrente. Isso ocorre porque o Cu(II) é consumido ao longo dos segmentos, e conseqüentemente, sua concentração na superfície do eletrodo é continuamente reduzida. Por outro lado, o aumento da corrente no último segmento é atribuído à proximidade da saída do reator, onde todo o volume da solução encontra as paredes do reator. Já na presença de promotor de turbulência, o efeito de entrada limita-se aos três primeiros segmentos e rapidamente a corrente distribui-se de forma uniforme ao longo do reator. Esses resultados evidenciam que a turbulência promovida pelo promotor contribui na minimização do gradiente de concentração do analito e na uniformização da corrente ao longo do eletrodo.



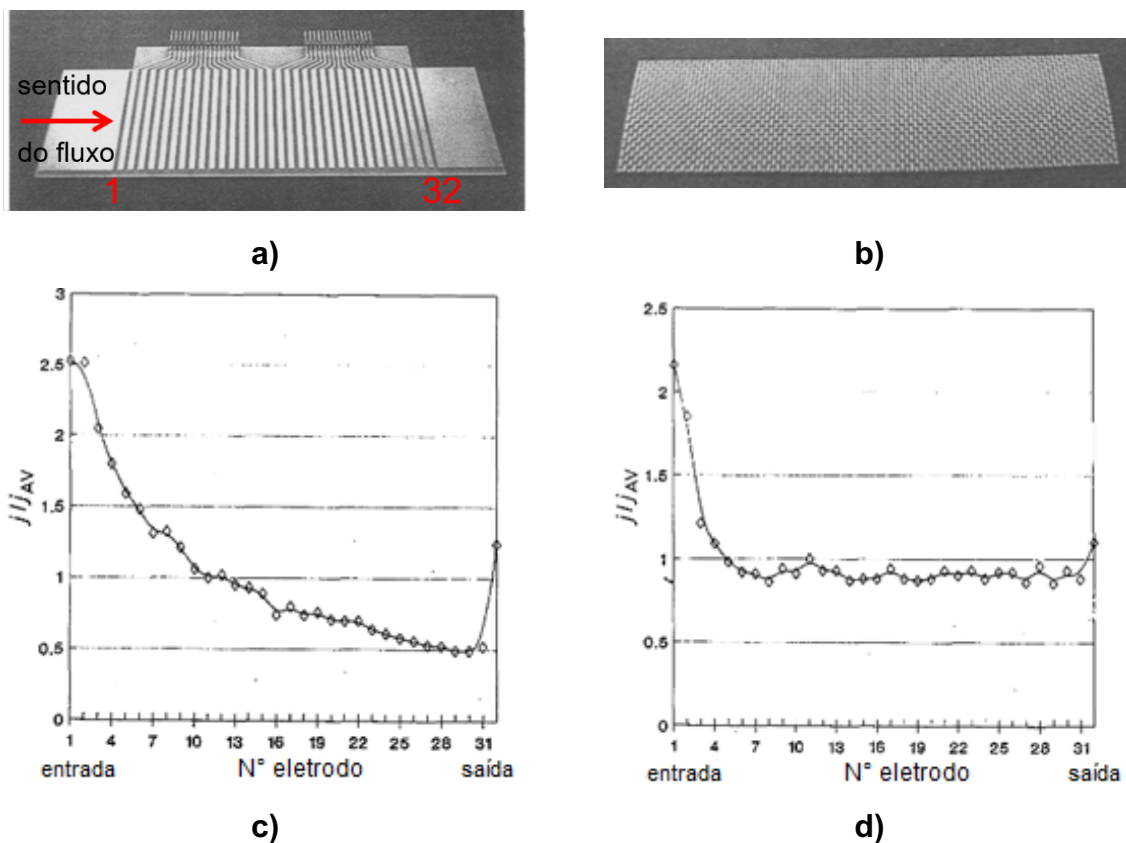


FIGURA 1.7 – **a)** Eletrodo segmentado, composto por 32 filamentos de cobre, posicionados perpendicularmente ao sentido do fluxo da solução; **b)** tela constituinte de promotor de turbulência, composta por quadrados vazados de  $1 \text{ mm}^2$  – foram utilizadas oito telas sobrepostas; **c)** distribuição da corrente ao longo da extensão do eletrodo, na ausência de promotor de turbulência; **d)** distribuição da corrente ao longo da extensão do eletrodo, na presença do promotor de turbulência constituído de telas como a mostrada em b). Imagens retiradas e adaptadas de Brown et al.<sup>69</sup>.

Ragnini<sup>78</sup>, durante seu doutorado estudou a eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando catodos tridimensionais de carbono vítreo reticulado, na ausência e presença de três diferentes promotores de turbulência, com o propósito de utilizar esse oxidante na degradação do corante reativo preto remazol. Para tal, os experimentos foram conduzidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 10$ ), 10 L de solução no compartimento do anólito e outros 10 L no do católito; neste compartimento a solução foi saturada com  $\text{O}_2$ . Para o reator cujo fluxo da solução é transversal ao catodo, a partir dos resultados obtidos é possível concluir que a presença dos promotores de turbulência levou a um aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado com o aumento da vazão ( $q_V = 90, 140, 280, 410$  e  $550 \text{ L h}^{-1}$ ), mas esse ganho diminuiu com o aumento da velocidade do fluido, sugerindo que a partir de uma determinada velocidade o



desempenho dos promotores não seja tão significativo. Esse aumento no coeficiente de transferência de massa foi atribuído, em partes, pela obstrução do canal causada pelos promotores, que resulta em um aumento da velocidade do catolito, para uma dada vazão. Além disso, o incremento no coeficiente de transferência de massa para o promotor mais eficiente foi de  $\sim 1,9$ , para  $v = 2 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ , e  $\sim 1,6$  para  $v = 7 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ .

Embora existam diversos trabalhos que avaliaram o efeito de promotores de turbulência na hidrodinâmica de reatores eletroquímicos (do modelo FM01-LC, principalmente) e atestaram a potencialidade do seu uso em processos eletroquímicos que sejam controlados por transporte de massa, apenas um trabalho estudou comparativamente o efeito desses promotores na eficiência de degradação eletroquímica de compostos orgânicos.

Veroli<sup>79</sup> dedicou seu doutorado ao estudo da eletro-oxidação do paracetamol utilizando um reator tipo filtro-prensa equipado com um eletrodo de DDB. Na condição de eletrólise otimizada ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_v = 6 \text{ L min}^{-1}$ ) e na presença de promotor de turbulência (duas telas), foram obtidos os seguintes valores para a constante de velocidade de mineralização  $k_{\text{COT}}$ , consumo de energia médio ( $\text{CEM}^{80}$ ) e carga elétrica ( $Q^{80}$ ) para a remoção de 80% de COT:  $0,0295 \text{ min}^{-1}$ ,  $209,1 \text{ kW h kg}^{-1}$  ( $13,9 \text{ kW h m}^{-3}$ ) e  $1,33 \text{ A h L}^{-1}$ , respectivamente. Já na ausência do promotor de turbulência, e mesmas condições de eletrólise, os valores obtidos foram:  $0,0118 \text{ min}^{-1}$ ,  $365,13 \text{ kW h kg}^{-1}$  ( $27,2 \text{ kW h m}^{-3}$ ) e  $3,33 \text{ A h L}^{-1}$ , respectivamente. Claramente, a utilização do promotor de turbulência reduziu consideravelmente o tempo para mineralização e, conseqüentemente, também o consumo de energia ( $\sim 43\%$ ).

### 1.4. Objetivos

Considerando o acima exposto, especialmente o fato de que o efeito de promotores de turbulência na degradação eletroquímica de poluentes orgânicos e a degradação puramente eletroquímica do bisfenol S ainda não foram relatados na literatura, esta tese de doutorado tem objetivos geral e específicos como expostos a seguir.

#### *1.4.1. Objetivo geral*

Investigar o efeito da promoção de turbulência na hidrodinâmica de um reator tipo filtro-prensa e na degradação e mineralização eletroquímica do bisfenol S.

#### *1.4.2. Objetivos específicos*

Avaliar comparativamente, para as situações sem e com promotor de turbulência:

- a)** as condições hidrodinâmicas do reator eletroquímico tipo filtro-prensa;
- b)** o efeito das variáveis pH, vazão e densidade de corrente na degradação e mineralização eletroquímica do bisfenol S;
- c)** o consumo de energia e a eficiência de corrente para a mineralização do bisfenol S, na condição otimizada;
- d)** os intermediários iniciais e finais formados durante a oxidação eletroquímica do bisfenol S, na condição otimizada.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes

Os reagentes químicos utilizados para a realização das caracterizações hidrodinâmicas e experimentos de degradação eletroquímica foram: bisfenol S (98%, Sigma Aldrich), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p.a., Qhemis), NaOH (p.a., Impex), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p.a., Sigma-Aldrich), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (p.a., Sigma Aldrich), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (p.a., Sigma Aldrich), K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O (p.a., Merck), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Synth) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (p.a., Synth). Para as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram utilizados os seguintes reagentes: acetonitrila (grau CLAE, JT Backer), CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p.a., JT Backer), CH<sub>3</sub>OH (grau CLAE, Sigma-Aldrich). Já para as análises de COT foram utilizados Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (p.a., Sigma-Aldrich), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (p.a., Synth) e N<sub>2</sub> (grau industrial, Oxicom). Para a determinação dos ácidos carboxílicos (acético, adípico, butírico, cítrico, cloroacético, dicloroacético, maleico, málico, malônico, propanoico e tartárico) foram utilizados padrões da marca Sigma Aldrich.

Para os testes de toxicidade foram utilizados cistos de *Artemia salina* (Arraial do Cabo – RJ), sal marinho (Red Sea) e lauril sulfato de sódio (99%, Fisher Scientific). Para a quantificação do peróxido de hidrogênio eletrogerado foram utilizados: CH<sub>3</sub>COOH (p.a., Merck), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (p.a., Ecibra) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p.a., Synth).

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, ou seja, sem nenhum tratamento adicional. Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando água desionizada por um sistema de purificação Millipore Milli-Q® ( $\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

### 2.2. Equipamentos

Todas as medidas mássicas foram realizadas em uma balança analítica Mettler Toledo, modelo AB204. Quando necessário, a solubilização dos reagentes sólidos foi realizada com o auxílio de uma lavadora ultrassônica da marca Unique, modelo Ultra Cleaner USC–2850A.

Para a realização dos experimentos de degradação eletroquímica, foram utilizados: uma fonte de corrente/potencial da marca Impac, modelo 3645A DC, com

capacidade máxima de 36,0 V e 3,0 A; uma bomba centrífuga de rotor magnético da marca Bomax, modelo NH-40PX-T, de potência nominal de 20 W; um banho ultratermostático da marca Ethik Technology, modelo 521-2D. O monitoramento do pH da solução foi efetuado através de um pHmetro Micronal, modelo AJX-511.

Para a realização das cronoamperometrias em fluxo, empregadas nas caracterizações hidrodinâmicas do reator, foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca Echochemie, modelo PGSTAT30, interfaciado a um computador para aquisição e registro dos resultados, controlado pelo software Nova, versão 2.1.

Micropipetas das marcas Eppendorf (volumes de 100–1000  $\mu\text{L}$  e 500–5000  $\mu\text{L}$ ) e LabMate (volumes 1000–5000  $\mu\text{L}$ , 2–20  $\mu\text{L}$  e 20–200  $\mu\text{L}$ ) foram utilizadas para a coleta de amostras e o preparo de soluções. Nas situações em que se necessitava elevada precisão da medida volumétrica, a micropipeta era calibrada imediatamente antes de ser utilizada.

Já o acompanhamento do decaimento da concentração do bisfenol S e a determinação dos ácidos carboxílicos foram realizados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), usando um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo 20A, constituído por duas bombas LC-20AD, detector UV-Vis SPD-20AD e um injetor automático SIL-20AD, gerenciados por um controlador CBM-20AD.

A eficiência das degradações eletroquímicas, em termos de mineralização (conversão a  $\text{CO}_2$ ), foi avaliada monitorando-se o valor de COT da solução eletrolisada, medido em um analisador de COT da marca General Electrics Instruments, modelo Sievers InnovOx, acoplado a um autoinjeter de amostra.

Os intermediários reacionais formados durante a eletrólise do bisfenol S na ausência e presença de promotor de turbulência foram identificados por CLAE-EM/EM. O cromatógrafo líquido de alta eficiência era da marca Agilent Technologies, modelo 1200, equipado com uma bomba quaternária, forno para coluna, injetor automático de amostra e um detector DAD 1260. Este cromatógrafo estava hifenado a um espectrômetro de massas da marca AB SCIEX, modelo 3200 QTRAP<sup>®</sup> (quadrupolo íon trap linear). Esses equipamentos estavam interfaciados a um computador e eram controlados pelo software *Lightsight*<sup>®</sup>, versão 2.3. Antes das amostras poderem ser analisadas por CLAE-EM/EM, necessitaram ser desidratadas em um liofilizador da marca Christ, modelo Alpha 2-4 LD plus.

A quantificação do peróxido de hidrogênio gerado durante a eletrólise, na condição otimizada, foi realizada através de um método colorimétrico, com

medidas de absorvância na região do UV-Vis, em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800; para maiores detalhes, vide a seção 2.6.2.

### **2.3. Sistema eletroquímico em fluxo e reator eletroquímico tipo filtro-prensa**

As caracterizações hidrodinâmicos do reator e os experimentos de degradação eletroquímica do BFS foram realizados em um sistema eletroquímico em fluxo (Figura 2.1), equipado com um reator do tipo filtro-prensa, onde estava disposto um anodo de DDB, com área geométrica exposta à solução de aproximadamente 24,2 cm<sup>2</sup> e um contra-eletrodo de aço inox (AISI 304), como pode ser observado na Figura 2.2. O filme de DDB fora depositado por CVD, sobre um substrato de silício monocristalino p-dopado (espessura de 2 mm e resistividade de 100 mΩ cm). De acordo com as especificações fornecidas pela empresa fabricante (NeoCoat – Suíça), o filme tem 2,9 μm de espessura, razão entre carbonos sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> de 325 e dopagem nominal de 500 ppm de boro.

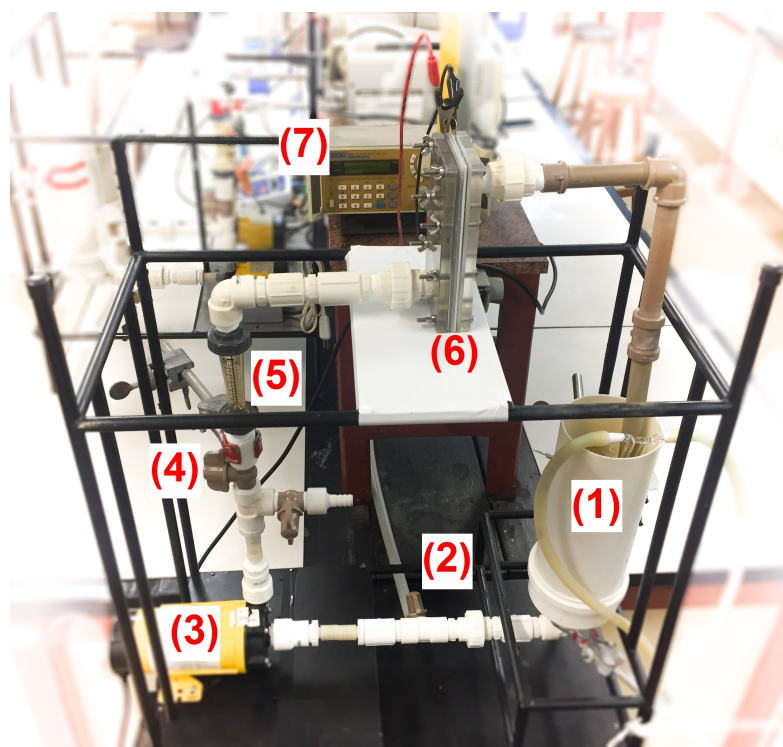


FIGURA 2.1 – Sistema eletroquímico em fluxo constituído por: (1) reservatório (termostaticado com auxílio de um banho), onde era adaptado o medidor de pH (que também possuía sensor de temperatura) e eram realizadas as amostragens; (2) válvula para descarte da solução; (3) bomba centrífuga de rotor magnético que mantinha a solução em circulação; (4) válvula para controle da vazão; (5) rotâmetro, (6) reator eletroquímico e (7) fonte de corrente/potencial.

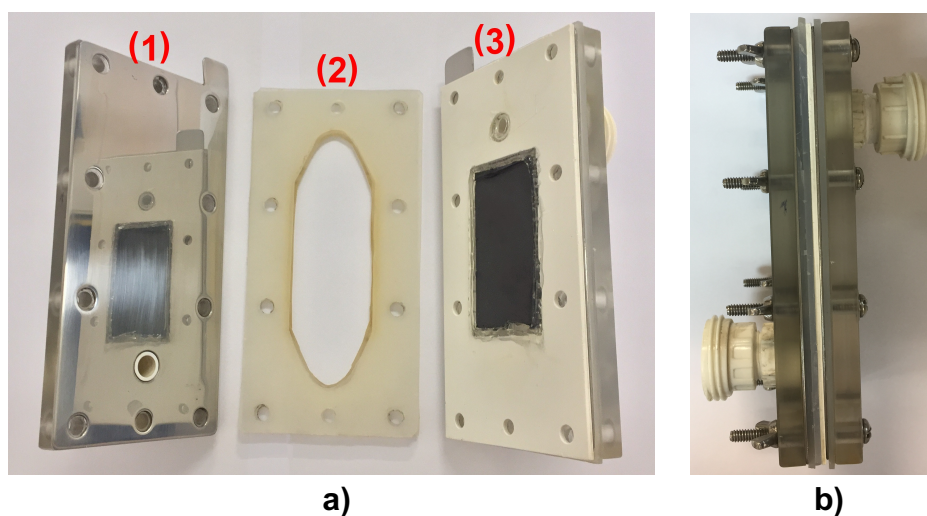


FIGURA 2.2 – Reator eletroquímico tipo filtro-prensa: **a)** aberto, constituído por: (1) contra-eletrodo de aço inoxidável, (2) manta de silicone com recorte e (3) anodo de DDB; **b)** montado.



As caracterizações hidrodinâmicas do reator eletroquímico tipo filtro-prensa e os experimentos de degradação foram conduzidos na ausência e presença de promotor de turbulência, que era introduzido no canal de escoamento do eletrólito, mostrado na Figura 2.3. Na presença de promotor de turbulência, avaliou-se o efeito de este ser constituído por diferentes números de telas sobrepostas (de forma que as áreas vazadas não necessariamente coincidissem), sendo que um máximo de três telas preenchiam completamente o volume do recorte da manta de silicone. Na Tabela 2.1 pode-se observar algumas características da tela usada nos promotores de turbulência usados nesse trabalho. Ralph et al.<sup>74</sup> verificaram que, quando o promotor de turbulência possui valores de  $A_L$  e  $A_C$  próximos ( $A_L = 0,93$  cm e  $A_C = 0,83$  cm), a orientação do promotor dentro do reator não influencia nos resultados de  $k_m$ . Já quando os valores são muito diferentes ( $A_L = 0,75$  cm e  $A_C = 0,20$  cm), obteve-se um valor de  $k_m$  12% superior quando o fluxo da solução era paralelo ao comprimento da diagonal curta, ao invés de paralelo ao da diagonal longa, o que é concordante com outro trabalho da literatura<sup>70</sup>. Embora a tela utilizada neste trabalho possua valores parecidos para  $A_L$  e  $A_C$ , como pode ser observado na Tabela 2.1, decidiu-se manter o fluxo da solução paralelo a  $A_C$ .

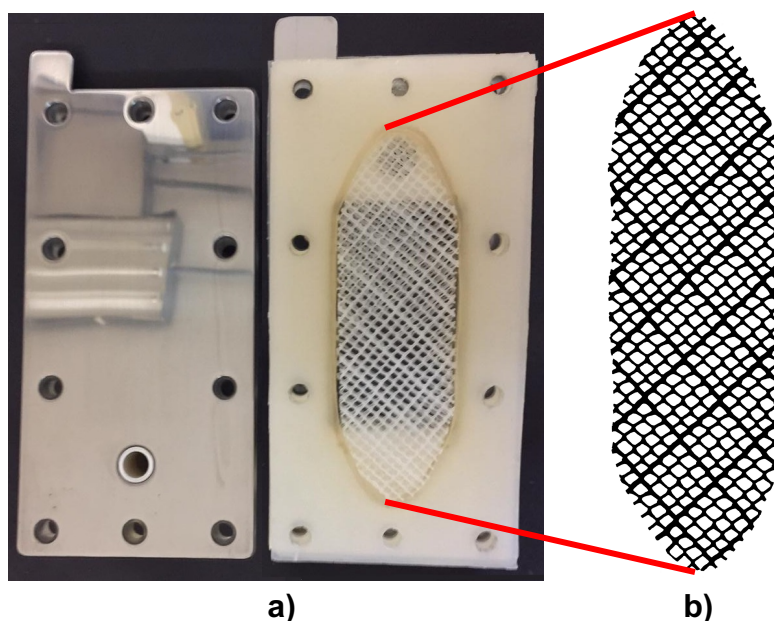


FIGURA 2.3 – a) Reator tipo filtro-prensa aberto, com as telas do promotor de turbulência encaixadas no canal de escoamento do eletrólito (recorte da manta de silicone). b) Visão ampliada de uma das telas.

TABELA 2.1 – Valores aproximados das características da tela usada nos promotores de turbulência.

| Grandeza   | Valor |
|--|-------|
| Comprimento da diagonal longa ( $A_L$ ) / mm                   | 3,0*  |
| Comprimento da diagonal curta ( $A_C$ ) / mm                   | 2,5*  |
| Distância entre dois centros vazios na direção $A_L$ (LD) / mm | 4,8*  |
| Distância entre dois centros vazios na direção $A_C$ (CD) / mm | 4,2*  |
| Espessura / mm   | 1,2*  |
| Número médio de furos  | 400*  |
| Volume ocupado / cm <sup>3</sup>                               | 1,0#  |

\*Medidas efetuadas com o programa ImageJ v. 1.48, através da manipulação de fotos da tela dos promotores de turbulência.

#Medida efetuada através da determinação do volume deslocado.

## 2.4. Caracterizações hidrodinâmicas

O reator eletroquímico tipo filtro-prensa utilizado nas degradações foi caracterizado através da determinação do coeficiente de transferência de massa, obtido por meio da técnica de densidade de corrente limite para oxidação do íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , como descrita por Cañizares et al.<sup>80</sup> Para isso, realizou-se cronoamperometrias em fluxo ( $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_V = 1,5, 2,5, 4,0, 5,5$  e  $7,0\text{ L min}^{-1}$ ) de uma solução aquosa de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $25\text{ mmol L}^{-1}$  +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $50\text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,50\text{ mol L}^{-1}$  – a solução foi previamente desaerada com  $\text{N}_2$  e durante as medidas manteve-se um fluxo de  $\text{N}_2$  sobre a solução, que também foi isolada da luz, para evitar sua fotodecomposição. O ferricianeto de potássio foi utilizado em maior quantidade para evitar que a corrente fosse limitada pelo processo catódico. As curvas amperométricas foram obtidas variando-se o potencial de célula em saltos de  $0,25\text{ V}$ , sendo que após cada salto aguardava-se  $60\text{ s}$  para que a corrente estabilizasse. Os intervalos de potencial de célula utilizados para cada situação foram de:  $0$  a  $4,0\text{ V}$  na ausência de promotor de turbulência,  $0$  a  $6,5\text{ V}$  na presença de promotor de turbulência de uma tela,  $0$  a  $4,0\text{ V}$  na presença do de duas telas e  $0$  a  $7,5\text{ V}$  na presença do de três telas.



## 2.5. Degradação eletroquímica do bisfenol S

Os experimentos de degradação eletroquímica do bisfenol S foram realizados utilizando 1,0 L de solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a  $\theta = 25$  °C. Para avaliar o efeito do pH na remoção do BFS e do COT durante as eletrólises realizadas, o pH da solução foi continuamente ajustado ao valor desejado com a adição de pequenos volumes de uma solução concentrada de NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Antes de cada experimento, realizava-se uma limpeza do sistema em fluxo, circulando-se água desionizada. Em seguida, era feito um pré-condicionamento anódico para a limpeza superficial do eletrodo de trabalho (oxidação de possíveis compostos orgânicos adsorvidos na superfície, advindos de eletrólises prévias), utilizando uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a uma densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>, durante 20 min. Nas eletrólises, na ausência e presença de promotor de turbulência (com exceção do pH, estudado somente na ausência), foram investigados os efeitos das variáveis  $q_V$  e  $j$ , de acordo com o planejamento mostrado na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Condições experimentais dos ensaios de degradação eletroquímica.

| Variáveis mantidas constantes  | Variáveis e níveis investigados |
|--------------------------------|---------------------------------|
| $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ | pH                              |
| $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$    | 3,0, 7,0, 10,0 e sem controle   |
| pH = sem controle              | $q_V / \text{L min}^{-1}$       |
| $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$    | 1,5, 4,0 e 7,0                  |
| pH = sem controle              | $j / \text{mA cm}^{-2}$         |
| $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ | 5,0, 8,0, 11, 14, 20, 35 e 50   |

## 2.6. Técnicas de análises

### 2.6.1. Parâmetros monitorados durante as eletrólises do BFS

O monitoramento da concentração do BFS em função do tempo de tratamento eletroquímico foi realizado por CLAE. As condições cromatográficas utilizadas para eluição isocrática do analito foram: a) fase móvel, mistura de ácido

fórmico aquoso 0,1% (V/V) e acetonitrila na proporção volumétrica de 60:40, com uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>; b) fase estacionária, uma coluna Kinetex C18-Phenomenex<sup>®</sup> (fase reversa), com dimensões de 150 mm de comprimento e 4,60 mm de diâmetro interno, composta por partículas de 5 µm. O volume de injeção e a temperatura de análise foram 25 µL e 23 °C, respectivamente. Nessas condições cromatográficas, a molécula de BFS apresenta um pico de absorção em  $\lambda = 280$  nm, para um tempo de retenção de ~4 min. Verificou-se que o sistema obedece à lei de Lambert-Beer para o intervalo de concentrações de 0,5 a 100 mg L<sup>-1</sup>, sendo obtida uma curva linear (vide Apêndice A, Figura A.1) descrita pela equação:  $A_p / \text{u.a.} = 472 + 5,59 \times 10^4 [\text{BFS}] / (\text{mg L}^{-1})$ , com  $r^2 = 0,9997$ , sendo que  $A_p$  corresponde à área do pico cromatográfico. Devido à excelente linearidade obtida, o decaimento da concentração do BFS, que deverá ocorrer durante as eletrólises, poderá ser correlacionado diretamente ao decaimento da área do pico cromatográfico.

As medidas de COT foram realizadas em amostras diluídas (10 mL de amostra + 15 mL de água desionizada), a fim de se obter um volume de 25 mL de amostra, suficiente para a realização de medidas em duplicata. Cabe mencionar que o volume total retirado ao longo das eletrólises foi sempre  $\leq 10\%$  do volume inicial, e para garantir esse critério, quando necessário, realizavam-se diluições das amostras (tal como para análise de COT) ou repetia-se o experimento. O equipamento analisador de COT utilizado opera em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico da água (375 °C e ~220 atm). Além de condições supercríticas, a análise também envolve o uso de soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6,0 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 30% (m/V), promovendo a completa conversão dos compostos orgânicos presentes na amostra a CO<sub>2</sub>. A quantidade de CO<sub>2</sub> formado é determinada por meio de um detector de infravermelho próximo e, em seguida, o valor de COT é obtido por meio de uma curva de calibração previamente elaborada. O valor de COT resulta na diferença entre o valor de carbono total (CT) e o de carbono inorgânico (CI).

### 2.6.2. Parâmetros monitorados na condição otimizada de eletrólise do BFS

Determinou-se a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado durante a eletrólise de uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência. Essas determinações foram efetuadas a partir de algumas modificações no método proposto por Chai et al.<sup>81</sup>, utilizando uma curva analítica previamente elaborada (apresentada no Apêndice B, Figura A.2), obtida em triplicata, utilizando soluções de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,010, 0,025, 0,050, 0,075, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$  e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . As medidas e a curva analítica foram realizadas utilizando o seguinte procedimento experimental:

- a) 3,5 mL de amostra foram transferidos para um béquer de 10 mL;
- b) acidificação da amostra com 100  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial;
- c) adição de 90  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque de molibdato de amônio  $93,3 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A adição da solução de molibdato de amônio foi realizada com intervalos de 2 min entre as diferentes amostras. Após a adição de todos os reagentes e homogeneização da solução, os béqueres foram fechados utilizando filme de parafina plástica e mantidos em repouso durante 60 min. Neste método, o íon molibdato reage com o peróxido de hidrogênio, formando o complexo peroxomolibdato, de cor levemente amarelada em meio ácido, o qual foi determinado por espectrofotometria UV-Vis, em  $\lambda = 350 \text{ nm}$ ; a solução da linha de base foi preparada utilizando esse mesmo procedimento, no entanto a partir de água desionizada. Na análise das amostras, tomou-se cuidado para que as leituras fossem também espaçadas em 2 min, de modo a garantir que todas as amostras fossem analisadas após exatos 60 min da adição do molibdato de amônio.

Foram identificados os intermediários iniciais da degradação eletroquímica do BFS por CLAE-EM/EM. Para tal, foram coletadas alíquotas de 1,0 mL de amostra, em duplicata, em tempos pré-determinados de eletrólise ( $t = 0,5, 1, 2, 3, 4,5$  e  $6 \text{ h}$ ). As amostras eram transferidas a tubos Pyrex<sup>®</sup>, previamente lavados com solução de  $\text{KMnO}_4$  e, em seguida, com solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ambas acidificadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – essa etapa foi necessária para assegurar a ausência de compostos orgânicos adsorvidos nas paredes dos tubos, que poderiam interferir no resultado (gerar falsos positivos). Após coletadas, as amostras foram congeladas em nitrogênio líquido e

então submetidas a desidratação, sob vácuo ( $P \approx 0,045$  atm), em um liofilizador, durante 24 h. Transcorrido esse tempo, as amostras, que estavam completamente secas, eram retiradas do liofilizador e ressuspensas utilizando 1,0 mL de metanol. Para facilitar a solubilização das amostras na fase orgânica, os tubos eram colocados em um banho ultrassônico por 30 s. Uma vez solubilizadas, as amostras eram filtradas utilizando uma seringa de vidro e filtros de PVDF Simplepure<sup>®</sup>, com poros de 22  $\mu\text{m}$  de diâmetro; nesse momento, as duplicatas eram misturadas. Através desse tratamento obtém-se amostras livres do sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , utilizado como eletrólito de suporte nos experimentos de degradação eletroquímica, o qual, se injetado, poderia danificar o espectrômetro de massas. Em seguida, as amostras foram submetidas à análise por CLAE-EM/EM. As condições cromatográficas foram: a) fase móvel, uma mistura água desionizada/acetonitrila, ambas contendo ácido fórmico 0,1%, na proporção volumétrica de 60:40 e com uma vazão de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; b) fase estacionária, a mesma coluna Kinetex C18-Phenomenex<sup>®</sup> já descrita. O volume de injeção, temperatura da coluna e tempo de análise foram 20  $\mu\text{L}$ , 25  $^\circ\text{C}$  e 10 min, respectivamente. Já os parâmetros dos processos de ionização e fragmentação foram otimizados por meio da infusão direta (usando uma seringa automática, com fluxo de 10  $\mu\text{L min}^{-1}$ ) de uma solução do BFS, correspondente ao tempo zero de um dos experimentos de eletro-oxidação. A Tabela 2.3 mostra os valores dos parâmetros otimizados.

TABELA 2.3 – Parâmetros utilizados na análise dos intermediários iniciais de degradação eletroquímica do BFS por CLAE-EM/EM.

| Parâmetro                               | Valor  |
|---|--------|
| Gás de cortina / psi                    | 20     |
| Temperatura da fonte / $^\circ\text{C}$ | 700    |
| Voltagem do <i>electrospray</i> / V     | – 4500 |
| Gás de aquecimento 1 / psi              | 50     |
| Gás nebulizador 2 / psi                 | 50     |
| Voltagem de orifício / V                | – 60   |
| Voltagem de entrada / V                 | – 10   |

Com a intenção de auxiliar na compreensão dos intermediários de eletrodegradação formados, foi efetuada uma simulação computacional, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), o método RI-MP2 e a base auxiliar def2-SVP. Os cálculos foram realizados no programa Orca v. 4.0.1.2 e manipulados no programa de interface gráfica Avogadro v. 1.2.0.

Na condição otimizada, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência, foram também identificados os ácidos carboxílicos de cadeia curta através da CLAE. As condições cromatográficas utilizadas para a eluição do analito foram: a) fase móvel, uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 mmol L<sup>-1</sup>, com uma vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>; b) fase estacionária, uma coluna Rezex<sup>TM</sup> ROA-organic acid H<sup>+</sup> (8%), da marca Phenomenex<sup>®</sup>, com dimensões de 30 cm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro interno, composta por partículas de 8 µm. O volume de injeção e a temperatura de análise foram 25 µL e 23 °C, respectivamente. Os ácidos carboxílicos foram identificados e quantificados através da comparação dos tempos de retenção e curvas analíticas dos padrões previamente analisados em λ = 210 nm.

Realizou-se teste de toxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina*, conforme procedimento descrito por Vanhaecke et al.<sup>82</sup>, para determinar o potencial toxicológico do BFS em termos de concentração letal (CL<sub>50</sub>, do Inglês *lethal concentration to kill 50% of the population*, LC<sub>50</sub>), e acompanhar a variação desse potencial ao longo das eletrólises. Para isso, utilizou-se soluções de lauril sulfato de sódio (LSS) como controle positivo e solução de sal marinho artificial 3,5 g L<sup>-1</sup> como controle negativo. Para a montagem do teste, utilizou-se um aquário retangular de vidro, com dimensões de 20 cm de comprimento e 15,5 cm de altura, ao qual foram transferidos 0,50 L de uma solução de sal marinho 3,5 g L<sup>-1</sup> (pH ≈ 8,4). Além disso, foi utilizado um sistema de aeração com pedra porosa que permanecia mergulhada na solução, uma lâmpada fluorescente de 14 W (posicionada externamente, em um dos lados do aquário) e uma tela plástica, utilizada como separador interno; o aparato utilizado para a criação do microcrustáceo pode ser visualizado na Figura 2.4. Os cistos do microcrustáceo (origem: Arraial do Cabo – RJ) foram colocados na solução de sal marinho, em uma das extremidades do aquário (face oposta à iluminação), e deixados por 24 h. Transcorrido esse tempo, alguns cistos eclodiram e as larvas de *A. salina* nascidas (estágio I) se deslocaram em direção à luz (a tela plástica ajuda a separar as larvas dos cistos não eclodidos). Essas larvas foram coletadas e transferidas a uma solução de sal marinho 3,5 g L<sup>-1</sup> (pH ≈ 8,4), recém preparada, que

foi mantida sob aeração e iluminação por outras 24 h. No terceiro dia, após 48 h do início, foram transferidas 10 larvas de *A. salina* (agora no estágio II-III), em triplicata, para tubos de vidro que continham 10 mL de soluções de diferentes concentrações de BFS (total de 30 larvas por concentração). Após a incubação das larvas, os tubos foram mantidos sob abrigo da luz, sem aeração, a 25 °C, por outras 24 h. Decorrido esse tempo, determinou-se a quantidade de organismos vivos e mortos para cada concentração de BFS e, com essas informações, calculou-se o valor de CL<sub>50</sub> pelo método de Trimmed Spearman-Kärber et al.<sup>83</sup>

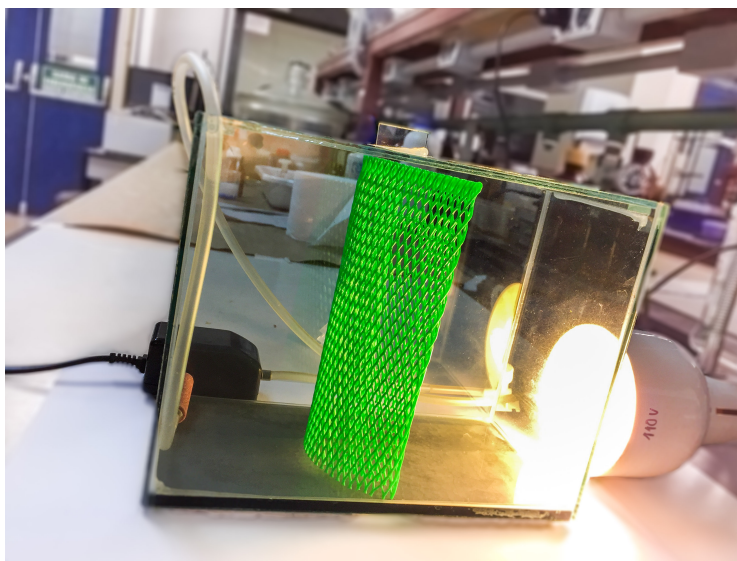


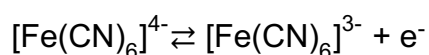
FIGURA 2.4 – Foto do sistema utilizado para a criação das larvas de *Artemia salina*, que é composto por: aquário, lâmpada fluorescente, tela plástica e uma bomba de aquário.

