

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

MARCO AURÉLIO VERZOLA

**COMPARAÇÃO DA ELETROXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
USANDO ELETRODOS PLANO E TELA CONSIDERANDO A ÁREA  
ELETROATIVA E A TRANSFERÊNCIA DE MASSA**

SÃO CARLOS

2022

MARCO AURÉLIO VERZOLA

**COMPARAÇÃO DA ELETROXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNCOS  
USANDO ELETRODOS PLANO E TELA CONSIDERANDO A ÁREA  
ELETROATIVA E A TRANSFERÊNCIA DE MASSA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo

SÃO CARLOS

2022



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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


---

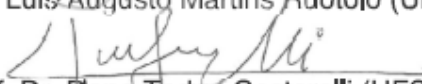
### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marco Aurélio Verzola, realizada em 22/02/2022.

#### Comissão Julgadora:

  
Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (UFSCar)

  
Prof. Dr. Dane Tadeu Cestarolli (UFSJ)

  
Prof. Dr. Paulo Olivi (FFCLRP/USP)

O relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*“Jamais desistamos de aprender. O aprendizado nunca tem fim; cada lição aprendida abre novas portas e janelas para visões e possibilidades que ainda não foram sondadas. Mestre e discípulo são partes de uma união indissolúvel, na qual quem ensina aprende e quem aprende pode ensinar”.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me capacitar e mostrar seus caminhos para que eu pudesse desenvolver meus conhecimentos. Gratidão ao Criador por toda a força concedida para enfrentar e superar todos os desafios encontrados nessa caminhada e por abençoar todos os meus passos a cada amanhecer.

Em especial, aos meus pais, Marco Antônio Verzola (*in memoriam*), que desde o início me incentivou a seguir esta carreira sempre com muita dedicação e esforço. Todo o seu exemplo de profissionalismo foi fundamental para que eu finalizasse mais esta etapa vitoriosa; e minha mãe, Magali F. Verzola (*in memoriam*), que sempre torceu pelo meu sucesso e evolução.

As minhas irmãs, Marília e Marina, que sempre me apoiaram em minhas decisões e foram meu alicerce para a superação de cada dia. Também, as minhas tias, Zelita e Marisa, por todo o cuidado e amparo para que eu pudesse desenvolver o meu melhor em toda a minha trajetória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Augusto M. Ruotolo, pelo seu profissionalismo, seriedade, orientação, compreensão e por todo o seu conhecimento e experiência científica, sendo um exemplo de profissionalismo para muitos pesquisadores. Agradeço ainda pela confiança depositada em mim, pelo respeito e amizade desenvolvida durante estes anos.

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química que de uma forma ou de outra colaboraram com minha formação.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATEA), Kamilla, Patrícia, Roberta e principalmente ao Kaíque por todo o conhecimento, disposição, paciência e engajamento para que tudo viesse a dar certo.

A todos os meus amigos de perto, Kayré, Jonas, Caio, Thiago e Guilherme, e os de longe que sempre torceram por mim.

Ao CNPq, pelo financiamento da bolsa de estudos e à FAPESP e à CAPES, pelos recursos concedidos para a pesquisa.

Enfim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, o meu obrigado!

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Sistema típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	23
<b>Tabela 2</b> – Poder oxidante de diferentes ânodos utilizados na eletroxidação de compostos orgânicos em meio ácido.....	29
<b>Tabela 3</b> – Comparação de diferentes ânodos no processo de eletroxidação de fenol...33	
<b>Tabela 4</b> – Degradação eletroquímica de efluentes industriais têxteis utilizando DDB sob diferentes condições de eletrólise.....	45
<b>Tabela 5</b> – Tratamento eletroquímico de diferentes efluentes industriais do setor alimentício utilizando DDB.....	46
<b>Tabela 6</b> – Condições experimentais utilizadas na eletrólise de fenol. $i_{apl} = 48 \text{ mA cm}^{-2}$ , $u = 0,30 \text{ m s}^{-1}$ , $DQO_0 = 310,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .....	57
<b>Tabela 7</b> – Características do efluente real (síntese da polianilina) antes (após filtração) e após a diluição.....	59
<b>Tabela 8</b> – Valores de $k_m$ e $k_{(COT)}$ para os diferentes valores de $u$ utilizadas.....	66
<b>Tabela 9</b> – Valores de $k_m$ e $k_{(COT)}$ e respectivos de $R^2$ e $\chi^2$ .....	69
<b>Tabela 10</b> – Valores globais de eficiência de mineralização e de corrente e do consumo energético considerando a remoção de 75% da COT e da DQO.....	69
<b>Tabela 11</b> – Valores de $k_m$ e $k_{(COT)}$ obtidos através dos ajustes da DQO e COT normalizadas em função do tempo de eletrólise, respectivamente, e respectivos valores de $R^2$ e $\chi^2$ dos ajustes .....	72
<b>Tabela 12</b> – $\varepsilon_G$ e $\eta_G$ calculados considerando a remoção 75% da COT e da DQO iniciais .....	74
<b>Tabela 13</b> – Valores de $\gamma$ usando diferentes promotores de turbulência e reatores.....	75
<b>Tabela 14</b> – Valores de $k_m$ e $k_{(COT)}$ obtidos através dos ajustes da DQO e COT normalizadas em função do tempo de eletrólise, respectivamente, e respectivos valores de $R^2$ e $\chi^2$ dos ajustes .....	77
<b>Tabela 15</b> – $\varepsilon_G$ e $\eta_G$ calculados considerando a remoção 75% da COT e da DQO iniciais .....	79

**Tabela 16** – Valores globais de eficiência de mineralização e de corrente, consumo específico de energia e tempo de eletrólise necessário para remoção de 85% da COT e da DQO..... 82

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Consumo de água no Brasil ..... 21
- Figura 2** – Ilustração esquemática da oxidação de poluentes orgânicos direta (a) e indireta (b) ..... 25
- Figura 3** – Esquema geral da combustão (5) e conversão (3) de compostos orgânicos (R) com geração simultânea de oxigênio (4 e 6): (1) descarga eletroquímica da água e (2) transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido ..... 26
- Figura 4** – Remoção de diclofenaco utilizando diferentes ânodos: Concentração de diclofenaco (a) e COT (b) em função do tempo. Eletrólito: utilizando 200 ppm de diclofenaco e 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (c) Ilustração esquemática das possíveis vias de oxidação do fenol. Os quadrados verdes estão destacando as estruturas químicas detectadas no trabalho de Faria et al. (2021). 0: fenol; 1: p-benzoquinona; 2: hidroquinona; 3: o-benzoquinona; 4: catecol; 5: resorcinol; 6: ácido maleico; 7: ácido mucônico; 8 pirogalol; 9: 2,3-dihidroxi-semibenzoquinona; 10: 2,3-dihidroxi-1,4-benzoquinona; 11: ácido 2,5-dioxo-6-hidroxi-3-hexenóico; 12: ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico e 13: ácido 4-oxobutanóico ..... 34
- Figura 5** – (a) Eletroxidação do herbicida glifosato em termos da COT normalizada em função do tempo para diferentes eletrodos e velocidade de escoamento: ■ PbO<sub>2</sub> (0,2 m s<sup>-1</sup>), ▲ CVR/PbO<sub>2</sub> (0,2 m s<sup>-1</sup>), ▼ CVR/PbO<sub>2</sub> (0,6 m s<sup>-1</sup>) e ● DDB (0,2 m s<sup>-1</sup>) [COT<sub>0</sub>: 139,1 mg L<sup>-1</sup>, i: 30 mA cm<sup>-2</sup>]; (b) Comparação da degradação eletroquímica do fenol utilizando-se ■ CVR/PbO<sub>2</sub> e ● DDB em termos da COT normalizada versus tempo [COT<sub>0</sub>: 214 mg L<sup>-1</sup>, i: 30 mA cm<sup>-2</sup>, u: 0,6 m s<sup>-1</sup>]. Em ambos os casos a relação área projetada do eletrodo/volume de eletrólito foi igual a 6,25 cm<sup>2</sup> L<sup>-1</sup> ..... 38
- Figura 6** – Eletroxidação do paracetamol utilizando DDB na ausência e presença de promotor de turbulência em diferentes vazões de escoamento. COT<sub>0</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, i: 100 mA cm<sup>-2</sup> ..... 39
- Figura 7** – Eletroxidação do fenol em termos da COT normalizada em função do tempo utilizando-se diferentes promotores de turbulência. Condições de processo: reator eletroquímico de fluxo com DDB, velocidade de escoamento 0,59 m s<sup>-1</sup>; densidade de corrente 30 mA cm<sup>-2</sup>, volume 1,4 L, eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>), COT inicial 100 mg L<sup>-1</sup> ..... 41
- Figura 8** – Tratamento eletroquímico de efluentes de refinaria de petróleo: (a) água retificada com concentração de cloreto = 500 mg L<sup>-1</sup>, DQO<sub>0</sub> = 1.785 mg L<sup>-1</sup> e pH = 9,54; (b) água de produção com DQO<sub>0</sub> = 19.842 mg L<sup>-1</sup>, densidade de corrente aplicada = 30 mA cm<sup>-2</sup> ..... 44
- Figura 9** – Degradação eletroquímica de efluente real do processamento do café em termos de COT normalizada em função do tempo de eletrólise, combinando o uso da corrente modulada e corrente constante ..... 47



**Figura 10** – Degradação eletroquímica de efluente de aterro municipal em termos da DQO normalizada em função do tempo para diferentes estratégias de aplicação da corrente: ▲ 50 mA cm<sup>-2</sup> por 180 min (galvanostático), ● 50 mA cm<sup>-2</sup> por 90 min seguido pela aplicação de 25 mA cm<sup>-2</sup> durante 90 min, e ■ 50 mA cm<sup>-2</sup> durante 60 min seguido por 25 mA cm<sup>-2</sup> por 60 min e 12,5 mA cm<sup>-2</sup> por 60 min.  $DQO_0$ : 1585 mg L<sup>-1</sup> ..... 48

**Figura 11** – Representação esquemática do sistema eletroquímico em fluxo (a) utilizado na eletroxidação do fenol, aplicando o processo galvanostático (b e d) e com corrente modulada (c e e): 1) banho termostático; 2) trocador de calor; 3) reservatório de eletrólito; 4) bomba centrífuga; 5) rotâmetro com leitor digital; 6) válvula diafragma para controle da vazão; 7) rotâmetro; 8) reator eletroquímico; 9) válvula do by-pass; 10) válvula para esgotamento do eletrólito; 11) amperímetro; 12) voltímetro; 13) fonte de corrente elétrica constante; 14) computador; 15) potenciostato; 16) *booster* de corrente; 17) amplificador diferencial; 18) célula *dummy*; 19) *nobreak* ..... 53

**Figura 12** – Fotografia do reator eletroquímico aberto (a) e fechado (b), utilizado nos procedimentos de eletroxidação: 1) entrada e 2) saída do eletrólito; 3) e 4) placas de acrílico com cátodo de aço inox; 5) placa central de escoamento do eletrólito, com os 6) promotores de turbulência e 7) ânodo DDB; 8) contato elétrico com o DDB; 9) anel o ring para vedação; (c) Si/DDB placa; (d) Nb/DDB tela, e (e) detalhe do eletrodo DDB tela....54

**Figura 13** – Correntes de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos de DDB ● tela e ■ placa plana.  $[K_3Fe(CN)_6] = 1,0$  mM; Eletrólito suporte: 0,1 M KCl ..... 63

**Figura 14** – (a) COT e (b) DQO normalizadas em função do tempo de eletrólise.  $[Fenol] = 130,6$  mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 310,8$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; DDB tela + PT;  $i_{apl} = 30$  mA cm<sup>-2</sup>;  $I_{apl} = 2,3$  A; V = 1,4 L; T = 26-33°C. As linhas representam os ajustes exponenciais dos pontos experimentais ..... 65

**Figura 15** –  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  em função do tempo de eletrólise, obtidas a partir das curvas de COT e DQO normalizadas em função do tempo, respectivamente ..... 66

**Figura 16** – COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise para os eletrodos de DDB placa e tela, com PT.  $[Fenol] = 130,6$  mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 310,8$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_{apl} = 48$  mA cm<sup>-2</sup>; V = 2,3 L; T = 26-33°C ..... 67

**Figura 17** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função da COT e da DQO normalizadas, respectivamente, para os eletrodos de DDB placa e tela...68

**Figura 18** – Consumo energético instantâneo em função da COT (a) e DQO (b) normalizadas, para os eletrodos de DDB placa e tela .....69

**Figura 19** – COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise. DDB placa sem e com PT.  $[Fenol] = 130,6$  mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 310,8$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_{apl} = 48$  mA cm<sup>-2</sup>; V = 2,3 L; T = 26-33°C ..... 72

**Figura 20** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função da COT e da DQO normalizadas, respectivamente, para o eletrodo DDB placa com e sem PT .....73

**Figura 21** – Consumo energético instantâneo em função da COT (a) e DQO (b) normalizadas, para o eletrodo DDB placa com e sem PT .....73