Além disso, as toxicidades aguda e crônica do BFS e de seus intermediários de oxidação foram estimadas para três níveis tróficos diferentes (algas, dáfias e peixes) através de simulações com o programa ECOSAR, que utiliza o modelo matemático QSAR de relação quantitativa estrutura-atividade (do inglês, *quantitative structure–activity relationship models*) para prever as propriedades físico-químicas e biológicas a partir do conhecimento da estrutura química. O programa ECOSAR v1.11 é gratuito e foi desenvolvido pela Agência Americana de Proteção Ambiental (*U.S. Environmental Protection Agency*).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização hidrodinâmica do reator eletroquímico tipo filtro-prensa

O efeito da promoção de turbulência na hidrodinâmica do reator foi inicialmente avaliado através de medidas de cronoamperometria em fluxo de uma solução contendo os íons ferri/ferrocianeto de potássio (para a reação de oxidação, vide a Equação 28), aplicando-se diferentes valores de potencial de célula (saltos de 0,25 V), durante o tempo necessário para que a corrente estabilizasse. Para exemplificar, a Figura 3.1 mostra os cronoamperogramas em fluxo obtidos na ausência de promotor de turbulência, para  $q_V = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ ; um comportamento similar foi obtido para as diferentes vazões e na presença de promotor de turbulência. Como pode-se observar, no início dos cronoamperogramas foram registrados altos valores de corrente, que rapidamente decaem e adquirem valores que oscilam minimamente em torno de um valor médio. Os altos valores de corrente registrados estão associados ao fenômeno de carregamento da dupla camada elétrica (corrente capacitiva) e à abundância das espécies eletroativas  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  na superfície do eletrodo, cuja concentração, no início da medida, é igual à no seio da solução.



28



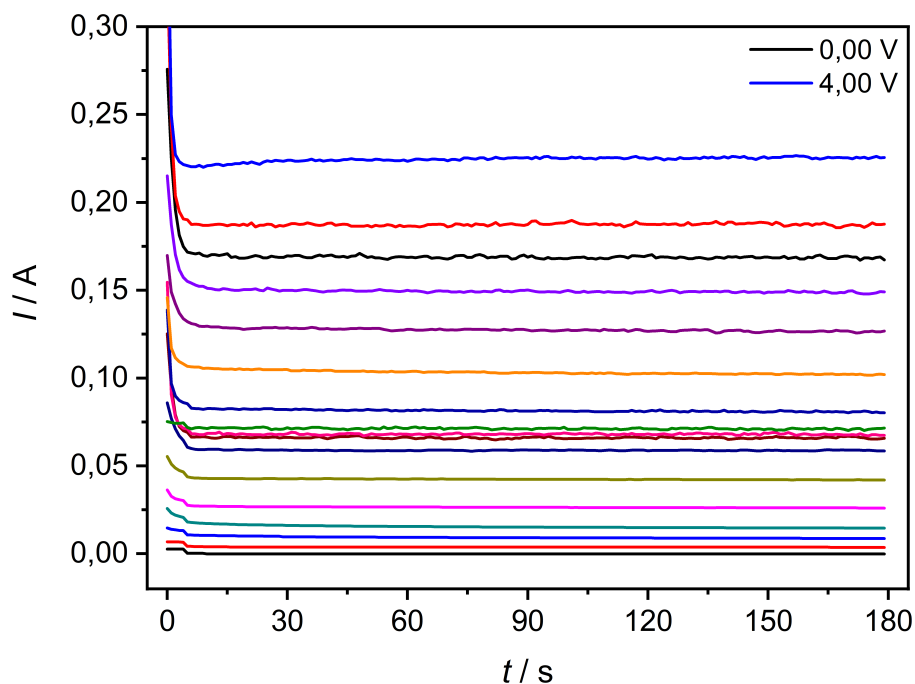


FIGURA 3.1 – Cronoamperogramas em fluxo obtidos com o eletrodo de DDB para uma solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $25 \text{ mmol L}^{-1}$  +  $K_3[Fe(CN)_6]$   $50 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $Na_2CO_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições experimentais:  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $q_V = 1,5 \text{ L min}^{-1}$  e sem promotor de turbulência.

A partir dos valores de potencial de célula aplicado e das correspondentes correntes (obtidos através das médias nas regiões estáveis) dos cronoamperogramas, foi possível obter as curvas de polarização, mostradas na Figura 3.2 para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência de uma, duas ou três telas. É possível dividir as curvas de polarização em cinco regiões diferentes (exemplificado para a Figura 3.2a): (a) de 0 a 0,25 V, quando não há aumento da densidade de corrente, apesar da imposição de baixos valores de potenciais – nesta região ocorre o fenômeno de ativação do eletrodo; (b) de 0,25 a 0,75 V, quando ocorre um aumento exponencial da corrente, com o aumento do potencial de célula (região controlada pela transferência de elétrons), o que está relacionado à corrente faradaica resultante da reação de oxidação dos íons  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ; (c) de 0,75 a 1,5 V, em que os coeficientes angulares das curvas são fortemente dependentes da vazão utilizada, um comportamento característico de reações sob controle misto (transferência de elétrons e transporte de massa); (d) de 1,5 a 2,25 V para  $q_V = 1,5 \text{ L min}^{-1}$  (esse intervalo varia para as diferentes situações investigadas), a região de maior importância neste estudo, onde observa-se um platô



em que os valores de corrente pouco se alteram com o aumento do potencial de célula, evidenciando um controle puramente difusional (transporte de massa). Neste platô, é identificada a densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ), que corresponde à velocidade máxima para a reação de oxidação dos íons ferrocianeto a ferricianeto, dado que a espécie eletroativa é oxidada tão logo chegue à superfície do anodo, fazendo com que sua concentração seja nula na superfície do eletrodo. Finalmente, na região (e) observa-se um considerável aumento da corrente, decorrente de outros processos de oxidação, tal como a RDO, que ocorrem a uma velocidade proporcional a  $j - j_{lim}$ .

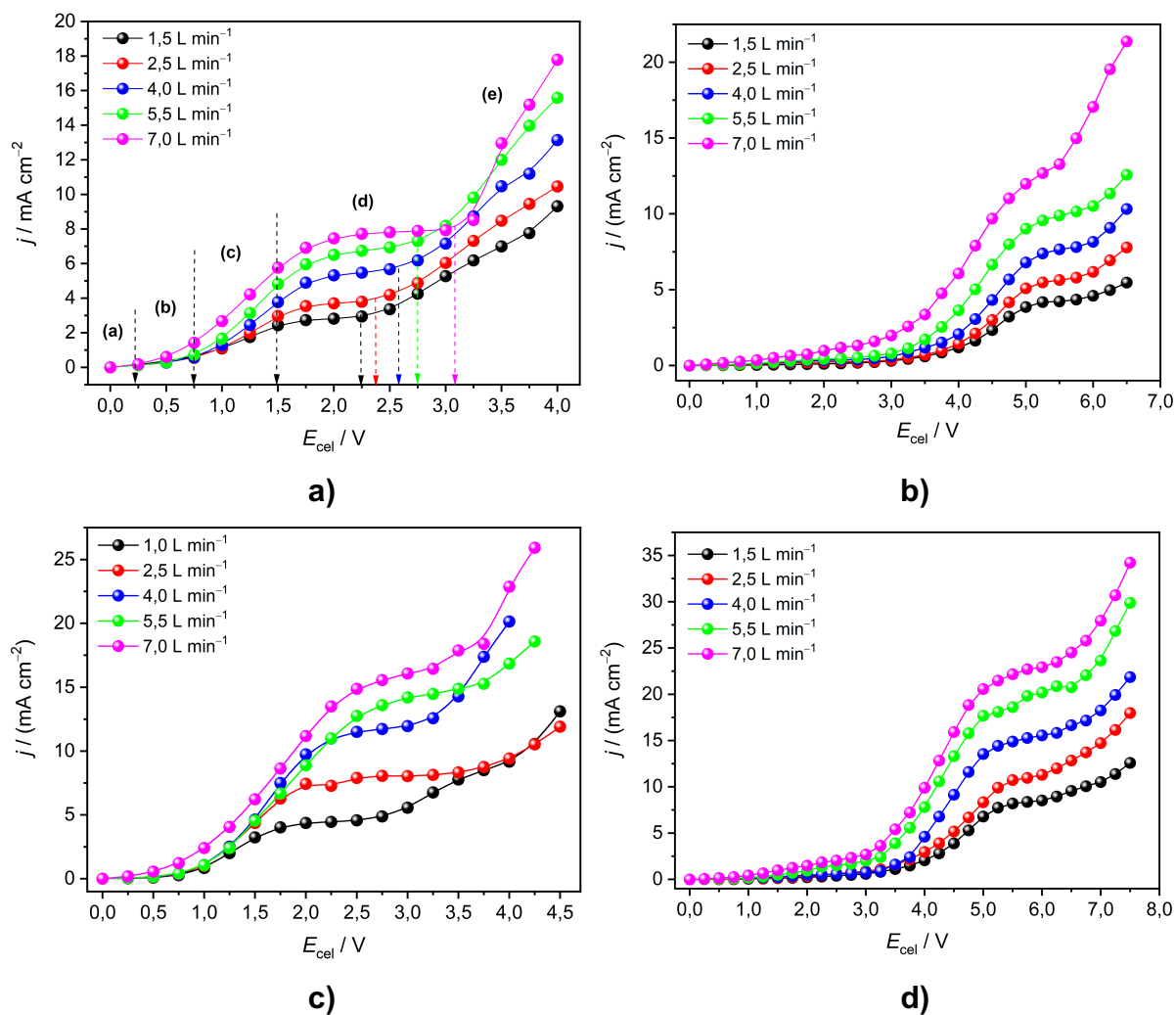


FIGURA 3.2 – Curvas de polarização estacionárias ( $\theta = 25^\circ \text{C}$ ), obtidas a partir das cronoamperometrias em fluxo, com o eletrodo de DDB, utilizando diferentes vazões (indicadas na figura), na ausência a) e presença de promotor de turbulência de uma b), duas c) e três d) telas.

Como já apresentado anteriormente, o valor do coeficiente de transferência de massa pode ser relacionado aos valores de  $j_{lim}$  e da concentração de  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  presente no seio da solução ( $C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}^{x=\delta} = 25 \text{ mol m}^{-3}$ ) da seguinte maneira:

$$k_m = \frac{j_{lim}}{n F C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}^{x=\delta}} \quad 29$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na oxidação dos íons  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  ( $n = 1$  para essa reação eletroquímica; vide Equação 28) e  $F$  a constante de Faraday ( $96485,3 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Os valores assim obtidos para  $k_m$ , nas diferentes condições hidrodinâmicas avaliadas, estão apresentados na Tabela 3.1 e também na Figura 3.3, para facilitar a visualização das tendências. Observa-se que o aumento da vazão provoca um aumento linear dos valores de  $k_m$ , independentemente de ser na ausência ou presença de promotor de turbulência; o mesmo comportamento foi também observado por outros pesquisadores<sup>69,70,74,78</sup>. Além disso, observa-se que para um mesmo valor de  $q_V$ , a tendência é  $k_{m, \text{três telas}} > k_{m, \text{duas telas}} > k_{m, \text{uma tela}} > k_{m, \text{sem promotor de turbulência}}$ . Isso ocorre, em parte, devido à obstrução do canal por onde flui a solução, fazendo com que a velocidade intersticial seja maior, enquanto o volume e tempo de residência da solução sejam menores, quanto maior for o número de telas utilizadas. Estimou-se que o volume do canal que está disponível e o tempo de residência da solução no interior do reator (para  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ) são de  $19,8 \text{ cm}^3$  e  $170 \text{ ms}$  para o canal vazio, e de  $16,8 \text{ cm}^3$  e  $144 \text{ ms}$  para o promotor de três telas (para detalhes, vide Apêndice C). O outro mecanismo responsável pelo aumento de  $k_m$  na presença dos promotores, e certamente o de maior importância, é a formação de vórtices quando a solução flui por entre as áreas vazadas da(s) tela(s) do promotor, resultando em um fluxo altamente caótico, bastante efetivo para um transporte convectivo, pois as colisões da espécie eletroativa na área do eletrodo ocorrem com maior frequência. De acordo com Ralph et al.<sup>74</sup>, esses vórtices produzem um aumento na velocidade de escoamento perpendicular à superfície do eletrodo, o que, pela conservação da quantidade de movimento, deve resultar em uma diminuição da velocidade de escoamento da componente paralela ao eletrodo. Ademais, através da linha pontilhada na Figura 3.3a é possível perceber que, para  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ , o valor de

$k_m$  na ausência de promotor é praticamente igual ao valor na presença do de três telas para  $q_V = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ . Em termos práticos, isso significa que ao introduzir o promotor de três telas é possível obter transporte de massa similar àquele obtido na ausência de promotor a uma vazão  $\sim 4,7$  vezes superior, o que pode resultar em alguma redução de custos de bombeamento da solução para uma indústria que use os promotores em um processo. Ou ainda, que menores eletrodos poderiam ser usados para a obtenção do mesmo  $k_m$ , reduzindo o custo de capital para a implementação da tecnologia.

TABELA 3.1 – Valores dos coeficientes de transferência de massa ( $k_m$ ) obtidos para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.

| Vazão /<br>( $\text{L min}^{-1}$ ) | $k_m / (10^{-5} \text{ m s}^{-1})$ |                      |                        |                        |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
|                                    | Sem Promotor                       | Promotor de uma tela | Promotor de duas telas | Promotor de três telas |
| 1,5                                | 1,16                               | 1,75                 | 1,85*                  | 3,48                   |
| 2,5                                | 1,54                               | 2,32                 | 3,35                   | 4,56                   |
| 4,0                                | 2,27                               | 3,20                 | 4,85                   | 6,36                   |
| 5,5                                | 2,80                               | 4,13                 | 6,00                   | 8,57                   |
| 7,0                                | 3,25                               | 5,13                 | 6,60                   | 9,44                   |

\* $q_V = 1,0 \text{ L min}^{-1}$

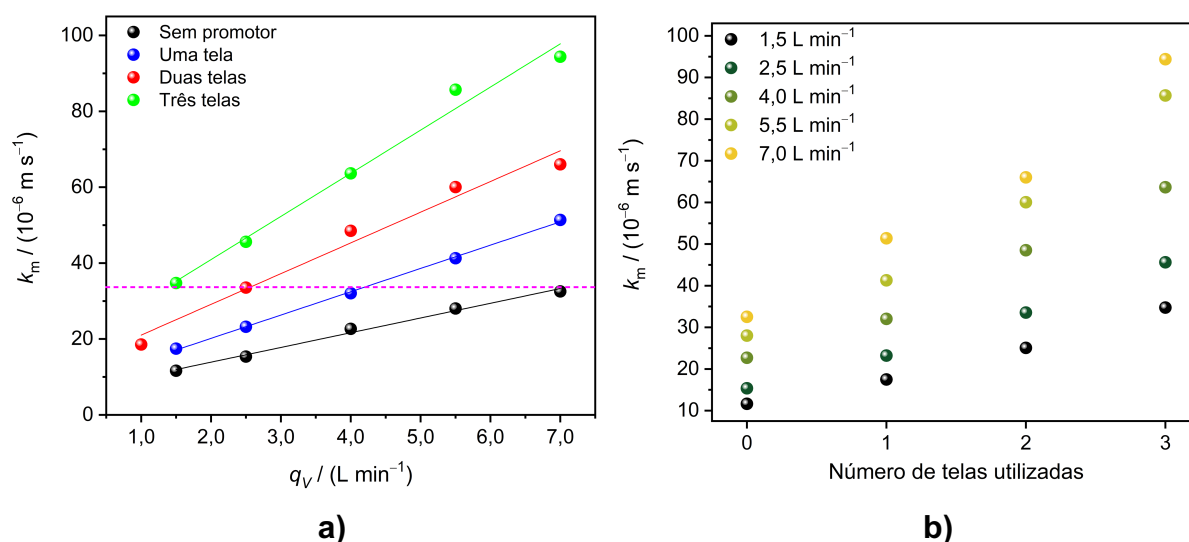


FIGURA 3.3 – Valores do coeficiente de transferência de massa ( $k_m$ ) em função **a)** da vazão, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas na figura) e **b)** do número de telas utilizadas, para as diferentes vazões (indicadas na figura).

Uma comparação dos valores de  $k_m$  obtidos com os valores relatados na literatura pode gerar interpretações errôneas, já que dependem das condições hidrodinâmicas e, por sua vez, da configuração do reator utilizado (por exemplo: da extensão e espessura do canal intereletrodo, da localização do ponto de entrada e saída da solução, entre outros). Isso motivou o desenvolvimento do parâmetro adimensional conhecido como fator de aumento do transporte de massa  $\gamma_{k_m}$ <sup>74</sup>, que permite a comparação do desempenho de vários promotores de turbulência:

$$\gamma_{k_m} = \frac{k_m(P)}{k_m(A)} \quad 30$$

onde  $k_m(P)$  e  $k_m(A)$  correspondem aos valores experimentais do coeficiente de transferência de massa obtidos na presença e na ausência de promotor de turbulência, respectivamente. Valor de  $\gamma_{k_m} = 1,0$  corresponde à ausência de promotor de turbulência.

A Figura 3.4 apresenta os valores obtidos para  $\gamma_{k_m}$ , onde é possível observar que a utilização de promotor de turbulência permitiu um aumento médio de 1,5, 2,1 e 2,9 vezes, quando uma, duas e três telas foram utilizadas, respectivamente. Uma análise comparativa desses valores de  $\gamma_{k_m}$  com alguns disponíveis na literatura é apresentada na Tabela 3.2. Os valores obtidos estão próximos àqueles relatados por outros autores, inclusive, são superiores à média quando utilizado promotor constituído por duas e três telas. Além disso, é possível inferir que a introdução de várias telas finas do promotor, de modo a preencher completamente o canal eletrolítico, é mais eficiente na melhora do transporte de massa do reator, do que utilizar uma única tela espessa. Provavelmente isso ocorre porque essas telas finas são maleáveis e movimentam-se durante o escoamento da solução, reduzindo o estabelecimento de canais preferenciais e contribuindo para a geração de mais turbulência. Ademais, constata-se que os promotores que possuem grandes áreas vazadas promovem pouco incremento no valor de  $k_m$ , isso porque é com menos frequência que o fluxo da solução encontra obstáculos físicos para que sua trajetória seja alterada, e assim, gerar maior turbulência.

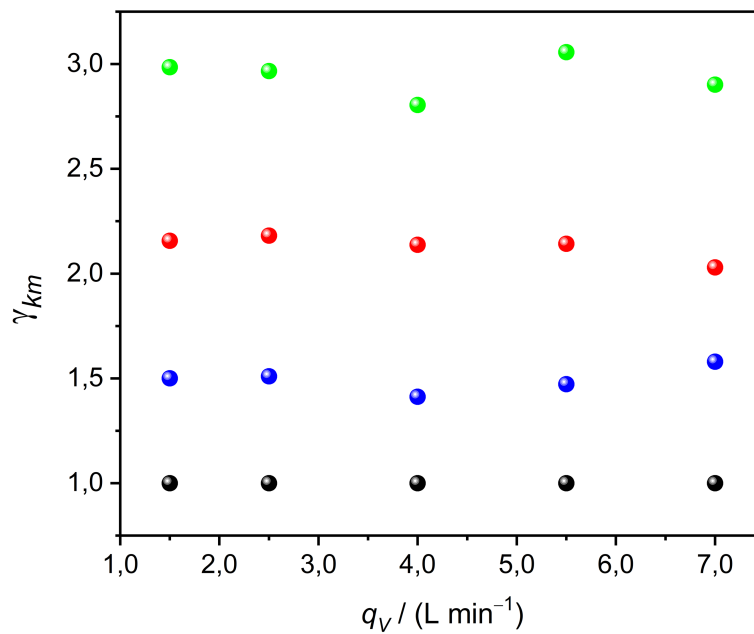
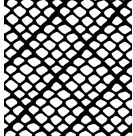
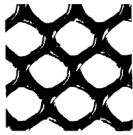
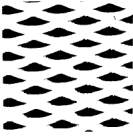
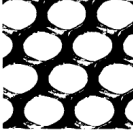
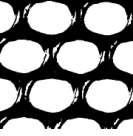


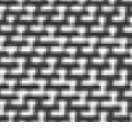
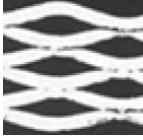


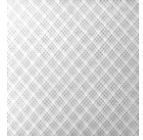
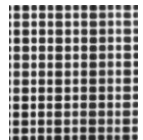
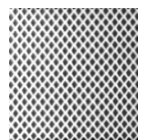
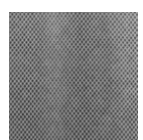


FIGURA 3.4 – Fator de aumento do transporte de massa ( $\gamma_{km}$ ) em função da vazão, para as situações de ausência (●) e presença de promotor de turbulência de uma (●), duas (●) e três (●) telas.

TABELA 3.2 – Resumo dos dados relatados em alguns trabalhos na literatura que avaliaram o fator de aumento do transporte de massa ( $\gamma_{k_m}$ ) obtido na presença de promotores de turbulência em dadas condições hidrodinâmicas do reator utilizado, comparativamente aos desta tese

| Promotor de turbulência   | N° de telas utilizadas | $\gamma$ | Características hidrodinâmicas*  | Referência                 |
|---|------------------------|----------|--|----------------------------|
|    | 1                      | 1,5      | $\checkmark q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$<br>$\checkmark v = 0,61 \text{ m s}^{-1}$  | esta tese                  |
|   | 2                      | 2,1      | $\checkmark d_e = 8,90 \times 10^{-3} \text{ m}$<br>$\checkmark B = 0,038 \text{ m}$<br>$\checkmark S = 0,0050 \text{ m}$          |                            |
|   | 3                      | 2,9      | $\checkmark l = 0,12 \text{ m}$  |                            |
|   | 5#                     | ~1,8     |  | Ralph et al. <sup>74</sup> |
|  | 8#                     | ~1,8     | $\checkmark$ inserção no catolito<br>$\checkmark q_v \approx 24,6 \text{ L min}^{-1}$  |                            |
|  | 8#                     | ~1,5     | $\checkmark d_e = 33,3 \times 10^{-3} \text{ m}$<br>$\checkmark B = 0,10 \text{ m}$<br>$\checkmark S = 0,02 \text{ m}$             |                            |
|  | 8#                     | ~1,4     | $\checkmark l = 0,10 \text{ m}$  |                            |
|  | 9#                     | ~1,05    |  |                            |
|  | 8                      | 3,8      | $\checkmark v \approx 0,10 \text{ m s}^{-1}$<br>$\checkmark d_e = 9,7 \times 10^{-3} \text{ m}$<br>$\checkmark B = 0,04 \text{ m}$ | Brown et al. <sup>70</sup> |
|  | 5                      | ~2,3     | $\checkmark S = 0,0055 \text{ m}$<br>$\checkmark l = 0,16 \text{ m}$   |                            |

Continuação da Tabela 3.2

|   |                |       |  |                                      |
|---|----------------|-------|--|--------------------------------------|
|    | 1              | 1,7   |  |                                      |
|    | 1              | 1,7   |  |                                      |
|    | 1              | ~1,1  | $\checkmark v \approx 0,20 \text{ m s}^{-1}$<br>$\checkmark d_e = 9,7 \times 10^{-3} \text{ m}$<br>$\checkmark B = 0,04 \text{ m}$<br>$\checkmark S = 0,0055 \text{ m}$<br>$\checkmark l = 0,16 \text{ m}$ | Griffiths et al. <sup>84</sup>       |
|   | 6 <sup>#</sup> | ~1,3  |  |                                      |
|  | 6 <sup>#</sup> | ~1,75 | $\checkmark Re = 800$<br>$\checkmark d_e = 15 \times 10^{-3} \text{ m}$<br>$\checkmark B = 0,12 \text{ m}$   | González-García et al. <sup>85</sup> |
|  | 3 <sup>#</sup> | ~1,5  | $\checkmark S = 0,008 \text{ m}$<br>$\checkmark l = 0,10 \text{ m}$  |                                      |
|  | 6 <sup>#</sup> | ~1,45 |  |                                      |

$l$  corresponde ao comprimento do canal; \* métricas obtidas para o canal vazio, sem promotor de turbulência; # valores estimados, considerando as espessuras do canal e de cada tela.

Utilizando os valores de  $k_m$  anteriormente obtidos, calculou-se a espessura da camada de difusão de Nernst ( $\delta$ , ou camada limite):

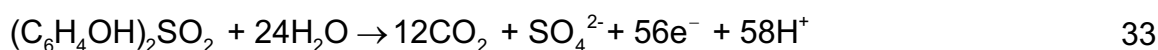
$$\delta = \frac{D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{k_m}$$

31

onde  $D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$  é o coeficiente de difusão da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  na solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  ( $D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 7,17 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>80</sup>. Também foram estimadas as densidades de corrente limite para a mineralização do BFS:

$$j_{\text{lim}} = nFk_m c_{\text{BFS}}^{x=\delta} \quad 32$$

onde  $c_{\text{BFS}}^{x=\delta}$  é a concentração de BFS no seio da solução ( $0,392 \text{ mol m}^{-3}$ ) e  $n$  o número de elétrons (56) envolvidos na reação de mineralização:



O cálculo do valor de  $j_{\text{lim}}$  para a mineralização do BFS através da Equação 32 está atrelado às seguintes suposições<sup>57,58</sup>:

- a) A adsorção de moléculas orgânicas na superfície do anodo pode ser negligenciada, o que é factível operando-se em potenciais de eletrodo em que ocorre a RDO ( $2,2\text{--}2,6 \text{ V vs. EPH}$ ). Na prática, durante experimentos realizados galvanostaticamente, mesmo em  $j = 8 \text{ mA cm}^{-2}$ , observa-se potenciais de célula  $> 4,0 \text{ V}$ .
- b) Todas as moléculas orgânicas possuem o mesmo coeficiente de difusão, iguais ao da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Como consequência, a velocidade de mineralização independe da natureza do poluente orgânico.
- c) A reação entre os compostos orgânicos e os  $\cdot\text{OH}$  é muito rápida e ocorre prontamente tão logo o composto chegue à superfície do eletrodo. Dessa forma, a velocidade da reação será limitada pelo transporte de massa quando  $j > j_{\text{lim}}$ .

As estimativas obtidas para  $\delta$  e  $j_{\text{lim}}$  estão apresentadas, em função da vazão utilizada, nas Figuras 3.5a e 3.5b, respectivamente – os valores exatos podem ser consultados no Apêndice D. De acordo com a Figura 3.5a, é possível afirmar que o aumento do  $k_m$  resultante do aumento da vazão da solução eletrolítica e da introdução das telas está relacionado à redução da espessura da camada de líquido estagnada adjacente à superfície do eletrodo, onde todo o processo de transferência de massa pode ser atribuído ao fenômeno difusivo; para distâncias  $> \delta$  a concentração



do analito será igual à do seio da solução. Isso ocorre porque em maiores vazões, ou com a introdução de promotor de turbulência, ocorre aumento das forças inerciais que atuam sobre o escoamento da solução, em detrimento das forças coesivas, que se opõem ao escoamento. Com isso, o valor de  $\delta$  é reduzido em aproximadamente 64% quando a vazão é aumentada de 1,5 para 7,0 L min<sup>-1</sup>, na ausência do promotor, ao passo que para uma mesma vazão, 7,0 L min<sup>-1</sup>, o valor de  $\delta$  é reduzido em aproximadamente 66% ao se usar promotor de turbulência de três telas. Já pela análise da Figura 3.5b, é possível verificar que, de forma análoga ao  $k_m$ , a densidade de corrente limite para a reação de mineralização do BFS aumenta com a vazão e com a utilização de promotor de turbulência, sendo que para a maior vazão estudada,  $j_{lim}$  é igual a 6,88 mA cm<sup>-2</sup> para o canal vazio e a 20,0 mA cm<sup>-2</sup> na presença de promotor de turbulência de três telas, ou seja, aumentou-se em aproximadamente 66% a densidade de corrente na qual o processo torna-se limitado pelo transporte de massa.

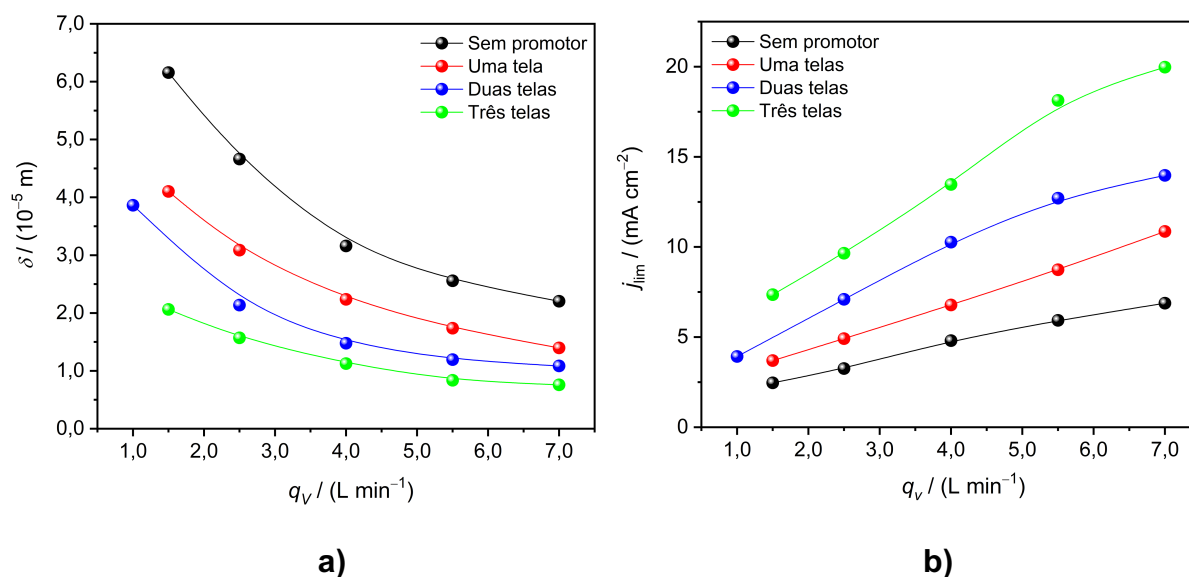


FIGURA 3.5 – a) Espessura da camada limite de difusão ( $\delta$ ) e b) densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) em função da vazão, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas na figura).

A Figura 3.6 ilustra de forma didática os resultados obtidos até o momento. Na situação a) é utilizada uma vazão  $q_{v,0}$ , e na superfície do eletrodo forma-se uma camada limite de espessura  $\delta_0$ , onde a espécie R difunde-se com um coeficiente de transferência de massa  $k_{m,0}$ . Duas estratégias foram utilizadas para

aumentar a velocidade desse transporte de massa. A primeira delas foi através do aumento da vazão, como mostrado em **b)**, onde  $q_{V,1} > q_{V,0}$ , resultando em  $k_{m,1} > k_{m,0}$  e  $\delta_1 < \delta_0$ . A segunda estratégia adotada foi preencher o canal eletrolítico com o promotor de turbulência, como exemplificado em **c)**, quando, mesmo mantendo-se a mesma vazão ( $q_{V,0}$ ), foi possível obter  $k_{m,2} > k_{m,0}$  e  $k_{m,2} > k_{m,1}$ , bem como  $\delta_2 < \delta_0$  e  $\delta_2 < \delta_1$ .

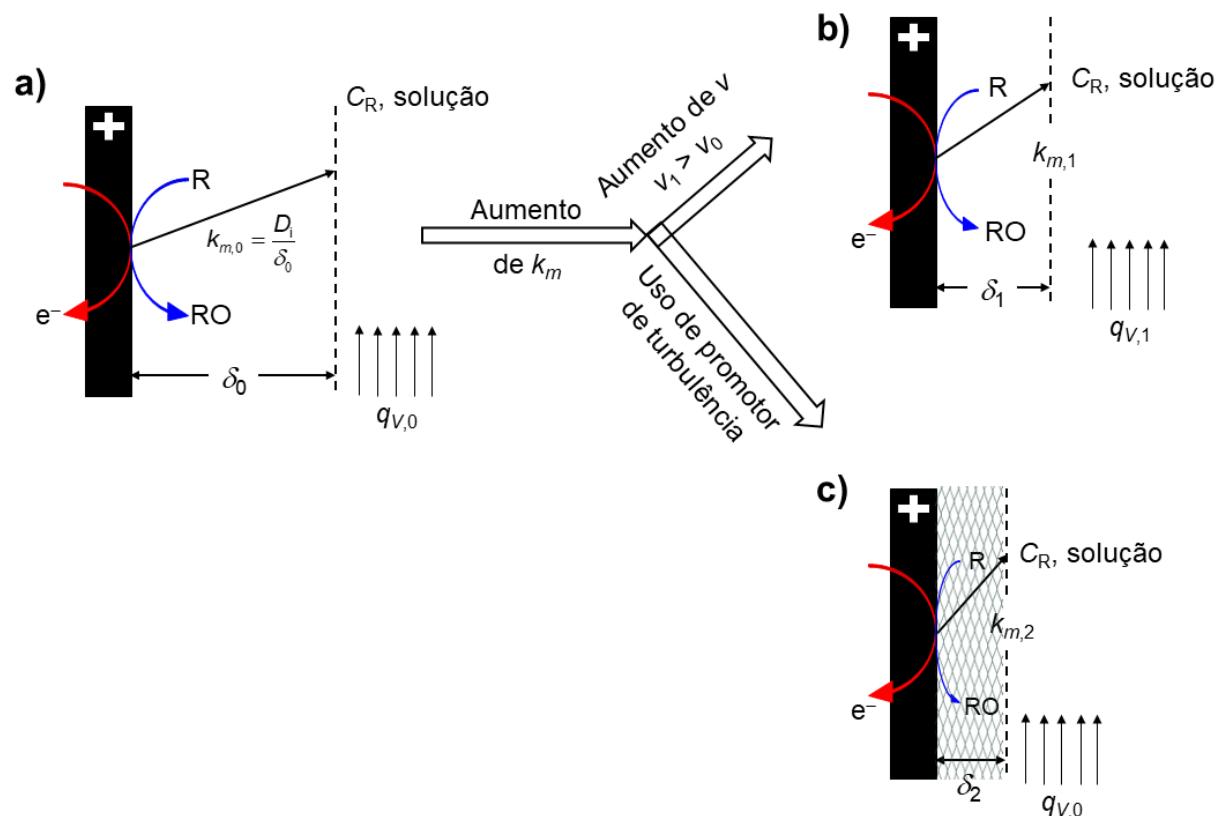


FIGURA 3.6 – Representação esquemática dos processos de transferência de elétron e transporte de massa na superfície de um anodo para escoamento em diferentes condições de vazão: **a)**  $q_{V,0}$ ; **b)**  $q_{V,1}$  ( $> q_{V,0}$ ); **c)**  $q_{V,0}$  na presença de promotor de turbulência.

Em seguida foram calculados os valores do número de Reynolds para as diferentes condições hidrodinâmicas. Esse número, como visto na Equação 27, é calculado utilizando valores da viscosidade cinemática da solução ( $\nu$ ), do diâmetro equivalente do canal ( $d_e$ ) e da velocidade de escoamento do fluido ( $v$ ). Esta, por sua vez, é dependente da espessura ( $S$ ) e largura ( $B$ ) do canal por onde o fluido escoava. Os valores dessas grandezas podem ser facilmente obtidos para o canal vazio; contudo, ao se introduzir o promotor de turbulência, tais valores são alterados e a

obtenção precisa deles é desafiadora. Neste contexto, a estratégia adotada foi realizar um tratamento das imagens desses promotores e, conseqüentemente, estimar os valores de  $d_e$ ,  $S$  e  $B$  quando promotores de uma, duas ou três telas são inseridas no canal, baseando-se na fração da área vazada que é de fato ocupada por cada tela usada nos promotores de turbulência – a descrição mais detalhada desse tratamento esta apresentada no Apêndice E. Já que os valores  $S$  e  $B$  foram obtidos de forma aproximada para quando foi utilizado promotor de turbulência, os valores de  $Re$  resultantes foram chamados de números de Reynolds aproximados. De acordo com os resultados apresentados na Figura 3.7a (e também do Apêndice E), o valor de  $Re$  varia de 951 a 4438 para o canal vazio, no intervalo de vazões estudadas. A utilização de promotor de turbulência no canal permite a obtenção de números de Reynolds aproximados bastante superiores, porém pouco dependentes do número de telas utilizadas nos promotores; por exemplo, para  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $Re = 7367, 7522$  e  $7680$ , para promotor com uma, duas e três telas, respectivamente. O aumento do valor de  $Re$  na presença de promotor sugere o predomínio das forças de natureza inercial, embora as forças viscosas não possam ser desconsideradas na camada limite. O número de Reynolds é normalmente utilizado como um indicador do padrão de escoamento ao qual o sistema está submetido, sendo que é comum encontrar passagens em livros de eletroquímica afirmando que, para canais de paredes paralelas,  $Re < 2000$  indica um regime de escoamento laminar,  $2000 \leq Re \leq 4000$  um regime de escoamento transitório e  $Re > 4000$  um regime de escoamento turbulento. No entanto, é possível encontrar vários trabalhos na literatura que obtêm valores de  $Re$  críticos diferentes, já que o surgimento de turbulência parece não depender somente de  $v$ ,  $d_e$  e  $\nu$ , demonstrando que esta generalização é inadequada. Por exemplo, através da visualização do escoamento pelo método de injeção de corante, Imbert-González et al.<sup>86</sup> mostraram que o surgimento de um regime turbulento ocorre em menores valores de  $Re$  quando um promotor de turbulência é introduzido no canal ( $Re$  crítico  $\sim 1500$  na ausência e  $\sim 1000$  na presença do promotor de turbulência, respectivamente). O mesmo comportamento foi encontrado por Shiina et al.<sup>87</sup> e Mikic et al.<sup>88</sup>; neste, o valor de  $Re$  crítico foi reduzido de 1500 para 400 através da obstrução parcial do canal por um promotor de turbulência.

A Figura 3.7b apresenta o gráfico log-log da relação  $Sh/Sc^{1/3}$  vs.  $Re$ , onde é possível observar a boa linearidade dos resultados para todo o intervalo de valores do número de Reynolds utilizado, tendo sido obtidos valores de  $r^2 \geq 0,99$ . De

acordo com o teorema de  $\pi$ -Buckingham, as informações relacionadas ao transporte de massa, obtidas através de grupos adimensionais, podem ser correlacionadas em uma equação empírica:

$$Sh = aRe^b Sc^c \quad 34$$

em que  $a$  e  $b$  correspondem a constantes empíricas que dependem, em geral, da natureza do eletrodo e das características hidrodinâmicas do reator. Segundo Pickett<sup>89</sup>, valores de  $b$  inferiores a 0,3 são característicos de fluxo laminar ( $Re < 2000$ ), enquanto os superiores a 0,3 de um regime de fluxo turbulento. Já para soluções diluídas e de baixa viscosidade, o expoente do número de Schmidt,  $c$ , é considerado igual a 1/3. Através de regressões lineares das curvas apresentadas na Figura 3.7b é possível obter equações do seguinte formato:

$$\log\left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}}\right) = b \log(Re) + \log(a) \quad 35$$

$$\log\left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}}\right) = \log(Re^b) + \log(a) \quad 36$$

$$\log\left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}}\right) = \log(aRe^b) \quad 37$$

$$\left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}}\right) = aRe^b \therefore Sh = aRe^b Sc^{1/3} \quad 38$$

onde, agora,  $b$  e  $a$  são determinados através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Correlações obtidas na forma de grupos adimensionais, válidas para  $900 < Re < 8000$  e  $Sc = 1716$ , supondo o valor de  $1/3$  para o expoente de  $Sc$ .

| Condição do canal | Equação $Sh = aRe^b Sc^{1/3}$ |      |
|-------------------|-------------------------------|------|
|                   | $a$                           | $b$  |
| Sem promotor      | 0,97                          | 0,68 |
| Uma tela          | 1,06                          | 0,69 |
| Duas telas        | 0,87                          | 0,67 |
| Três telas        | 0,81                          | 0,68 |

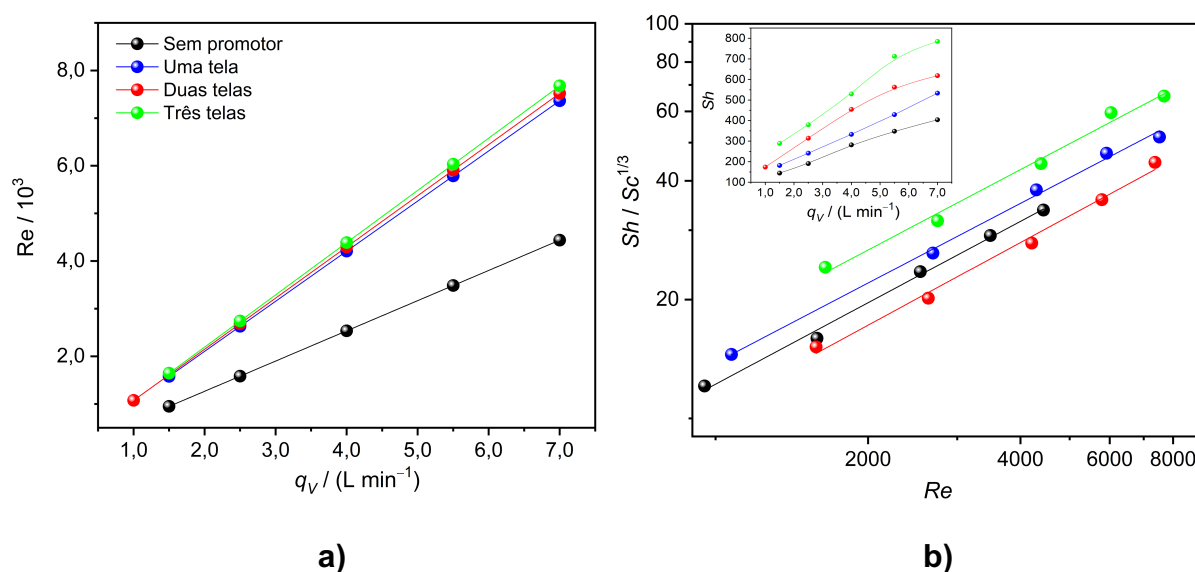


FIGURA 3.7 – **a)** Número de Reynolds ( $Re$ ) em função da vazão e **b)** Relação entre os números de Sherwood ( $Sh$ )/Schmidt ( $Sc$ ) em função de  $Re$ , obtidos para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas (indicadas na figura a).

A partir dos valores de  $b$ , o expoente de  $Re$ , de valor médio  $0,680 \pm 0,007$ , é possível inferir que o regime de escoamento foi turbulento para todas as vazões utilizadas, na presença e ausência de promotor de turbulência, mesmo para valores de  $Re < 2000$ . É possível que isso seja consequência da configuração de entrada da solução eletrolítica – veja Figura 3.8 – que está situada na base do reator e é perpendicular ao canal, o que gera turbulência da solução que após poucos milímetros da entrada já flui sobre o anodo de DDB. Além disso, o comprimento do canal é muito curto, o que impede que o escoamento se organize e torne-se laminar. Recentemente, Brito et al.<sup>90</sup> observaram valores ligeiramente superiores ( $k_m = 2,56 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  e  $Re = 373$ ) quando o sentido da entrada da solução é

perpendicular ao canal, comparado a quando a entrada é paralela ( $k_m = 1,86 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  e  $Re = 354$ ), corroborando a suspeita desta tese. É possível encontrar muitos outros trabalhos na literatura que também mencionam a inexistência de uma seção calmante devido à configuração da entrada do reator<sup>91-97</sup>. Como demonstrado no inserto da Figura 3.7, o mecanismo de transporte de massa por convecção é cada vez mais expressivo em maiores vazões e na presença de promotor de turbulência com maior número de telas, em detrimento do transporte difusional, indicado pelos maiores valores do número de Sherwood aproximado. Isto ocorre porque na presença de promotor de turbulência obtém-se maiores coeficientes de transferência de massa, que compensam a pequena redução do diâmetro equivalente do reator, causada pela inserção das telas ( $d_e = 0,89$  ou  $0,74, 0,67$  e  $0,60$  cm para o canal vazio ou com uma, duas e três telas, respectivamente) – vide Equação 25.

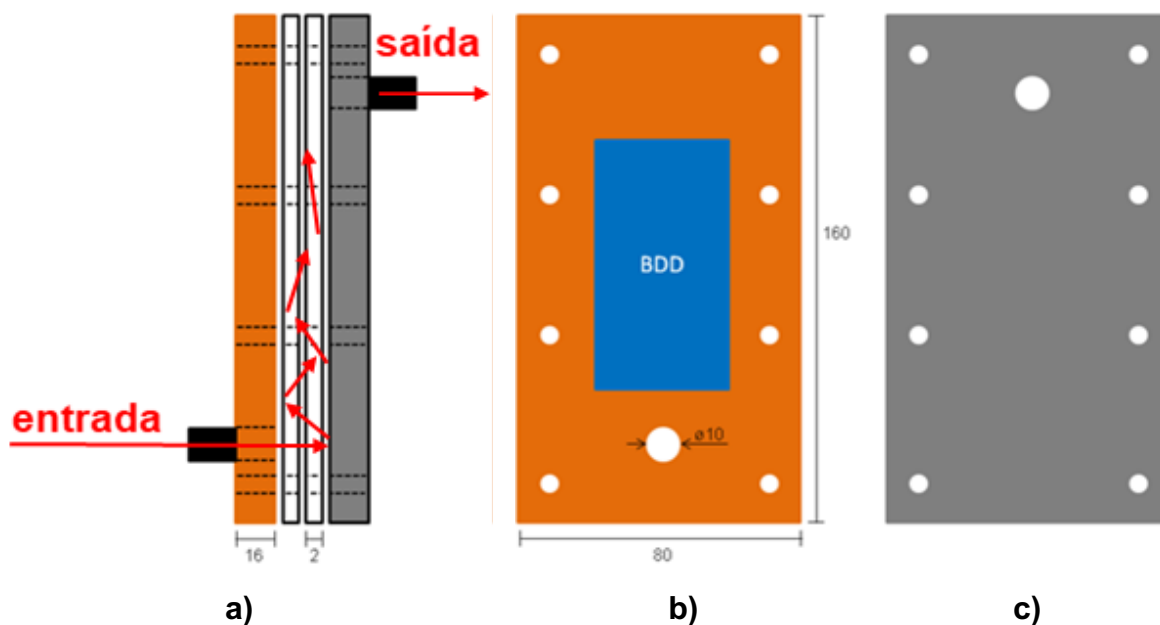


FIGURA 3.8 – Representação esquemática do reator tipo filtro-prensa utilizado: **a)** célula montada, vedada com duas mantas de silicone (espessura aproximada de 2 mm cada), **b)** placa acrílica que contém o anodo de DDB e **c)** placa de aço inoxidável (~1 mm de espessura); as dimensões são dadas em milímetros. Figura adaptada de Coledam et al.<sup>98</sup>.

## 3.2. Estudo da degradação eletroquímica do BFS

### 3.2.1. Efeito do pH

Em muitos estudos de degradação eletroquímica de compostos orgânicos, inclusive utilizando anodos de DDB, a eficiência de remoção é máxima em um valor ótimo de pH, diminuindo em valores maiores ou menores que este. Esse comportamento é geralmente atribuído à estrutura química do poluente, uma vez que em pH maior ou menor que o seu  $pK_a$  o composto estará desprotonado ou protonado, respectivamente, e uma dessas formas pode ser mais facilmente oxidada<sup>46</sup>. Além disso, o pH da solução pode influenciar na concentração das espécies oxidantes presentes na solução ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{OCl}^-/\text{HOCl}$ , por exemplo)<sup>46,48,99,100</sup>. No entanto, como apontado por Panizza et al.<sup>100</sup>, os resultados de alguns trabalhos que investigam o efeito do pH são muitas vezes conflitantes. Por exemplo, durante meu trabalho de mestrado<sup>101</sup> foi encontrado que as melhores eficiências de eletrodegradação da ciprofloxacina ( $pK_{a1} = 6,14$  e  $pK_{a2} = 8,7$ ) foram obtidas em pH 10, enquanto para Shen et al.<sup>102</sup> foram em pH = 2.

Para avaliar o efeito do pH na degradação e mineralização eletroquímica do BFS ( $pK_a = 8$ )<sup>33</sup>, foram realizadas eletrólises de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> mantendo-se o pH constante em 3,0, 7,0 e 10,0 ou sem qualquer controle, utilizando  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . No experimento sem controle de pH, antes de ligar a fonte de corrente elétrica o pH da solução foi ajustado a 7,0, o qual foi rapidamente reduzido e, após 90 min, já era inferior a 4,0. Analisando as Figuras 3.9a e 3.9b, que mostram a fração (%) de BFS remanescente e de COT remanescente em função do tempo de experimento, respectivamente, nota-se que o pH não exerce influência apreciável na velocidade de degradação e mineralização do BFS. Isso pode ser um indício de que a forma ionizada da molécula não tem influência na sua suscetibilidade à oxidação. Os gráficos mostrados nas inserções dessas figuras mostram uma boa relação linear de  $\ln([\text{BFS}]/[\text{BFS}]_0)$  ou  $\ln([\text{COT}]/[\text{COT}]_0)$  em função do tempo de experimento, indicando que o processo obedece a uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem. Os valores das constantes de velocidade aparentes ( $k_{app}$ ) obtidas a partir das

linearizações destes gráficos, listados na Tabela 3.4, confirmam a pouca influência do pH sobre as cinéticas de degradação e mineralização.

Deste modo, todos os estudos posteriores puderam ser realizados sem o controle do pH da solução (embora o pH inicial era sempre igual a 7,0), o que do ponto de vista de aplicação representa uma grande vantagem, pois, além da facilidade operacional, o tratamento quiçá possa ser aplicado a efluentes industriais que têm distintos valores de pH, sem a necessidade de seu ajuste.

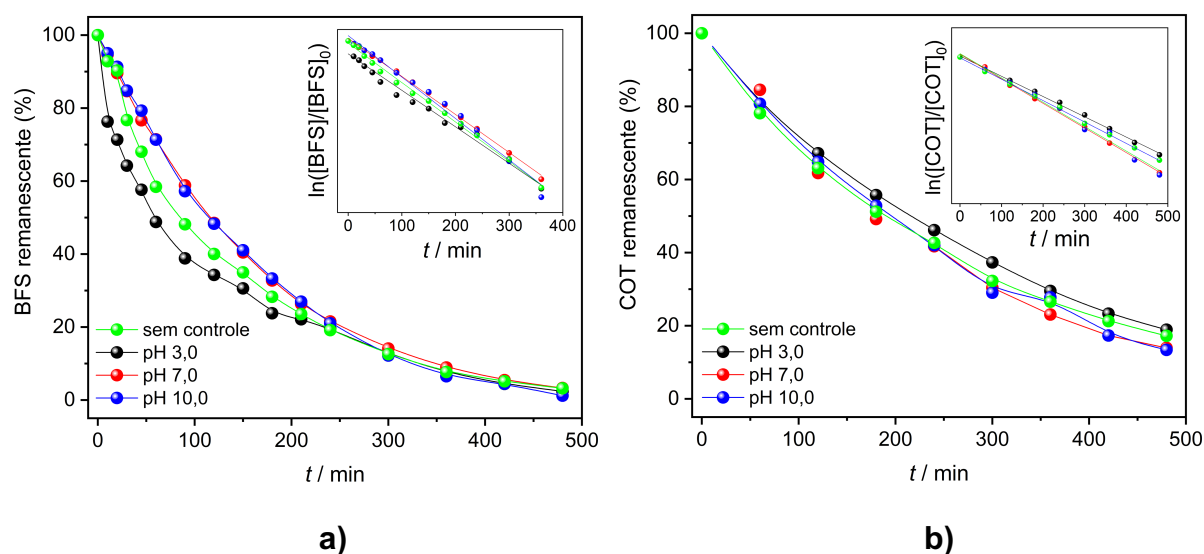


FIGURA 3.9 – Percentual de **a)** BFS remanescente e de **b)** COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência de promotor de turbulência, para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TABELA 3.4 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem,  $k / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$  para a remoção de BFS e COT obtidas para a degradação eletroquímica do BFS utilizando diferentes valores de pH. Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Entre parênteses são mostrados os valores de  $r^2$ .

| pH           | Sem promotor de turbulência                 |   |
|--------------|---|---|
|              | $k_{\text{BFS}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ | $k_{\text{COT}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ |
| Sem controle | 11,5 (0,996)                                | 6,08 (0,999)                                |
| 3,0          | 10,6 (0,981)                                | 5,77 (0,998)                                |
| 7,0          | 11,1 (0,998)                                | 6,98 (0,996)                                |
| 10,0         | 12,1 (0,987)                                | 6,92 (0,985)                                |



### 3.2.2. Efeito do uso de promotor de turbulência

Em seguida foi avaliado o desempenho na degradação e mineralização eletroquímica do BFS decorrente do uso de promotor de turbulência. Para isso, foram realizadas eletrólises, em triplicata, na presença de promotores de turbulência de uma, duas e três telas (vide Figura 2.3, na seção de Material e Métodos, e Figura A.4, no Apêndice), dispostas de forma que o fluxo da solução fosse paralelo ao comprimento da diagonal curta e que os orifícios de uma tela não coincidisse com os orifícios da(s) outra(s), como ilustrado na Figura 3.10.

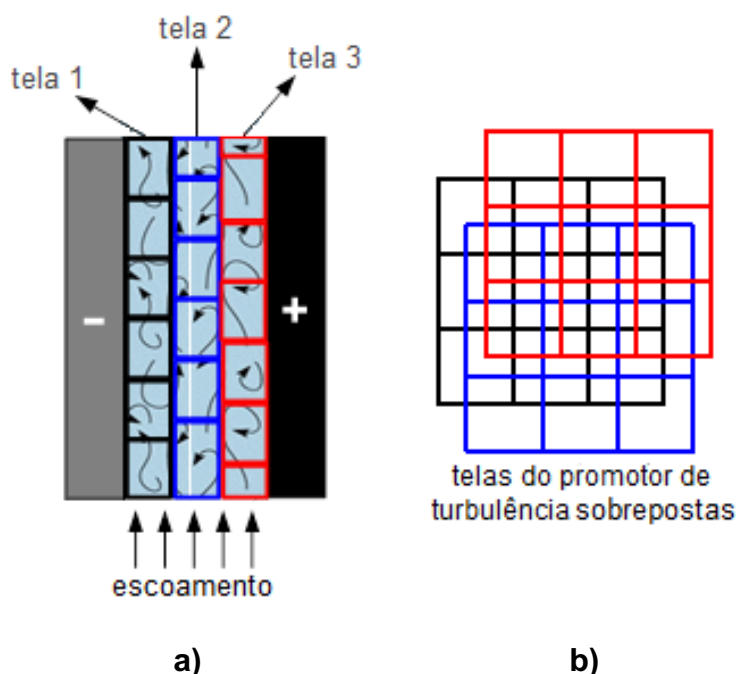


FIGURA 3.10 – Representações esquemáticas **a)** do escoamento entre dois eletrodos na presença de promotor de turbulência composto por três telas e **b)** da sobreposição das três telas que compõem o promotor de turbulência.

Da análise da Figura 3.11a, que mostra as curvas de decaimento relativo da [BFS] obtidas na ausência e presença de promotor de turbulência, depreende-se que a utilização de promotor de turbulência proporciona uma melhora da cinética de degradação do BFS. O melhor resultado foi obtido para o promotor de três telas, com remoção de 90% em 120 min, enquanto para a eletrólise realizada sem promotor foram necessários 340 min para atingir a mesma remoção, ou seja, houve uma redução de ~65% no tempo para essa degradação. Já na Figura 3.11b estão

apresentadas as curvas de decaimento do COT, que também foram mais acentuadas quanto maior o número de telas utilizadas no promotor de turbulência. Como destacado pela linha pontilhada, na ausência de promotor foi obtida redução de 84% do COT após 480 min de eletrólise, enquanto esse percentual de remoção foi alcançado em apenas 265 min quando o promotor de três telas foi utilizado, o que representa uma redução de ~45% no tempo de eletrólise necessário para obtenção deste percentual de mineralização. Esse bom desempenho do promotor de turbulência na degradação e mineralização do BFS certamente está relacionado à melhora do transporte de massa, como indicado pelos valores de coeficiente de transferência de massa e de  $j_{lim}$ , que aumentam em função do número de telas utilizado no promotor (vide Tabela 3.1 e Figura 3.5b, respectivamente). Isso significa que a frequência de renovação de moléculas do BFS e de seus produtos de oxidação na superfície do anodo de DDB é maior.

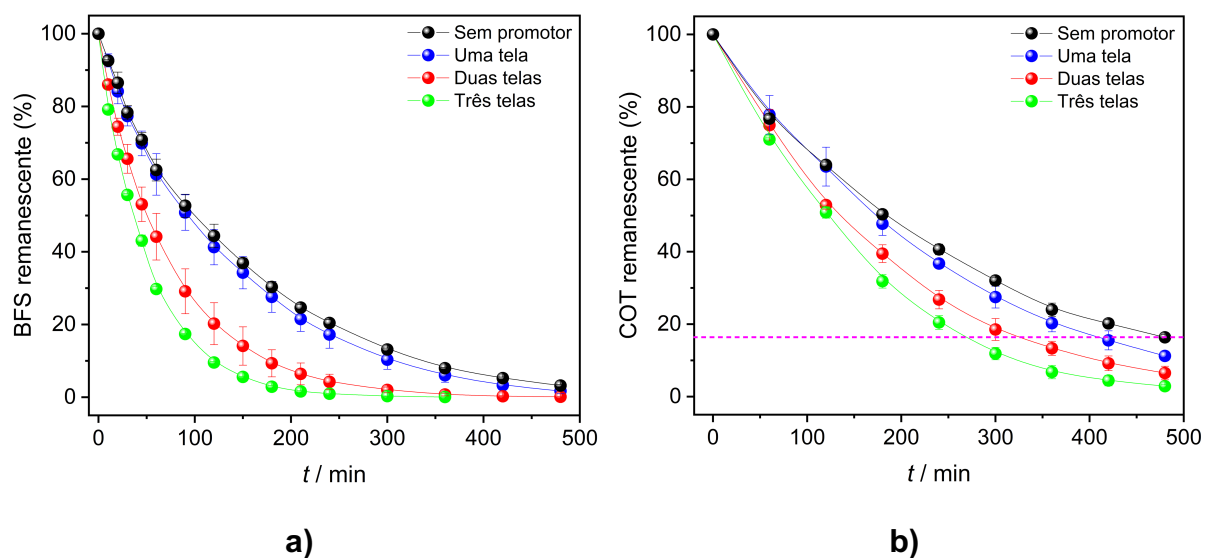


FIGURA 3.11 – Percentual de **a)** BFS remanescente e de **b)** COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de promotor de turbulência (situações indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

A Figura 3.12a mostra o gráfico de  $\ln([COT]/[COT]_0)$  em função do tempo de tratamento para o conjunto de 12 experimentos utilizados para avaliar o desempenho dos promotores com diferentes números de telas. Através dos

coeficientes angulares obtidos pelas regressões lineares ( $r^2 \geq 0,97$ ) dessas curvas, obteve-se valores médios da constante de velocidade de remoção de COT,  $k_{\text{COT}}$ , que aumentam exponencialmente com a quantidade de telas utilizadas no promotor, como mostra a Figura 3.12b. Esses valores, bem como os de  $k_{\text{BFS}}$ , listados na Tabela 3.5, realçam o significativo incremento obtido na cinética das reações de degradação e mineralização. Por exemplo, para quando o canal estava vazio ou preenchido com o promotor de três telas,  $k_{\text{BFS}} = 1,16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $3,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (aumento de ~190%) ou  $k_{\text{COT}} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $12,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (aumento de ~105%), respectivamente.

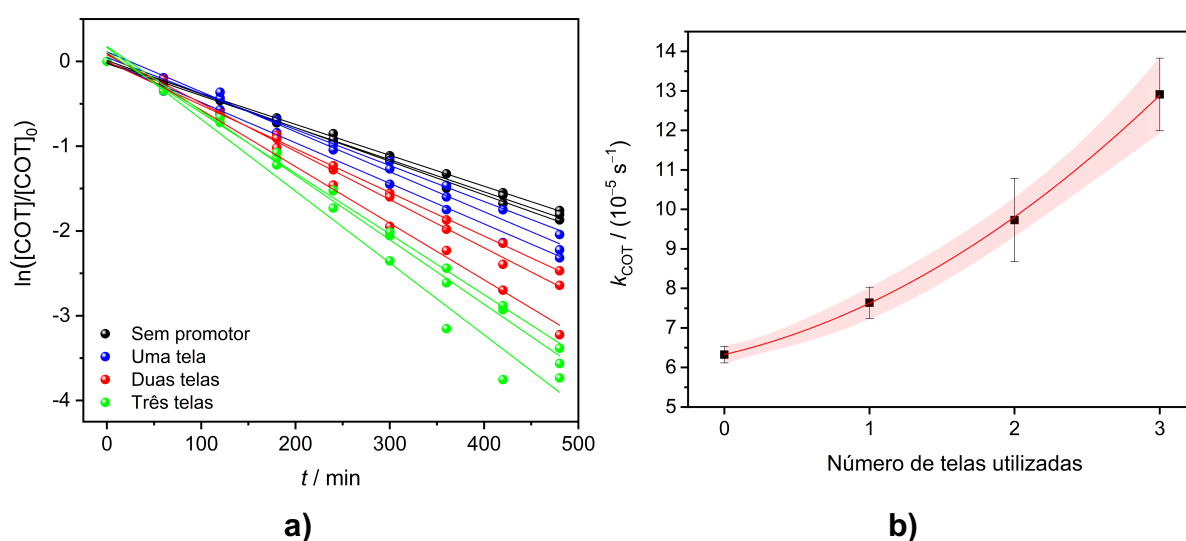


FIGURA 3.12 – Análise da velocidade empírica da reação de mineralização como sendo de pseudo-primeira ordem: **a)** gráficos de  $\ln([COT]/[COT]_0)$  em função do tempo de eletrólise e **b)** constantes de velocidade de mineralização ( $k_{\text{COT}}$ ) em função da quantidade de telas do promotor de turbulência; a área destacada em vermelho representa o intervalo de confiança para os valores médios de  $k_{\text{COT}}$ .

TABELA 3.5 – Constantes de velocidade ( $k$ ) para a remoção eletroquímica de BFS e COT, na ausência e presença de promotor de turbulência. Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e pH = sem controle

| Condição               | $k_{\text{BFS}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ | $k_{\text{COT}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ |
|------------------------|---|---|
| Sem promotor           | $11,6 \pm 0,2$                              | $6,3 \pm 0,2$                               |
| Promotor de uma tela   | $14 \pm 1$                                  | $7,6 \pm 0,4$                               |
| Promotor de duas telas | $22 \pm 3$                                  | $10 \pm 1$                                  |
| Promotor de três telas | $34 \pm 1$                                  | $12,9 \pm 0,9$                              |

Para ilustrar o efeito do uso do promotor de turbulência de três telas, nas Figuras 3.13a e 3.13b estão apresentados os cromatogramas obtidos ao longo do tempo para eletrólises do BFS na ausência e na presença do promotor de turbulência, respectivamente. Além do rápido desaparecimento do pico localizado em  $\sim 4$  min (atribuído ao BFS), pode-se visualizar a formação de dois intermediários que também absorvem em  $\lambda = 280$  nm e são eluídos em  $\sim 2,75$  min e  $\sim 1,5$  min; este último provavelmente esteja relacionado ao tempo morto da coluna. É interessante reparar que o intermediário que elui em  $\sim 2,75$  min é formado e consumido mais rapidamente quando o promotor de turbulência é usado.

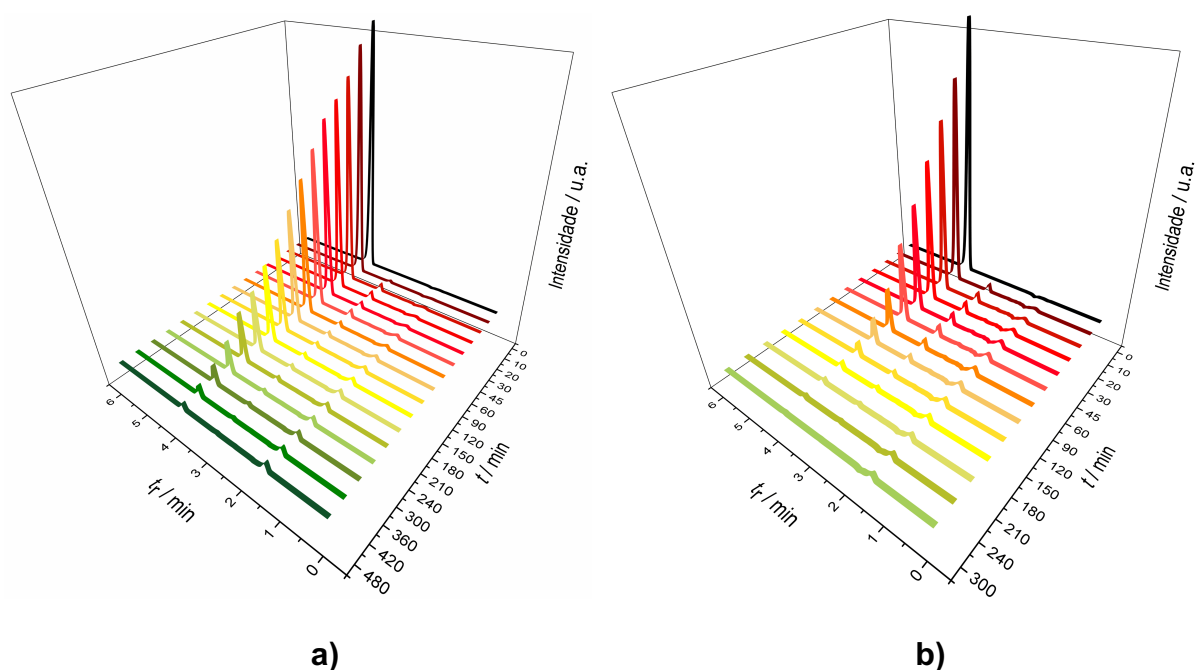


FIGURA 3.13 – Cromatogramas obtidos em  $\lambda = 280$  nm para alíquotas retiradas ao longo da eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na **a)** ausência e **b)** presença de promotor de turbulência de três telas. Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

Como já mencionado, as eletrólises foram efetuadas no modo galvanostático. Com isso, é forçada uma taxa constante de fornecimento de elétrons ao anodo de DDB, ou seja, a taxa em que ocorrem as reações de oxidação. Sendo assim, com o avanço das reações eletroquímicas que ocorrem durante o experimento, o potencial de célula é alterado. O potencial de célula ( $E_{\text{cel}}$ ) de um reator eletroquímico, de acordo com Pletcher & Walsh<sup>66</sup>, é composto por:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{rev}} + E_{\text{ohm}} + E_{\text{con}} + n_1 + n_2 \quad 39$$

onde  $E_{\text{rev}}$  é o potencial reversível das reações envolvidas,  $E_{\text{ohm}}$  a queda ôhmica,  $E_{\text{con}}$  a queda decorrente da resistência das conexões elétricas e  $n_1$  e  $n_2$  os sobrepotenciais do anodo e catodo, respectivamente. O valor de  $E_{\text{ohm}}$ , por sua vez, é função da resistência do eletrólito, do material utilizado como eletrodo, bolhas de gases retidas em sua superfície e da geometria do reator (distância entre os eletrodos, por exemplo). As variáveis  $E_{\text{rev}}$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são inerentes às reações de oxirredução, sendo que os valores de  $E_{\text{con}}$  e  $E_{\text{ohm}}$  podem ser otimizados com o objetivo de reduzir o potencial de célula, que está intimamente relacionado ao custo da energia elétrica consumida ( $C_E$ ) no processo:

$$C_E = \phi It E_{\text{cel}} \quad 40$$

onde  $\phi$  é o custo da energia elétrica (preço por kilowatt-hora),  $I$  a corrente elétrica aplicada (A) e  $t$  o tempo de tratamento (h).

Dessa forma, uma das grandes preocupações ao introduzir as telas do promotor de turbulência era que a decorrente obstrução parcial do canal ocasionasse um aumento da queda ôhmica, refletindo em um aumento de  $C_E$ . No entanto, como pode ser visualizado na Figura 3.14, que apresenta valores médios do potencial de célula em função do tempo de eletrólise, não há apreciável diferença entre as situações de ausência e presença do promotor de turbulência.

Considerando os resultados obtidos, os experimentos subsequentes serão realizados utilizando o promotor de turbulência de três telas; a título de comparação, também serão realizados experimentos na ausência do promotor de turbulência.