**Figura 22** - COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise. DDB placa considerando  $A_E$  e  $A_G$ . [Fenol] = 130,6 mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 310,8$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_{apl} = 48$  mA cm<sup>-2</sup>; V = 2,3 L; T = 26-33°C .....76

**Figura 23** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função da COT e da DQO normalizadas, respectivamente, para o eletrodo DDB placa considerando  $A_E$  e  $A_G$  .....78

**Figura 24** – Consumo energético instantâneo em função da COT (a) e DQO (b) normalizadas, para o eletrodo DDB placa considerando  $A_E$  e  $A_G$  .....78

**Figura 25** – (a) COT e (b) e DQO normalizadas em função do tempo de eletrólise, (c) carga aplicada e (d) potencial de célula em função do tempo de eletrólise para os processos CC e CM+CC. Eletrodo DDB placa + PT, [Fenol] = 130,6 mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 311$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>,  $u = 0,30$  m s<sup>-1</sup>; 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; V = 2,3 L; T = 26-33°C,  $i_{lim}^0 = 48$  mA cm<sup>-2</sup>;  $I_{apl}^0 = I_{lim}^0 = 2,9$  A (considerando a  $A_E$ ) .....81

**Figura 26** – Comparação da remoção da DQO e COT de acordo com o tempo de eletrólise para o processo de (a) modulação da corrente e (b) galvanostático .....84

**Figura 27** - COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise para processos usando CC (6,26 A) e CM+CC para a eletroxidação do efluente. Condições: DDB Placa + PT,  $COT_0 = 178$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 678$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; V = 2,3 L;  $i_{lim0} = 103,5$  mA cm<sup>-2</sup>;  $I_{apl0} = I_{lim0} = 6,26$  A, considerando a  $A_E$ ,  $u = 0,30$  m s<sup>-1</sup> .....85

**Figura A1.1** – Voltametrias cíclicas obtidas para diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de DDB (a) placa e (b) tela. [K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] = 1,0 mM; Eletrólito suporte: 0,1 M KCl .....104

**Figura A1.2** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para os eletrodos de DDB placa e tela .....105

**Figura A1.3** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para o eletrodo de DDB placa com e sem PT..106

**Figura A1.4** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para o eletrodo de DDB considerando a  $A_E$  e  $A_G$  .....107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	Ânodo dimensionalmente estável
ANA	Agência Nacional das Águas
CC	Corrente constante
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CM	Corrente modulada
CIP	Ciprofloxacina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CVR	Carbono vítreo reticulado
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DDB	Diamante dopado com boro
DQO	Demanda química de oxigênio
DSA	<i>Dimensional stable anodes</i>
EF	Eletro-Fenton
EPH	Eletrodo-padrão de hidrogênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PANi	Polianilina
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
Ppm	Partes por milhão
PT	Promotor de turbulência
POA	Processo Oxidativo Avançado
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Letras latinas

$\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}$	Variação da concentração de COT experimental	$\text{mg L}^{-1}$
A	Área do eletrodo	$\text{m}^2$
$A_E$	Área eletroativa	$\text{m}^2$
$A_G$	Área geométrica	$\text{m}^2$
$A_R$	Área relativa	$\text{m}^2$
C	Concentração	$\text{mol cm}^{-3}$
$C_0$	Concentração inicial da espécie de interesse	$\text{mol L}^{-1}$
$C_{(t)}$	Concentração da espécie no tempo t	$\text{mol m}^{-3}$
$\text{COT}_0$	Carbono orgânico total inicial	$\text{mg L}^{-1}$
$\text{COT}_{(t)}$	Carbono orgânico total no tempo t	$\text{mg L}^{-1}$
D	Coefficiente de difusão	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$\text{DQO}_0$	Demanda química de oxigênio inicial	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$
$\text{DQO}_{(t)}$	Demanda química de oxigênio no tempo t	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$
$E^0$	Potencial de oxidação	V
$E_{\text{cell}}$	Potencial de célula	V
F	Constante de Faraday	$96.485 \text{ A s mol}^{-1}$
$i_{\text{apl}}$	Densidade de corrente aplicada	$\text{mA cm}^{-2}$
$i_{\text{lim}}$	Densidade de corrente limite	$\text{mA cm}^{-2}$
$i_{\text{lim}}^0$	Densidade de corrente limite inicial	$\text{mA cm}^{-2}$
$I_{\text{apl}}$	Corrente aplicada	A
$I_{\text{lim}}$	Corrente limite	A
$I_{\text{apl}}^0$	Corrente aplicada inicial	A
$I_{\text{lim}}^0$	Corrente limite inicial	A
$I_p$	Pico da corrente anódica	A
$k_{(\text{COT})}$	Constante cinética de mineralização de pseudo-primeira ordem	$\text{s}^{-1}$
$k_b$	Coefficiente de transporte de massa no <i>bulk</i>	$\text{m s}^{-1}$
$k_m$	Coefficiente de transporte de massa	$\text{m s}^{-1}$
$\text{MO}_x$	Ânodo de óxido metálico	-
$\text{MO}_{x+1}$	Superóxido	-

N	Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica	-
$n_c$	Número de átomos de carbono do composto orgânico	-
Q	Carga total	C
R	Composto orgânico no estado reduzido	-
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação	-
RO	Espécie oxidada (intermediário)	-
T	Tempo	S
T	Temperatura	°C
$t^{ \%COT}$	Tempo de eletrólise necessário para reduzir a COT em uma porcentagem estabelecida	Min
U	Velocidade de escoamento	m s <sup>-1</sup>
V	Volume de eletrólito	V

### Letras gregas

A	Parâmetro adimensional de corrente ( $i_{apl}/i_{lim}^0$ )	-
$\epsilon_M$	Eficiência de mineralização	%
$\epsilon_{IC}$	Eficiência instantânea de corrente	%
$\epsilon_{IM}$	Eficiência instantânea de mineralização	%
$\epsilon_{GC}$	Eficiência global de corrente	%
$\epsilon_{GM}$	Eficiência global de mineralização	%
$\eta_M$	Consumo energético de mineralização	kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup>
$\eta_{IC}$	Consumo energético específico instantâneo de degradação	kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup>
$\eta_{IM}$	Consumo energético específico instantâneo de mineralização	kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup>
$\eta_{GC}$	Consumo energético global de degradação	kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup>
$\eta_{GM}$	Consumo energético global de mineralização	kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup>
$u$	Velocidade de varredura	V s <sup>-1</sup>
$\chi^2$	Coeficiente de distribuição qui-quadrado	-
$\Gamma$	Fator de aumento de transferência da massa	-

## RESUMO

COMPARAÇÃO DA ELETROXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS USANDO ELETRODOS PLANO E TELA CONSIDERANDO A ÁREA ELETROATIVA E A TRANSFERÊNCIA DE MASSA - Compostos orgânicos tóxicos presentes em efluentes industriais têm seus limites de concentração para descarte determinados por leis ambientais e sanitárias cada vez mais rigorosas por poderem causar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde humana. Muitas vezes, o tratamento desses efluentes é realizado utilizando-se processos biológicos, porém, algumas classes de compostos, entre eles os fenólicos, são bastante refratários a este tipo de tratamento, necessitando então da utilização de outras tecnologias. Em virtude desses fatores, técnicas eletroquímicas têm se destacado como uma alternativa promissora de tratamento, principalmente por sua eficiência e adequação ambiental. Contudo, o consumo energético do processo ainda representa um fator a ser melhorado para sua aplicação efetiva. Neste trabalho, estudou-se a degradação eletroquímica do fenol usando diferentes geometrias (placa e tela) de eletrodos de diamante dopados com boro (DDB). Em uma primeira etapa foi determinada a área eletroativa desses eletrodos (76,6 cm<sup>2</sup> -tela e 60,5 cm<sup>2</sup> -placa) para uma comparação efetiva da degradação do fenol aplicando-se a corrente limite calculada considerando a área eletroquímica ( $A_E$ ) e geométrica ( $A_G$ ). O processo foi otimizado quanto à transferência de massa, sendo os melhores valores de coeficiente de transporte de massa obtidos utilizando uma velocidade de escoamento de 0,30 m s<sup>-1</sup>. Considerando a degradação do fenol, o DDB placa com promotores de turbulência apresentou melhores resultados tanto em termos da taxa de mineralização quanto de transferência de massa ( $k_m = 1,26 \times 10^{-4}$  m s<sup>-1</sup>), em comparação com o DDB tela ( $k_m = 1,06 \times 10^{-4}$  m s<sup>-1</sup>). Posteriormente, verificou-se que a utilização da  $A_E$  ao invés da  $A_G$  para o cálculo e aplicação da corrente limite no processo de degradação levou a um aumento de 18.9% da taxa de remoção de DQO. A mesma tendência foi observada para a eficiência de corrente global (aumento de 53% para 62%), levando a uma redução do consumo médio de energia de 45 para 33 kWh kg<sup>-1</sup> (considerando uma remoção de 75% da DQO inicial). Em um terceiro passo, a degradação eletroquímica foi avaliada na ausência do PT. Neste caso, o coeficiente de transferência de massa diminuiu de  $1,26 \times 10^{-4}$  m s<sup>-1</sup> para  $0,48 \times 10^{-4}$  m s<sup>-1</sup>, reduzindo a taxa de mineralização. A eficiência de corrente global diminuiu de 62% (com PT) para 23% (sem PT), levando a um aumento do consumo energético específico de 33 para 90 kWh kg<sup>-1</sup>. Levando-se em consideração os resultados das etapas anteriores, o eletrodo de DDB placa + PT foi utilizado em corrente modulada visando a uma redução mais efetiva do consumo energético específico, o que efetivamente ocorreu, pois houve uma redução de 85% no consumo energético, correspondendo a 24,4 kWh kg<sub>DQO</sub><sup>-1</sup>. Esta expressiva redução é atribuída a alta taxa de transferência de massa resultante do uso do PT, associada ao design específico do reator utilizado, que levaram a um aumento de 67% da eficiência de corrente. Adicionalmente, a consideração de  $A_E$  para o cálculo e aplicação da corrente limite durante a modulação permitiu também que o processo operasse com valores de corrente mais próximos ao da corrente limite real. Por fim, avaliou-se a aplicação da corrente modulada na degradação eletroquímica de um efluente real de laboratório. Os resultados validaram a eficácia do processo combinando PT e corrente modulada para a redução do consumo energético mostrando-se assim uma alternativa atrativa para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos poluentes.

**Palavras-chave:** Poluentes orgânicos; corrente modulada; diamante dopado com boro; degradação eletroquímica; fenol; promotor de turbulência.

## ABSTRACT

COMPARISON OF ORGANIC COMPOUNDS ELECTROXIDATION USING PLATE AND MESH ELECTRODES CONSIDERING THEIR ELECTROACTIVE AREA AND MASS TRANSFER – Toxic organic compounds present in industrial effluents have their concentration limits for disposal determined by increasingly strict environmental and sanitary laws, as they can cause serious problems to the environment and human health. Often, the treatment of these effluents is carried out using biological processes, however, some classes of compounds, including phenolic, are quite refractory to this type of treatment, thus requiring the use of other technologies. Due to these factors, electrochemical techniques have stood out as a promising treatment alternative, mainly for their efficiency and environmental compatibility. However, the energy consumption of the process still represents a factor to be improved for its effective application. In this work, we studied the electrochemical degradation of phenol using different geometries (plate and mesh) of boron-doped diamond (BDD) electrodes. In a first step, the electroactive area of these electrodes was determined (76.6 cm<sup>2</sup> - mesh and 60.5 cm<sup>2</sup> - plate) for an effective comparison of phenol degradation applying the limiting current calculated considering the electrochemical and the geometric area. The process was optimized regarding the mass transfer, with the best mass transfer coefficient values obtained using a flow velocity of 0.30 m s<sup>-1</sup> (flow velocity). Considering the phenol degradation, the plate BDD coupled with turbulence promoters presented better results both in terms of mineralization rate and mass transfer ( $k_m = 1,26 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), compared to the mesh BDD ( $k_m = 1,06 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ). Subsequently, it was found that the use of  $A_E$  instead of  $A_G$  for the calculation and application of the limit current in the degradation process led to an increase of 18.9% in the removal rate of COD. The same trend was observed for the global current efficiency (increase from 53% to 62%), leading to a reduction of the average energy consumption from 45 to 33 kWh kg<sup>-1</sup> (considering 75% removal of the initial COD). In a third step, the electrochemical degradation was evaluated in absence of the turbulence promoter. In this case, the mass transfer coefficient decreased from  $1.26 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  to  $0,48 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ , reducing the mineralization rate. The global current efficiency decreased from 62% (with TP) to 23% (without TP) leading to an increase in specific energy consumption from 33 to 90 kWh kg<sup>-1</sup>. Taking into account the results of the previous steps, the plate BDD + TP electrode was used in modulated current conditions aiming at a more effective reduction of the specific energy consumption, which effectively occurred, as there was an 85% reduction in consumption energetic, corresponding to 24.4 kWh kg<sub>COD</sub><sup>-1</sup>. The significant reduction is attributed to the high mass transfer rate resulting from the use of TP, associated with the specific design of the reactor used, which led to a 67% increase in current efficiency. Additionally, the consideration of  $A_E$  for the calculation and application of the limit current during the modulation also allowed the process to operate with current values closer to the real limit current. Finally, the application of modulated current in the electrochemical degradation of a real laboratorial wastewater was evaluated. The results validated the effectiveness of the process by combining TP and modulated current to reduce energy consumption, thus proving to be an alternative for the treatment of effluents containing polluting organic compounds.

**Keywords:** Organic pollutants. Modulated current. Boron-doped diamond. Electrochemical degradation. Phenol. Turbulence promoter.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	21
2.1 Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos	22
2.2 Degradação eletroquímica de poluentes orgânicos	24
2.3 Eletrodos utilizados para a degradação eletroquímica	28
2.4 Transferência de massa em processos de oxidação eletroquímica de efluentes	35
2.5 Modulação da corrente	41
2.6 Degradação eletroquímica de diferentes efluente reais utilizando DDB	43
2.7 Objetivos geral e específicos	49
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	51
3.1 Materiais	51
3.2 Sistema experimental e reator eletroquímico	51
3.3 Procedimentos experimentais	52
3.3.1 Determinação do coeficiente do transporte de massa	54
3.3.2 Otimização da velocidade de escoamento ( $u$ )	55
3.3.3 Determinação da área eletroquimicamente ativa	55
3.3.4 Eletroxidação galvanostática do fenol	56
3.3.5 Eletroxidação do fenol em condições de corrente modulada	57
3.3.6 Eletroxidação de um efluente real	58
3.4 Metodologias analíticas	59
3.5 Metodologias de tratamento de dados	60
3.5.1 Performance da degradação eletroquímica baseada na remoção do COT	60
3.5.2 Performance da degradação eletroquímica baseada na remoção da DQO	61
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	62
4.1 Determinação da área eletroativa dos eletrodos de DDB	62
4.2 Determinação do coeficiente de transporte de massa e otimização da velocidade de escoamento	63
4.3 Comparação dos eletrodos tela e placa para a degradação e mineralização	67
4.4 Degradação eletroquímica na presença e ausência de promotores de turbulência	70



4.5 Comparação do processo de eletroxidação aplicando a corrente determinada a partir da $A_E$ e $A_G$ .....	75
4.6 Eletroxidação do fenol em condições de corrente modulada (CM) .....	80
4.7 Eletroxidação de um efluente real .....	84
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>104</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>104</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A demanda por água no mundo está aumentando devido a fatores como o crescimento populacional, o desenvolvimento socioeconômico e a evolução dos padrões de consumo. Associado a isso, as mudanças climáticas estão reduzindo os suprimentos de água ao alterar os padrões de chuva, provocando secas mais prolongadas e o derretimento de geleiras, tornando-se necessária mudanças na forma de sua utilização para evitar futura escassez.

Segundo a ONU (2019), desde a década de 1980 há um aumento de 1% por ano do consumo de água no mundo e a tendência é que este padrão seja mantido. Essa preocupação enfatiza a necessidade de preservação da qualidade dos recursos hídricos, evidenciando a necessidade da fiscalização realizada por órgãos ambientais que aplicam leis severas quando há contaminação e poluição das águas pelo setor industrial que podem acarretar danos à biodiversidade e à saúde humana. Uma outra motivação que tem levado as industriais a tratar adequadamente seus efluentes é a possibilidade do reuso da água dentro do processo.

Uma diversidade de compostos orgânicos é despejada nos corpos d'água como resultados de atividades industriais, dentre eles, os fenólicos e seus derivados, oriundos de atividades de produção de plásticos, corantes, tintas, refinaria de óleo, resinas e papel e celulose. Estes compostos, por sua vez, são poluentes reconhecidos devido à alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, sendo nocivos aos ecossistemas aquáticos em altas concentrações (CETESB, 2021), além de serem nocivos para a saúde humana, pois podem afetar o sistema nervoso central, renal e hepático, adicionalmente, possuem também características cancerígenas e mutagênicas (YOUSEF *et al.*, 2011).

Tendo em vista os aspectos relacionados ao meio ambiente, saúde humana e o cumprimento da legislação vigente, as indústrias geradoras de efluentes contendo compostos orgânicos poluentes devem tratá-los antes do descarte em rede de esgoto ou corpos d'água, o que é feito, muitas vezes empregando processos biológicos. Embora seja um método de baixo custo, esse sistema torna-se limitado em algumas situações, principalmente na presença de compostos refratários, como o caso dos compostos

fenólicos, necessitando assim de uma rota alternativa para a completa mineralização destes compostos ou então sua conversão a compostos biodegradáveis.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) estão entre os processos utilizados para o tratamento desses poluentes orgânicos recalcitrantes. Esses processos baseiam-se no ataque não seletivo da molécula principalmente por radicais hidroxila altamente oxidantes. Estes radicais, gerados *in-situ*, são os mais comumente utilizados devido ao seu alto potencial de oxidação, substancialmente maior que o do cloro, persulfato e peróxido (ASGHAR *et al.*, 2015). Os diferentes POA dependem do tipo e produto químico empregado e das técnicas e catalisadores utilizados no processo. São exemplos, a reação de Fenton e sua combinação com radiação ultravioleta (foto-Fenton), o uso de ozônio combinado ou não com peróxido de hidrogênio, entre outros sistemas que têm como objetivo final oxidar o poluente alvo (BATH e COGATE, 2021).

Embora estes processos apresentem altas eficiências para remoção de poluentes orgânicos, esses sistemas apresentam desvantagens relacionadas ao armazenamento e consumo irreversível de produtos químicos e, nos casos de técnicas mais elaboradas, há a dificuldade de ampliação de escala, o que tem estimulado pesquisas por novos processos de tratamento de efluentes.

Neste contexto, a tecnologia eletroquímica surgiu como uma alternativa ambientalmente amigável para a eletroxidação de compostos orgânicos, com vantagens como a eliminação de transporte e estocagem de produtos químicos perigosos, além da simplicidade do controle de processo. Assim como os POA, ela se baseia principalmente na geração *in-situ* de radicais hidroxila, porém sem a adição de agentes oxidantes, sendo a eficiência do processo dependente do material de eletrodo e das condições adequadas de eletrólise para a degradação dos compostos orgânicos.

A eficiência da oxidação eletroquímica depende primordialmente da escolha do material do eletrodo. Assim, os ânodos mais utilizados são os de diamante dopado com boro (DDB),  $PbO_2$  e  $Sb-SnO_2$  devido aos seus altos valores de potencial de oxidação, sua capacidade de gerar radicais hidroxila fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo e por possuírem elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio.

O DDB por reunir importantes características e propriedades, tais como estabilidade, rápida cinética de degradação, quimicamente resistente e inerte, alto sobrepotencial para a RDO e ampla janela de potencial, tem sido o ânodo mais estudado

e utilizado para mineralizar de maneira bastante efetiva os compostos orgânicos. Assim, neste estudo optou-se por utilizar o DDB para estudar sistematicamente as variáveis de processo e projeto de um sistema eletroquímico operando na eletroxidação do fenol, molécula orgânica frequentemente utilizada como modelo e também presente em diversos efluentes industriais.

Considerando que na maior parte dos efluentes os compostos orgânicos estão presentes em baixas concentrações, há alguns anos muitos pesquisadores vêm investigando diferentes técnicas para melhorar o transporte de massa visando melhorar a eficiência de degradação. Essas técnicas incluem o emprego de altas velocidades de escoamento para operar em regimes turbulento (OLIVEIRA *et al.*, 2019; PANIZZA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2012), diferentes geometrias de reator (CORNEJO *et al.*, 2020), eletrodos tridimensionais com alta área eletroativa (FARINOS e RUOTOLO, 2017), borbulhamento de gás (LIU *et al.*, 2018; WACHTER *et al.*, 2019) e uso de telas como promotores de turbulência (VEROLLI, 2017; WACHTER *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2020; FARIA, 2021; WACHTER *et al.*, 2021).

Nesse contexto, para se atingir o objetivo proposto foram estudados dois eletrodos de DDB (plano e tela), com diferentes áreas eletroquimicamente ativas, em função da velocidade de escoamento e da densidade de corrente. O processo foi avaliado considerando os fenômenos de transferências de massa e a eficiência de mineralização, com o intuito de maximizar a cinética de degradação e, conseqüentemente, minimizar o consumo energético.

Em uma segunda etapa, realizou-se uma melhoria do processo através da combinação do uso do promotor de turbulência e da aplicação de corrente modulada para aumentar a taxa de eletroxidação e melhorar a eficiência de corrente e mineralização do processo. Neste caso, enquanto o promotor de turbulência aumenta o coeficiente de transferência de massa, permitindo a aplicação de correntes limites iniciais maiores, levando a um aumento na cinética de degradação, a modulação da corrente baseia-se na diminuição da corrente aplicada ao longo do tempo de eletrólise, fazendo assim com que o processo opere por mais tempo em condições próximas da corrente limite, levando a um aumento da eficiência de corrente e diminuindo o consumo energético específico.

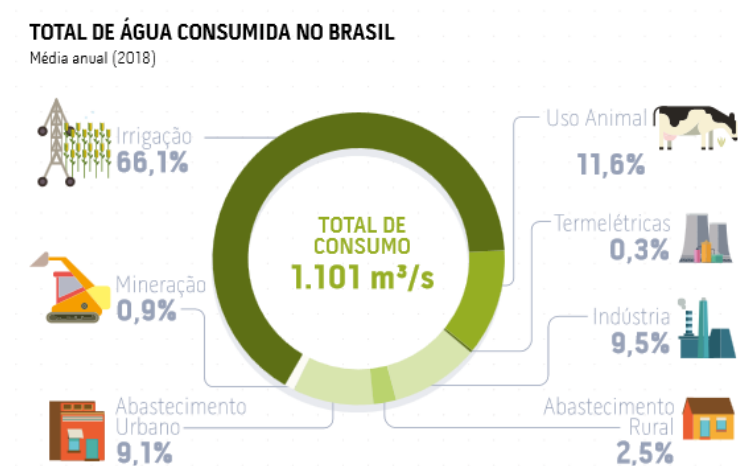
Por fim, avaliou-se a degradação eletroquímica de um efluente real de laboratório nas condições ótimas estabelecidas nas etapas anteriores.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento das atividades industriais e agrícolas decorrentes pelo crescimento populacional nas últimas décadas gera preocupações quando se trata de recursos naturais e energéticos. De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA, 2019) a atividade agrícola é responsável pelo uso de 66,1% dos recursos hídricos, sendo o agronegócio responsável por 30% do PIB brasileiro. A Figura 1 detalha os setores que mais consomem água no Brasil. O consumo de água pela indústria, apesar de representar uma porcentagem menor do consumo, pode representar um risco considerável à água consumida pelos outros setores caso seus efluentes não sejam tratados adequadamente antes do descarte em mananciais de água ou esgoto. Neste cenário, aliados aos longos períodos de escassez de chuvas, a má distribuição e contaminação do recurso hídrico traz uma preocupação crescente com a preservação de corpos d'água frente as atividades responsáveis por sua contaminação, principalmente aquelas relacionadas ao descarte de compostos orgânicos, em especial o fenol e seus derivados (clorados, nitrados e alquilados). Estes compostos têm sido definidos como poluentes perigosos devido a sua alta toxicidade e persistência no ambiente e estão presentes na lista de substâncias perigosas e poluentes prioritários da Comissão Europeia e da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana. Apenas para mencionar alguns exemplos de riscos à saúde humana, o fenol pode provocar hemólise no sangue e ação paralisante dos mecanismos neuromusculares, levando o organismo contaminado à morte (CETESB, 2020).

**Figura 1** – Consumo de água no Brasil.



**Fonte:** Agência Nacional de Águas, 2019.

Dentre as atividades industriais, o setor petroquímico é o maior responsável pela geração de efluentes contendo altas concentrações de compostos orgânicos. Atividades como o processo de branqueamento da celulose, o processamento de resinas fenólicas e fabricação de insumos agrícolas, também contribuem significativamente para a emissão desses poluentes (SOUZA, 2009). Devido à emissão de efluentes pelos diversos setores produtivos, surgiram então as legislações ambientais que controlam a concentração de descarte desses compostos nos corpos d'água.

Segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430, de 13 de maio de 2011, os teores máximos permitidos de fenóis totais em águas doces vão de 0,003 mg L<sup>-1</sup> para águas destinadas ao abastecimento doméstico até 0,5 mg L<sup>-1</sup> para quaisquer fontes poluidoras lançadas nos corpos d'água (CONAMA, 2011). Para emissão em redes de esgoto, o limite para descarte é de 5,0 mg L<sup>-1</sup>.

## **2.1. Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos**

As principais tecnologias para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos orgânicos envolvem os processos físico-químicos e o biológico. A escolha do tratamento leva em consideração diferentes aspectos, tais como custos de construção, operação e manutenção, espaço requerido, segurança na operação e, principalmente, a eficiência na remoção de poluentes frente às concentrações permitidas pela legislação para descarte.