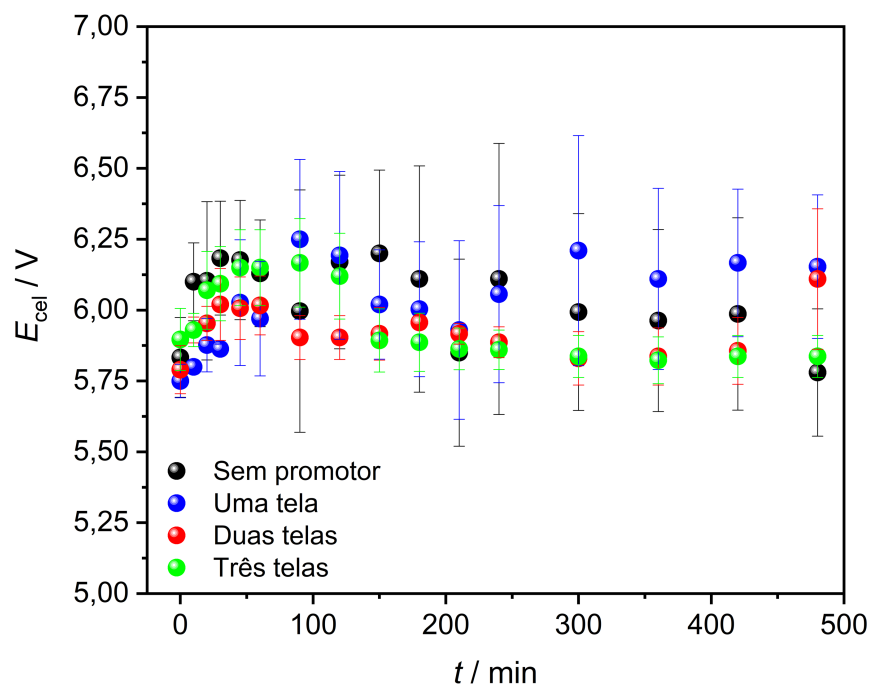


FIGURA 3.14 – Variação do potencial de célula ( $E_{cel}$ ) em função do tempo de eletrólise ( $t$ ) de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência (situações indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

### 3.2.3. Efeito da vazão

De acordo com a vasta experiência do nosso laboratório, LaPE, sabe-se que uma outra variável que desempenha grande influência no processo de degradação eletroquímica é a vazão, como é esperado por sua influência no valor de  $k_m$ . Por exemplo, nos trabalhos de Pereira et al.<sup>103</sup> e Wachter et al.<sup>104</sup> a cinética de remoção do poluente foi maior à medida que maiores vazões foram utilizadas; muitos outros trabalhos que obtiveram esse mesmo efeito podem ser facilmente encontrados na literatura. No entanto, o efeito de diferentes vazões sobre a cinética de degradação eletroquímica quando se promove a turbulência da solução é ainda inconclusivo. No meu mestrado<sup>101</sup>, durante um estudo sobre a degradação eletroquímica da ciprofloxacina avaliei três diferentes vazões; nas duas menores vazões utilizei uma válvula para desviar uma fração da solução bombeada (antes que passasse pelo rotâmetro) de volta ao reservatório, para assim evitar o desgaste da bomba centrífuga

causado pela restrição do escoamento. Com isso, acidentalmente percebeu-se que esse desvio da solução introduzia uma grande quantidade de bolhas no sistema, que atuaram como promotores de turbulência, fazendo com que a constante de velocidade da degradação da ciprofloxacina em  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$  (com desvio da solução) fosse maior do que aquela em  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$  (sem desvio da solução); aliás, essa descoberta acidental estimulou o estudo de estratégias para a promoção de turbulência relatado nesta tese.

Alguns trabalhos em que foi utilizado um reator FM01-LC (que possui promotor de turbulência em seu interior) na eletro-oxidação de compostos orgânicos também relataram resultados inesperados para estudos sobre o efeito da vazão. Por exemplo, Coria et al.<sup>105</sup>, utilizando um anodo de DDB, verificaram que a remoção do anti-inflamatório diclofenaco e da demanda química de oxigênio (DQO) ocorreram mais rapidamente na seguinte ordem de velocidade de escoamento:  $29,2 > 58,4 = 41,1 > 14,6 \text{ m s}^{-1}$ ; paradoxalmente, os autores argumentaram que o mecanismo de oxidação do diclofenaco é complexo e, por isto, não ocorre dependência das condições hidrodinâmicas. Já Butrón et al.<sup>106</sup> e Nava et al.<sup>107</sup> também observaram efeitos inesperados da vazão, mas para a remoção do corante índigo e sua DQO; outros casos podem ser encontrados na revisão de Rivera et al.<sup>71</sup> sobre usos do reator FM01-LC.

Devido aos resultados conflitantes encontrados em vários trabalhos, decidiu-se avaliar o efeito da vazão neste trabalho. Para isto, foram realizadas eletrólises de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle, na ausência e presença de promotor de turbulência; as Figuras 3.15a e 3.15b, respectivamente, apresentam as curvas de percentual de BFS remanescente obtidas nas diferentes vazões. Desses dados depreende-se que o aumento da vazão aumenta significativamente a cinética de degradação do BFS, em especial quando se utilizou o promotor de turbulência, o que é esperado para reações que sejam limitadas pelo transporte de massa. Por exemplo, para a remoção de 60% do BFS, na ausência de promotor de turbulência foram necessários 137, 239 e 441 min quando  $q_v = 7,0, 4,0$  e  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ , respectivamente, sendo que estes tempos baixaram para 48, 122 e 164 min, na presença do promotor de turbulência.

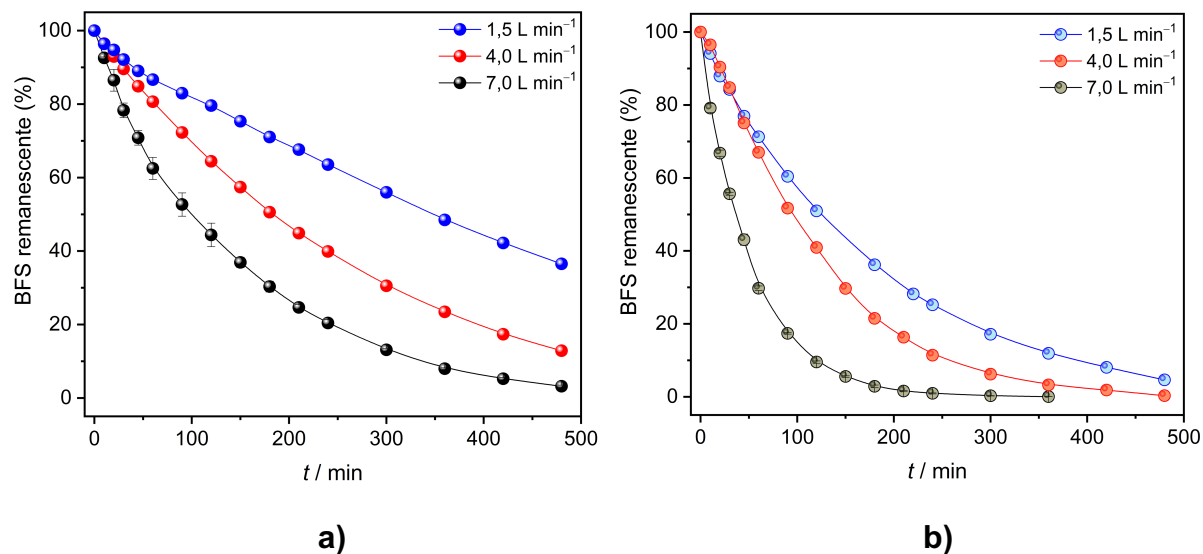


FIGURA 3.15 – Percentual de BFS remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , realizada na **a)** ausência e **b)** presença do promotor de turbulência de três telas, para diferentes vazões (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

Nas Figuras 3.16a e 3.16b estão apresentadas as curvas de percentual de COT remanescente obtidas na ausência e presença de promotor de turbulência, respectivamente, nas quais é possível visualizar a mesma tendência obtida anteriormente, na Figura 3.15. A melhora na eficiência dos processos em maiores vazões é consequência do maior transporte de massa dos compostos orgânicos (BFS + intermediários de oxidação) até a superfície do anodo, onde estão localizados os  $\cdot\text{OH}$ . Dessa forma, os resultados obtidos na presença do promotor de turbulência estão em conformidade com o que é esperado, e discordam com os resultados acima mencionados para o reator FM01–LC. Na Tabela 3.6 estão explicitados os valores das constantes de velocidades, supondo que as reações obedeçam a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os valores de  $k_{\text{BFS}}$  e  $k_{\text{COT}}$  estão em concordância com os resultados de degradação e mineralização, e também com os valores de  $k_m$ . Para exemplificar: na presença do promotor de turbulência, para a menor e a maior vazões estudadas, obteve-se  $k_{\text{BFS}} = 9,75 \times 10^{-5}$  e  $33,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (aumento de  $\sim 245\%$ ), respectivamente, enquanto  $k_m = 3,48 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  e  $9,44 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  (aumento de  $\sim 171\%$ ) nessas mesmas vazões.



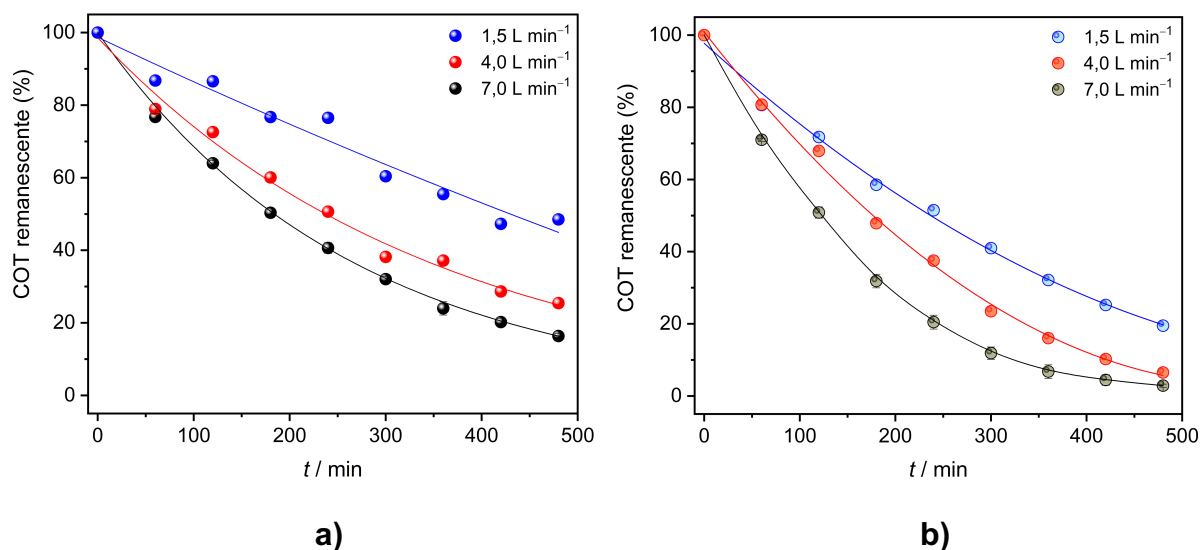


FIGURA 3.16 – Percentual de COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, realizada na **a)** ausência e **b)** presença do promotor de turbulência de três telas, para diferentes vazões (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$  e pH = sem controle.

TABELA 3.6 – Constantes de velocidade ( $k$ ) para a remoção de BFS e COT obtidas para a degradação eletroquímica do BFS utilizando diferentes vazões, na ausência (A) ou presença (P) do promotor de turbulência de três telas. Condições experimentais: vide Figura 3.16.

| Condição                  | $k_{\text{BFS}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ | $k_{\text{COT}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ |
|---------------------------|---|---|
| A_1,5 L min <sup>-1</sup> | 3,15 (0,995)                                | 2,70 (0,949)                                |
| P_1,5 L min <sup>-1</sup> | 9,75 (0,999)                                | 5,55 (0,988)                                |
| A_4,0 L min <sup>-1</sup> | 6,63 (0,998)                                | 4,77 (0,989)                                |
| P_4,0 L min <sup>-1</sup> | 15,9 (0,995)                                | 9,60 (0,977)                                |
| A_7,0 L min <sup>-1</sup> | 11,6 (0,996)                                | 6,30 (0,995)                                |
| P_7,0 L min <sup>-1</sup> | 33,6 (0,995)                                | 12,9 (0,985)                                |

Dado que as maiores eficiências de degradação e mineralização foram obtidas na maior vazão, os próximos estudos serão realizados para  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ .

### 3.2.4. Efeito da densidade de corrente

As Figuras 3.17a e 3.17b mostram o efeito da densidade de corrente na degradação eletroquímica da molécula de BFS em função do tempo de eletrólise, na ausência e presença de promotor de turbulência, respectivamente. Ao analisar esses resultados, fica claro que o aumento da densidade de corrente não influencia a velocidade de remoção da molécula de BFS, sendo que, na ausência de promotor, após 480 min ainda havia BFS remanescente ( $2,6 \pm 0,7$ )%, enquanto na presença de promotor de turbulência foi obtida remoção completa após somente 300 min. Esse comportamento pode também ser vislumbrado através dos valores de  $k_{\text{BFS}}$ , apresentados na Tabela 3.7: para a ausência de promotor de turbulência,  $k_{\text{BFS}} = (11,7 \pm 0,7) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , enquanto na presença de promotor,  $k_{\text{BFS}} = (30 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Como visto anteriormente, os valores de  $j_{\text{lim}}$  para a degradação eletroquímica do BFS na ausência e presença de promotor são de 6,88 e 20,0  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente; isto significa que nesse estudo foram utilizadas densidades de corrente inferiores, próximas ou iguais, e superiores à  $j_{\text{lim}}$ . Curiosamente, todas as curvas de decaimento de BFS vs. tempo se sobrepõem, o que é um indício de que todos os experimentos eram limitados pelo transporte de massa do composto orgânico até a superfície do anodo, e não pela cinética de transferência de elétrons, mesmo quando  $j < j_{\text{lim}}$ . Esses valores de  $j_{\text{lim}}$  foram calculados utilizando um modelo simplificado<sup>57,58</sup> que considera o número de elétrons necessário para a completa mineralização do BFS ( $n = 56 \text{ e}^-$ , vide Equações 32 e 33). No entanto, o decaimento da [BFS] avaliado pode ser resultado da oxidação parcial do BFS, que envolve um número menor de elétrons, e conseqüentemente tem um menor valor de  $j_{\text{lim,ox. parcial}}$  associada. Por esse motivo, os valores de  $j$  estudados não influenciaram na cinética de degradação eletroquímica do BFS e, como pode ser verificado nas Figuras 3.17c e 3.17d, ao se aumentar o valor de  $j$  aplicada, aumenta-se também o valor da carga elétrica por unidade de volume de solução eletrolisada ( $Q_{\text{apl}}$ ) consumida para a remoção de uma mesma fração do BFS. Na condição mais econômica, ( $j = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ), foram consumidos  $0,97 \text{ A h L}^{-1}$  para a remoção de  $\sim 97\%$  do BFS na ausência do promotor de turbulência, enquanto a completa remoção foi obtida com  $0,60 \text{ A h L}^{-1}$  na presença de promotor de turbulência.

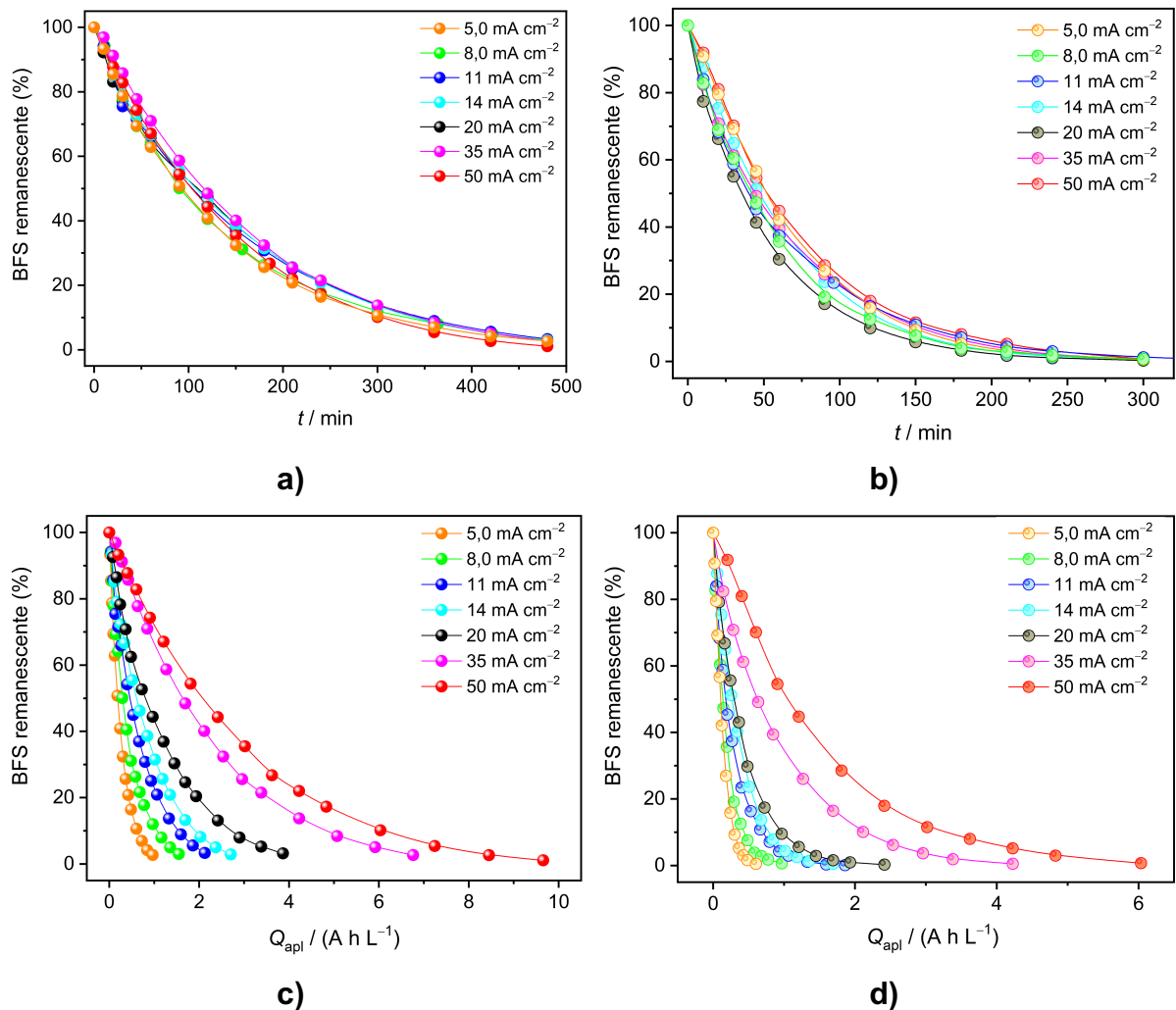


FIGURA 3.17 – Percentual de BFS remanescente em função do tempo de experimento – a) e b) – ou da carga elétrica aplicada por unidade de volume – c) e d) – para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras), na ausência a) e c) e na presença do promotor de turbulência de três telas b) e d). Condições experimentais:  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

TABELA 3.7 – Constantes de velocidade ( $k$ ) para a remoção de BFS e COT obtidas para a degradação eletroquímica do BFS utilizando diferentes densidades de corrente, na ausência (A) ou presença (P) do promotor de turbulência de três telas. Condições experimentais: vide Figura 3.17.

| Condição                  | $k_{\text{BFS}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ | $k_{\text{COT}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$ |
|---------------------------|---|---|
| A_5,0 mA cm <sup>-2</sup> | 12,4 (1,00)                                 | 5,13 (0,988)                                |
| P_5,0 mA cm <sup>-2</sup> | 30,0 (0,997)                                | 4,88 (0,976)                                |
| A_8,0 mA cm <sup>-2</sup> | 11,7 (1,00)                                 | 6,27 (0,980)                                |
| P_8,0 mA cm <sup>-2</sup> | 27,4 (0,998)                                | 5,98 (0,995)                                |
| A_11 mA cm <sup>-2</sup>  | 10,9 (0,999)                                | 5,15 (0,988)                                |
| P_11 mA cm <sup>-2</sup>  | 25,2 (0,997)                                | 7,92 (0,991)                                |
| A_14 mA cm <sup>-2</sup>  | 11,2 (0,997)                                | 6,05 (0,996)                                |
| P_14 mA cm <sup>-2</sup>  | 29,9 (0,999)                                | 14,6 (0,986)                                |
| A_20 mA cm <sup>-2</sup>  | 11,0 (0,996)                                | 6,30 (0,995)                                |
| P_20 mA cm <sup>-2</sup>  | 33,6 (0,995)                                | 12,7 (0,985)                                |
| A_35 mA cm <sup>-2</sup>  | 11,4 (0,997)                                | 7,40 (0,990)                                |
| P_35 mA cm <sup>-2</sup>  | 29,8 (0,987)                                | 13,2 (0,988)                                |
| A_50 mA cm <sup>-2</sup>  | 13,0 (0,994)                                | 8,48 (0,995)                                |
| P_50 mA cm <sup>-2</sup>  | 29,3 (0,970)                                | 19,5 (0,974)                                |

As Figuras 3.18a e 3.18b mostram os decaimentos relativos de COT obtidos em diferentes densidades de corrente em função do tempo de experimento, na ausência e presença de promotor de turbulência, respectivamente (os mesmos resultados são mostrados em função de  $Q_{\text{apl}}$ , nas Figuras 3.18c e 3.18d). De forma geral, é perceptível o efeito da densidade de corrente na cinética de mineralização, que é melhorada quando valores crescentes de  $j$  são utilizados, até que a  $j_{\text{lim}}$  seja superada, quando o efeito de  $j$  torna-se menos expressivo. Por exemplo, para a remoção de 60% do COT, na ausência do promotor foram necessários 420 e 255 min quando utilizadas  $j = 5,0$  e  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente – uma redução de ~39% no tempo de experimento, mas associada a um consumo de energia 10 vezes maior. Além disso, outra observação interessante é que a densidade de corrente parece ter mais efeito quando os promotores de turbulência são utilizados; na presença do promotor, para aqueles mesmos valores de  $j$  e mesmo percentual de remoção de COT, foram necessários 420 e 157 min, respectivamente – uma redução de ~63% no

tempo de experimento. Os valores de  $k_{\text{COT}}$  obtidos estão em concordância com esse comportamento, sendo que na ausência do promotor ocorreu um discreto aumento de  $5,13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para  $8,48 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , com o aumento de  $j = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na presença do promotor de turbulência, esse aumento foi de  $4,88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para  $19,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Ademais, para valores baixos de  $j$  (5,0 e  $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ), observa-se que as cinéticas para remoção do COT são iguais na ausência e presença de promotor de turbulência, como evidenciado pelos valores de  $k_{\text{COT}}$ ; nessas situações, inclusive o decaimento do percentual de COT remanescente em função do tempo de eletrólise ocorre quase que linearmente (o que é típico de reações de ordem zero) e não atinge valores elevados. A partir de  $j \geq 11 \text{ mA cm}^{-2}$ , para mesmos valores de  $j$ , o valor de  $k_{\text{COT}}$  para a remoção de COT na presença do promotor de turbulência dobra, em relação à na ausência do promotor, como pode ser visualizado na Figura 3.19.

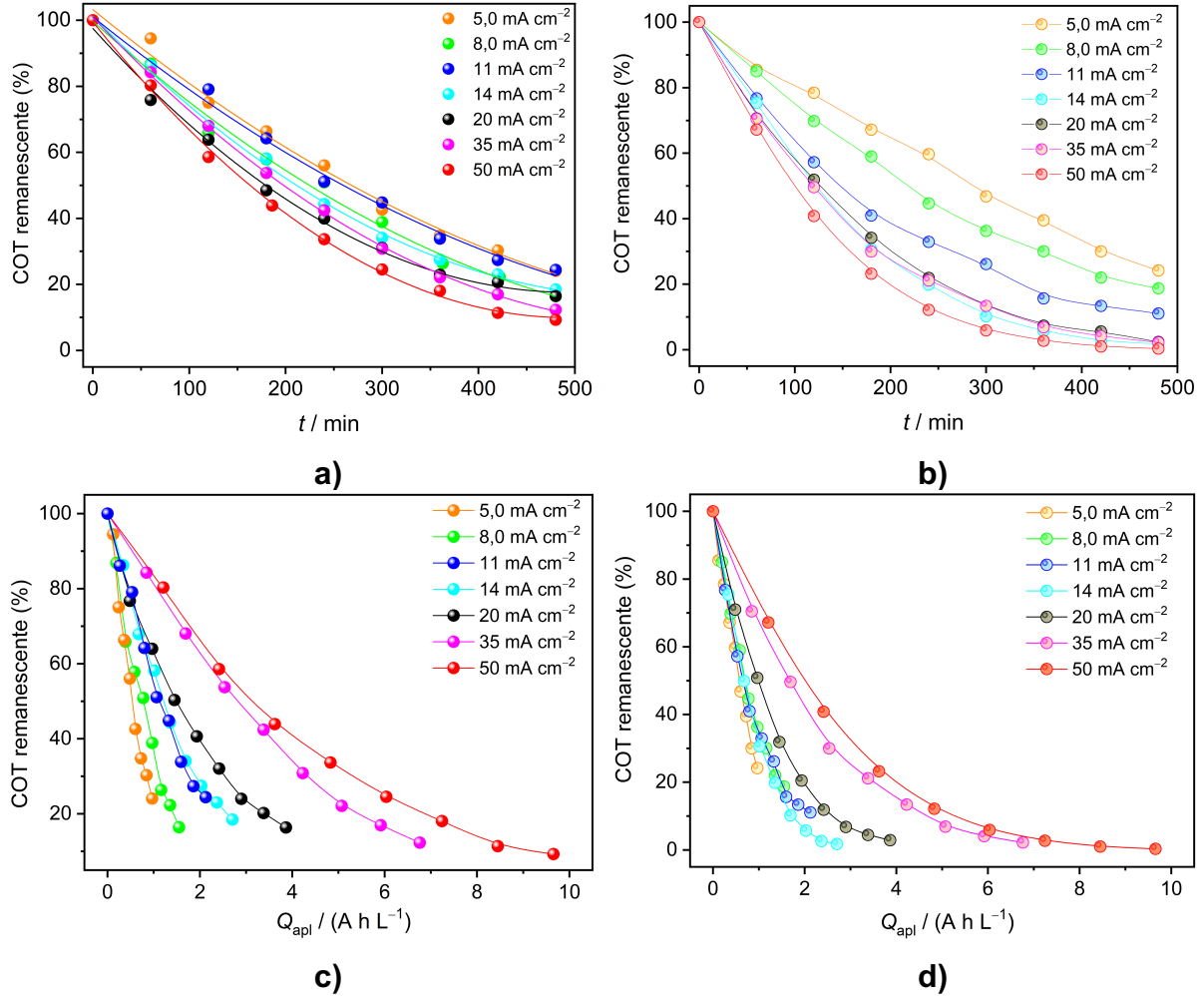


FIGURA 3.18 – Percentual de COT remanescente em função do tempo de experimento – a) e b) – ou da carga elétrica aplicada por unidade de volume – c) e d) – para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras), na ausência a) e c) e na presença do promotor de turbulência de três telas b) e d). Condições experimentais:  $q_v = 7,0 L min^{-1}$ ,  $\theta = 25 ^\circ C$  e pH = sem controle.

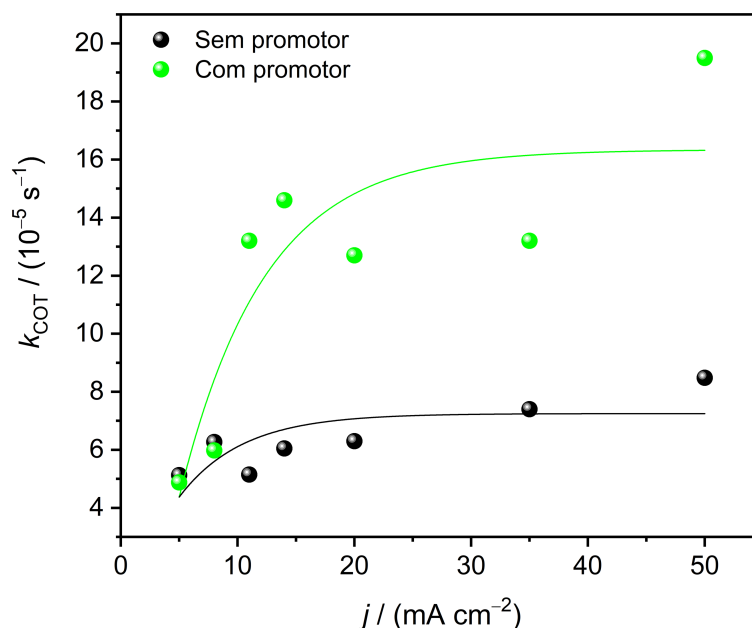


FIGURA 3.19 – Variação da constante de velocidade de remoção do COT ( $k_{COT}$ ) em função da densidade de corrente ( $j$ ) aplicada, na ausência e presença de promotor de turbulência – como indicado na figura. Condições experimentais:  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

Para avaliar mais completamente o efeito da densidade de corrente na eletrólise do BFS, também se calculou a evolução da eficiência de corrente de mineralização instantânea (ECM)<sup>108</sup> ao longo das eletrólises, para os diferentes valores de  $j$  utilizados, segundo a seguinte equação:

$$ECM = \frac{\Delta[COT]_t \cdot n \cdot F \cdot V}{4,32 \times 10^7 \cdot y \cdot I \cdot t} \times 100\% \quad 41$$

onde  $\Delta[COT]_t$  (mg L<sup>-1</sup>) corresponde à remoção de COT após um determinado tempo de experimento,  $t$  (h),  $V$  é o volume de solução eletrolisada,  $4,32 \times 10^7$  um fator de conversão ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$  de carbono) e  $y$  o número de átomos de carbono na molécula de BFS ( $y = 12$ ). Elevados valores de ECM são esperados para eletrólises conduzidas aplicando valores de  $j$  próximos ao de  $j_{lim}$  ( $j_{lim} = 6,88$  e  $20,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , na ausência e presença do promotor, respectivamente), abaixo do qual o processo idealmente apresentaria 100% de eficiência. À medida que a eletrólise avança, as concentrações de BFS e COT diminuem, fazendo com que a  $j_{lim}$  diminua em relação àquela anteriormente calculada para  $t = 0$  – vide Equação 32.

Consequentemente,  $j$  passa a ficar crescentemente acima de  $j_{lim}$  e, assim, uma fração crescente da corrente passa a ser utilizada em processos paralelos e indesejados, tal como a RDO. Por isso, como pode-se observar nas Figuras 3.20a e 3.20b para ausência e presença do promotor de turbulência, respectivamente, os maiores valores de ECM foram obtidos nas menores densidades de corrente, ao passo que os valores foram máximos nas primeiras horas e decresceram gradativamente à medida que as eletrólises avançaram.

Em termos de consumo de energia por unidade de massa de COT removido ( $CE_{COT}$ )<sup>108</sup>, calculado através da Equação 42, das Figuras 3.20c e 3.20d depreende-se que o aumento da densidade de corrente leva a um aumento de  $CE_{COT}$ . Sem o uso de promotor de turbulência, verifica-se que nas menores densidades de corrente ( $j \leq 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ) o valor de  $CE_{COT}$  mantém-se praticamente constante ao longo das eletrólises, diferentemente do que ocorre nas maiores densidades de corrente utilizadas. Além disso, observa-se que, no geral, os valores de  $CE_{COT}$  são menores para os experimentos realizados na presença de promotor de turbulência. Em princípio, o ideal seria usar a menor densidade de corrente, a qual levaria aos menores valores de  $CE_{COT}$ , no entanto, como visto na Figura 3.18, esta situação demanda longos tempos de tratamento para que se atinja uma remoção apropriada de COT. Portanto, decidiu-se prosseguir o trabalho utilizando um valor de densidade de corrente intermediário:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ . Assim, define-se uma condição otimizada para a realização de experimentos adicionais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$  e pH = sem controle.

$$CE_{COT} = \frac{E_{cel} \ I \ t}{\Delta[COT]_t \ V} \quad 42$$



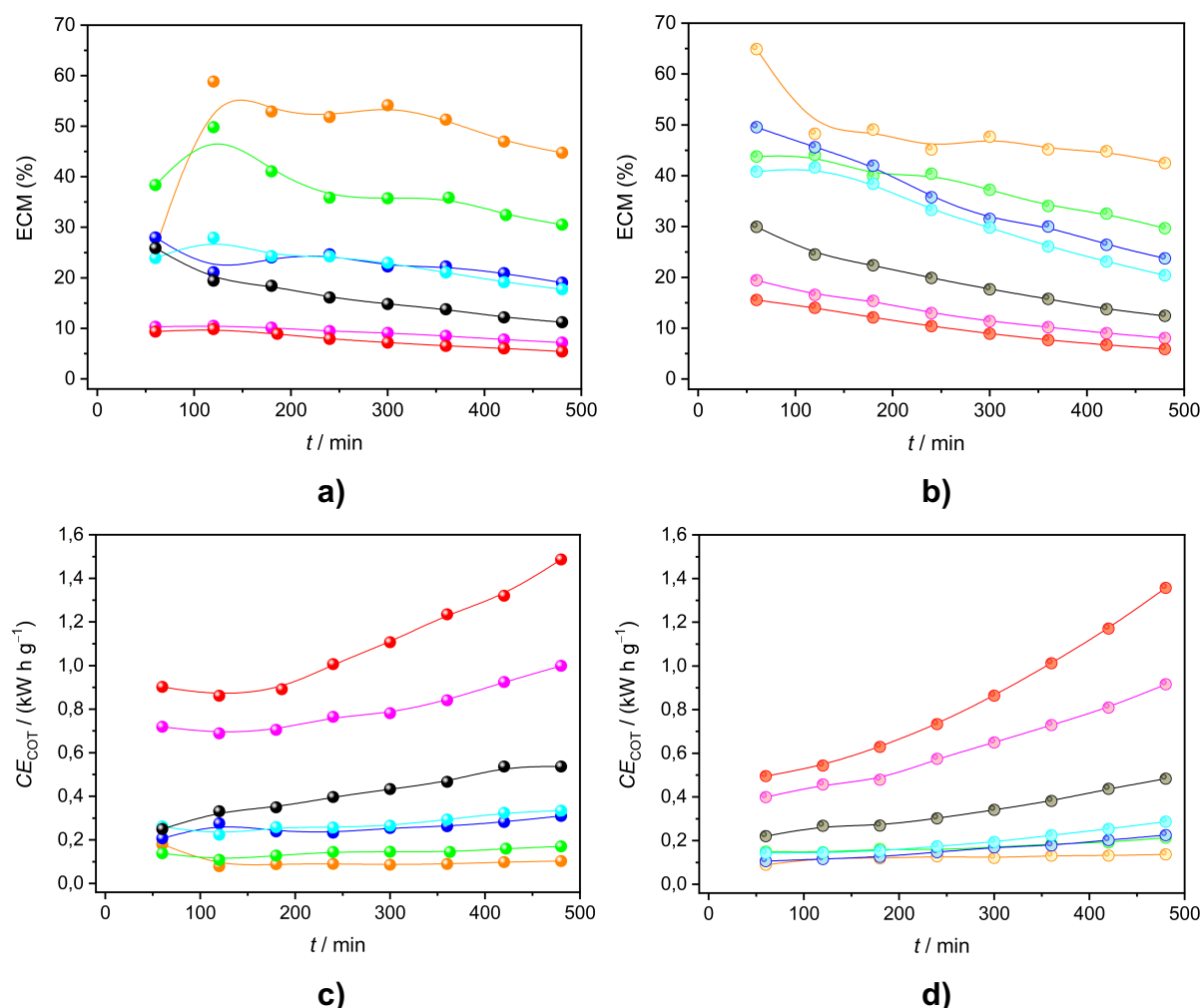


FIGURA 3.20 – **a)** e **b)** Eficiência de corrente de mineralização (ECM) e **c)** e **d)** consumo de energia por unidade de massa de COT removido ( $CE_{COT}$ ) em função do tempo ( $t$ ), para eletrólises a diferentes densidades de corrente: (●) 5,0, (●) 8,0, (●) 11, (●) 14, (●) 20, (●) 35 e (●) 50 mA cm<sup>-2</sup>. Condições experimentais: **a)** e **c)** ausência, **b)** e **d)** presença do promotor de turbulência,  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

### 3.2.5. Experimentos em triplicata na condição otimizada

Definida a condição ótima de eletrólise do BFS, foram realizados outros dois experimentos na ausência e presença do promotor de turbulência, de modo a obter valores médios de triplicatas, com seus correspondentes desvios padrões, para essa condição. A Figura 3.21 mostra o percentual de BFS remanescente em função do tempo de eletrólise, para a ausência e a presença de promotor de turbulência. Pode-se observar que, na ausência de promotor de turbulência, ao final de 480 min

de experimento obteve-se a remoção de ~96% do BFS, enquanto na presença do promotor de turbulência esse grau de remoção é atingido após somente 202 min de experimento (uma significativa redução de tempo: ~58%).