Os métodos físico-químicos abrangem o acoplamento dos métodos físicos de tratamento, responsáveis pela remoção de sólidos flutuantes e em suspensão, areias, óleos e gorduras, e os métodos químicos, responsáveis pela remoção de materiais coloidais, cor, turbidez, odor, alcalinidade, acidez, metais pesados e óleos (ALMADA, 2008). Muitas vezes, estes processos são utilizados antes do tratamento biológico, reduzindo a carga poluidora e removendo do meio materiais que possam dificultar o processo biológico.

Os processos biológicos, divididos em processos aeróbicos (presença de oxigênio) e anaeróbicos (ausência de oxigênio), ocorrem inteiramente pela ação de microorganismos, os quais metabolizam a matéria orgânica. Eles são utilizados quando a carga orgânica não foi removida no processo físico-químico e tem como objetivos: 1) remover dos despejos orgânicos, principalmente a matéria orgânica contendo carbono (medida em termos de DBO, DQO e COT); 2) remover nutrientes, como nitrogênio e

fósforo, e 3) reduzir total ou parcialmente compostos orgânicos de natureza tóxica (NEUMANN, 2016).

A eficiência do tratamento está ligada às características de biodegradabilidade dos compostos presentes no efluente, assim como suas concentrações. Compostos orgânicos tóxicos, dentre eles os compostos fenólicos, dificilmente são removidos pelos tratamentos biológicos convencionais por serem refratários a este tipo de tratamento, criando-se assim a necessidade de se desenvolver processos alternativos eficientes e viáveis economicamente para sua degradação.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgiram como uma tecnologia alternativa para o tratamento de águas residuais por apresentarem alta eficiência de mineralização para poluentes orgânicos refratários e compatibilidade ambiental. Este processo se baseia na geração de radicais livres, em especial, o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), espécie extremamente reativa e pouca seletiva. Por apresentar um potencial de oxidação ( $E^0 = 2,73 \text{ V}$ ) muito superior ao dos oxidantes convencionais, os radicais hidroxila podem ser usados na oxidação de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, obtendo-se como produto  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou então resultando em produtos biodegradáveis.

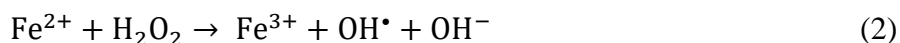
Os radicais hidroxilas podem ser obtidos através da combinação de oxidantes, como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ), com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (UV-Vis), e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Os principais POA são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Sistema típicos de Processos Oxidativos Avançados.

PROCESSOS	HOMOGÊNEOS	HETEROGÊNEOS
Com irradiação	$\text{O}_3 / \text{UV}$	Fotocatálise Heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ )
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	
	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	$\text{O}_3 / \text{HO}^\cdot$	$\text{O}_3 / \text{Catalisador}$
	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton	

Fonte: Adaptado de SOUZA, 2010.

Com a vantagem da geração eletroquímica *in-situ* de reagentes, incluindo radicais hidroxilas, o processo eletro-Fenton (EF) é considerado uma tecnologia promissora, em que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerado eletroquimicamente pela redução catódica de oxigênio (Equação 1), reage com Fe<sup>2+</sup> para formar o radical hidroxila, de acordo com a Equação 2. No entanto, a EF ainda é limitada por operar em uma faixa estreita de pH ácido (o pH 3 é o ideal), podendo assim aumentar o custo do tratamento (YANG *et al.*, 2018).



Embora os Processos Oxidativos Avançados possam ser eficazes, eles apresentam desvantagens como custos relacionados ao consumo de energia, problemas para o aumento de escala e por apresentarem restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.

Um outro uso da tecnologia eletroquímica consiste na formação de radicais hidroxila através da eletrólise da água utilizando eletrodos eletrocatalíticos. Dessa forma, as desvantagens associadas ao uso de catalisadores metálicos, como no caso foto-Fenton, seriam eliminadas. O processo de eletrólise se baseia na geração *in-situ* de radicais hidroxila para oxidar os compostos orgânicos. Além da facilidade de operação, eficácia e versatilidade, a tecnologia tem a vantagem de utilizar como reagente o elétron, sendo então considerada uma tecnologia limpa uma vez que necessita basicamente de energia elétrica e, eventualmente, a adição de um eletrólito suporte, caso a condutividade do efluente seja baixa.

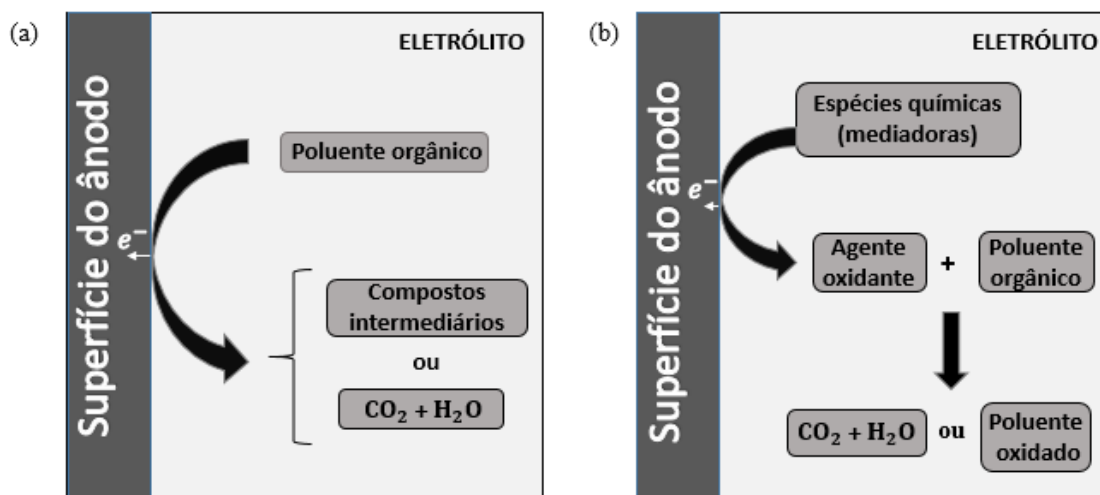
## **2.2. Degradação eletroquímica de poluentes orgânicos**

O desempenho do processo eletroquímico está ligado a uma complexa interação de fatores envolvendo fenômenos de transferência de massa e de carga que devem ser otimizados para obter uma degradação efetiva e economicamente viável do poluente orgânico. Dentre os parâmetros que influenciam o desempenho da eletroxidação estão o potencial do eletrodo, a densidade de corrente, o regime de transporte de massa, a configuração da célula eletroquímica, o meio de eletrólise e os materiais de eletrodo (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).



O processo de eletroxidação de contaminantes orgânicos pode ocorrer de duas formas: i) pela oxidação direta no ânodo (Figura 2(a)), ou ii) pela oxidação indireta através de oxidantes gerados no ânodo, como ilustrado na Figura 2(b).

**Figura 2** – Ilustração esquemática da oxidação de poluentes orgânicos direta (a) e indireta (b).

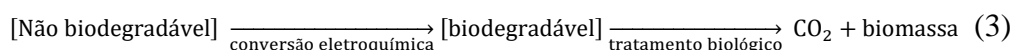


Fonte: Autoria própria.

Na oxidação direta, processo representado pela Figura 2(a), os poluentes orgânicos são oxidados após serem adsorvidos na superfície do ânodo por meio da transferência direta de elétrons. Já na oxidação indireta, Figura 2(b), poluentes orgânicos não trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo, assim agentes oxidantes são eletrogerados na superfície do eletrodo e então utilizados na degradação da matéria orgânica. Destacam-se como fortes agentes oxidantes, os radicais hidroxila, cloro/hipoclorito e persulfato (ANGLADA *et al.*, 2009).

Segundo Anglada *et al.* (2009), o tratamento eletroquímico pode seguir dois caminhos diferentes:

- (i) Conversão eletroquímica, na qual o poluente orgânico não biodegradável é transformado em biodegradável antes do tratamento biológico:

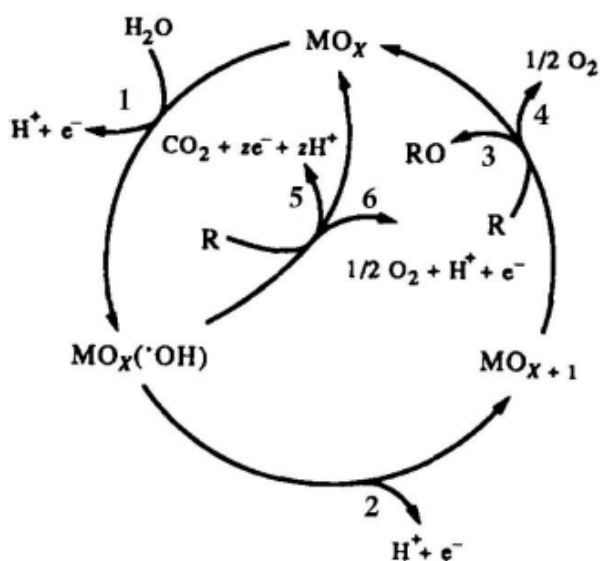


- (ii) Combustão eletroquímica, em que os produtos orgânicos são oxidados completamente em dióxido de carbono e água.

De acordo com Comninellis (1994), o material de eletrodo ideal para a conversão eletroquímica deve ter alta atividade eletroquímica para a abertura do anel aromático e baixa atividade eletroquímica para a oxidação posterior dos ácidos carboxílicos alifáticos que são, em geral, biodegradáveis. Já para o caso da combustão eletroquímica, o material do eletrodo deve ter alta atividade electrocatalítica para a conversão das moléculas orgânicas a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

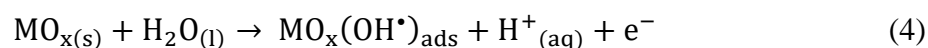
Um modelo abrangente do mecanismo de oxidação indireta foi estudado e proposto por Comninellis (1994) e representado na Figura 3. Nesta figura, estão resumidas as etapas do mecanismo de eletroxidação em ânodos de óxidos metálicos (MO<sub>x</sub>) apresentadas nas Equações 4 a 9.

**Figura 3** – Esquema geral da combustão (5) e conversão (3) de compostos orgânicos (R) com geração simultânea de oxigênio (4 e 6): (1) descarga eletroquímica da água e (2) transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido.



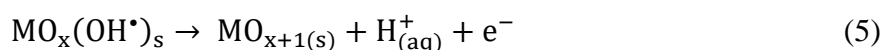
Fonte: COMNINELLIS, 1994.

A primeira etapa, representada pela Equação 4, baseia-se na descarga eletroquímica da água quando as moléculas se aproximam dos sítios ativos do ânodo (MO<sub>x</sub>), produzindo radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) adsorvidos na superfície do eletrodo.

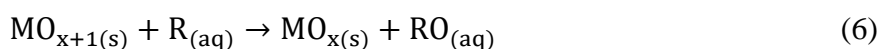


O radical hidroxila pode estar adsorvido química ou fisicamente sobre a superfície do eletrodo. No caso da adsorção química, (OH<sup>•</sup>) adsorvido pode interagir com vacâncias

de oxigênio presentes no ânodo, com possível transição do oxigênio do  $\cdot\text{OH}$  adsorvido para a estrutura do óxido, formando o óxido superior  $\text{MO}_{x+1}$ , conforme mostrado na Equação 5. Neste caso, o eletrodo é denominado “ativo”, sendo exemplos deste grupo, os ânodos de Pt,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RuO}_2$ . Isso pode ocorrer quando estados de oxidação mais elevados estão disponíveis para um ânodo de óxido de metal, acima do potencial padrão para evolução de oxigênio.



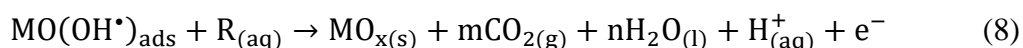
A molécula orgânica (R), em contato com o eletrodo, abstrai o oxigênio do óxido superior, sendo oxidado de acordo com a Equação 6:



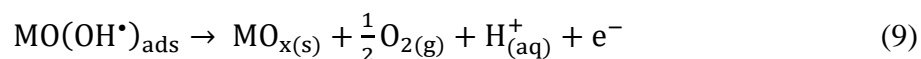
Porém, paralelamente, a espécie  $\text{MO}_{x+1}$  poderá também se decompor, gerando oxigênio (Equação 7).



Um segundo caminho de reação ocorre para o caso do radical hidroxila estar fisicamente adsorvido à superfície do eletrodo, podendo então reagir mais facilmente com o composto orgânico (Equação 8), facilitando sua mineralização. Neste caso, o ânodo é chamado de “não ativo”, sendo exemplos dessa classe de materiais eletródicos os ânodos de diamante dopado com boro (DDB),  $\text{SnO}_2$  e  $\text{PbO}_2$ .



A última reação, representada na Equação 9, é conhecida como reação de despreendimento de oxigênio (RDO), e concorre com a reação de mineralização, podendo diminuir a eficiência de corrente do processo de degradação eletroquímica.