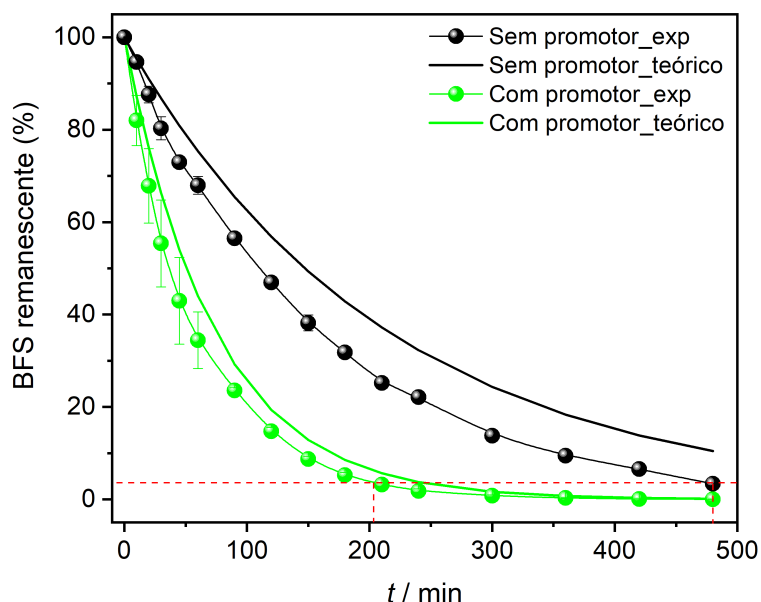


FIGURA 3.21 – Percentual de BFS remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de promotor de turbulência (indicados na figura). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

Na Figura 3.21 também estão apresentadas as curvas de decaimento teórico obtidas a partir de uma equação cinética típica de primeira ordem, Equação 43, válida para quando a degradação eletroquímica é controlada pelo transporte de massa do BFS até a superfície do DDB.

$$[\text{BFS}]_t = [\text{BFS}]_0 \exp\left(-\frac{A t k_m^{\text{BFS}}}{V}\right) \quad 43$$

Nesta equação,  $k_m^{\text{BFS}}$  corresponde ao coeficiente de transferência de massa do BFS, calculado através da Equação 44 utilizando os valores de  $k_m$  obtidos nos ensaios com o par ferri/ferrocianeto de potássio, na ausência e presença de promotor de turbulência, como realizado por Pereira<sup>109</sup> em seu trabalho de doutorado.

$$k_m^{\text{BFS}} = k_m \left( \frac{D_{\text{BFS}}}{D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \right)^{2/3} \quad 44$$

Na ausência e presença do promotor de turbulência, para  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ , obtiveram-se valores de  $k_m^{\text{BFS}}$  iguais a  $3,40 \times 10^{-5}$  e  $9,86 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente, valores muito próximos aos respectivos  $k_m$  apresentados na seção 3.1. Já o valor do coeficiente de difusão do BFS ( $D_{\text{BFS}} = 7,65 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) foi estimado através da equação de Wilke & Cheng<sup>110</sup>:

$$D = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(x M)^{1/2} T}{\eta V_m^{0,6}} \quad 45$$

onde  $x$  é o parâmetro de associação de ligações de hidrogênio do solvente – água (2,6),  $M$  a massa molar do solvente ( $18,0 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura termodinâmica (298 K),  $\eta$  a viscosidade dinâmica do solvente (0,89 cP, a 298 K),  $V_m$  o volume molar da molécula de BFS (estimado usando o software ACD/ChemSketch:  $174,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) e  $7,4 \times 10^{-8}$  a constante de proporcionalidade que permite obter diretamente o valor de  $D_{\text{BFS}}$  na unidade desejada ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

É possível constatar que as curvas de decaimento experimental e teórica do BFS são bastante próximas para os experimentos realizados na presença do promotor de turbulência. Por outro lado, as curvas obtidas na ausência de promotor de turbulência são consideravelmente diferentes, sendo que a velocidade de degradação experimental é maior do que aquela prevista teoricamente. De acordo com vários trabalhos<sup>98,109,111,112</sup>, essa discrepância pode ser atribuída à contribuição de processos de oxidação indireta no seio da solução, que são mediados por outros oxidantes eletrogerados, ou também pode estar relacionada ao efeito de entrada da solução eletrolítica no reator filtro-prensa, que, por ser perpendicular ao canal de escoamento, gera turbulência mesmo na ausência do promotor de turbulência.

Além do radical hidroxila, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um outro agente oxidante que é gerado durante eletrólises com anodos de DDB e que pode contribuir na oxidação indireta do BFS. Desse modo, foram efetuadas eletrólises na condição otimizada e na ausência do poluente orgânico (utilizando somente solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para determinar as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogeradas. Como pode ser visualizado

na Figura 3.22, em ambas as condições hidrodinâmicas a partir de 3 h de eletrólise são obtidas concentrações aproximadamente constantes ( $\sim 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Coledam et al.<sup>98</sup>, utilizando anodos de DDB com distintos níveis de dopagem com boro (na ausência de promotor de turbulência) e uma temperatura mais alta, obtiveram concentrações estacionárias de  $\sim 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$ , independentemente do anodo de DDB utilizado (condições:  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\theta = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH = sem controle). A geração de concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  iguais nas duas condições hidrodinâmicas avaliadas não explica por si só a diferença obtida entre as curvas experimental e teórica visualizadas na figura anterior. Assim, uma possível explicação é que o melhor desempenho do reator eletroquímico causado pelo promotor de turbulência, já previsto pelo elevado coeficiente de transferência de massa (aumento do transporte de massa), torna a contribuição da oxidação indireta do BFS imperceptível e, por isso, quase não há diferença entre as curvas experimentais e teóricas, diferentemente do que ocorre na ausência do promotor. Aqui cabe mencionar que outros agentes oxidantes podem ter sido formados (tal como íons persulfato, por exemplo), porém não foram analisados.

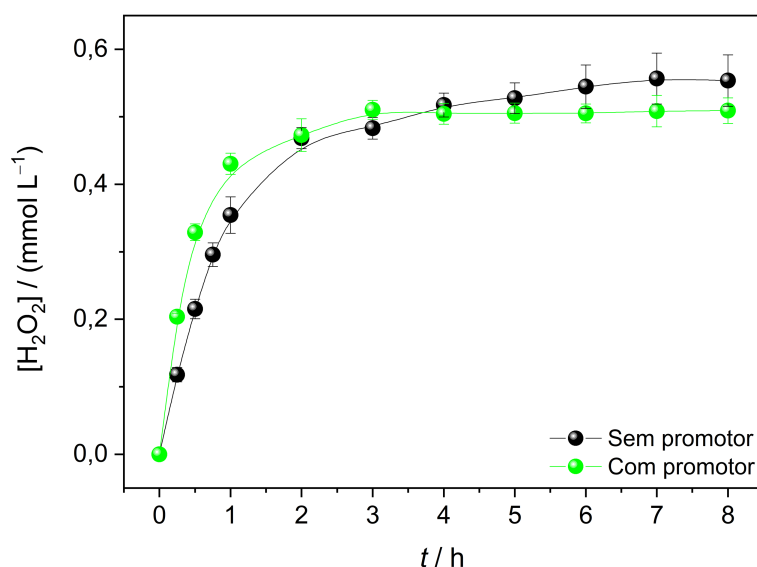


FIGURA 3.22 – Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado em função do tempo de eletrólise de uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de promotor de turbulência de três telas (indicadas na figura). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

A Figura 3.23 mostra o percentual de COT remanescente em função do tempo de eletrólise, para a ausência e a presença de promotor de turbulência. Vê-se que ao final do tratamento eletroquímico (8 h) obtém-se uma remoção de ~81% do COT para as eletrólises efetuadas sem o promotor de turbulência, enquanto na presença do promotor de turbulência esse grau de remoção foi obtido após somente ~300 min (uma boa redução de tempo: ~37%).

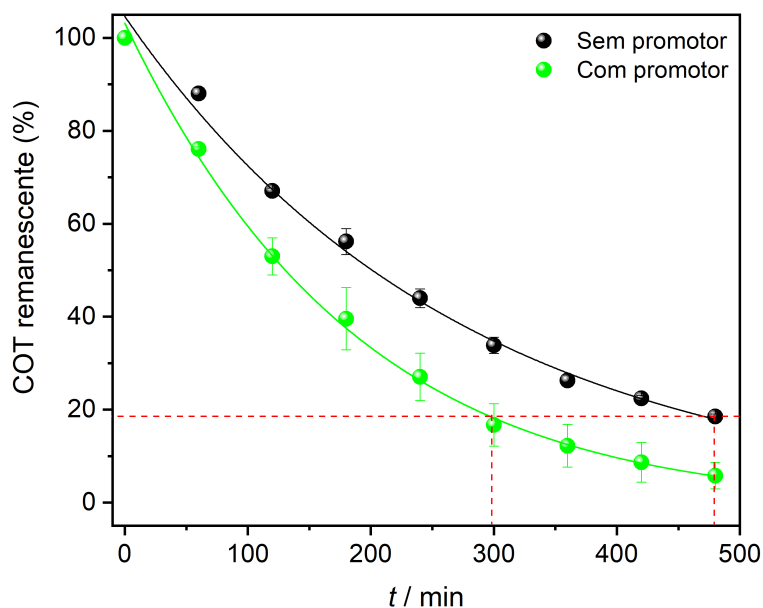


FIGURA 3.23 – Percentual de COT remanescente em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas na figura). Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

Com base nos dados acima discutidos, utilizando a Equação 40, é possível estimar o custo para a remoção de 80% do BFS e do COT por unidade de volume da solução eletrolisada (adotando o valor de R\$0,561 kW h para a tarifa residencial média nacional divulgado no endereço eletrônico da Aneel<sup>113</sup>): na ausência do promotor de turbulência, R\$5,60 m<sup>-3</sup> e R\$10,00 m<sup>-3</sup>, respectivamente, e na presença do promotor de turbulência, R\$2,20 m<sup>-3</sup> e R\$6,30 m<sup>-3</sup>, respectivamente.

De forma análoga ao fator de aumento do transporte de massa,  $\gamma_{k_m}$ , podem ser definidos os fatores de aumento da remoção de BFS ( $\gamma_{\text{BFS}}$ ) e de COT ( $\gamma_{\text{COT}}$ ), isto é:

$$\gamma = \frac{\% \text{ remoção na presença do promotor}}{\% \text{ remoção na ausência do promotor}}$$

Assim, para o cálculo dos valores de  $\gamma_{\text{BFS}}$  e  $\gamma_{\text{COT}}$  foram utilizados os percentuais de remoção de BFS e de COT, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 3.24, ambos os fatores apresentam os maiores valores no início da eletrólise, quando os valores de [BFS] e a [COT] são os mais elevados, e decaem exponencialmente. Aliás, os primeiros valores de  $\gamma_{\text{BFS}}$  e  $\gamma_{\text{COT}}$  são próximos ao valor encontrado para  $\gamma_{k_m}$  (2,9). Além disso, é interessante destacar que as curvas de  $\gamma_{\text{BFS}}$  e  $\gamma_{\text{COT}}$  vs. tempo se sobrepõem, indicando que, nas condições investigadas, o efeito do promotor de turbulência é similar para a degradação e para a mineralização, apesar da maior complexidade deste último processo, que demanda sucessivas reações de oxidação. Esse fato, inclusive, corrobora a hipótese de Kapalka et al.<sup>58</sup> de que todos os compostos orgânicos possuem o mesmo coeficiente de difusão.

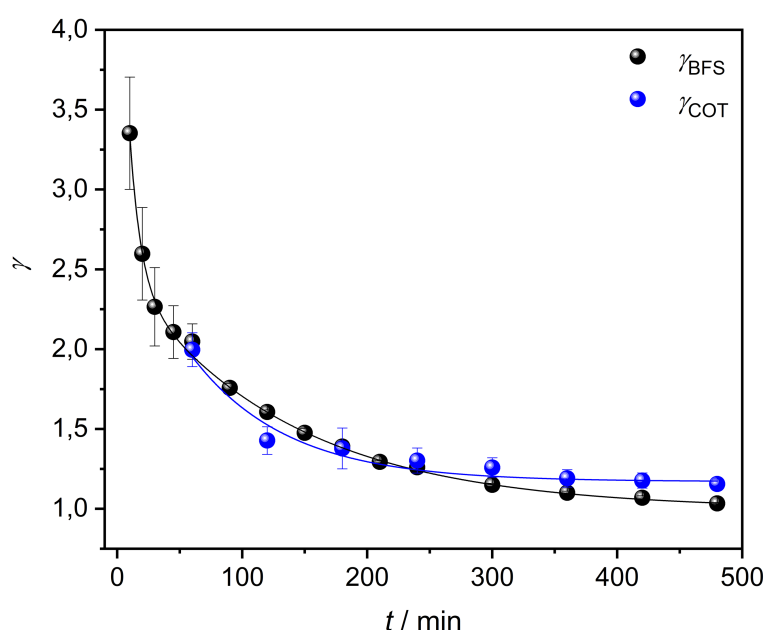


FIGURA 3.24 – Fator de aumento da remoção de BFS ( $\gamma_{\text{BFS}}$ ) e de COT ( $\gamma_{\text{COT}}$ ) em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle. Os valores referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

As Figuras 3.25a e 3.25b apresentam os valores médios de ECM e de  $CE_{COT}$ , respectivamente, obtidos para os experimentos realizados em triplicata. É possível visualizar que os valores desses dois parâmetros apresentam a mesma tendência daqueles já apresentados na Figura 3.20, de modo que ao longo das eletrólises a ECM diminui e o  $CE_{COT}$  aumenta exponencialmente. Isso ocorre porque à medida que o COT remanescente diminui, uma maior parcela da corrente elétrica aplicada é utilizada em processos secundários, em especial a RDO. Além disso, para um dado grau de remoção de COT, verifica-se que ocorre uma diminuição de aproximadamente 40% entre os valores de  $CE_{COT}$  obtidos na ausência e presença do promotor de turbulência.

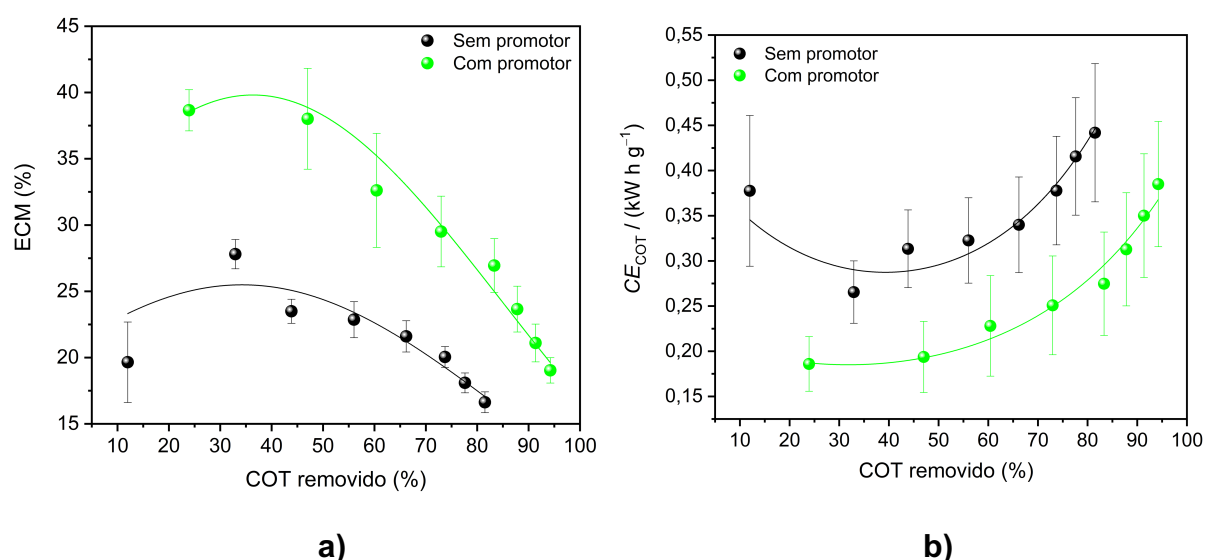


FIGURA 3.25 – **a)** Eficiência de corrente de mineralização (ECM) e **b)** consumo de energia por unidade de massa de COT removido ( $CE_{COT}$ ) para a eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de promotor de turbulência (indicadas nas figuras). Condições experimentais:  $j = 14$  mA cm<sup>-2</sup>,  $q_V = 7,0$  L min<sup>-1</sup>,  $\theta = 25$  °C e pH = sem controle. Os valores ECM e  $CE_{COT}$  referem-se a médias de experimentos realizados em triplicata.

Como já mencionado na seção introdutória, Veroli<sup>79</sup> estudou o emprego de promotor de turbulência na degradação eletroquímica do paracetamol. Usando um anodo de DDB e um promotor de 2 telas, na condição considerada ótima ([paracetamol] = 157 mg L<sup>-1</sup> ou 1,04 mmol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>,  $j = 100$  mA cm<sup>-2</sup>,  $q_V = 6,0$  L min<sup>-1</sup>,  $\theta = 50$  °C e pH = sem controle) foram obtidos

$k_{\text{COT},70\%} = 1,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $CE_{\text{COT},70\%} = 0,365 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $Q^{\text{COT},70\%} = 3,33 \text{ A h L}^{-1}$ , na ausência do promotor de turbulência, enquanto  $k_{\text{COT},80\%} = 2,95 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $CE_{\text{COT},80\%} = 0,209 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $Q^{\text{COT},80\%} = 1,33 \text{ A h L}^{-1}$ , na presença do promotor de turbulência. Portanto, o uso do promotor de turbulência levou a um aumento da constante de velocidade, e redução do consumo de energia e da carga elétrica por um fator de ~2,5. Já nesta tese, os valores obtidos foram de  $k_{\text{COT},70\%} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $CE_{\text{COT},70\%} = 0,363 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $Q^{\text{COT},70\%} = 1,91 \text{ A h L}^{-1}$ , na ausência do promotor de turbulência, enquanto  $k_{\text{COT},80\%} = 5,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $CE_{\text{COT},80\%} = 0,279 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $Q^{\text{COT},80\%} = 1,60 \text{ A h L}^{-1}$ , na presença do promotor de turbulência; valores diferenciados por um fator de ~1,5. Embora Veroli<sup>79</sup> tenha obtido valores de constante de velocidade bastante superiores, os valores de consumo de energia e carga elétrica para remoção de 80% da carga orgânica são bastante próximos aos obtidos nesta tese, apesar das condições de densidade de corrente (mais de 7 vezes menor) e temperatura utilizadas nesta tese terem sido muito mais brandas; isso pode ser consequência da diferença de complexidade entre as moléculas (menor para o paracetamol) que estão sendo mineralizadas, bem como dos valores iniciais de COT (maior para o paracetamol).

### 3.2.5.1. Identificação dos intermediários de oxidação inicial

De acordo com Atkinson<sup>114</sup>, que estima as constantes de velocidade para a reação do radical hidroxila com vários compostos orgânicos em fase gasosa, o  $\cdot\text{OH}$  reage com alcanos e outros compostos saturados (tais como álcoois, éteres e ésteres) através da abstração de um átomo de H das ligações C–H ou O–H. Já alcenos, alcinos e outros compostos orgânicos que contém ligações duplas e triplas reagem com o  $\cdot\text{OH}$  através da adição desse radical às ligações C=C e C≡C. Por outro lado, compostos que contém anéis aromáticos sofrem hidroxilação do anel ou então ocorre abstração de um átomo de H do grupo substituinte. Reações subsequentes entre os produtos iniciais e os radicais hidroxila levam à formação de uma ampla variedade de espécies químicas. Embora o  $\cdot\text{OH}$  seja rápida e preferencialmente adicionado a anéis aromáticos, a hidroxilação do anel aromático é altamente regioseletiva. Portanto, a presença de grupos funcionais doadores ou retiradores de elétrons ligados diretamente ao anel irá influenciar a constante de velocidade e a proporção entre as quantidades de produtos orto-, meta-, para- e ipso-hidroxilados



que serão formados. São raros os estudos que relatam a possibilidade de uma adição na posição ipso-, como pode ser encontrado no trabalho de Razavi et al.<sup>115</sup> em que avaliaram as constantes de velocidade de reação entre radicais hidroxila e elétrons hidratados com três diferentes fármacos. Aliás, Minakata et al.<sup>116</sup> afirmam que a hidroxilação na posição ipso- só ocorre quando todas as posições do anel aromático já estão previamente ocupadas. Dessa forma, é pouco provável que seja identificado hidroxilação na posição ipso- neste trabalho, já que cada anel benzênico possui quatro posições livres.

Para auxiliar na compreensão da reatividade da molécula de BFS com os  $\cdot\text{OH}$  e a molécula de BFS, obteve-se o mapa de potencial eletrostático (MPE) da molécula de BFS através de simulações computacionais utilizando DFT. Esse MPE pode, de forma qualitativa, indicar bons sítios para ataque dos radicais hidroxila, que atua como uma espécie eletrofílica, deficiente em elétrons, como indicado nos trabalhos de Pignatello et al.<sup>117</sup> e de Tully et al.<sup>118</sup>. O MPE obtido, Figura 3.26, apresenta regiões que são relativamente pobres em elétrons (possuem potencial eletrostático positivo – mostradas em azul), que corresponde aos átomos hidrogênio e enxofre conectados à átomos de oxigênio, que por possuírem maior eletronegatividade deslocam a nuvem eletrônica para si, e regiões ricas em elétrons (possuem potencial eletrostático negativo – mostradas em vermelho), que correspondem aos átomos de oxigênio, mais eletronegativos da molécula. Um desses grupos que contém átomo de oxigênio é o  $\text{SO}_2\text{R}$  (em que R corresponde a um grupo fenol), considerado um retirador de elétrons e moderadamente desativador do anel benzênico. Já o outro grupo oxigenado OH, é conhecido por ser doador de elétrons ao anel benzênico através de ressonância, e fortemente ativador, e que torna o anel benzênico mais propenso às reações de substituição eletrofílica. Dessa forma, espera-se que os intermediários de degradação eletroquímica do BFS tenham sido formados predominantemente através de reações de hidroxilação do anel benzênico.

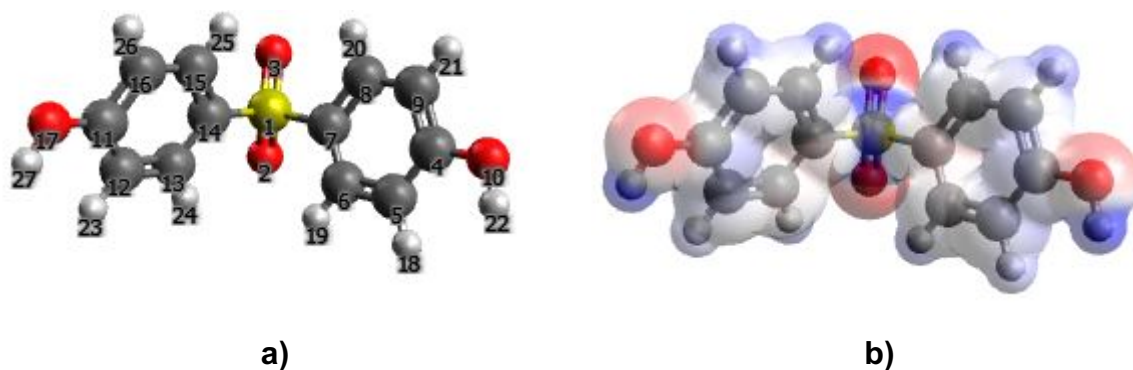
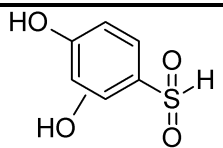
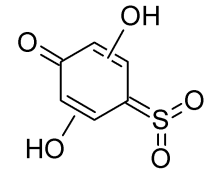
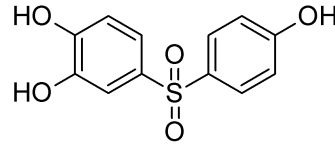
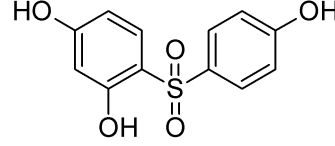
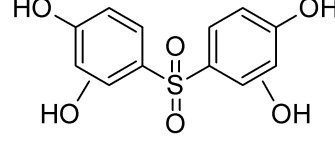


FIGURA 3.26 – Geometria otimizada para a molécula de BFS **a)** com seus átomos constituintes numerados e **b)** mapa de superfície para o potencial eletrostático; átomos em vermelho possuem carga parcial negativa, enquanto os em azul possuem carga parcial positiva. Os resultados foram obtidos através de simulação DFT, utilizando o método RI-MP2 e a base auxiliar def2-SVP. Os cálculos foram realizados com o programa Orca v. 4.0.1.2 e manipulados no programa de interface gráfica Avogadro v. 1.2.0.

As análises de CLAE-EM/EM foram realizadas para alíquotas coletadas ao longo de eletrólises de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, realizadas na condição otimizada, na ausência e presença do promotor de turbulência. As propostas de estruturas moleculares foram baseadas nos espectros EM/EM (mostrados no Apêndice F), pela análise dos fragmentos obtidos e comparação com os intermediários do BFS encontrados em outros trabalhos. As estruturas moleculares propostas, tempos de retenção e os principais fragmentos estão apresentados na Tabela 3.8. De acordo com os resultados, foram identificados os mesmos cinco intermediários de oxidação inicial para as eletrólises efetuadas na ausência e presença do promotor de turbulência. Nestes casos, a molécula de BFS (massa molar de ~250 g mol<sup>-1</sup>), que apresenta um íon desprotonado ([M-H]<sup>-</sup>) de relação massa carga (*m/z*) 249, sofreu ataques de •OH em diferentes posições de sua estrutura, de modo que ocorreram adições eletrofílicas desse radical no anel benzênico em todos os intermediários detectados e também clivagens de ligações químicas, como visto nos intermediários *m/z* 173 e *m/z* 187.

TABELA 3.8 – Intermediários de oxidação inicial encontrados durante a eletrólise otimizada da solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do promotor de turbulência.

| Massa molar do composto / g mol <sup>-1</sup> | Tempo de retenção / min | Íon molecular [M-H] <sup>-</sup> / Da | Principais fragmentos / Da  | Estrutura molecular proposta  |
|---|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---|
| 174   | 1,48                    | 173                                   | 109, 95                     |    |
| 188   | 2,6                     | 187                                   | 125, 173, 109               |    |
| 266a  | 1,31                    | 265a                                  | 159, 126, 109, 98           |   |
| 266b  | 1,95                    | 265b                                  | 201, 173, 158, 126, 109, 95 |  |
| 282   | 1,82                    | 281                                   | 141, 126, 109               |  |

Como já mencionado previamente na sessão de Material e Métodos, as amostras coletadas para a análise de LC-EM/EM foram liofilizadas e ressuspensas em solvente orgânico. Neste tratamento de amostra, pode ter ocorrido a perda de um ou mais intermediários (voláteis, por exemplo) e/ou os intermediários não foram totalmente recuperados. Apesar disso, como todas as amostras foram preparadas utilizando o mesmo procedimento e para facilitar a visualização da eficiência do promotor de turbulência também na remoção dos intermediários de degradação eletroquímica, os valores das áreas dos picos obtidos a partir dos cromatogramas foram analisados em função do tempo de eletrólise, para a ausência e presença do promotor de turbulência, respectivamente (vide Figuras 3.27a e 3.27b). Qualitativamente, tem-se que o sinal analítico da maioria dos intermediários aumenta no início da eletrólise e diminui posteriormente, o que indica que esses intermediários

também são degradados ao longo do experimento. Além disso, os intermediários detectados com maiores sinais analíticos foram  $m/z$  173, 265a e 265b, em ambas as situações avaliadas. Ademais, quando o promotor de turbulência foi utilizado, ocorreu a completa remoção dos intermediários já após 4,5 h de eletrólise, enquanto na ausência do promotor todos persistiram presentes, mesmo após 6 h de experimento. O fato dos mesmos intermediários de oxidação iniciais do BFS terem sido formados na ausência e presença de promotor de turbulência é um indício de que o mecanismo pelo qual ocorre a degradação eletroquímica do BFS é o mesmo, apenas altera-se a velocidade das reações, já que o promotor de turbulência proporciona um maior transporte de massa.

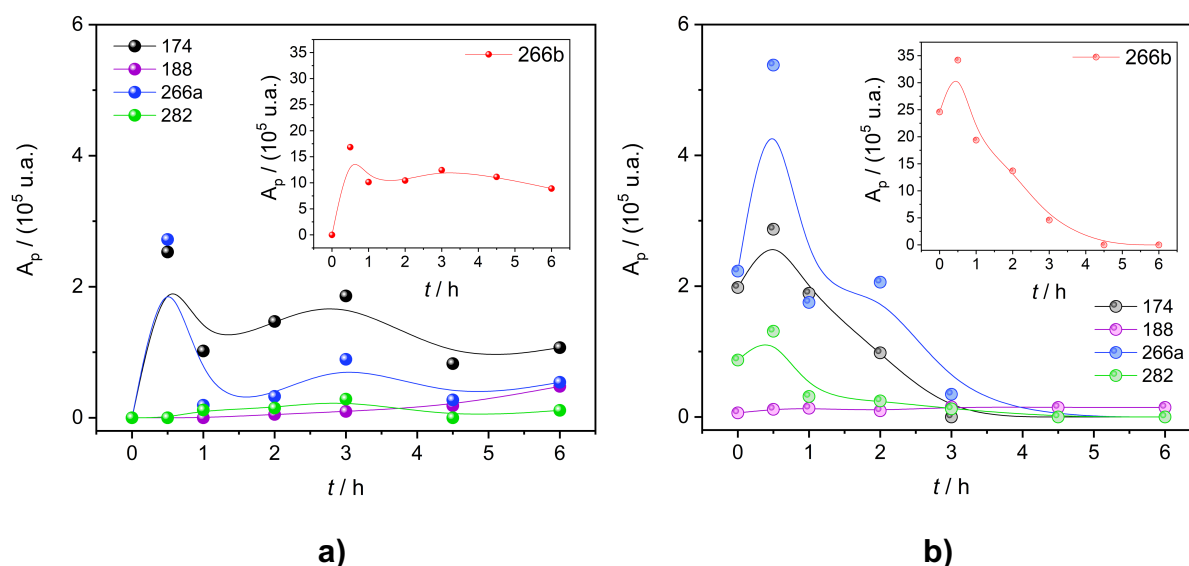


FIGURA 3.27 – Área dos picos cromatográficos dos intermediários de oxidação iniciais encontrados durante a eletrólise da solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na **a)** ausência e **b)** presença de promotor de turbulência. Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

Wang et al.<sup>119</sup> estudaram a fototransformação do BFS empregando uma lâmpada de xenônio de 350 W e 50 mL de uma solução de BFS 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Utilizando a solução aerada, os autores observaram um mecanismo onde as espécies  $\cdot\text{O}_2^-$  e  $\cdot\text{OH}$  competem pelo ataque à molécula de BFS. Por outro lado, quando o experimento é efetuado com a solução desareada, o  $\cdot\text{OH}$  é o único radical que atua na oxidação do poluente orgânico, e por isso, maiores eficiências de degradação foram obtidas nesta condição. Cabe mencionar que os autores utilizaram etanol para facilitar a

solubilização do BFS durante o preparo da solução estoque e esse álcool primário pode ter atuado como sequestrador de radicais hidroxila, como demonstrado no trabalho de Adams et al.<sup>120</sup>. Apesar das amostras terem sido analisadas através de cromatografia gasosa hifenada a espectrometria de massas (CG-EM), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectroscopia de fluorescência, o único produto de fotodegradação identificado foi o ácido p-hidroxibenzeno sulfônico ( $m/z$  173), similar a um dos intermediários identificados neste trabalho de doutorado.

Gao et al.<sup>121</sup> estudaram a degradação do BFS mediada por espécies de cloro em uma ampla faixa de pH e na melhor condição experimental ( $[BFS]_0 = 1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[Cl^-] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$  e  $\text{pH} = 7$ ) obtiveram remoção de 90% do BFS em apenas 15 min de experimento – não há informação sobre COT. Embora este resultado pareça atraente, a análise CLAE-EM/EM indicou a formação e acúmulo de 11 intermediários ao longo do experimento, dos quais 10 eram organoclorados, 2 produtos de polimerização e o único não organoclorado,  $m/z = 173$ , é similar ao encontrado neste trabalho.

Yang et al.<sup>122</sup> avaliaram a degradação do BFS ( $[BFS]_0 = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $V = 150 \text{ mL}$ ) mediada por íons ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), obtendo que, quando a razão molar ferrato/BFS era 10:1, a remoção do BFS já atingia 95% aos 5 min de experimento; por outro lado, quando essa razão molar era aumentada para 15:1, 20:1 e 30:1, a completa remoção do BFS ocorreu em 60, 20 e 10 s, respectivamente. Nos experimentos conduzidos para avaliar a performance dos íons ferrato na remoção do COT utilizaram diferentes concentrações; quando  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de BFS foram tratados com 100, 200, 300 e  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ferrato obtiveram remoção de 10, 15, 20 e 25% do COT, respectivamente. Análises de CLAE-EM/EM revelaram que ocorreu dimerização da molécula de BFS, enquanto outros intermediários foram formados através do processo de transferência de oxigênio, levando à hidroxilação e clivagem do anel benzênico em alguns dos produtos identificados. Apesar da pequena remoção de COT, foram identificados apenas 5 produtos de degradação, dos quais três ( $m/z = 173, 265$  e  $281$ ) possuem a mesma massa carga de alguns dos intermediários encontrados nesta tese de doutorado.

Recentemente, Li et al.<sup>123</sup> estudaram a degradação do BFS mediada por Mn(VII), cuja velocidade foi acelerada na presença dos íons iodeto ( $I^-$ ), o que, de acordo com os autores, ocorreu devido à contribuição do ácido hipiodoso (HOI), formado pela oxidação do  $I^-$ . Na configuração experimental  $[BFS]_0 = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,

[Mn(VII)] = 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{I}^-]$  = 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $V$  = 100 mL e  $\text{pH} = 7$ , ocorreu remoção de aproximadamente 90% do BFS inicial – não há informação sobre COT. Nesta condição, os sete produtos identificados por CL-EM/EM foram formados pela hidroxilação e adição de iodo no anel benzênico. Quando o experimento foi conduzido na ausência de íons  $\text{I}^-$ , apesar da menor cinética de degradação, apenas cinco produtos de degradação foram identificados, formados por reações de hidroxilação, polimerização do BFS e/ou clivagem de ligações químicas; nesse trabalho também foi identificado um intermediário  $m/z$  173. De acordo com os espectros de íon fragmentado encontrados em alguns desses trabalhos que identificam  $m/z$  173, a estrutura química é diferente da proposta nesta tese.