O modelo descrito pressupõe que a atividade eletroquímica e a reatividade química do  $\text{MO}(\text{OH}\cdot)_{\text{ads}}$  estão fortemente ligadas à força da interação  $\text{M}-\cdot\text{OH}$ . Quanta mais fraca a interação, maior a reatividade do ânodo para a oxidação dos orgânicos. O ânodo DDB tem sido relatado como o melhor eletrodo não ativo, sendo proposto como o ânodo preferencial para o tratamento de orgânicos por oxidação eletroquímica (MARTINEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

### 2.3. Eletrodos utilizados para a degradação eletroquímica

A escolha do material do eletrodo é um dos principais parâmetros para a eletroxidação de poluentes orgânicos, sendo que sua natureza influencia fortemente na eficiência e seletividade do processo. Diante disso, é desejável que o material apresente características como boa estabilidade física e química (resistência à corrosão e passivação), boa condutividade elétrica, seletividade, baixo custo e alta atividade para a oxidação do composto orgânico e que seja pouco ativo para as reações secundárias, como por exemplo, a evolução de oxigênio (ANGLADA *et al.*, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

De maneira geral, os diferentes tipos de ânodos foram classificados em duas categorias (BOCK e MACDOUGALL, 2000; KAPALKA *et al.*, 2008):

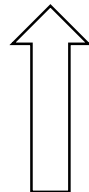
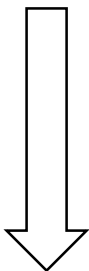
- 1) Bons eletrocatalisadores da RDO, sendo exemplos desta classe, platina, óxidos de irídio, rutênio, tântalo, titânio e seus óxidos mistos (ânodos dimensionalmente estáveis - ADE);
- 2) Pobres eletrocatalisadores da RDO, englobando os ânodos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  (dopados ou não com antimônio ou flúor) e o DDB.

O mecanismo predominante para a primeira classe é a oxidação direta esquematizada na Figura 2(a) e, no caso dos ADEs, representada pela rota (2) mostrada na Figura 3. Esta categoria geralmente é utilizada em aplicações em que a reação de desprendimento de oxigênio é de interesse. Já para a segunda classe prevalece a oxidação indireta, representada na Figura 2(b), sendo este grupo o mais adequado e promissor para a eletroxidação de compostos orgânicos por apresentar melhor eficiência e menor consumo energético.

A Tabela 2 ilustra diferentes tipos de ânodos que foram classificados conforme seu poder oxidante em meio ácido. O poder de oxidação do ânodo está diretamente ligado ao sobrepotencial para a RDO e à entalpia de adsorção dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo. Quanto mais fraca a interação entre os radicais e a superfície do ânodo, mais favorável será a reação de oxidação da matéria orgânica (Equação 8) frente à RDO (Equação 9). Por outro lado, a forte interação entre o radical e o eletrodo resulta em uma alta atividade eletroquímica para a RDO e uma baixa atividade química para a oxidação de contaminantes orgânicos, como é o caso do ânodo de  $\text{RuO}_2$ , por exemplo (KAPALKA *et al.*, 2008).

Sabe-se que a eficiência do processo de eletroxidação está diretamente ligada à atividade electrocatalítica do ânodo. Os ADEs, também conhecidos em inglês como DSA<sup>®</sup> (dimensional stable anodes), são usualmente empregados em indústrias de produção de cloro e hidróxido de sódio por apresentarem elevada atividade catalítica, maior tempo de vida útil, simples fabricação e alta estabilidade química e mecânica (AQUINO *et al.*, 2014; TRASATTI, 2000; TURRO *et al.*, 2011). Na oxidação de compostos orgânicos poluentes, esses eletrodos possuem capacidade de gerar espécies oxidantes de cloro (Cl<sub>2</sub>, HOCL e OCL<sup>-</sup>) quando a eletrólise ocorre em meio contendo cloreto em condições de pH específicas, favorecendo a eletroxidação de diferentes poluentes orgânicos, mediante oxidação indireta (SOUZA *et al.*, 2014).

**Tabela 2** – Poder oxidante de diferentes ânodos utilizados na eletroxidação de compostos orgânicos em meio ácido.

Eletrodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial para a RDO / V	Tipo de adsorção para a espécie M(·OH)	Poder de oxidação do anodo
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (ADE – Cl <sub>2</sub> )	1,4 – 1,7	0,18	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Quimissorção do ·OH</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Fisissorção do ·OH</p>  </div> </div>	
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ADE – O <sub>2</sub> )	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,3		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 – 2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2 – 2,6	1,3		

\*ADE: ânodo dimensionalmente estável; RDO: reação de desprendimento de oxigênio.

**Fonte:** Adaptado de KAPALKA *et al.* (2008).

Os ADEs mais utilizados nos processos eletroquímicos são constituídos por um substrato metálico inerte, geralmente titânio (Ti), revestido com uma fina camada de óxido metálico eletroativo, tais como RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>. Entretanto, uma grande variedade de estudos abordando a degradação de poluentes refratários apontam que os ânodos não ativos, com um alto sobrepotencial para a RDO, como no caso do

PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e DDB são os mais atrativos para o processo de eletroxidação devido as suas altas eficiências de mineralização para vários poluentes orgânicos.

O eletrodo de PbO<sub>2</sub> é bastante estudado para a eletroxidação de orgânicos por possuir um elevado poder oxidante devido à geração de radicais hidroxilas. Além de ser versátil para diferentes aplicações, o eletrodo de PbO<sub>2</sub> é relativamente estável, de baixo custo e de fácil preparação (CONG e WU, 2007; EL-ASHTOUKHY *et al.*, 2009).

Diferentes trabalhos comprovaram a eficiência do PbO<sub>2</sub> na eletroxidação de diferentes compostos orgânicos, tais como lixiviado de aterro (COSSU *et al.*, 1998), p-nitrofenol (QUIROZ *et al.*, 2005), paracetamol (YAPENG *et al.*, 2018) e ácido benzoico (ZHEN *et al.*, 2018). Adicionalmente, também foi relatado a eficiência do PbO<sub>2</sub> para a eletroxidação do fenol (COMNINELLIS, 1992) e cloro-fenóis (RODGERS *et al.*, 1999).

Andrade *et al.* (2006) utilizaram o eletrodo de PbO<sub>2</sub> para eletroxidação de corantes e verificaram a presença de uma pequena concentração de chumbo na solução no início da eletrólise, mas sua concentração era praticamente zero no final do processo. Essa presença de chumbo foi atribuída a resíduos da síntese que teria removido ao final do processo devido à sua eletrodeposição no cátodo. Mohd e Pletcher (2005), ao utilizarem o eletrodo de PbO<sub>2</sub> verificaram que parte do chumbo que compõe o óxido se dissolveu, contaminando a solução. No entanto, esse não seria um fator limitante para a utilização do PbO<sub>2</sub>, visto que muitos autores se dedicaram ao estudo de sua dopagem visando aumentar sua estabilidade (AMADELLI *et al.*, 1999; MOHD e PLETCHER, 2005).

A oxidação do 4-clorofenol em tratamento de efluentes foi estudada por Cong e Wu (2007), utilizando eletrodo de PbO<sub>2</sub> dopado com flúor. Foi constatado que o eletrodo modificado teve uma melhor estabilidade e um maior tempo de vida, além de ter melhorado a eficiência no processo. Outros trabalhos também relataram a modificação e/ou dopagem do ânodo de PbO<sub>2</sub>, apresentando bons resultados em termos de degradação dos compostos orgânicos e estabilidade, como no caso do PbO<sub>2</sub> eletrodepositado em meio de dodecil-benzeno-sulfonato de sódio para a remoção do nitrobenzeno (XIAOYUE *et al.*, 2018), Ta/PbO<sub>2</sub> para degradação do inseticida imidacloprido (BRAHIM *et al.*, 2020), Gd/PbO<sub>2</sub> para degradação do inseticida nitenpiram (YANG *et al.*, 2020), PbO<sub>2</sub> dopado com índio para remoção de ácido acetilsalicílico (XIA *et al.*, 2020), Ti/PbO<sub>2</sub>-Nd para degradação do bisfenol (ZHANG *et al.*, 2020) e o uso de Ti/PbO<sub>2</sub> dopado com cério para mineralização de ésteres de ftalatos (DENG *et al.*, 2020). Portanto, o desempenho eletroquímico e a estabilidade dos filmes de PbO<sub>2</sub> são influenciados por diversos

aspectos, como o tipo de dopantes, condições de preparação e o tipo e preparação do substrato (SHEN e WEI, 2003).

Outros ânodos também foram estudados e comparados para a eletroxidação do fenol e seus derivados, com a finalidade de se obter um processo com maior eficiência e menor consumo energético. Uma comparação entre os ânodos de Ti/PbO<sub>2</sub> e Ti/SnO<sub>2</sub> foi realizada por Polcaro *et al.* (1999) que estudaram a eletroxidação do 2-clorofenol, avaliando o desempenho destes materiais em termos do rendimento faradáico e da fração de compostos tóxicos removidos durante a eletrólise. Apesar de ambos apresentaram semelhanças em relação à eficiência de corrente média, o Ti/SnO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho devido ao seu maior potencial oxidante, atraindo a atenção da utilização deste material nos processos de degradação eletroquímica.

Comninellis e Pulgarin (1993) compararam a degradação eletroquímica do fenol utilizando os ânodos de platina e de SnO<sub>2</sub> dopado com antimônio. Considerando que as reações envolvidas no processo de eletroxidação das espécies orgânicas ocorrem na superfície do eletrodo, esses autores constataram uma maior geração de <sup>•</sup>OH na superfície do ânodo Sb-SnO<sub>2</sub>. Considerando ainda que este ânodo gera radicais hidroxilas fracamente adsorvidos (Tabela 2), a combustão dos compostos orgânicos é favorecida. Sendo assim, os autores observaram uma maior eficiência de degradação para o eletrodo de Sb-SnO<sub>2</sub> comparado ao eletrodo de Pt, levando também a uma menor formação de intermediários aromáticos. No caso da oxidação com eletrodo de platina, a degradação foi lenta e os intermediários não foram totalmente degradados.

Outros pesquisadores também estudaram a mineralização usando ânodos de dióxido de estanho. Kötz *et al.* (1991) relataram que o ânodo Sb-SnO<sub>2</sub> apresentava bom desempenho na oxidação de compostos fenólicos em termos de eficiência, tempo de processo e consumo energético. Já Li *et al.* (2005) compararam a mineralização do fenol em meio ácido utilizando eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/RuO<sub>2</sub> e Pt, aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> com tempo de tratamento de 5 horas. Obtiveram os melhores resultados com o eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, tanto na mineralização da matéria orgânica, quanto na degradação do fenol. Porém, apesar de sua eficiência nos processos de degradação eletroquímica, estudos apontaram limitações para a aplicação dos ânodos de Sb-SnO<sub>2</sub> em processos industriais devido à sua desativação após um curto período de uso, associada à formação de uma camada passivante de hidróxido na interface externa do óxido, ocasionando o aumento da resistência ôhmica. Ligados a estes fatores, o aumento

da RDO reduz a possibilidade de adsorção dos compostos orgânicos nos sítios ativos do eletrodo, diminuindo a eficiência da corrente na reação direta (CARDOSO, 2010; MONTILA *et al.*, 2004; PANIZZA e CERISOLA, 2009; POLCARO *et al.*, 1999).

Apesar do poder eletrocatalítico dos eletrodos de PbO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, os problemas apresentados limitam a possibilidade de sua aplicação efetiva para tratamento de efluentes industriais. Assim, a busca por um material anódico estável, quimicamente resistente e inerte, com rápida cinética de reação, longa vida útil e que seja capaz de oxidar de maneira efetiva as moléculas orgânicas até sua completa mineralização, resultou na obtenção do eletrodo de diamante dopado com boro.

De acordo com a Tabela 2, o DDB reúne as melhores características para ser empregado em processos de degradação eletroquímica de poluentes orgânicos uma vez que seu alto sobrepotencial para a RDO e sua capacidade de produzir radicais hidroxila fracamente adsorvidos são capazes de promover a combustão dos compostos orgânicos de maneira rápida e eficiente (CHEN, 2004; MARSELLI *et al.*, 2003). Devido a estas boas propriedades, o uso do DDB no tratamento eletroquímico tem permitido alcançar bons resultados em termos de eficiência e rendimento, em comparação a outros materiais de eletrodos (CAÑIZARES *et al.*, 2009). Adicionalmente, além da formação de radicais hidroxila na superfície do eletrodo para a degradação dos poluentes, o DDB também tem a capacidade de aumentar a eficiência de mineralização a partir da geração de outros oxidantes intermediários formados eletroquimicamente, como persulfato, perfosfato ou hipoclorito, dependendo do eletrólito utilizado (SOUZA e RUOTOLO, 2013a).

A eficiência do eletrodo de DDB foi confirmada na degradação de diferentes compostos orgânicos, dentre eles o fenol (BRITTO-COSTA e RUOTOLO, 2012; INIESTA, 2001; SOUZA e RUOTOLO, 2013a,b; ZHAO *et al.*, 2008), 2,4-diclorofenol (CHU *et al.*, 2010), efluentes de petróleo (GARGOURI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2020; SOUZA e RUOTOLO, 2013a), pesticidas (FARINOS e RUOTLO, 2017; FLOX *et al.*, 2006; LEBIK-ELHADI *et al.*, 2018), paracetamol (VEROLI, 2017), vinhaças (MARTINEZ *et al.*, 2018), dimetilsulfóxido (NATSUI *et al.*, 2019), entre outros.