O número de estudos sobre a degradação do BFS não é muito grande, e os poucos trabalhos existentes são relativamente recentes – entre os citados nesta tese, o mais antigo é datado em 2015 – o que contrasta com o grande volume de trabalhos utilizando o BFA (mesmo se considerarmos os publicados a partir de 2015). Isso revela que a preocupação em relação à eficiência de remoção dos compostos análogos, tal como o BFS, é bastante recente. Além disso, outra observação importante é que nesses trabalhos há a necessidade de adição de agentes oxidantes para tratar pequenos volumes de soluções e que contém baixíssimas concentrações de BFS, e ainda assim, remoções incompletas foram obtidas, com acúmulo de produtos de oxidação ao final do experimento. Isso demonstra o potencial da técnica de degradação eletroquímica de poluentes recalcitrantes, que, mesmo na ausência do promotor de turbulência, foi capaz de remover o BFS quase que completamente e atingir elevados percentuais de remoção de COT após 8 h de eletrólise. Cabe destacar que esse melhor desempenho foi obtido mesmo utilizando maiores volumes de solução e maiores concentrações de BFS que os citados na literatura, além de ser ainda muito melhor na presença do promotor de turbulência.

#### 3.2.5.2. Identificação dos intermediários de oxidação finais

A completa mineralização eletroquímica, ou seja, conversão de todos os compostos orgânicos presentes na solução a  $\text{CO}_2$ , é um processo que geralmente demanda várias reações sucessivas. Nas primeiras reações de oxidação formam-se intermediários de cadeia longa, já identificados no item anterior. Na sequência, à medida que a eletrólise avança, o tamanho das cadeias dos intermediários reduz-se

ao dos ácidos carboxílicos de cadeias curtas, que na sequência são completamente convertidos a  $\text{CO}_2$ . Assim, foram investigados os ácidos carboxílicos formados durante a eletrólise do BFS, na condição otimizada, na ausência e presença do promotor de turbulência. A identificação dos ácidos foi realizada através da comparação do tempo de retenção dos picos cromatográficos das amostras com os de ácidos carboxílicos de referência, sendo que a concentração foi estimada através de curvas de calibrações previamente obtidas no LaPE. Como pode ser observado na Figura 3.28, na ausência de promotor de turbulência, os principais ácidos carboxílicos encontrados foram: oxálico, tartrônico, glioxílico, láctico e adípico, que com exceção do láctico, foram também identificados quando a eletrólise foi efetuada na presença do promotor de turbulência. Novamente é perceptível a diferença de eficiência: (1) na ausência de promotor de turbulência, os ácidos carboxílicos atingem as concentrações máximas já após uma hora de eletrólise, mas essas concentrações são minimamente reduzidas ao longo das outras 7 h de experimento; (2) na presença do promotor de turbulência, os ácidos carboxílicos atingem suas concentrações máximas entre 1–2 h de eletrólise e são completamente consumidos em até 6 h, com exceção do ácido oxálico. O ácido oxálico foi o ácido formado em maiores concentrações em ambas as situações investigadas, e como pode ser visualizado na Figura 3.29, esse ácido além de possuir a menor cadeia carbônica (juntamente com o glioxílico), possui o maior grau de oxidação.

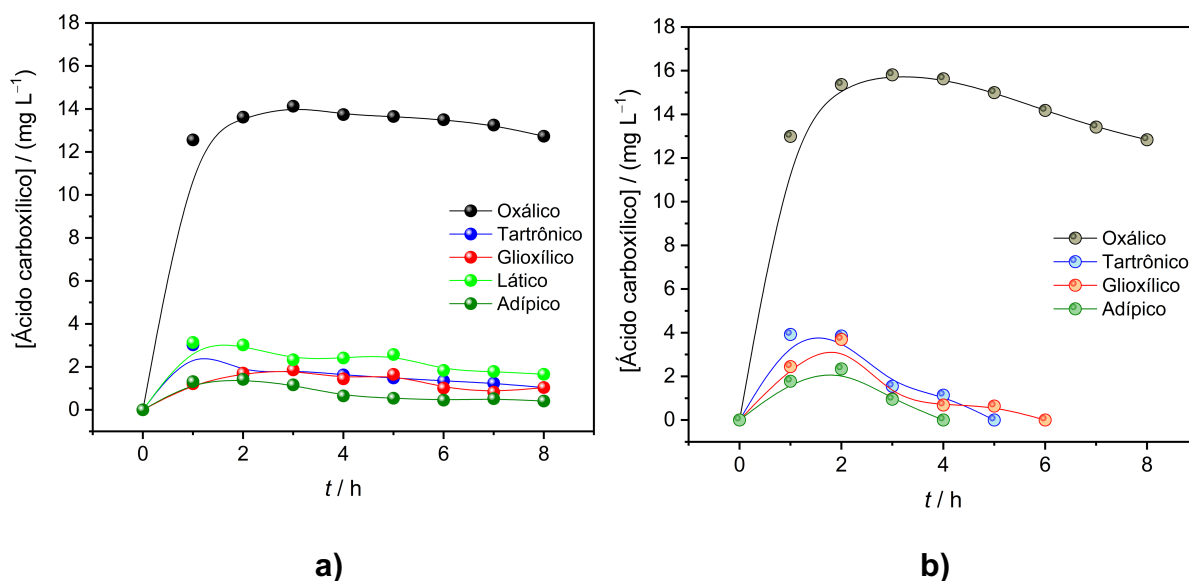


FIGURA 3.28 – Concentrações dos ácidos carboxílicos em função do tempo de eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para as situações de a) ausência e b) presença do promotor de turbulência, obtidas para a condição de eletrólise otimizada. Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$  e pH = sem controle.

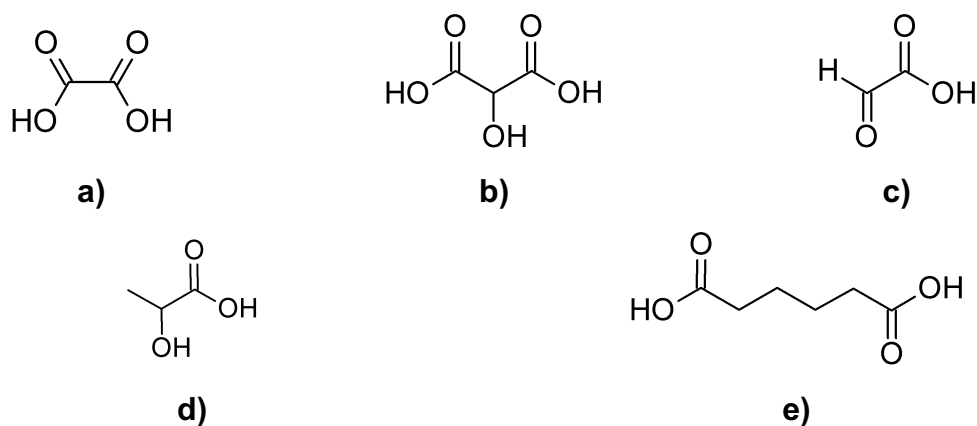


FIGURA 3.29 – Estruturas químicas dos ácidos carboxílicos de cadeia curta identificados durante a eletrólise de uma solução de BFS 100 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para as situações de ausência e presença de promotor de turbulência: a) oxálico, b) tartrônico, c) glioxílico, d) láctico e e) adípico. Condições experimentais:  $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_v = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle.

Até esta etapa do trabalho, já foi demonstrado que quando a eletrólise é efetuada na presença do promotor de turbulência, o BFS e os intermediários de oxidação iniciais são completamente removidos ao longo das 8 h de eletrólise. No



entanto, a determinação de ácidos carboxílicos indicou que, ao final, ainda resta ácido oxálico numa concentração de  $\sim 13 \text{ mg L}^{-1}$ . Essa concentração de ácido oxálico corresponde a uma concentração de COT de  $\sim 3,4 \text{ mg L}^{-1}$ , valor este próximo ao valor médio encontrado ao final da eletrólise na presença do promotor de turbulência ( $[\text{COT}]_f$  médio  $\approx 3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), mostrado como valor relativo na Figura 3.23. Isso indica que, ao final das 8 h de eletrólise, o ácido oxálico é o único intermediário de oxidação final ainda existente na solução, dentre os investigados.

A presença desses ácidos carboxílicos de cadeias curtas é comum nos trabalhos que investigam a degradação eletroquímica de poluentes orgânicos, embora nem sempre seja feita a sua determinação. Citando alguns trabalhos do LaPE: Coledam et al.<sup>98</sup>, ao estudarem a degradação da norfloxacin utilizando anodos de DDB, determinaram os ácidos butírico, glicólico, glioxílico, oxálico, oxâmico, propiônico e tartrônico; Carneiro et al.<sup>111</sup> relataram a identificação dos ácidos acético, fórmico, oxálico, oxâmico e tartrônico durante um estudo da degradação da enrofloxacin utilizando um anodo de DDB; Sánchez-Montes et al.<sup>112</sup> encontraram os ácidos oxálico, málico, glicólico, fórmico e propiônico durante um estudo da degradação da norfloxacin com eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$ . Entre os trabalhos mais recentes na literatura, no de Ganiyu et al.<sup>124</sup>, que investigaram a degradação eletroquímica do paracetamol em diferentes meios utilizando um anodo de  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , é relatada a determinação dos ácidos oxálico, oxâmico, maleico, acético e glioxílico.

### 3.2.5.3. Avaliação da toxicidade

Tão importante quanto remover o BFS e toda a sua carga orgânica e dos seus produtos de degradação eletroquímica, é não gerar compostos mais tóxicos ao longo do processo de tratamento. Por esse motivo, é desejável a execução de testes de toxicidade para avaliar a atividade da solução eletrolisada frente a diferentes micro-organismos. Como as eletrólises são efetuadas na presença de um eletrólito de suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), as opções de organismos que são tolerantes a esse meio são limitadas. Como demonstrado por Sánchez-Montes<sup>125</sup> durante o seu mestrado, soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $2 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $2 \text{ g L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  não desempenham efeito nocivo sobre as larvas de *Artemia salina*. Além disso, esse microcrustáceo é uma das

opções mais viáveis, pois seus cistos são baratos e podem ser facilmente comprados, a metodologia do teste é simples e requer pequenos volumes de amostra.

Inicialmente, realizou-se um ensaio com LSS (controle positivo), que é considerado um referencial de composto tóxico, para verificar a sensibilidade dos cistos de *Artemia salina* que foram adquiridos. Este ensaio foi realizado utilizando soluções preparadas com [LSS] = 10,0, 13,5, 18,0, 24,0 e 32,0 mg L<sup>-1</sup> em sal artificial 35 g L<sup>-1</sup>. Como controle negativo, utilizou-se somente a solução de sal artificial e essa foi denominada de branco. Os resultados foram utilizados para a determinação do valor de CL<sub>50</sub>, através do método Trimmed Spearman-Kärber<sup>83</sup>. Neste caso, para o LSS foi obtido CL<sub>50</sub> = 20,2 mg L<sup>-1</sup>, valor muito próximo ao recomendado para que o método tenha validade ( $13,3 \leq CL_{50} \leq 19,9$  mg L<sup>-1</sup>), segundo Vanhaecke et al.<sup>82</sup>. Ainda segundo esses autores, outro parâmetro que deve ser considerado para assegurar a confiabilidade do teste é a mortalidade no branco, que não deve exceder a 10%; neste caso, ocorreu 0% de mortalidade.

Em seguida, realizou-se um ensaio utilizando soluções contendo diferentes concentrações de BFS (3,12; 6,25; 12,5; 25; 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>), preparadas em sal marinho artificial 35 g L<sup>-1</sup>, mas nenhuma dessas concentrações mostrou-se tóxica. O ensaio foi então repetido, agora utilizando outras concentrações de BFS: 50; 75; 100; 150; 200; 300, 400 e 600 mg L<sup>-1</sup> (limitando-se a esta maior concentração devido à baixa solubilidade do BFS em água). Novamente, nenhuma dessas concentrações provocou a morte das larvas de *Artemia salina*, o que causou bastante surpresa, pois nessa mesma época o ensaio foi também efetuado para o BFA, com os mesmos cistos, e para este composto o valor de CL<sub>50</sub> foi de 28,9 mg L<sup>-1</sup>. A partir deste resultado, pode-se inferir que a toxicidade do análogo BFS é inferior ao do BFA, em concordância com a recente revisão de Qiu et al.<sup>35</sup> Desta forma, a metodologia para determinação da toxicidade utilizando este micro-organismo foi considerada insatisfatória. Apesar da *Artemia salina* não ser sensível ao BFS nas concentrações avaliadas, realizou-se ensaios de toxicidade de amostras coletadas ao longo de eletrólises conduzidas na condição otimizada, na ausência e presença do promotor de turbulência, pois pelo menos um dos intermediários eletrogerados poderia, possivelmente, ter algum grau de toxicidade para as larvas da *Artemia salina*, no entanto nenhuma das amostras mostrou-se tóxica, como já era esperado.

Há um crescente interesse em prever os efeitos tóxicos de novos compostos químicos através de suas estruturas e propriedades físico-químicas, uma

vez que uma predição confiável poderia substituir testes utilizando animais. Além disso, no caso de estudos de degradação, através da simulação é possível estimar o efeito isolado de cada um dos intermediários identificados, enquanto um ensaio de toxicidade refletiria a toxicidade da amostra, que contém uma mistura de vários intermediários. Neste sentido, utilizando o programa ECOSAR, foram estimadas as toxicidades aguda e crônica para os níveis tróficos produtores, consumidores primários e consumidores secundários (algas, dâfnias e peixes, respectivamente) para a molécula do BFS e os seus intermediários de oxidação iniciais e finais identificados. Os resultados obtidos dessas predições estão apresentados na Tabela 3.9, cujos valores são categorizados como não nocivo, nocivo, tóxico ou muito tóxico, de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos<sup>126</sup>, referido pela sigla GHS (do inglês *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals*), apresentado na Tabela 3.10. Cabe ressaltar que esses valores numéricos de toxicidade aguda e crônica exprimem uma relação inversa à toxicidade, ou seja, menores valores indicam maiores toxicidades.

Analisando os valores de toxicidade, verifica-se que, de uma forma geral, os organismos de níveis tróficos inferiores são mais sensíveis, pois para eles se obteve menores valores para  $CL_{50}$ ,  $CE_{50}$  (concentração eficaz que induz metade do efeito máximo) e ChV (toxicidade crônica). Além disso, os compostos que possuem os maiores valores estimados de  $\log K_{ow}$  são os que se apresentaram mais tóxicos para os organismos considerados.  $K_{ow}$  é definido como a razão das concentrações deste composto em octanol e em água, no equilíbrio, após sua dissolução em um sistema bifásico constituído por estes dois solventes imiscíveis. O valor do logaritmo decimal de  $K_{ow}$  indica se um composto orgânico é hidrofílico ( $\log K_{ow} < 4,0$ ) ou hidrofóbico ( $\log K_{ow} > 4,0$ ), estes últimos com tendência a bioacumulação, principalmente em ambientes aquáticos. Deste modo, o BFS e o intermediário  $m/z$  265, que possuem maior caráter hidrofóbico e uma pequena tendência a se acumularem em tecidos adiposos, apresentam os menores valores de  $CL_{50}$ ,  $CE_{50}$  e ChV, sendo nocivos quando os organismos são expostos por longos períodos de tempos (toxicidade crônica). Os demais intermediários identificados são classificados como não nocivos. Em relação aos ácidos carboxílicos, verifica-se que todos possuem elevados valores de  $CL_{50}$ ,  $CE_{50}$  e ChV; por exemplo, aquele que possui o menor valor, o ácido glioxílico, é considerado nocivo para algas quando em concentrações razoavelmente altas, superiores a  $758 \text{ mg L}^{-1}$ . Este fato sugere uma interessante

discussão entre os profissionais que aplicam a eletroquímica como metodologia para tratamento de efluentes: uma vez que os intermediários de oxidação iniciais sejam completamente removidos, é mesmo necessário continuar o tratamento (entende-se: consumo de energia) para que os ácidos carboxílicos de cadeias curtas e o COT sejam também completamente removidos? Caso a resposta a esta pergunta é de que efetivamente não é necessário, a eletrólise do BFS na presença do promotor de turbulência poderia ter sido parada após apenas 4,5 h, ao invés de ser mantida até completar 8 h, por exemplo.

TABELA 3.9 – Toxicidade estimada para o BFS e seus intermediários de degradação eletroquímica utilizando o programa ECOSAR. Os valores de toxicidade podem ser classificados de acordo com a Tabela 3.10.

| Intermediário        | log $K_{ow}$ | Toxicidade aguda / (g L <sup>-1</sup> ) |                                    |                                  | Toxicidade crônica (ChV) / (g L <sup>-1</sup> ) |        |        |
|----------------------|--------------|---|------------------------------------|----------------------------------|---|--------|--------|
|                      |              | Peixe<br>(96 h CL <sub>50</sub> )       | Dáfnia<br>(48 h CL <sub>50</sub> ) | Alga<br>(96 h CE <sub>50</sub> ) | Peixe   | Dáfnia | Alga   |
| <i>m/z</i> 149 (BFS) | 1,52         | 0,557                                   | 0,302                              | 0,187                            | 0,0517  | 0,0261 | 0,0445 |
| <i>m/z</i> 173       | -0,94        | 63,1                                    | 27,3                               | 6,61                             | 4,48  | 1,25   | 0,945  |
| <i>m/z</i> 187       | -0,28        | 17,3                                    | 7,94                               | 2,48                             | 1,32  | 0,431  | 0,405  |
| <i>m/z</i> 265       | 1,17         | 1,23                                    | 0,645                              | 0,349                            | 0,109   | 0,0507 | 0,0771 |
| <i>m/z</i> 281       | 0,40         | 6,34                                    | 3,10                               | 1,25                             | 0,520   | 0,201  | 0,237  |
| ácido oxálico        | -1,74        | 168                                     | 67,5                               | 12,1                             | 10,9  | 2,52   | 1,47   |
| ácido tartrônico     | -2,47        | 1,02 × 10 <sup>4</sup>                  | 3,85 × 10 <sup>3</sup>             | 520                              | 615   | 119    | 54,3   |
| ácido glioxílico     | -1,40        | 69,2                                    | 28,7                               | 5,83                             | 4,67  | 1,17   | 0,758  |
| ácido láctico        | -0,72        | 177                                     | 78,8                               | 21,3                             | 13,0  | 3,89   | 3,24   |
| ácido adípico        | 0,08         | 46,9                                    | 22,6                               | 8,56                             | 3,78  | 1,40   | 1,56   |



 não nocivo       nocivo

TABELA 3.10 – Classificação de toxicidade para organismos aquáticos, de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos<sup>126</sup>.

| Intervalo de concentração   | Classificação |
|---|---------------|
| $CL_{50} / CE_{50} / ChV \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$                                | Muito tóxico  |
| $CL_{50} / E_{50} / ChV > 1 \text{ mg L}^{-1}$ mas $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$    | Tóxico        |
| $CL_{50} / CE_{50} / ChV > 10 \text{ mg L}^{-1}$ mas $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ | Nocivo        |
| $CL_{50} / E_{50} / ChV > 100 \text{ mg L}^{-1}$                                  | Não nocivo    |

## 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As caracterizações hidrodinâmicas realizadas através de cronoamperometrias em fluxo confirmaram que a velocidade do transporte de massa pode ser aumentada ao se utilizar maiores vazões e também ao se preencher o canal eletrolítico com um promotor de turbulência. Esta última estratégia foi a mais eficiente, sendo melhor quanto maior o número de telas que compõem o promotor; com o promotor de turbulência de três telas, os valores de coeficiente de transferência de massa foram aproximadamente triplicados em relação à situação de ausência de promotor, independentemente da vazão. Em parte, esse resultado foi consequência da maior velocidade de escoamento no interior do reator, causada pela obstrução parcial do canal pelas telas do promotor. Como consequência, na presença deste promotor de turbulência foram obtidas as menores espessuras da camada de difusão de Nernst e as maiores densidades de corrente limite. Esta foi uma informação importante na escolha da densidade de corrente a ser aplicada durante os experimentos de eletrólise.

As cinéticas de degradação e mineralização eletroquímica do BFS, que são independentes do pH da solução, foram significativamente melhoradas com a utilização do promotor de turbulência, quando foram obtidas eficiências de corrente de mineralização de até 40%. Os maiores valores de  $k_{\text{BFS}}$  e  $k_{\text{COT}}$  obtidos na presença do promotor de turbulência demonstram a possibilidade de redução dos tempos de tratamento para que adequadas taxas de remoção de BFS e COT sejam obtidas, com consequente redução do consumo de energia (menor custo monetário).

Na condição otimizada de eletrólise ( $j = 14 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q_V = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH = sem controle), foram identificados cinco intermediários de oxidação inicial ( $m/z = 173, 187, 265a, 265b$  e  $281$ ), formados por hidroxilações e/ou clivagem da molécula no grupo funcional sulfonila. O fato de os mesmos cinco intermediários terem sido identificados na ausência e presença do promotor de turbulência é um indício de que o mecanismo da degradação eletroquímica do BFS é o mesmo, apenas alteram-se as velocidades das reações, já que o promotor de turbulência proporciona um maior transporte de massa. Em relação aos intermediários de oxidação finais, quando a eletrólise foi efetuada na ausência do promotor de turbulência foram identificados cinco ácidos carboxílicos (oxálico, tartrônico, glioxílico, láctico e adípico),

que não foram completamente removidos ao longo das 8 h de eletrólise. Quatro desses ácidos carboxílicos foram também identificados durante a eletrólise realizada na presença do promotor de turbulência, mas, com exceção do oxálico, foram completamente removidos já em 6 h de experimento. A eficiência do tratamento eletroquímico não pôde ser avaliada em termos de toxicidade para a *Artemia salina*, já que nem o BFS e nem seus intermediários de degradação (nas concentrações formadas) tiveram efeito nocivo a este microcrustáceo. De qualquer modo, a partir de simulações de toxicidade utilizando o programa ECOSAR, estimou-se que o BFS e o intermediário *m/z* 265 apresentam os menores valores de  $CL_{50}$ ,  $CE_{50}$  e ChV para algas, dáfnias e peixes, e são considerados nocivos quando os organismos são expostos por longos períodos de tempos (toxicidade aguda).

Desta forma, a partir dos resultados apresentados nesta tese conclui-se que a utilização de um promotor de turbulência pode melhorar significativamente a eficiência de degradação e mineralização de compostos orgânicos, com associada redução do tempo e do custo de tratamento. Assim, pode ser bastante vantajoso o uso de promotores de turbulência em processos eletroquímicos industriais que envolvam baixas concentrações de espécies poluentes, como é bastante comum em tratamentos de efluentes que contêm compostos orgânicos ou íons metálicos.

Finalmente, recomenda-se que o efeito de diferentes promotores de turbulência seja mais aprofundadamente investigado, dado que, por exemplo, a tecnologia de impressão 3D pode ser usada para confeccionar telas com diferentes espessuras, tamanhos e formatos das áreas vazadas, feitas de materiais variados (mais ou menos maleáveis). Recomenda-se também que sejam mais bem exploradas as situações em que a utilização do promotor de turbulência resultou nos maiores fatores de aumento de remoção de BFS e COT ( $\gamma_{BFS}$  e  $\gamma_{COT}$ , respectivamente): elevadas concentrações e elevadas razões  $j/j_{lim}$ . Dessa forma, sugere-se que em possíveis estudos futuros sobre a aplicação de promotores de turbulência na degradação e mineralização eletroquímica de compostos orgânicos sejam utilizadas soluções com maiores concentrações de COT (ou até mesmo a utilização de um efluente industrial real). Além disso, aconselha-se investigar a utilização de um maior valor inicial de densidade de corrente, que, ao longo da eletrólise, deve ser gradativamente reduzido para que elevados valores de eficiência de corrente de mineralização sejam obtidos ao longo de todo o tratamento eletroquímico.



## 5. REFERÊNCIAS

1. SECRETARIA DE COMUNICAÇÃO SOCIAL DO SENADO FEDERAL. "Escassez de água – Cada gota é preciosa". Em discussão. 23 ed. Brasília, 2014. p. 29..
2. "Observando o Tietê 2018 – O retrato da qualidade da água e a evolução dos indicadores de impacto do Projeto Tietê". Disponível em: [https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2018/09/SOSMA\\_Observando-Tiete-2018.pdf](https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2018/09/SOSMA_Observando-Tiete-2018.pdf) (acessado em: 26/3/2019).
3. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL E SECRETARIA NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. "Diagnóstico dos serviços de água e esgoto – 2017". Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS. Brasília, 2019. p. 226.
4. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE E UN-HABITAT. "Piloting the monitoring methodology and initial findings for SDG indicator 6.3.1". Progress on safe treatment and use of wastewater. Geneva, 2018. p. 40.
5. VON SPERLING, M. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. London, IWA Publishing, 2007. p. 304.
6. PRASSE, C.; STALTER, D.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; OEHLMANN, J. & TERNES, T. A. "Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies". *Water Res.*, **87**: 237–270, 2015.
7. AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S. & XU, J. "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review". *J. Hazard. Mater.*, **323**: 274–298, 2017.
8. GRANDCLÉMENT, C.; SEYSSIECQ, I.; PIRAM, A.; WONG-WAH-CHUNG, P.; VANOT, G.; TILIACOS, N.; ROCHE, N. & DOUMENQ, P. "From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review". *Water Res.*, **111**: 297–317, 2017.
9. MONTAGNER, C.; SODRÉ, F.; ACAYABA, R.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M.; PESCARA, I.; ALBUQUERQUE, A.; UMBUZEIRO, G. & JARDIM, W. "Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo state, Brazil". *J. Braz. Chem. Soc.*, **30**(3): 614–632, 2019.
10. GRUCHLIK, Y.; LINGE, K. & JOLL, C. "Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review". *J. Environ. Manage.*, **206**: 202–214, 2018.
11. GUERRA, P.; KIM, M.; TESLIC, S.; ALAEE, M. & SMYTH, S. A. "Bisphenol-A removal in various wastewater treatment processes: Operational conditions, mass balance, and optimization". *J. Environ. Manage.*, **152**: 192–200, 2015.

12. COMISSÃO EUROPÉIA. "Commission implementing regulation (EU) No. 321/2011". Official Journal of the European Union, 2011. p. 2.
13. MERCOSUL. "Regulamento técnico Mercosul sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos". Resolução ANVISA RDC nº 56 de 16 de novembro de 2012.
14. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. "Indirect Food Additives: Polymers". Federal Register., 77(137): 41899–41902, (2012).
15. MERCOGLIANO, R. & SANTONICOLA, S. "Investigation on bisphenol A levels in human milk and dairy supply chain: A review". Food Chem. Toxicol., **114**: 98–107, 2018.
16. ALMEIDA, S. RAPOSO, A.; ALMEIDA-GONZÁLEZ, M. & CARRASCOSA, C. "Bisphenol A: Food exposure and impact on human health". Compr. Rev. Food Sci. Food Saf., **17**(6): 1503–1517, 2018.
17. MATHEW, H. & MAHALINGAIAH, S. "Do prenatal exposures pose a real threat to ovarian function? Bisphenol A as a case study". Reproduction, **157**(4): R143–R157, 2019.
18. CARIATI, F.; D'UONNO, N.; BORRILLO, F.; IERVOLINO, S.; GALDIERO, G. & TOMAIUOLO, R. "Bisphenol a: an emerging threat to male fertility". Reprod. Biol. Endocrinol., **17**(1): 6, 2019.
19. SHENG, Z.; WANG, C.; REN, F.; LIU, Y. & ZHU, B. "Molecular mechanism of endocrine-disruptive effects induced by bisphenol A: The role of transmembrane G-protein estrogen receptor 1 and integrin  $\alpha\beta3$ ". J. Environ. Sci., **75**: 1–13, 2019.
20. ALJADEFF, G.; LONGHI, E. & SHOENFELD, Y. "Bisphenol A: A notorious player in the mosaic of autoimmunity". Autoimmunity, **51**(8): 370–377, 2018.
21. MURATA, M. & KANG, J.-H. "Bisphenol A (BPA) and cell signaling pathways". Biotechnol. Adv., **36**(1): 311–327, 2018.
22. MAGUERESSE-BATTISTONI, B. LE; MULTIGNER, L.; BEAUSOLEIL, C. & ROUSSELLE, C. "Effects of bisphenol A on metabolism and evidences of a mode of action mediated through endocrine disruption". Mol. Cell. Endocrinol., **475**: 74–91, 2018.
23. TUDURÍ, E.; MARROQUI, L.; SANTOS, R. S.; QUESADA, I.; FUENTES, E. & ALONSO-MAGDALENA, P. "Timing of exposure and bisphenol-A: Implications for diabetes development". Front. Endocrinol., **9**: 1–10, 2018.
24. CHLUDZIŃSKA, S.; MODZELEWSKA, P.; KODA, M.; LEWKO, J. & RESZEĆ, J. "The role of bisphenol A in the carcinogenesis process". Med. Stud., **34**(3): 246–251, 2018.
25. JALAL, N.; SURENDRANATH, A. R.; PATHAK, J. L.; YU, S. & CHUNG, C. Y. "Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic". Toxicol. Reports, **5**: 76–84, 2018.

26. LIAO, C.; LIU, F.; GUO, Y.; MOON, H.; NAKATA, H.; WU, Q. & KANNAN, K. "Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: Implications for human exposure". *Environ. Sci. Technol.*, **46**(16): 9138–9145, 2012.
27. YE, X.; WONG, L.-Y.; KRAMER, J.; ZHOU, X.; JIA, T. & CALAFAT, A. M. "Urinary concentrations of bisphenol A and three other bisphenols in convenience samples of U.S. adults during 2000 – 2014". *Environ. Sci. Technol.*, **49**(19): 11834–11839, 2015.
28. LIAO, C.; LIU, F. & KANNAN, K. "Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol A residues". *Environ. Sci. Technol.*, **46**(12): 6515–6522, 2012.
29. SUN, Q.; WANG, Y.; LI, Y.; ASHFAQ, M.; DAI, L.; XIE, X. & YU, C.-P. "Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China". *Environ. Pollut.*, **225**: 542–549, 2017.
30. SUN, X.; PENG, J.; WANG, M.; WANG, J.; TANG, C.; YANG, L.; LEI, H.; LI, F.; WANG, X. & CHEN, J. "Determination of nine bisphenols in sewage and sludge using dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. A*, **1552**: 10–16, 2018.
31. XUE, J. & KANNAN, K. "Mass flows and removal of eight bisphenol analogs, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in two wastewater treatment plants in New York state, USA". *Sci. Total Environ.*, **648**: 442–449, 2019.
32. WU, L.-H.; ZHANG, X.-M.; WANG, F.; GAO, C.-J.; CHEN, D.; PALUMBO, J. R.; GUO, Y. & ZENG, E. Y. "Occurrence of bisphenol S in the environment and implications for human exposure: A short review". *Sci. Total Environ.*, **615**: 87–98, 2018.
33. BJÖRNSDOTTER, M. K.; BOER, J. DE & BALLESTEROS-GÓMEZ, A. "Bisphenol A and replacements in thermal paper: A review". *Chemosphere*, **182**: 691–706, 2017.
34. CHEN, D.; KANNAN, K.; TAN, H.; ZHENG, Z.; FENG, Y.-L.; WU, Y. & WIDELKA, M. "Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity — A Review". *Environ. Sci. Technol.*, **50**(11): 5438–5453, 2016.
35. QIU, W.; ZHAN, H.; HU, J.; ZHANG, T.; XU, H.; WONG, M.; XU, B. & ZHENG, C. "The occurrence, potential toxicity, and toxicity mechanism of bisphenol S, a substitute of bisphenol A: A critical review of recent progress". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **173**: 192–202, 2019.
36. QIU, W.; LIU, S.; YANG, F.; DONG, P.; YANG, M.; WONG, M. & ZHENG, C. "Metabolism disruption analysis of zebrafish larvae in response to BPA and BPA analogs based on RNA-Seq technique". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **174**: 181–188, 2019.
37. SILVA, J. P. A.; RAMOS, J. G.; CAMPOS, M. S.; SILVA LIMA, D.; AZEVEDO

- BRITO, P. V.; MENDES, E. P.; TABOGA, S. R.; BIANCARDI, M. F.; GHEDINI, P. C. & SANTOS, F. C. A. "Bisphenol-S promotes endocrine-disrupting effects similar to those promoted by bisphenol-A in the prostate of adult gerbils". *Reprod. Toxicol.*, **85**: 83–92, 2019.
38. MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G. & HÜBNER, U. "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review". **139**: 118–131, 2018.
39. MEHRABANI-ZEINABAD, M.; ACHARI, G. & LANGFORD, C. H. "Advanced oxidative degradation of bisphenol A and bisphenol S". *J. Environ. Eng. Sci.*, **10**(4): 92–102, 2015.
40. MEHRABANI-ZEINABAD, M.; ACHARI, G. & LANGFORD, C. H. "Degradation of bisphenol S using O<sub>3</sub> and/or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with UV in a flow-through reactor". *J. Environ. Eng.*, **142**(8): 06016004-1–06016004-4, 2016.
41. SHAO, P.; DUAN, X.; XU, J.; TIAN, J.; SHI, W.; GAO, S.; XU, M.; CUI, F. & WANG, S. "Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenol S". *J. Hazard. Mater.*, **322**: 532–539, 2017.
42. WANG, Q.; LU, X.; CAO, Y.; MA, J.; JIANG, J.; BAI, X. & HU, T. "Degradation of bisphenol S by heat activated persulfate: Kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals". *Chem. Eng. J.*, **328**: 236–245, 2017.
43. IMEN, N.; RADHOUAN, L. M.; RAYANA, B.; CHIHEB, M. & NIZAR, B. "Electrochemical advanced oxidation of 4,4'-Sulfonyldiphenol on BDD and Pt anodes in aqueous medium". *Int. J. Eng. Res. Technol.*, **3**(5): 436–442, 2014.
44. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & PANIZZA, M. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment". *Curr. Opin. Electrochem.*, **11**(1): 62–71, 2018.
45. FENG, Y.; YANG, L.; LIU, J. & LOGAN, B. E. "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation". *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **2**(5): 800–831, 2016.
46. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I. & SCIALDONE, O. "Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review". *Chem. Rev.*, **115**(24): 13362–13407, 2015.
47. CHAPLIN, B. P. "Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications". *Environ. Sci. Process. Impacts.*, **16**(6): 1182–1203, 2014.
48. MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E. & VILAR, V. J. P. "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters". *Appl. Catal. B Environ.*, **202**: 217–261, 2017.
49. GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D. & CHONG, M. N. "Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review". *Process Saf. Environ. Prot.*, **113**: 48–67, 2018.

50. MA, P.; MA, H.; SABATINO, S.; GALIA, A. & SCIALDONE, O. "Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity". *Chem. Eng. J.*, **336**: 133–140, 2018.
51. BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review". *Appl. Catal. B Environ.*, **166–167**: 603–643, 2015.
52. FERNANDES, A.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L. & LOPES, A. "Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future". *Appl. Catal. B Environ.*, **176–177**: 183–200, 2015.
53. MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E. & VILAR, V. J. P. "Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables". *Appl. Catal. B Environ.*, **182**: 161–171, 2016.
54. NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M. & OTURAN, M. A. "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes". *Chemosphere*, **197**: 210–227, 2018.
55. SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A. & SILLANPÄÄ, M. "Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review". *J. Electroanal. Chem.*, **754**: 46–56, 2015.
56. SKOOG, D.; DONALD WEST; HOLLER, J. & CROUCH, S. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução: GRASSI, M.; Revisão técnica: PASQUINI, C. São Paulo, Cengage Learning, 2008. p. 999.
57. COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, **39**(11–12): 1857–1862, 1994.
58. KAPAŁKA, A.; FÓTI, G.; & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**(1): 7–16, 2007.
59. KAPAŁKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "The importance of electrode material in environmental electrochemistry". *Electrochim. Acta*, **54**(7): 2018–2023, 2009.
60. YANG, N.; YU, S.; MACPHERSON, J. V.; EINAGA, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, G.; SWAIN, G. M. & JIANG, X. "Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications". *Chem. Soc. Rev.*, **48**(1): 157–204, 2019.
61. EINAGA, Y. "Development of Electrochemical applications of boron-doped diamond electrodes". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**(12): 1752–1762, 2018.
62. COBB, S. J.; AYRES, Z. J. & MACPHERSON, J. V. "Boron doped diamond: A designer electrode material for the twenty-first century". *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **11**(1): 463–484, 2018.
63. MACPHERSON, J. V. "A practical guide to using boron doped diamond in

- electrochemical research". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(5): 2935–2949, 2015.
64. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**(2): 191–199, 2005.
65. ENACHE, T. A.; CHIORCEA-PAQUIM, A.-M.; FATIBELLO-FILHO, O. & OLIVEIRA-BRETT, A. M. "Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode". *Electrochem. commun.*, **11**(7): 1342–1345, 2009.
66. PLETCHER, D. & WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*. 2<sup>a</sup> ed. Dordrecht, Springer Netherlands, 1993. p. 669.
67. BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2<sup>a</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 2000. p. 850.
68. CARLSSON, L. "Design and performance of a modular, multi-purpose electrochemical reactor". *J. Electrochem. Soc.*, **130**(2): 342, 1983.
69. BROWN, C. J.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C.; HAMMOND, J. K. & ROBINSON, D. "Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser". *J. Appl. Electrochem.*, **22**(7): 613–619, 1992.
70. BROWN, C. J.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C.; HAMMOND, J. K. & ROBINSON, D. "Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser". *J. Appl. Electrochem.*, **23**(1): 38–43, 1993.
71. RIVERA, F. F.; LEÓN, C. P.; NAVA, J. L. & WALSH, F. C. "The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications". *Electrochim. Acta*, **163**: 338–354, 2015.
72. RIVERA, F. F.; LEÓN, C. P.; WALSH, F. C. & NAVA, J. L. "The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: The FM01-LC flow cell". *Electrochim. Acta*, **161**: 436–452, 2015.
73. TAAMA, W. M.; PLIMLEY, R. E. & SCOTT, K. "Mass transfer rates in a DEM electrochemical cell". *Electrochim. Acta*, **41**(4): 543–548, 1996.
74. RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P. & WALSH, F. C. "Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters". *Electrochim. Acta*, **41**(4): 591–603, 1996.
75. COLLI, A. N. & BISANG, J. M. "Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model". *Electrochim. Acta*, **56**(21): 7312–7318, 2011.
76. FRÍAS-FERRER, Á.; TUDELA, I.; LOUISNARD, O.; SÁEZ, V.; ESCLAPEZ, M. D.; DÍEZ-GARCÍA, M. I.; BONETE, P. & GONZÁLEZ-GARCÍA, J. "Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods". *Chem. Eng. J.*, **169**(1–3): 270–281, 2011.
77. BENGUA, C.; MONTILLET, A.; LEGENTILHOMME, P. & LEGRAND, J. "Characterization and modeling of the hydrodynamic behavior in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time



- distribution". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(7): 2199–2206, 2000.
78. RAGNINI, C. de A. R. Desenvolvimento e Otimização de Reatores com Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Campinas, Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP, 2001. Tese de doutorado, 164 p.
79. VEROLI, A. B. Estudo da Eletro-Oxidação do Paracetamol Utilizando um Reator Eletroquímico em Fluxo com Eletrodo de Diamante Dopado com Boro. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2017. Tese de doutorado, 124 p.
80. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. A. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.*, **83**(8): 1204, 2006.
81. CHAI, X.-S.; HOU, Q. X.; LUO, Q. & ZHU, J. . "Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method". *Anal. Chim. Acta*, **507**(2): 281–284, 2004.
82. VANHAECKE, P.; PERSOONE, G.; CLAUS, C. & SORGELOOS, P. "Proposal for a short-term toxicity test with *Artemia nauplii*". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **5**(3): 382–387, 1981.
83. HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C. & THURSTON, R. V. "Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays". *Environ. Sci. Technol.*, **11**(7): 714–719, 1977.
84. GRIFFITHS, M.; LEÓN, C. P. & WALSH, F. C. "Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor)". *AIChE J.*, **51**(2): 682–687, 2005.
85. GONZÁLEZ-GARCÍA, J.; FRÍAS, A.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. & CONESA, J. A. "Characterization of an electrochemical pilot-plant filter-press reactor by hydrodynamic and mass transport studies". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(5): 1132–1142, 2000.
86. IMBERT-GONZÁLEZ, J.; GARCÍA-VALLADARES, O. & GUILLEN-GORDÍN, R. "Influencia de la inserción de hélices cilíndricas sobre el número de Reynolds crítico de un flujo en un espacio anular". *Tecnol. Química*, **36**(2): 183–197, 2016.
87. SHIINA, Y.; TAKIZUKA, T. & OKAMOTO, Y. "Flow around turbulence promoters in parallel channel, (I)". *J. Nucl. Sci. Technol.*, **19**(9): 720–728, 1982.
88. MIKIC, B. B.; KAPAT, J. & RATNATHICAM, J. "Transition to turbulence in systems with eddy promoters: Implication for the question of transition". *Phys. Fluids A Fluid Dyn.*, **4**(8): 1854–1855, 1992.
89. PICKETT, D. J. *Electrochemical Reactor Design*. 2ª ed. Amsterdam, Elsevier, 1979. p. 536.
90. BRITO, C. N.; FERREIRA, M. B.; MOURA SANTOS, E. C. M.; LEÓN, J. J. L.; GANIYU, S. O. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. "Electrochemical degradation of azo-

- dye Acid Violet 7 using BDD anode: effect of flow reactor configuration on cell hydrodynamics and dye removal efficiency". *J. Appl. Electrochem.*, **48**(12): 1321–1330, 2018.
91. WRAGG, A. A. & LEONTARITIS, A. A. "Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors". *Chem. Eng. J.*, **66**(1): 1–10, 1997.
92. RODRÍGUEZ, A.; RIVERA, F. F.; OROZCO, G.; CARREÑO, G. & CASTAÑEDA, F. "Analysis of inlet and gap effect in hydrodynamics and mass transport performance of a multipurpose electrochemical reactor: CFD simulation and experimental validation". *Electrochim. Acta*, **282**: 520–532, 2018.
93. WALSH, F. C. & PONCE DE LEÓN, C. "Progress in electrochemical flow reactors for laboratory and pilot scale processing". *Electrochim. Acta*, **280**: 121–148, 2018.
94. WALSH, F. & READE, G. "Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 2. Typical reactors and their performance". *Analyst*, **119**(5): 797, 1994.
95. TRINIDAD, P. & WALSH, F. C. "Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor". *Electrochim. Acta*, **41**(4): 493–502, 1996.
96. RODRÍGUEZ, G.; SIERRA-ESPINOSA, F. Z.; ÁLVAREZ, A. & CARRILLO, F. "Experimental study of inlet effects on mass transport in electrochemical filter-press parallel reactors". *Desalin. Water Treat.*, **73**: 127–136, 2017.
97. RODRÍGUEZ, G.; SIERRA-ESPINOSA, F. Z.; TELOXA, J.; ÁLVAREZ, A. & HERNÁNDEZ, J. A. "Hydrodynamic design of electrochemical reactors based on computational fluid dynamics". *Desalin. Water Treat.*, **57**(48–49): 22968–22979, 2016.
98. COLEDAM, D. A. C.; AQUINO, J. M.; SILVA, B. F.; SILVA, A. J. & ROCHA-FILHO, R. C. "Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products". *Electrochim. Acta*, **213**: 856–864, 2016.
99. BERGMANN, M. E. H. Drinking Water Disinfection by In-line Electrolysis: Product and Inorganic By-Product Formation. IN: *Electrochemistry for the Environment*. CHRISTOS COMNINELLIS & CHEN, G. (Eds.). New York, Springer, 2010. p. 567.
100. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chem. Rev.*, **109**(12): 6541–6569, 2009.
101. WACHTER, N. Degradação Eletroquímica do Antibiótico Ciprofloxacina Utilizando Eletrodos de Diamante Dopado com Boro e Dióxido de Chumbo. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado, 128 p.
102. SHEN, B.; WEN, X. & KORSHIN, G. V "Electrochemical oxidation of ciprofloxacin in two different processes: the electron transfer process on the anode



surface and the indirect oxidation process in bulk solutions". *Environ. Sci. Process. Impacts*, **20**(6): 943–955, 2018.

103. PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chem. Eng. J.*, **198–199**: 282–288, 2012.

104. WACHTER, N.; AQUINO, J. M.; DENADAI, M.; BARREIRO, J. C.; SILVA, A. J.; CASS, Q. B.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Optimization of the electrochemical degradation process of the antibiotic ciprofloxacin using a double-sided  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode in a flow reactor: Kinetics, identification of oxidation intermediates and toxicity evaluation". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**(5): 4438–4449, 2019.

105. CORIA, G.; NAVA, J. L. & CARRENO, G. "Electrooxidation of diclofenac in synthetic pharmaceutical wastewater using an electrochemical reactor equipped with a boron doped diamond electrode". *J. Mex. Chem. Soc.*, **58**(3): 303–308, 2014.

106. BUTRÓN, E.; JUÁREZ, M. E.; SOLIS, M.; TEUTLI, M.; GONZÁLEZ, I. & NAVA, J. L. "Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **52**(24): 6888–6894, 2007.

107. NAVA, J. L.; SIRÉS, I. & BRILLAS, E. "Electrochemical incineration of indigo. A comparative study between 2D (plate) and 3D (mesh) BDD anodes fitted into a filter-press reactor". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**(14): 8485–8492, 2014.

108. BRILLAS, E.; SIRÉS, I. & OTURAN, M. A. "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry". *Chem. Rev.*, **109**(12): 6570–6631, 2009.

109. PEREIRA, G. F. Degradação Eletroquímica dos Herbicidas Tebutiuron e Picloram Usando Anodo de Diamante Dopado com Boro ou de Dióxido de Chumbo em um Reator Filtro-Prensa. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2015. Tese de doutorado, 212 p.

110. WILKE, C. R. & CHANG, P. "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions". *AIChE J.*, **1**(2): 264–270, 1955.

111. CARNEIRO, J. F.; AQUINO, J. M.; SILVA, A. J.; BARREIRO, J. C.; CASS, Q. B. & ROCHA-FILHO, R. C. "The effect of the supporting electrolyte on the electrooxidation of enrofloxacin using a flow cell with a BDD anode: Kinetics and follow-up of oxidation intermediates and antimicrobial activity". *Chemosphere*, **206**: 674–681, 2018.

112. SÁNCHEZ-MONTES, I.; FUZER NETO, J. R.; SILVA, B. F.; SILVA, A. J.; AQUINO, J. M. & ROCHA-FILHO, R. C. "Evolution of the antibacterial activity and oxidation intermediates during the electrochemical degradation of norfloxacin in a flow cell with a PTFE-doped  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode: Critical comparison to a BDD anode". *Electrochim. Acta*, **284**: 260–270, 2018.

113. Ranking nacional de tarifas residenciais. Disponível em:

<http://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas> (acessado em: 14/5/2019).

114. ATKINSON, R. "Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants for organic chemicals". *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**(6): 435–442, 1988.
115. RAZAVI, B.; SONG, W.; COOPER, W. J.; GREAVES, J. & JEONG, J. "Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of fibrate pharmaceuticals: Kinetic studies and degradation mechanisms". *J. Phys. Chem. A*, **113**(7): 1287–1294, 2009.
116. MINAKATA, D.; LI, K.; WESTERHOFF, P. & CRITTENDEN, J. "Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO<sup>•</sup>) reaction rate constants". *Environ. Sci. Technol.*, **43**(16): 6220–6227, 2009.
117. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E. & MACKAY, A. "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **36**(1): 1–84, 2006.
118. TULLY, F. P.; RAVISHANKARA, A. R.; THOMPSON, R. L.; NICOVICH, J. M.; SHAH, R. C.; KREUTTER, N. M. & WINE, P. H. "Kinetics of the reactions of hydroxyl radical with benzene and toluene". *J. Phys. Chem.*, **85**(15): 2262–2269, 1981.
119. WANG, X.; MA, J.; WANG, Z.; GUO, R. & HU, X. "Aqueous phototransformation of bisphenol S: The competitive radical-attack pathway to p-hydroxybenzenesulfonic acid". *Water Sci. Technol.*, **70**(3): 540–547, 2014.
120. ADAMS, G. E.; BOAG, J. W. & MICHAEL, B. D. "Reactions of the hydroxyl radical. Part 2. — Determination of absolute rate constants". *Trans. Faraday Soc.*, **61**(1): 1417–1424, 1965.
121. GAO, Y.; JIANG, J.; ZHOU, Y.; PANG, S.-Y.; MA, J.; JIANG, C.; YANG, Y.; HUANG, Z.; GU, J.; GUO, Q.; DUAN, J.-B. & LI, J. "Chlorination of bisphenol S: Kinetics, products, and effect of humic acid". *Water Res.*, **131**: 208–217, 2018.
122. YANG, T.; WANG, L.; LIU, Y.; HUANG, Z.; HE, H.; WANG, X.; JIANG, J.; GAO, D. & MA, J. "Comparative study on ferrate oxidation of BPS and BPAF: Kinetics, reaction mechanism, and the improvement on their biodegradability". *Water Res.*, **148**: 115–125, 2019.
123. LI, J.; JIANG, J.; PANG, S.; GAO, Y.; SUN, S.; WANG, Z.; WANG, P.; WANG, L. & ZHOU, Y. "Transformation of bisphenol AF and bisphenol S by permanganate in the absence/presence of iodide: Kinetics and products". *Chemosphere*, **217**: 402–410, 2019.
124. GANIYU, S. O.; OTURAN, N.; RAFFY, S.; CRETIN, M.; CAUSSERAND, C. & OTURAN, M. A. "Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media". *Sep. Purif. Technol.*, **208**: 142–152, 2019.
125. MONTES, I. J. S. Sistema Híbrido Eletroquímico–Fotoquímico para a Mineralização do Herbicida Tebutiuron. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2016. Dissertação de mestrado, 115 p.

126. UNITED NATIONS Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). 7<sup>a</sup> ed. New York, United Nations, 2017. p. 534.

## Apêndice

## A – Curva analítica para bisfenol S

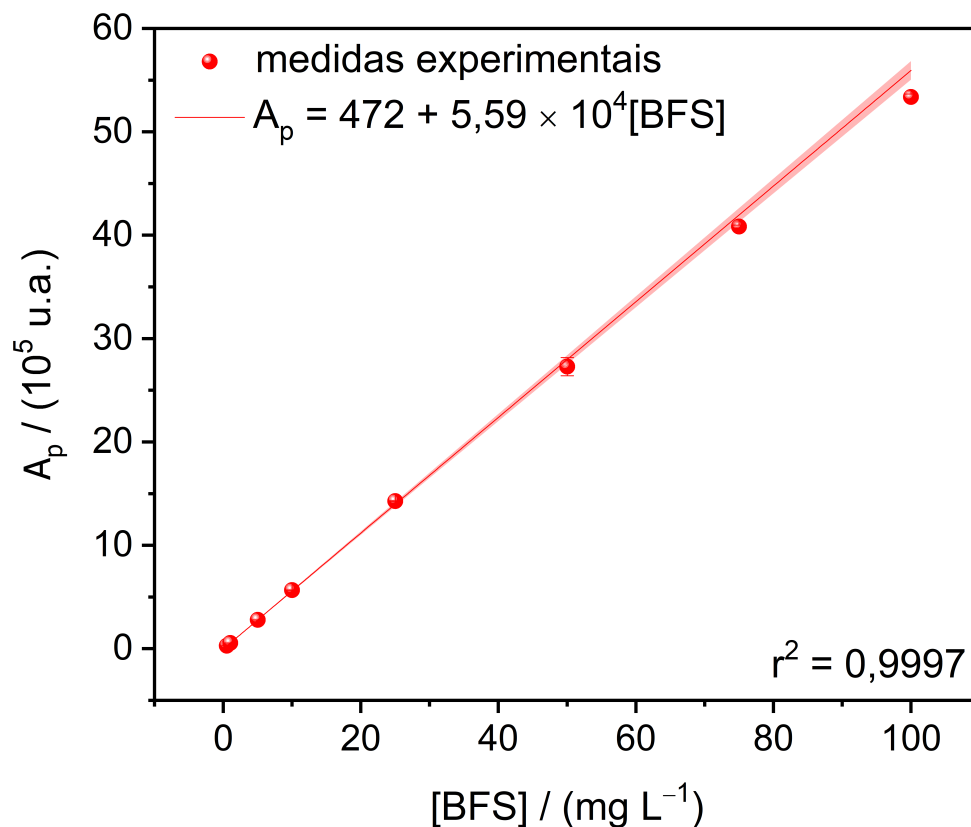


FIGURA A.1 – Curva analítica obtida por CLAE para a determinação de BFS durante as eletrólises. Soluções de BFS, preparadas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com as seguintes concentrações: 0,5, 1,0, 5,0, 10, 25, 50, 75 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Condições cromatográficas usadas: vide seção 2.6.1.

## B – Curva analítica para peróxido de hidrogênio

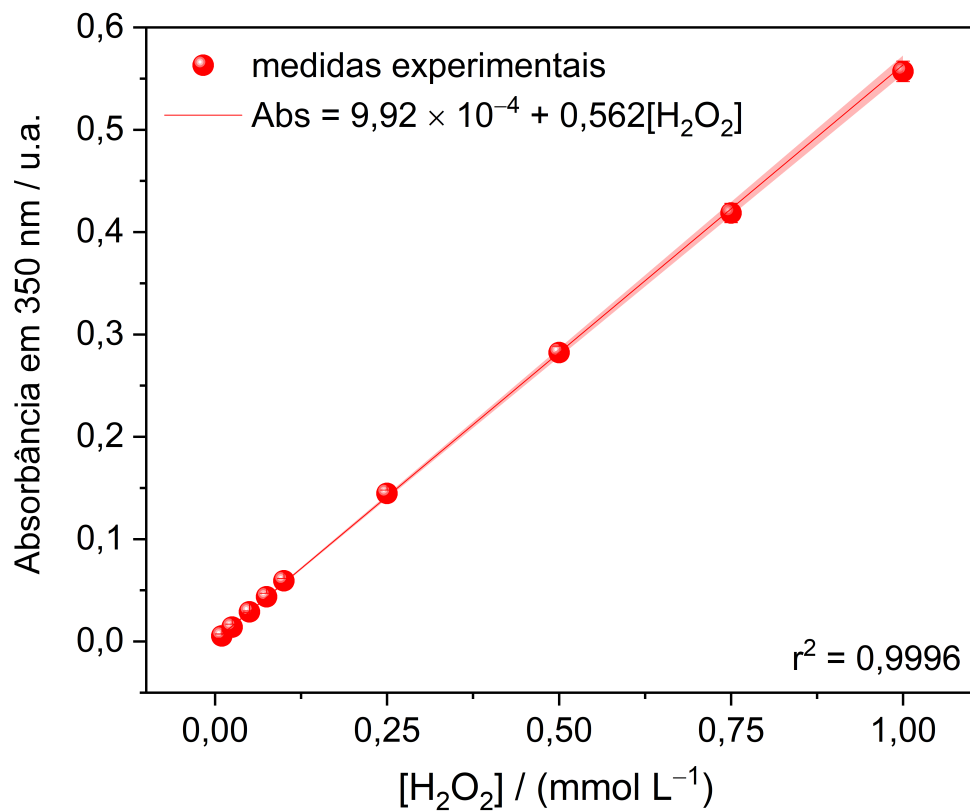


FIGURA A.2 – Curva analítica obtida por espectrofotometria UV-Vis para a determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado durante as eletrólises.

### C – Volume do canal do reator tipo filtro-prensa

O volume do canal existente entre anodo e catodo, formado pelo recorte das mantas de silicone, foi determinado através da área ( $A_{\text{recorte}} = 39,6 \text{ cm}^2$ ) do recorte e altura ( $h_{\text{mantas}} = 0,50 \text{ cm}$ ) das duas mantas de silicone, utilizadas para vedação do reator. Essas medidas foram obtidas através do processamento das fotografias das mantas utilizando o programa ImageJ v. 1.48, de uso gratuito, desenvolvido pelo National Institutes of Health – EUA.

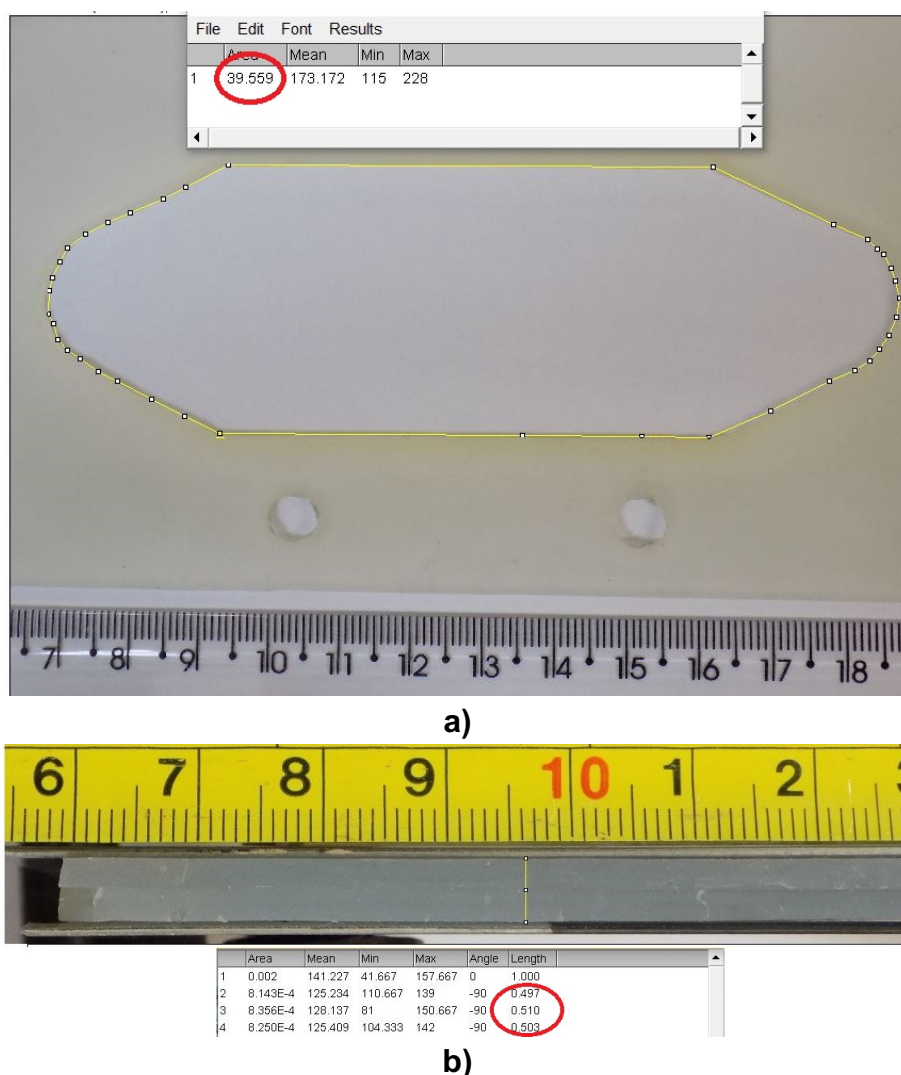


FIGURA A.3 – Medidas da **a)** área do recorte e da **b)** altura das mantas de silicone utilizadas para a vedação do reator tipo filtro-prensa. As medidas foram obtidas através do processamento das imagens com o programa ImageJ v. 1.48.

Volume do canal vazio (sem promotores de turbulência,  $V_{\text{vazio}}$ ):

$$V_{\text{vazio}} = A_{\text{recorte}} \times h_{\text{mantas}}$$
$$V_{\text{vazio}} = 39,6 \text{ cm}^2 \times 0,50 \text{ cm} \therefore V_{\text{vazio}} = 19,8 \text{ cm}^3$$

Para realizar a determinação do volume do canal disponível à solução quando este era parcialmente preenchido com as três telas do promotor de turbulência, foi necessário medir o volume ocupado pelas telas. Para isso, utilizou-se uma proveta de 50 mL, que continha água ultrapura até a marca de 50 mL, na qual foram completamente imergidas as três telas do promotor, tomando-se cuidado para que nenhuma bolha de ar permanecesse aderida às telas. O volume de água deslocado foi retirado com o auxílio de uma pipeta de 5 mL (de modo que a marca de 50 mL fosse restabelecida) e então pesado, resultando em uma massa de 3,0028 g. Dessa forma, pôde-se inferir que as três telas do promotor ocupavam um volume de 3,00 cm<sup>3</sup>. Utilizando os volumes do canal vazio e das três telas, obtém-se o volume do canal disponível à solução, quando este está parcialmente preenchido pelo promotor de turbulência:

Volume do canal disponível na presença do promotor de turbulência de três telas ( $V_{\text{promotor}}$ ):

$$V_{\text{promotor}} = V_{\text{vazio}} - V_{\text{três telas}}$$
$$V_{\text{promotor}} = 19,8 \text{ cm}^3 - 3,00 \text{ cm}^3$$
$$V_{\text{promotor}} = 16,8 \text{ cm}^3$$

Através desses volumes do canal (vazio e na presença do promotor de três telas), pode-se calcular a frequência com que a solução é renovada no interior do reator quando se utiliza  $q_V = 7 \text{ L min}^{-1}$ :

Tempo de residência da solução no interior do reator vazio ( $t_{r,\text{vazio}}$ ):

$$t_{r,\text{vazio}} = 0,0198 \text{ L} \times \frac{\text{min}}{7 \text{ L}} \times \frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \therefore t_{r,\text{vazio}} = 170 \text{ ms}$$

Tempo de residência da solução no interior do reator na presença do promotor de turbulência de três telas ( $t_{r,\text{promotor}}$ ):

$$t_{r,\text{promotor}} = 0,0168 \text{ L} \times \frac{\text{min}}{7 \text{ L}} \times \frac{60 \text{ s}}{\text{min}}$$

$$t_{r,\text{promotor}} = 144 \text{ ms}$$



**D – Valores da espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) e da densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ )**

TABELA A.1 – Valores das espessuras da camada de difusão ( $\delta$ ) obtidas para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.

| Vazão /<br>(L min <sup>-1</sup> ) | $\delta$ / (10 <sup>-5</sup> m) |          |            |            |
|-----------------------------------|---------------------------------|----------|------------|------------|
|                                   | Sem promotor                    | Uma tela | Duas telas | Três telas |
| 1,5                               | 6,16                            | 4,10     | 3,86*      | 2,06       |
| 2,5                               | 4,66                            | 3,09     | 2,14       | 1,57       |
| 4,0                               | 3,16                            | 2,24     | 1,48       | 1,13       |
| 5,5                               | 2,56                            | 1,74     | 1,19       | 0,837      |
| 7,0                               | 2,20                            | 1,40     | 1,09       | 0,759      |

\* $q_V = 1,0$  L min<sup>-1</sup>

TABELA A.2 – Valores das densidades de corrente limite ( $j_{lim}$ ) obtidas para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.

| Vazão /<br>(L min <sup>-1</sup> ) | $j_{lim}$ / (mA cm <sup>-2</sup> ) |          |            |            |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------|------------|------------|
|                                   | Sem promotor                       | Uma tela | Duas telas | Três telas |
| 1,5                               | 2,46                               | 3,70     | 3,93*      | 7,35       |
| 2,5                               | 3,25                               | 4,91     | 7,10       | 9,65       |
| 4,0                               | 4,80                               | 6,78     | 10,3       | 13,5       |
| 5,5                               | 5,93                               | 8,73     | 12,7       | 18,1       |
| 7,0                               | 6,88                               | 10,9     | 14,0       | 20,0       |

\* $q_V = 1,0$  L min<sup>-1</sup>

## E – Cálculo do número de Reynolds e de Sherwood

O número de Reynolds é definido como:

$$Re = \frac{v \times d_e}{\nu}$$

onde  $v$  é a velocidade do fluido no reator ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $d_e$  o diâmetro equivalente do canal (m) e  $\nu$  a viscosidade cinemática da solução, considerada constante durante as medidas ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

A velocidade do fluido pode ser calculada da seguinte maneira:

$$v = \frac{q_V}{B \times S}$$

onde  $q_V$  é a vazão da solução ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ),  $B$  a largura do canal (m) e  $S$  a espessura do canal (m). Para o canal vazio e  $q_V = 1,17 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $7 \text{ L min}^{-1}$ ), tem-se que  $B_{\text{vazio}} = 0,0377 \text{ m}$ ,  $S_{\text{vazio}} = 0,0050 \text{ m}$  e  $v = 0,613 \text{ m s}^{-1}$ .

Já o diâmetro equivalente para um reator com eletrodos planos e paralelos pode ser calculado como:

$$d_e = \frac{2B \times S}{B + S}$$

Para o canal vazio,  $d_e = 8,90 \times 10^{-3} \text{ m}$ .

A viscosidade cinemática do eletrólito, por sua vez, é definida como:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

onde  $\eta$  é a viscosidade dinâmica da solução ( $\text{N s m}^{-2}$ ) e  $\rho$  a densidade da solução ( $\text{kg m}^{-3}$ ). Para uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,495 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 1,292 \times 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$  e  $\rho = 1050,2 \text{ kg m}^{-3}$ , resultando em  $\nu = 1,23 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Considerando essas relações, a equação de Reynolds pode ser resumida a:

$$Re = \frac{q_v \times 2B \times S \times \rho}{B \times S \times (B + S) \times \eta}$$

$$Re = \frac{2q_v}{\nu \times (B + S)}$$

Os parâmetros dimensionais  $B$  e  $S$  do reator vazio foram facilmente obtidos através do processamento das imagens já apresentado na Figura A.3, utilizando o programa ImageJ. Por outro lado, essas medidas foram obtidas de maneira aproximada para os casos em que uma, duas e três telas foram utilizadas no promotor (resultando em *números de Reynolds aproximados*). Para estes casos, foram feitas as considerações expostas a seguir.

**a)** Determinação da área do recorte das mantas de silicone:

Foi feita como já demonstrado na Figura A.3, sendo igual a 39,6 cm<sup>2</sup>.

**b)** Determinação da área média ocupada pelas telas do promotor de turbulência:

Neste caso realizou-se a binarização das fotografias das três telas, como pode-se observar na Figura A.4. Resumidamente, binarização é um método simples de segmentação de imagens em que regiões de interesse são representadas por *pixels* pretos ou brancos. Após essa binarização, utilizou-se novamente o programa ImageJ, previamente calibrado, para calcular a área ocupada pelos *pixels* pretos, que corresponde ao material das telas. A área média ocupada por cada uma das telas foi de  $A_{\text{tela}} = 16,7 \text{ cm}^2$  e cada uma possui aproximadamente 400 orifícios.

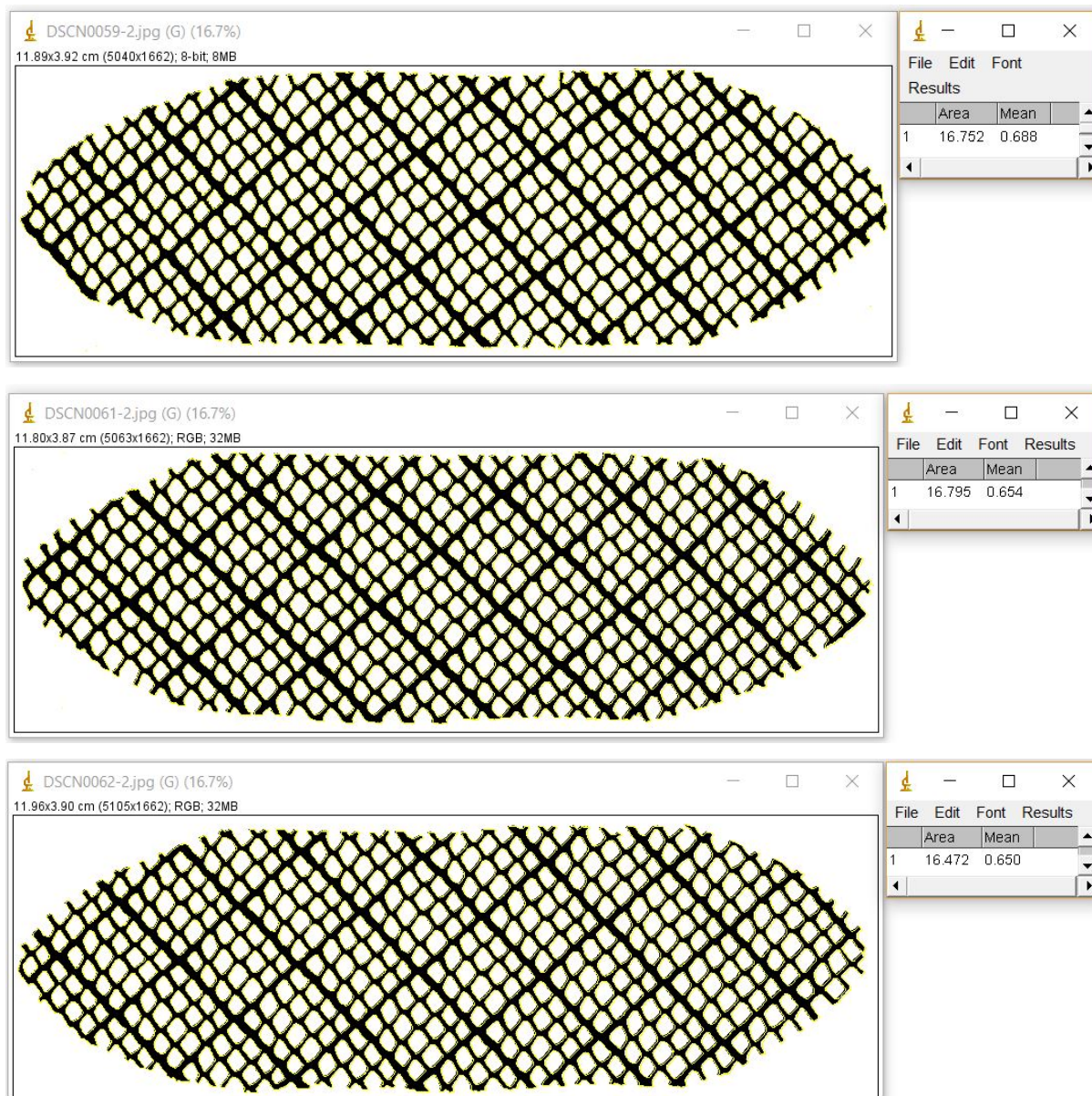


FIGURA A.4 – Fotografias binarizadas das três telas usadas no promotor de turbulência.

**c)** Fração da área do recorte que é ocupada pelas telas do promotor:

Após as determinações de áreas descritas nos itens anteriores, foi possível estimar a fração da área do recorte da manta de silicone que é ocupada por cada tela do promotor:

$$\chi = \frac{A_{\text{tela}}}{A_{\text{recorte}}}$$

$$\chi = \frac{16,7 \text{ cm}^2}{39,6 \text{ cm}^2} = 0,422$$

Isso significa que 42,2% da área vazada da manta é ocupada por cada tela quando o promotor de turbulência está disposto no interior do reator eletroquímico.