Estudos comparativos de diferentes ânodos revelaram que o DDB tem uma maior eficiência para mineralização de diferentes poluentes orgânicos, como também uma cinética de degradação mais rápida, conforme pode ser constatado na Tabela 3, que apresenta valores de eficiência de remoção eletroquímica do fenol, sendo os melhores



resultados obtidos ao utilizar o ânodo de DDB. Adicionalmente, a Figura 4(c) mostra o mecanismo de oxidação do fenol usando DDB.

Fernández-Aguirre e colaboradores (2020) também compararam a eficiência de remoção de diclofenaco usando diferentes eletrodos: DDB, Ti/Pt, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt(3%) e Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt(13%), aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup> durante 5 horas de eletrólise. Os resultados são mostrados nas Figuras 4(a) e (b), em que é possível observar os melhores resultados obtidos usando o ânodo de DDB, reduzindo a concentração de diclofenaco em 100% em 1 h e de COT em 87% em menos de 3 horas. Por outro lado, o ânodo de Ti/Pt oxidou 70% do diclofenaco, com remoção de apenas 33% de COT após 5 h de eletrólise, sendo o eletrodo com o pior desempenho para a degradação eletroquímica. Apesar da introdução de Pt no ânodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb ter melhorado o processo de eletroxidação, ainda assim o eletrodo de DDB apresentou o melhor desempenho.

**Tabela 3** – Comparação de diferentes ânodos no processo de eletroxidação de fenol.

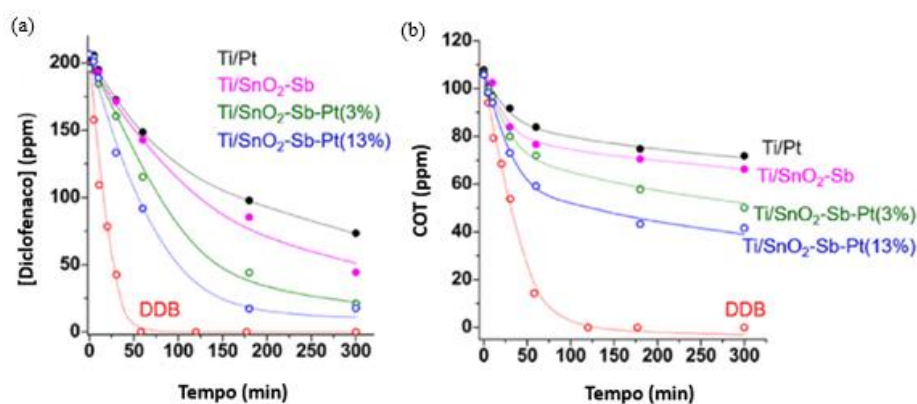
ÂNODO	CONCENTRAÇÃO INICIAL (mg L <sup>-1</sup> )	PARÂMETROS	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO	REFERÊNCIAS
Pt	490	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25 M) <i>i</i> <sub>apl</sub> : 20 mA cm <sup>-2</sup> pH: 5 <i>t</i> : 20 h	100% fenol 20% COT	LI <i>et al.</i> , 2005
Ti/RuO <sub>2</sub>	490	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25 M) <i>i</i> <sub>apl</sub> : 20 mA cm <sup>-2</sup> pH: 5 <i>t</i> : 35 h	99% fenol 40% COT	LI <i>et al.</i> , 2005
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25 M) <i>i</i> <sub>apl</sub> : 10 mA cm <sup>-2</sup> <i>t</i> : 6 h	95,5% fenol 74,5% COT	LV <i>et al.</i> , 2013
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Mo	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25 M) <i>i</i> <sub>apl</sub> : 10 mA cm <sup>-2</sup> <i>t</i> : 3.5 h	99,6% fenol 82,7% COT	LIANG <i>et al.</i> , 2015
DDB	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25 M) <i>i</i> <sub>apl</sub> : 10 mA cm <sup>-2</sup> <i>t</i> : 6 h	100% fenol 95,4% COT	LV <i>et al.</i> , 2013

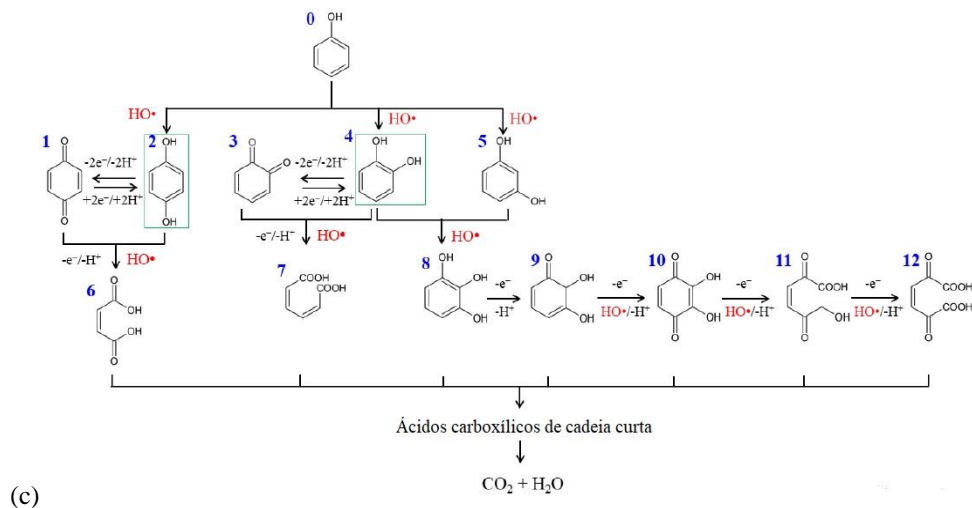
**Fonte:** Adaptado de SHESTAKOVA e SILLANPÄÄ (2017).

Turan *et al.* (2020), estudaram a degradação do tiocianato ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) fazendo uso de diferentes ânodos, como DDB, Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> e Ti/IrO<sub>2</sub>, aplicando uma densidade de corrente de aproximadamente  $43 \text{ mA cm}^{-2}$ . Estes autores comprovaram mais uma vez a melhor eficácia do DDB para a degradação, obtendo 96,5% de remoção em 135 minutos, enquanto que com o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub> foi observada uma degradação de apenas 17%.

Atualmente existem estudos que visam melhorar ainda mais as propriedades dos eletrodos de DDB. Neste sentido, Hu e colaboradores (2021) destacam o uso de outros substratos, além do Si e Nb (DA SILVA *et al.*, 2019), tais como o Ta e Ti (ZHANG *et al.*, 2019), a otimização da proporção de carbono sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>, do tamanho do cristal e da rugosidade e morfologia do diamante (GONZAGA *et al.*, 2020; MARCIONILIO *et al.*, 2020; MIAO *et al.*, 2020), e a deposição nanoestruturada do filme de diamante visando aumentar a área ativa (LEE *et al.*, 2017; MEI *et al.*, 2019; PIERPAOLI *et al.*, 2021). Todos esses fatores interferem no desempenho do eletrodo para a reação de oxidação, podendo levar a uma melhora significativa na remoção de COT e da eficiência de mineralização.

**Figura 4** – Remoção de diclofenaco utilizando diferentes ânodos: Concentração de diclofenaco (a) e COT (b) em função do tempo. Eletrólito: utilizando 200 ppm de diclofenaco e 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (c) Ilustração esquemática das possíveis vias de oxidação do fenol. Os quadrados verdes estão destacando as estruturas químicas detectadas no trabalho de Faria *et al.* (2021). 0: fenol; 1: p-benzoquinona; 2: hidroquinona; 3: o-benzoquinona; 4: catecol; 5: resorcinol; 6: ácido maleico; 7: ácido mucônico; 8: pirogalol; 9: 2,3-dihidroxi-semibenzoquinona; 10: 2,3-dihidroxi-1,4-benzoquinona; 11: ácido 2,5-dioxo-6-hidroxi-3-hexenóico; 12: ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico e 13: ácido 4-oxobutanóico.





**Fontes:** Fig. 4(b): Adaptada de FERNÁNDEZ-AGUIRRE *et al.* (2020); Fig. 4(c): Adaptada de FARIA *et al.* (2021).

Considerando-se que o eletrodo de DDB reúne as melhores características para o processo de eletroxidação de compostos orgânicos em termos de eficiência de degradação, rápida cinética, estabilidade e longa vida útil quando comparado à outros tipos de eletrodos, este eletrodo tornou-se referência para o tratamento eletroquímico de poluentes orgânicos. Apesar de seu alto custo, avaliado em aproximadamente US\$ 25.000/m<sup>2</sup> (Nb/DDB, NeoCoat S.A.), a grande estabilidade e tempo de vida do eletrodo aliada à sua grande eficácia para a degradação de poluentes orgânicos, faz que ele se torne viável para aplicações em tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos complexos de difícil degradação por outros métodos.

## 2.4. Transferência de massa em processos de oxidação eletroquímica de efluentes

Um modelo cinético para descrever a eletroxidação de poluentes orgânicos em meio aquoso foi desenvolvido por Panizza *et al.* (2008) e Kapalka *et al.* (2008) e considera de maneira simplificada dois mecanismos de controle de reação: 1) controle pela transferência de elétrons e 2) controle por transferência de massa. Os autores consideraram também as seguintes hipóteses:

- (i) a adsorção de moléculas na superfície do eletrodo pode ser negligenciada, no caso de trabalhar em potenciais de eletrodo na região de descarga da água (para DDB entre 2,2 e 2,6 V vs. EPH ou então, aplicando-se densidades de corrente acima de 5 mA cm<sup>-2</sup>);
- (ii) todas as espécies orgânicas possuem o mesmo coeficiente de difusão;

- (iii) a velocidade de reação entre os radicais hidroxila e o poluente orgânico é rápida e controlada pelo transporte de massa desses compostos até a superfície do eletrodo, logo a velocidade do processo independe da natureza do poluente.

Assim, considerando-se essas hipóteses, a corrente limite para a oxidação de compostos orgânicos foi definida em função da demanda química de oxigênio como:

$$I_{lim}(t) = 4 F k_m A DQO(t) \quad (10)$$

onde  $I_{lim}(t)$  é a corrente limite (A) em determinado tempo  $t(s)$ ,  $4$  é o número de elétrons trocados por mol de  $O_2$ ,  $F$  a constante de Faraday ( $96.485 \text{ A s mol}^{-1}$ ),  $k_m$  o coeficiente de transporte de massa ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $A$  a área do eletrodo ( $\text{m}^2$ ) e  $DQO(t)$  a demanda química de oxigênio para a oxidação das espécies orgânicas ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

Dessa forma, dependendo do valor da densidade de corrente aplicada em um processo galvanostático, diferentes regimes de operação podem ser identificados:

1.  $i_{apl} < i_{lim}$ : processo sobre controle de transporte de carga (controle ativado). Neste caso o processo eletroquímico apresenta altas eficiências de corrente, pois a reação das espécies oxidantes geradas são limitadas pela concentração das moléculas orgânicas na superfície do eletrodo, ou seja, neste caso, a taxa de reação independe da concentração.
2.  $i_{apl} > i_{lim}$ : processo sob controle de transporte de massa. Neste caso, a concentração das moléculas orgânicas na superfície é insuficiente para reagir com as espécies oxidantes eletrogeradas e, como consequência, reações paralelas, como a RDO, tornam-se mais intensas, causando uma diminuição gradativa da eficiência de corrente ao longo do tempo. A taxa de reação, neste caso, é uma função da concentração.

Considerando que na maioria dos casos os compostos orgânicos estão presentes em baixas concentrações em efluentes industriais, a transferência de massa passa a ser um fator determinante da eficiência do processo de eletroxidação, levando muitos pesquisadores a buscar maneiras eficientes para promover o transporte de massa em reatores eletroquímicos.

Em um regime controlado pelo transporte de massa, a velocidade de reação não é controlada pela corrente aplicada, denotando que a aplicação de correntes mais altas não afeta a oxidação do poluente orgânico, mas resultam em menores eficiências de corrente devido às reações paralelas. Assim, estratégias que buscam a melhoria do transporte de

massa em processos eletroquímicos são de grande importância. Neste sentido, o desenvolvimento de reatores eletroquímicos de fluxo foi fundamental para possibilitar o emprego de altas velocidades de escoamento que resultam em elevados valores dos números de Reynolds, promovendo a turbulência hidrodinâmica e levando à diminuição da espessura da camada limite difusiva, o que implica em um aumento do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ). O aumento da turbulência favorece o transporte das espécies do *bulk* até a superfície do eletrodo. Consequentemente, de acordo com a Equação (10), há um aumento da  $I_{lim}$  que permite aplicação de maiores densidades de corrente ao sistema sem perda de eficiência, proporcionando então um menor tempo de tratamento do efluente (COMNINELLIS *et al.*, 2008; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2015; SCIALDONE *et al.*, 2010).

Visando ainda aumentar o transporte de massa, outras estratégias vêm sendo estudadas, tais como uso de eletrodo poroso, borbulhamento de gás, utilização de defletores e promotores de turbulência (ANGLADA *et al.*, 2009).

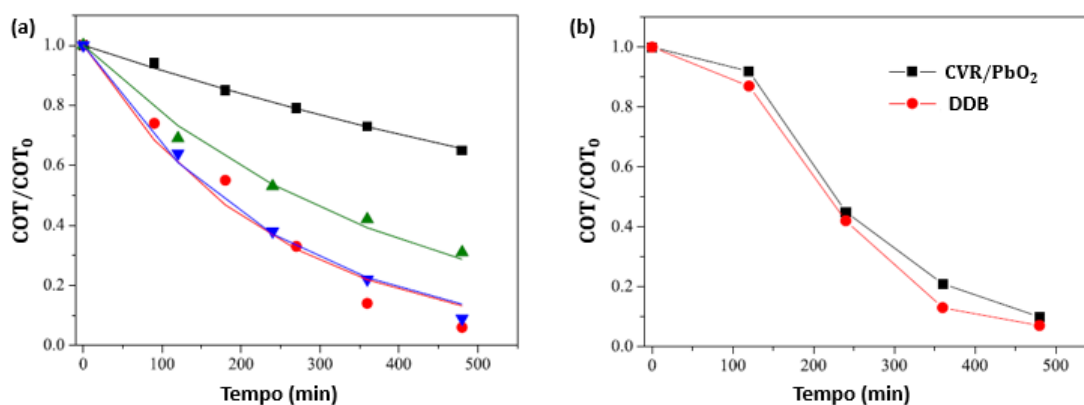
A eficiência do processo eletroquímico está também relacionada à geometria dos materiais de eletrodo. Sabe-se dos processos de tratamento de efluentes contendo metais pesados que a eletrodeposição de íons metálicos em eletrodos porosos é bastante favorecida devido não só a turbulência gerada pela matriz porosa, mas também ao grande aumento da área superficial disponível para a reação (PLETCHER e WALSH, 1990). O eletrodo poroso ou tridimensional, comparando com o eletrodo bidimensional, além de aumentar a taxa de reação, leva também a uma melhoria do rendimento espaço-tempo (CORNEJO *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2016).

Nesta perspectiva, Farinos e Ruotolo (2017) desenvolveram um eletrodo tridimensional em que um filme de  $PbO_2$  foi depositado sobre um substrato de carbono vítreo reticulado (CVR) na degradação eletroquímica do herbicida glifosato e do fenol. Os autores compararam a cinética e eficiência de mineralização do herbicida usando eletrodos planos de DDB e  $PbO_2$ , e o eletrodo 3D de CVR/ $PbO_2$  em diferentes velocidades de escoamento em um reator de fluxo. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5 e demonstram que a elevada área superficial específica e a melhoria na transferência de massa fazem com que o eletrodo 3D apresentasse uma cinética de eletroxidação, eficiência de corrente e consumo energético comparáveis ao desempenho do ânodo DDB, tanto para a mineralização do glifosato quanto do fenol. Esses resultados mostraram que o ânodo 3D pode ser empregado como uma opção econômica para a

degradação de compostos orgânicos, porém a dificuldade de preparação dos eletrodos tridimensionais e sua indisponibilidade comercial ainda se constituem em limitações para sua aplicação no tratamento de efluentes.

He e colaboradores (2015; 2016a; 2016b) descrevem também a utilização do DDB depositado em substrato de Ti com estrutura tridimensional, aumentando assim a capacidade de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos, atribuída ao aumento da área do eletrodo e à maior geração de HO<sup>•</sup>, obtendo uma eficiência de corrente 30% maior em comparação ao eletrodo plano de DDB.

**Figura 5** – (a) Eletroxidação do herbicida glifosato em termos da COT normalizada em função do tempo para diferentes eletrodos e velocidade de escoamento: ■ PbO<sub>2</sub> (0,2 m s<sup>-1</sup>), ▲ CVR/PbO<sub>2</sub> (0,2 m s<sup>-1</sup>), ▼ CVR/PbO<sub>2</sub> (0,6 m s<sup>-1</sup>) e ● DDB (0,2 m s<sup>-1</sup>) [ $COT_0$ : 139,1 mg L<sup>-1</sup>,  $i_{apl}$ : 30 mA cm<sup>-2</sup>]; (b) Comparação da degradação eletroquímica do fenol utilizando-se ■ CVR/PbO<sub>2</sub> e ● DDB em termos da COT normalizada versus tempo [ $COT_0$ : 214 mg L<sup>-1</sup>,  $i_{apl}$ : 30 mA cm<sup>-2</sup>,  $u$ : 0,6 m s<sup>-1</sup>]. Em ambos os casos a relação área projetada do eletrodo/volume de eletrólito foi igual a 6,25 cm<sup>2</sup> L<sup>-1</sup>.



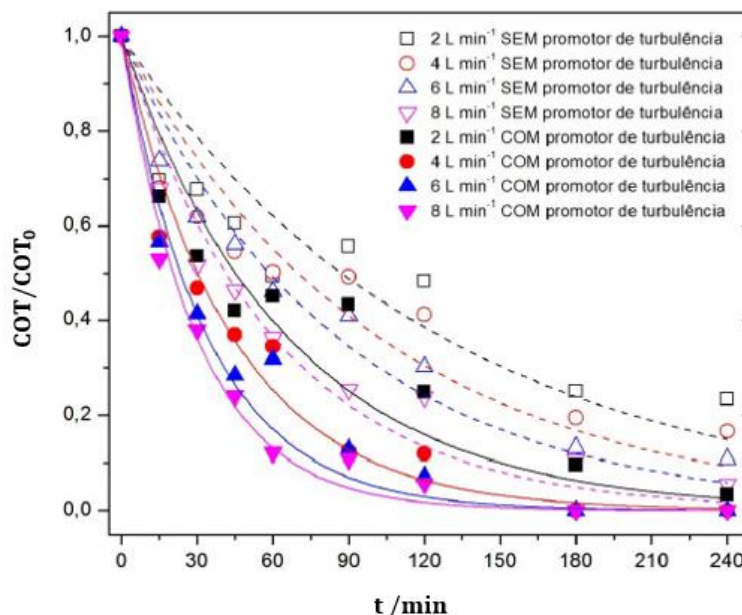
Fonte: Adaptado de FARINOS e RUOTOLO, 2017.

HE *et al.* (2018), ao compararem o desempenho dos eletrodos de DDB e PbO<sub>2</sub> com eletrodos de PbO<sub>2</sub> depositado sobre substrato de tela de titânio (Ti/PbO<sub>2</sub>), observaram desempenhos semelhantes dos eletrodos de Ti/PbO<sub>2</sub> e DDB para a degradação de paracetamol, porém ambos superiores ao desempenho do eletrodo plano de PbO<sub>2</sub>. O melhor resultado observado utilizando a tela foi atribuído à melhoria da transferência de massa e à maior área superficial. Contudo, os autores não fizeram uma análise criteriosa em função da área superficial eletroativa.

Nava e colaboradores (2014) compararam o desempenho dos eletrodos de DDB 2D (placa) e 3D (tela) no processo de degradação eletroquímica do corante têxtil índigo aplicando densidade de corrente de 5,63 e 15 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Os autores concluíram que o DDB 2D apresentou melhor desempenho em termos de eficiência de corrente e menor consumo energético, porém um estudo aprofundado considerando a área eletroquimicamente ativa e o coeficiente de transporte de massa não foi realizado.

Considerando uma nova estratégia, Veroli (2017) estudou a degradação eletroquímica do paracetamol comparando o processo na presença e ausência de promotores de turbulência, uma alternativa simples que poderia melhorar a transferência de massa. De fato, o uso de promotores de turbulência vinha sendo bastante utilizado em reatores para eletrodeposição de metais, porém Veroli (2017), foi a primeira a utilizá-los em reatores para eletroxidação. Os resultados mostraram que o promotor de turbulência utilizado foi eficaz para aumentar a taxa de reação, uma vez que promovia a turbulência necessária para o aumento da transferência de massa das espécies a serem oxidadas até a superfície do eletrodo.

**Figura 6** – Eletroxidação do paracetamol utilizando DDB na ausência e presença de promotor de turbulência em diferentes vazões de escoamento.  $COT_0$ : 100 mg L<sup>-1</sup>,  $i_{apl}$ : 100 mA cm<sup>-2</sup>.



Fonte: Adaptado de VEROLI, 2017.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos por Veroli (2017), em que é possível observar uma melhora significativa na cinética de degradação na utilização do promotor de turbulência, uma vez que no tempo total de 120 minutos de eletrólise houve uma

remoção de 75%, 88%, 93% e 94% de COT utilizando-se vazões de 2, 4, 6 e 8 L min<sup>-1</sup>, enquanto que na ausência do promotor a redução foi de 52%, 59%, 70% e 76% nas mesmas condições de vazão, respectivamente. Veroli (2017) atribuiu esses resultados ao aumento da taxa de fornecimento do composto a ser oxidado à superfície do eletrodo e também à melhor uniformidade das condições de transporte de massa no interior do reator eletroquímico, ou seja, ao aumento do coeficiente de transporte de massa. Além disso, foi relatado um aumento significativo da cinética de degradação do composto em diferentes vazões, além da diminuição no tempo necessário para a degradação, menor consumo energético e aumento da eficiência de corrente na presença do promotor.

Wachter (2019) também comparou a eficiência do processo eletroquímico na presença e ausência de promotores de turbulência durante o processo de eletroxidação do bisfenol S utilizando um reator filtro-prensa com o ânodo de DDB. A utilização dos promotores de turbulência praticamente triplicou o coeficiente de transferência de massa (de  $3,25 \times 10^{-5}$  para  $9,44 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) e o valor da densidade de corrente limite (de 6,88 para 20 mA cm<sup>-2</sup>). A remoção de COT também foi avaliada nas condições otimizadas (vazão 7 L min<sup>-1</sup> e densidade de corrente 14 mA cm<sup>-2</sup>). Na ausência do promotor, 80% da COT inicial foi removido em 450 min, com consumo energético 0,43 kWh g<sub>COT</sub><sup>-1</sup>, enquanto que na presença do promotor de turbulência, 80% de COT foi removido em 283 min, com consumo energético 0,28 kWh g<sub>COT</sub><sup>-1</sup>, evidenciando a melhoria na cinética do processo de degradação eletroquímica.

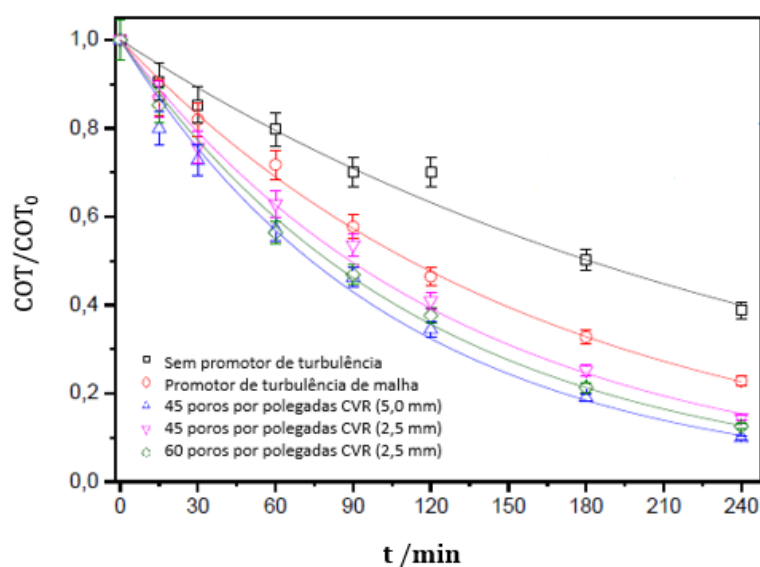
Outra estratégia para melhoria do transporte de massa estudada por Wachter e colaboradores (2019) consistia na introdução de bolhas ao reator eletroquímico, o qual operava com eletrodo de DDB para a eletroxidação da ciprofloxacina (CIP). Dessa forma, os autores obtiveram uma melhor cinética de remoção da CIP quando a eletrólise foi realizada na presença da turbulência (20 min) quando comparada ao processo na ausência da introdução de bolas de ar (60 min).

No processo de eletroxidação do fenol através do uso de corrente modulada, Faria (2021) obteve uma melhor eficiência de mineralização e redução do consumo energético quando comparado a um processo utilizando corrente constante, porém o tempo de eletrólise mais longo, conforme mostrado na Figura 7. Visando contornar esse problema e melhorar a cinética de reação, o uso de promotores de turbulência (tela plástica - PT) e carbono vítreo reticulado (CVR) foi investigado com a finalidade de melhorar a transferência de massa no sistema e diminuir o tempo de processo. Em uma primeira



etapa, Faria *et al.* (2021) compararam o processo galvanostático com o processo de corrente modulada e PT e obtiveram uma redução do consumo energético de  $168 \pm 31$  kWh  $g_{COT}^{-1}$  para  $72 \pm 6$  kWh  $g_{COT}^{-1}$ . Adicionalmente, o uso dos promotores permitiu a redução do tempo de processo de 420 min (galvanostático) para 295 min (corrente modulada).

**Figura 7** – Eletroxidação do fenol em termos da COT normalizada em função do tempo utilizando-se diferentes promotores de turbulência. Condições de processo: reator eletroquímico de fluxo com DDB, velocidade de escoamento  $0,59 \text{ m s}^{-1}$ ; densidade de corrente  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ , volume 1,4 L, eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), COT inicial  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de FARIA, 2021.