**d) Altura média das telas do promotor de turbulência:**

Para a determinação da altura média, as três telas foram dispostas sob compressão entre duas placas de aço, de forma a ensanduichá-las, como pode ser visualizado na Figura A.5. Deste modo, utilizando o programa ImageJ, determinou-se a altura resultante ao longo da extensão das telas. Assim, a altura média de cada tela corresponde a  $h_{tela} = 0,12$  cm.

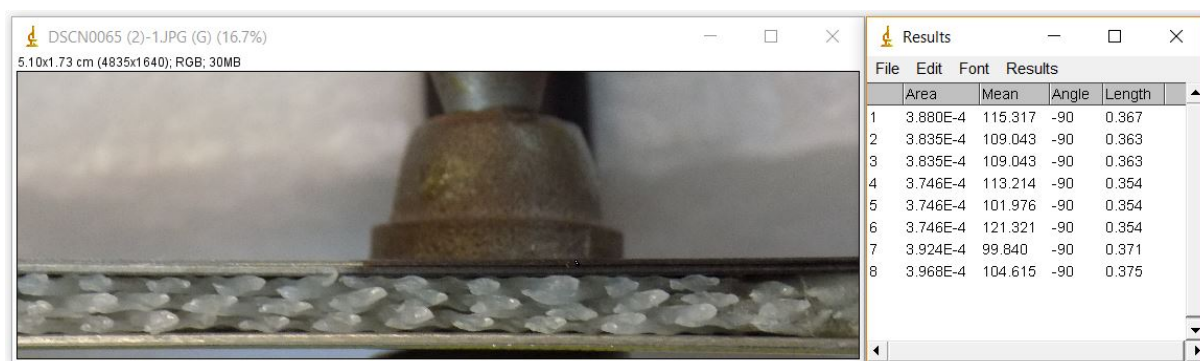


FIGURA A.5 – Fotografia das três telas do promotor ensanduichadas por duas placas de aço.

**e) Cálculo da largura do canal na presença do promotor de turbulência:**

A largura do canal foi considerada a mesma, independentemente se o promotor era constituído por uma, duas ou três telas. O cálculo foi realizado da seguinte maneira:

$$B_{\text{promotor}} = B_{\text{vazio}} \times (1 - \gamma) \rightarrow \text{fração do canal que está livre para o escoamento da solução}$$

$$B_{\text{promotor}} = 3,77 \text{ cm} \times (1 - 0,422)$$

$$B_{\text{promotor}} = 2,18 \text{ cm}$$

f) Cálculo da espessura do canal na presença de uma tela do promotor de turbulência:

$$S_{\text{uma tela}} = S_{\text{vazio}} - (h_{\text{tela}} \times \chi) \rightarrow \text{fração do canal que está livre para o escoamento da solução}$$

$$S_{\text{uma tela}} = 0,50 \text{ cm} - (0,12 \text{ cm} \times 0,422)$$

$$S_{\text{uma tela}} = 0,45 \text{ cm}$$

g) Cálculo da espessura do canal na presença de duas telas do promotor de turbulência:

$$S_{\text{duas telas}} = 0,50 \text{ cm} - [(2 \times 0,12 \text{ cm}) \times 0,422]$$

$$S_{\text{duas telas}} = 0,40 \text{ cm}$$

h) Cálculo da espessura do canal na presença de três telas do promotor de turbulência:

$$S_{\text{três telas}} = 0,50 \text{ cm} - [(3 \times 0,12 \text{ cm}) \times 0,422]$$

$$S_{\text{três telas}} = 0,35 \text{ cm}$$

i) Valores estimados das velocidades de escoamento:

TABELA A.3 – Valores estimados das velocidades de escoamento ( $v$ ) obtidas para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.

| Vazão /<br>(L min <sup>-1</sup> ) | $v$ / (m s <sup>-1</sup> ) |          |            |            |
|-----------------------------------|----------------------------|----------|------------|------------|
|                                   | Sem promotor               | Uma tela | Duas telas | Três telas |
| 1,5                               | 0,13                       | 0,26     | 0,20*      | 0,34       |
| 2,5                               | 0,22                       | 0,43     | 0,49       | 0,57       |
| 4,0                               | 0,35                       | 0,69     | 0,79       | 0,91       |
| 5,5                               | 0,48                       | 0,96     | 1,08       | 1,24       |
| 7,0                               | 0,61                       | 1,22     | 1,38       | 1,58       |

\* $q_V = 1,0$  L min<sup>-1</sup>

j) Números de Reynolds ( $Re$ ) estimados:

TABELA A.4 – Números de Reynolds ( $Re$ ) obtidos para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.

| Vazão /<br>(L min <sup>-1</sup> ) | $Re$         |                       |                         |                         |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                   | Sem promotor | Uma tela <sup>#</sup> | Duas telas <sup>#</sup> | Três telas <sup>#</sup> |
| 1,5                               | 951          | 1579                  | 1075*                   | 1646                    |
| 2,5                               | 1585         | 2631                  | 2686                    | 2743                    |
| 4,0                               | 2536         | 4210                  | 4298                    | 4389                    |
| 5,5                               | 3487         | 5788                  | 5910                    | 6034                    |
| 7,0                               | 4438         | 7367                  | 7522                    | 7680                    |

\*  $q_V = 1,0$  L min<sup>-1</sup>, # valores de  $Re$  são aproximados.

**k)** Números de Sherwood ( $Sh$ ) estimados:

TABELA A.5 – Números de Sherwood ( $Sh$ ) obtidos para as diferentes condições hidrodinâmicas investigadas.

| Vazão /<br>(L min <sup>-1</sup> ) | $Sh$         |                       |                         |                         |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                   | Sem promotor | Uma tela <sup>#</sup> | Duas telas <sup>#</sup> | Três telas <sup>#</sup> |
| 1,5                               | 145          | 182                   | 174*                    | 289                     |
| 2,5                               | 191          | 241                   | 314                     | 380                     |
| 4,0                               | 282          | 333                   | 454                     | 530                     |
| 5,5                               | 348          | 429                   | 563                     | 713                     |
| 7,0                               | 404          | 534                   | 619                     | 785                     |

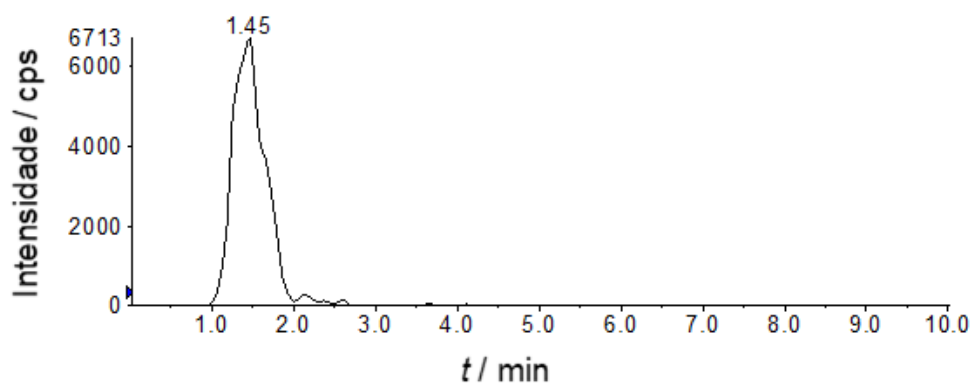
\*  $q_V = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ , # valores de  $Sh$  são aproximados.



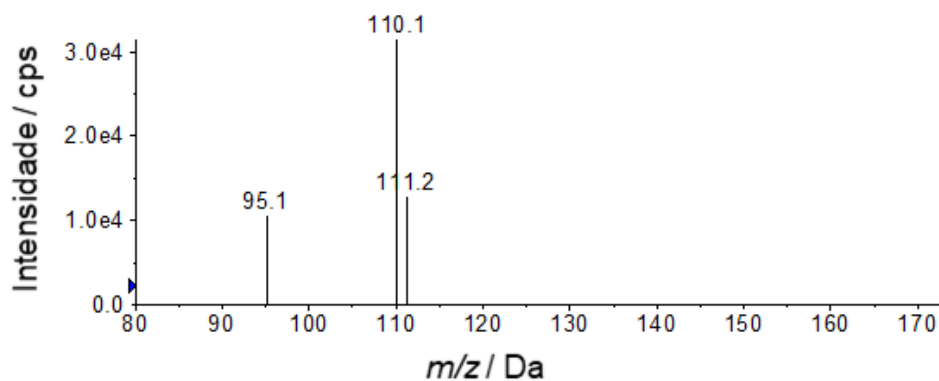
## F– Identificação dos intermediários de oxidação inicial

Nesse tópico do Apêndice são apresentados os cromatogramas de íon extraído da solução inicial contendo a molécula de BFS ( $[M-H]^-$   $m/z$  249), bem como de seus fragmentos detectados por EM/EM.

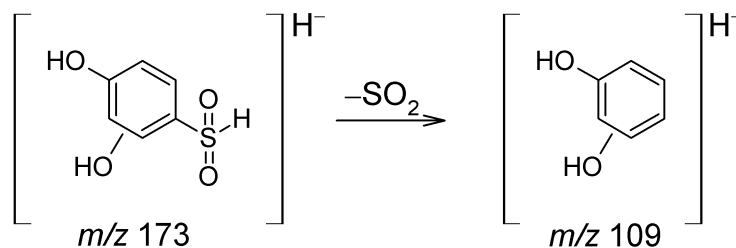
### F.1 – Degradação eletroquímica do BFS na ausência de promotor de turbulência



a)

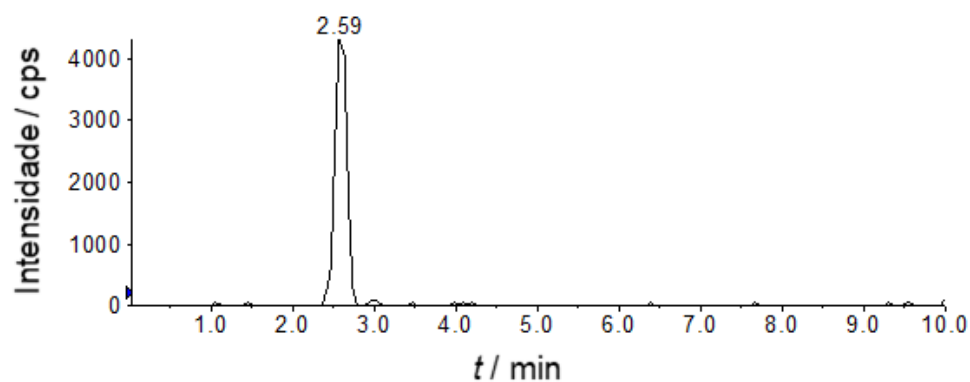


b)

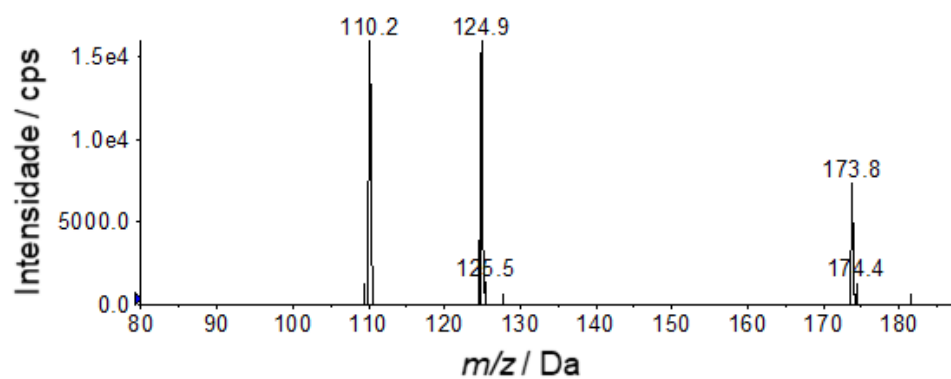


c)

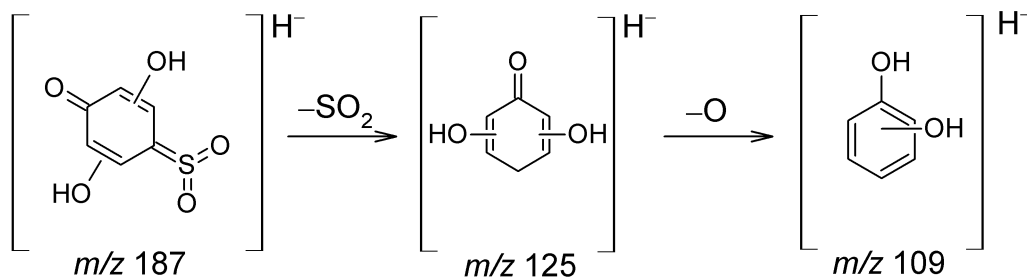
FIGURA A.6 – a) Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  173, correspondente b) espectro de íons fragmentos e c) proposta de fragmentação. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na ausência de promotor de turbulência.



a)



b)



c)

FIGURA A.7 – a) Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  187, correspondente b) espectro de íons fragmentos e c) proposta de fragmentação. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na ausência de promotor de turbulência.

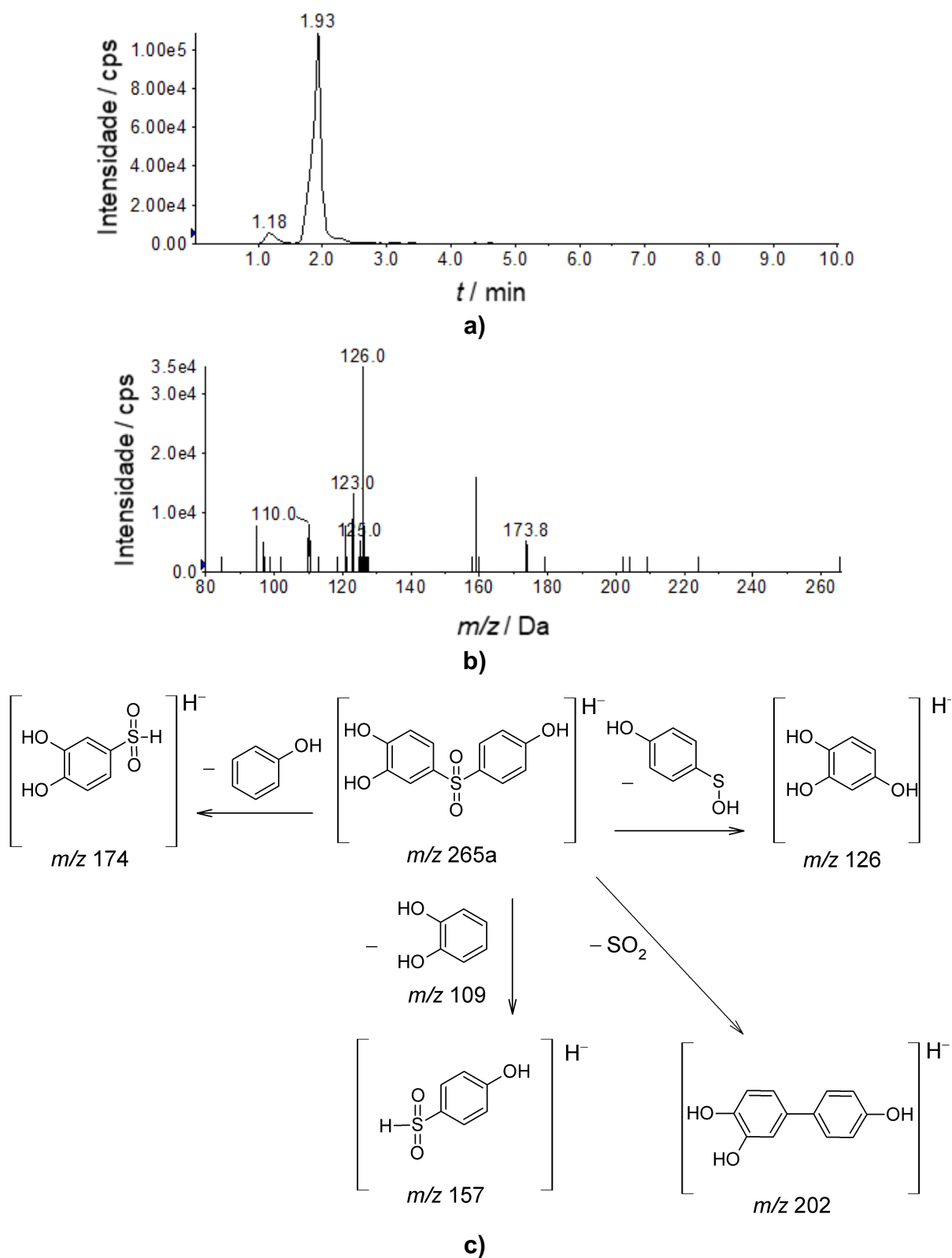


FIGURA A.8 – **a)** Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  265a (1,2 min) e  $m/z$  265b (1,9 min), **b)** espectro de íons fragmentos para  $m/z$  265a, **c)** proposta de fragmentação para  $m/z$  265a, **d)** espectro de íons fragmentos para  $m/z$  265b e **e)** proposta de fragmentação para  $m/z$  265b. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na ausência de promotor de turbulência.

Continuação da Figura A.9

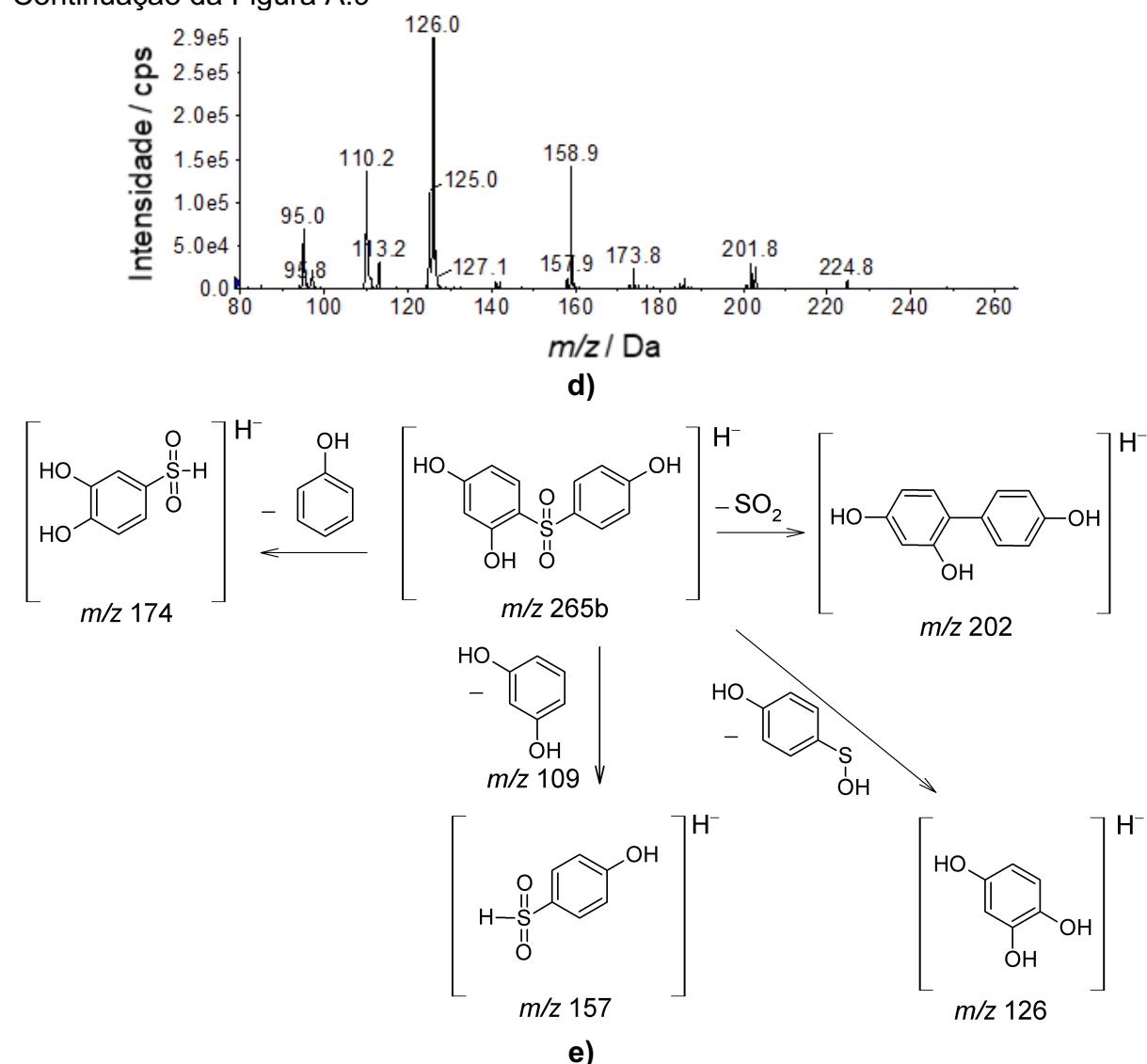


FIGURA A.9 – **a)** Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  265a (1,2 min) e  $m/z$  265b (1,9 min), **b)** espectro de íons fragmentos para  $m/z$  265a, **c)** proposta de fragmentação para  $m/z$  265a, **d)** espectro de íons fragmentos para  $m/z$  265b e **e)** proposta de fragmentação para  $m/z$  265b. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na ausência de promotor de turbulência.

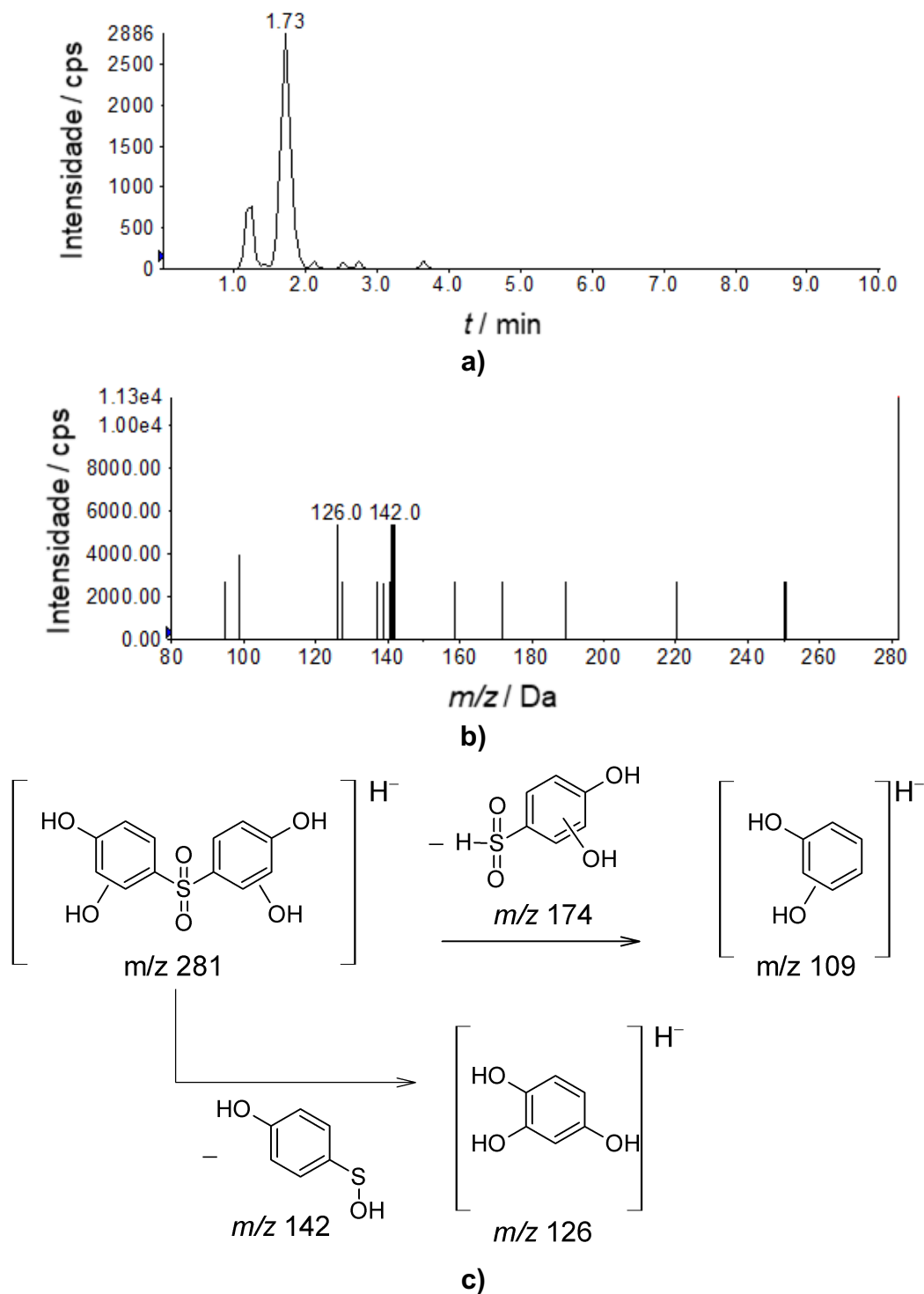
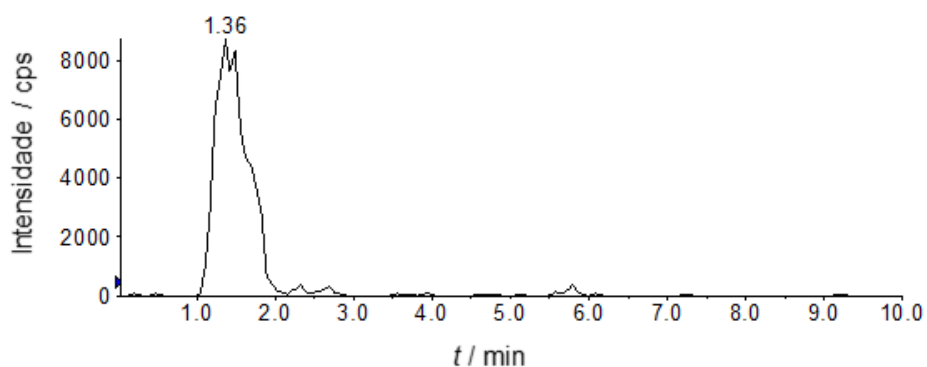
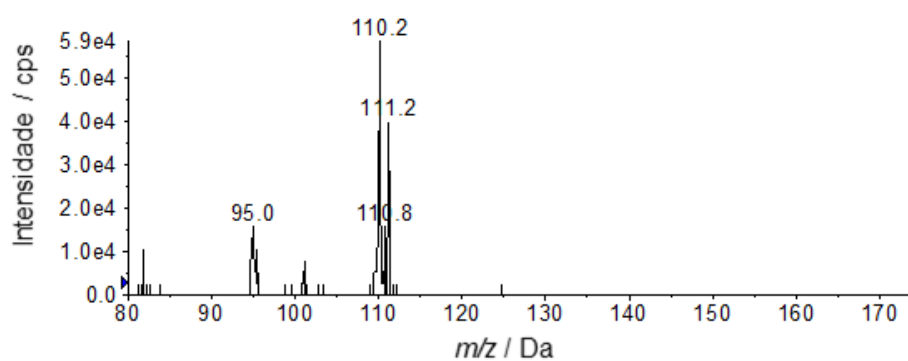


FIGURA A.10 – **a)** Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  281, correspondente **b)** espectro de íons fragmentos e **c)** proposta de fragmentação. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na ausência de promotor de turbulência.

**F.2 – Degradação eletroquímica do BFS na presença do promotor de turbulência**

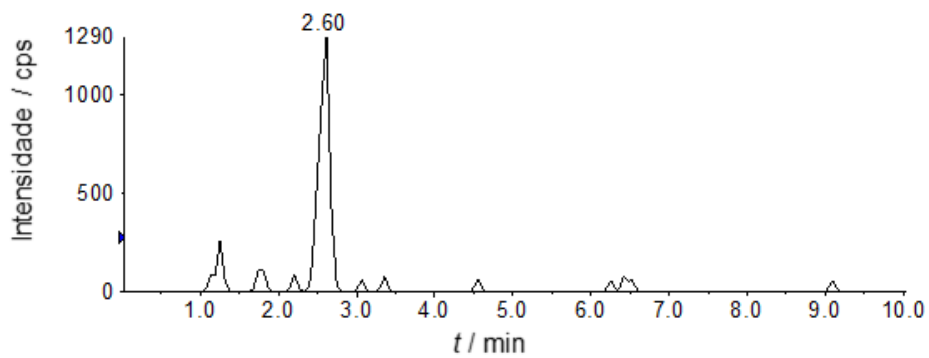


**a)**

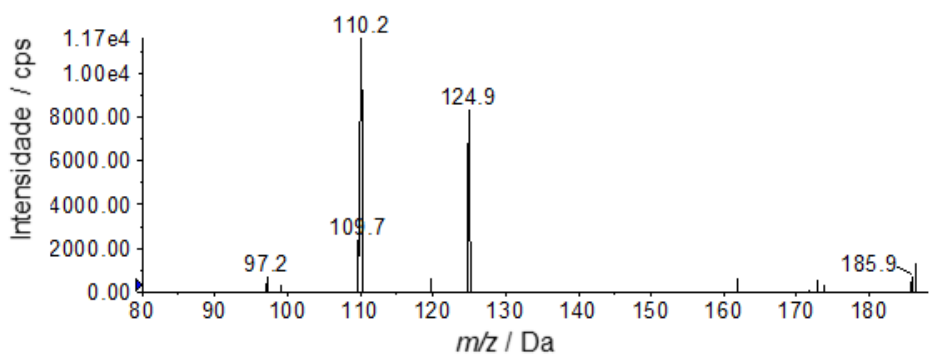


**b)**

FIGURA A.11 – **a)** Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  173, correspondente **b)** espectro de íons fragmentos. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na presença do promotor de turbulência.

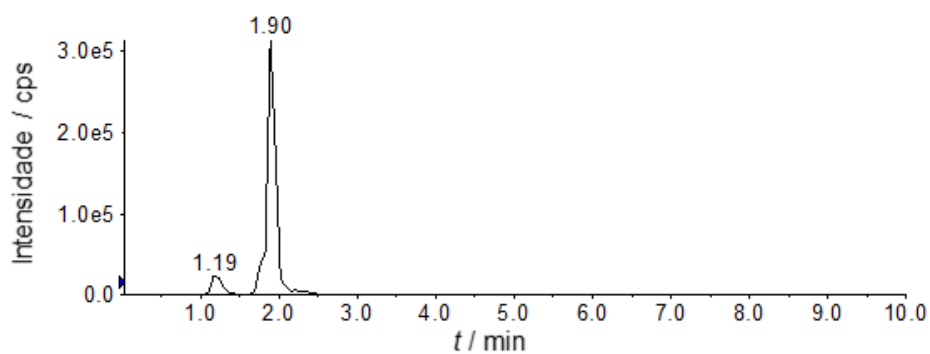


a)

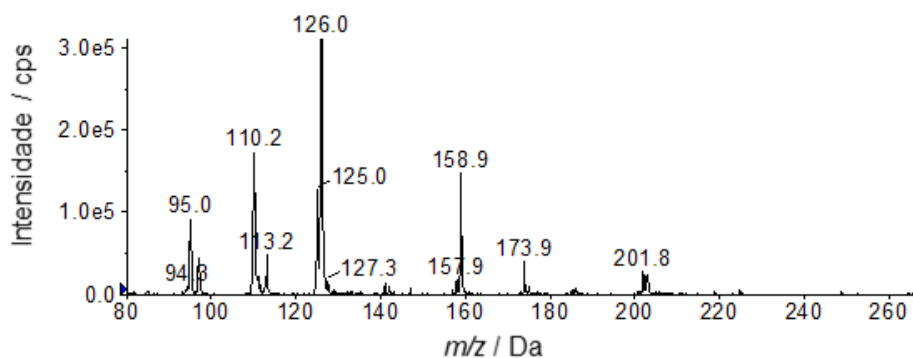


b)

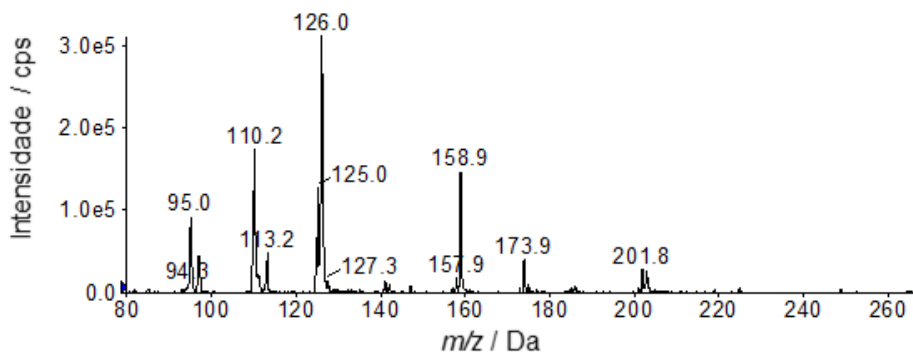
FIGURA A.12 – a) Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  187, correspondente b) espectro de íons fragmentos. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na presença do promotor de turbulência.



a)



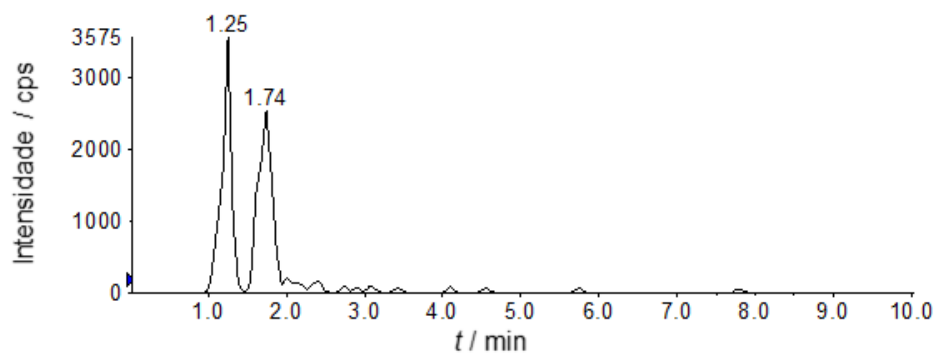
b)



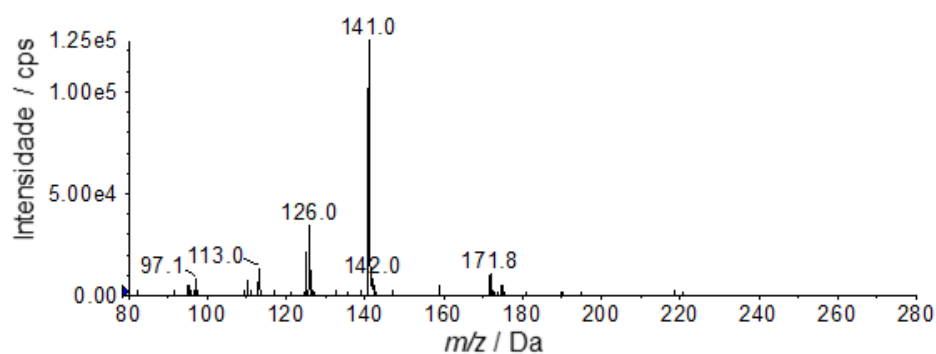
c)

FIGURA A.13 – a) Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  265a (1,2 min) e  $m/z$  265b (1,9 min), b) espectro de íons fragmentos para  $m/z$  265a, c) proposta de fragmentação para  $m/z$  265a, d) espectro de íons fragmentos para  $m/z$  265b e e) proposta de fragmentação para  $m/z$  265b. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na presença do promotor de turbulência.





a)



b)

FIGURA A.14 – a) Cromatograma de íon extraído para o intermediário  $m/z$  281, correspondente b) espectro de íons fragmentos. Eletrólise do BFS realizada na condição otimizada, na presença do promotor de turbulência.