De acordo com o apresentado, um conjunto de diferentes técnicas podem ser utilizadas para melhorar a transferência de massa em um reator eletroquímico, aumentando a eficiência de mineralização e diminuindo o tempo de eletrólise e o consumo energético. Contudo, do ponto de vista de uma aplicação efetiva, outros aspectos devem ser considerados, como a possibilidade comercial do eletrodo, consumo energético com bombeamento, facilidade de operação e manutenção e impacto sobre o potencial de célula, como no caso do borbulhamento de ar.

## 2.5. Modulação da corrente

A viabilidade do processo de eletroxidação de compostos orgânicos é frequentemente avaliada em termos da taxa de degradação do poluente e econômico, determinado pelo consumo energético (ANGLADA *et al.*, 2009). Embora a degradação

eletroquímica apresente alta eficácia na remoção de poluentes, alguns desafios ainda se impõem, como o caso elevado do consumo de energia ocasionado quando o processo opera com baixas eficiências de corrente.

Visando propor um novo modo de operação da eletrólise, Kapalka e colaboradores (2008), definiram o parâmetro adimensional  $\alpha$  (Equação 11), como sendo a razão entre a densidade de corrente aplicada ( $i_{apl}$ ) e a densidade de corrente limite inicial ( $i_{lim}^0$ ), calculada a partir do valor de  $C_0$  ( $t = 0$ ).

$$\alpha = \frac{i_{apl}}{i_{lim}^0} \quad (11)$$

No processo de eletroxidação galvanostática, quando a corrente aplicada ( $I_{apl}$ ) é inferior à corrente limite ( $I_{lim}^0$ ), o processo opera sob controle ativado, resultando em alta eficiência de corrente. No entanto, à medida que a concentração de compostos orgânicos diminui durante a eletrólise, o valor de  $I_{apl}$  supera  $I_{lim}^0$ , impondo um controle de transferência de massa, o que leva a uma queda acentuada na eficiência de corrente ao longo do tempo, aumentando o consumo energético.

Uma proposta para otimizar o processo seria então manter a condição de corrente limite ao longo da eletrólise, um modo operacional chamado de corrente modulada. Neste caso, a corrente aplicada é diminuída ao longo do processo de maneira que seja o mais possível da corrente limite, garantindo assim alta eficiência de corrente e, conseqüentemente, a redução do consumo energético (PANIZZA *et al.*, 2008).

O processo de eletroxidação utilizando a modulação de corrente foi estudado por alguns autores, como na degradação eletroquímica do ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzoico por Panizza *et al.* (2008), ácido tiofeno-2,5-dicarboxílico por Wang *et al.* (2013), ácido caféico por Oliveira *et al.* (2020) e fenol por Faria *et al.* (2021). Esse modo operacional também foi estudado por Britto-Costa e Ruotolo (2011), para a remoção eletroquímica de íons cobre de soluções por eletrodeposição.

Em seu trabalho, Oliveira *et al.* (2020) demonstraram que o processo utilizando corrente modulada proporcionou melhores resultados de eficiência de mineralização quando comparado ao processo galvanostático para a eletroxidação do ácido caféico. Os autores atribuíram estes resultados à diminuição das reações paralelas, em especial a RDO, quando a modulação de corrente é aplicada. Considerando 80% de remoção da COT, o consumo energético para o processo galvanostático variou de 28,3-30,7 kWh m<sup>-3</sup>

<sup>3</sup>. No entanto, quando os autores combinaram as técnicas de corrente modulada (CM) seguida por corrente constante (CC), o consumo energético foi reduzido para 4,6-5,7 kWh m<sup>-3</sup>. Contudo, apesar da redução significativa do consumo energético, o tempo de remoção da COT aumentou em até 70% (de 7,1 h para 12 h de eletrólise).

Visando diminuir o tempo operacional do processo conduzido em condições de corrente modulada, Faria *et al.* (2021) estudaram a eletroxidação do fenol utilizando a modulação de corrente com a utilização de promotores de turbulência (PT). O uso dos promotores visava aumentar o coeficiente de transferência de massa, proporcionando a aplicação de correntes maiores durante a modulação, o que ocasionaria uma melhoria da cinética de mineralização. Os autores compararam então o processo eletroquímico galvanostático com promotor de turbulência (CC+PT) e os processos combinando a corrente modulada e constante na ausência (CM+CC) e presença de promotor de turbulência (CM+CC+PT). Considerando uma remoção de 75% da COT, o consumo energético para a configuração CC+PT foi de  $168 \pm 31$  kWh kg<sup>-1</sup><sub>COT</sub>, em um tempo de eletrólise de 203 min. Usando a configuração CM+CC, o consumo energético caiu para  $66 \pm 5$  kWh kg<sup>-1</sup><sub>COT</sub>, porém o tempo de eletrólise aumentou para 420 minutos. Finalmente, ao se utilizar a configuração CM+CC+PT, não houve uma variação significativa do consumo energético ( $72 \pm 6$  kWh kg<sup>-1</sup><sub>COT</sub>), mas o tempo de eletrólise foi consideravelmente menor (295 min).

Os autores atribuíram essa diminuição do tempo da eletrólise ao aumento do coeficiente de transporte de massa ocasionado pela presença do PT. O pequeno aumento do consumo energético foi atribuído a um possível aumento da queda ôhmica pelo PT.

Os resultados apresentados demonstram que a modulação da corrente mostrou-se uma técnica promissora para o processo de degradação eletroquímica.

## **2.6. Degradação eletroquímica de diferentes efluente reais utilizando DDB**

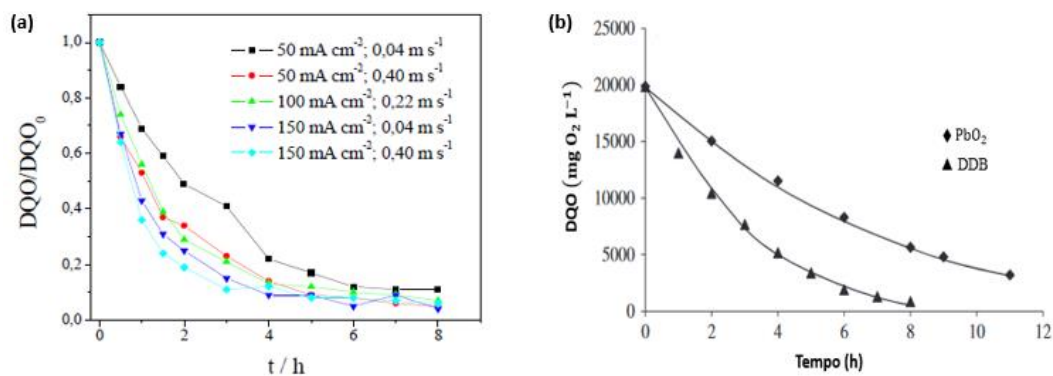
A remoção de poluentes tóxicos de efluentes industriais torna-se uma questão importante e fator crucial para o desenvolvimento sustentável dos processos industriais modernos. Assim, o tratamento desses efluentes despertam o interesse de pesquisadores e setores industriais em busca de um processo de alta eficiência de remoção, economicamente viável e ambientalmente compatível. Por atender esses requisitos, a tecnologia eletroquímica é promissora. Nesta seção serão apresentados alguns resultados

relevantes sobre a utilização da tecnologia de oxidação eletroquímica usando o eletrodo de DDB para a degradação de compostos orgânicos poluentes provenientes de diferentes setores industriais.

Dentre os processos industriais que geram grandes quantidades de efluentes contendo compostos fenólicos, destaca-se o refino de petróleo, com consumo médio de 20 L de água para a produção de 1 L de gasolina. Por exemplo, o volume de efluentes da refinaria Paulínia – Replan, a maior refinaria do sistema Petrobrás, gira em torno de 500 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, sendo a água produzida responsável pela maior parte desse volume (Mota, 2005).

Nesta perspectiva, Souza (2012) estudou a degradação eletroquímica da água retificada proveniente de uma refinaria de petróleo brasileira, coletada à jusante da dessalgadora de petróleo. Utilizando o DDB em um reator de fluxo, foram estudadas diferentes condições operacionais sobre a cinética de remoção de DQO, conforme mostrado na Figura 8(a). Posteriormente, Gargouri e colaboradores (2014) estudaram a eletroxidação da água produzida de uma unidade de exploração de petróleo da Petrobrás na Tunísia. Neste caso, foram comparados o desempenho dos ânodos de Ta/PbO<sub>2</sub> e Si/DDB, conforme mostrado na Figura 8(b). Verifica-se que em ambos os casos mostrados na Figura 8, o processo eletroquímico foi eficiente para a remoção da DQO do efluente real, sendo que o DDB mostrou melhores resultados comparado ao resultado obtido usando Ta/PbO<sub>2</sub>.

**Figura 8** – Tratamento eletroquímico de efluentes de refinaria de petróleo: (a) água retificada com concentração de cloreto = 500 mg L<sup>-1</sup>, DQO<sub>0</sub> = 1.785 mg L<sup>-1</sup> e pH = 9,54; (b) água de produção com DQO<sub>0</sub> = 19.842 mg L<sup>-1</sup>, densidade de corrente aplicada = 30 mA cm<sup>-2</sup>.



Fonte: (a) SOUZA, 2012; (b) Adaptado de GARGOURI *et al.* (2014).

Outro setor responsável pela geração de grandes volumes contaminados com compostos orgânicos que conferem cor ao efluente é a indústria têxtil, resultante dos processos de lavagem e tingimento de tecidos.

A Tabela 4 reúne resultados de diferentes autores sobre a eletroxidação de efluentes têxteis com diferentes valores de  $DQO_0$ , confirmando o poder de oxidação do eletrodo de DDB também para este tipo de efluente.

**Tabela 4** – Degradação eletroquímica de efluentes industriais têxteis utilizando DDB sob diferentes condições de eletrólise.

Referências	$DQO_0$ / mg L <sup>-1</sup>	Parâmetros	Eficiência de remoção	Consumo energético
AQUINO <i>et al.</i> , 2011	300	DDB (32,76 cm <sup>2</sup> ) pH: 7,55 $i_{apl}$ : 5 mA cm <sup>-2</sup> T: 55 °C V: 0,40 L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> )	100% DQO	30 kWh m <sup>-3</sup>
MARTÍNEZ-HUITLE <i>et al.</i> , 2012	650	DDB (54,7 cm <sup>2</sup> ) pH: 9,1 $i_{apl}$ : 40 mA cm <sup>-2</sup> T: 60 °C V: 1,0 L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 g L <sup>-1</sup> ) $t$ : 15 h	100% DQO	-
ZOU <i>et al.</i> , 2017	2154	DDB (70 cm <sup>2</sup> ) pH: 2,0 $i_{apl}$ : 60 mA cm <sup>-2</sup> V: 5,0 L NaCl (3 g L <sup>-1</sup> ) $t$ : 3 h	100% DQO	11,1 kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup>

**Fonte:** Autoria própria.

O eletrodo de DDB também foi utilizado no tratamento de outros efluentes industriais, como o da indústria alimentícia, responsável por efluentes com elevada carga

orgânica, nutrientes e sólidos suspensos que podem ocasionar eutrofização do ecossistema aquático caso seja descartado sem tratamento (CETESB, 2021). A Tabela 5 mostra alguns resultados obtidos da utilização do DDB para o tratamento eletroquímico destes efluentes, podendo ser notados os altos valores de COT e DQO.

**Tabela 5** – Tratamento eletroquímico de diferentes efluentes industriais do setor alimentício utilizando DDB.

Referências	Tipo de efluente	DQO <sub>0</sub> / mg L <sup>-1</sup>	Parâmetros	Eficiência de remoção	Consumo energético
GHAZOUANI <i>et al.</i> , 2019	Água residual de laticínio	3.350	pH: 2,17 $i_{apl}$ : 35,7 mA cm <sup>-2</sup> $t$ : 6 h V: 1 L	88% DQO	-
CANDIA-ONFRAY <i>et al.</i> , 2018	Água residual de vinícola	1.135	pH: 5,6 $i_{apl}$ : 60 mA cm <sup>-2</sup> $t$ : 6 h V: 0,1 L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50 mM)	99,4% DQO 99,8% COT	96 kWh m <sup>-3</sup>
ALVAREZ-PUGLIESE <i>et al.</i> , 2016	Água residual de destilaria/Vinhaça	12.647	pH: 10,4 $i_{apl}$ : 60 mA cm <sup>-2</sup> $t$ : 7 h V: 25 L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81,3% DQO	173 kWh m <sup>-3</sup>
SHARMA e SIMSEK, 2020	Água residual da produção de açúcar de beterraba	15.673	pH: 5,0 $i_{apl}$ : 49,1 mA cm <sup>-2</sup> $t$ : 4,9 h V: 1 L	75% DQO 75% COT	28 kWh m <sup>-3</sup>
OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2018	Efluente de castanha de caju	1.540	$i_{apl}$ : 100 mA cm <sup>-2</sup> $t$ : 6 h V: 0,03 L	100% DQO	-

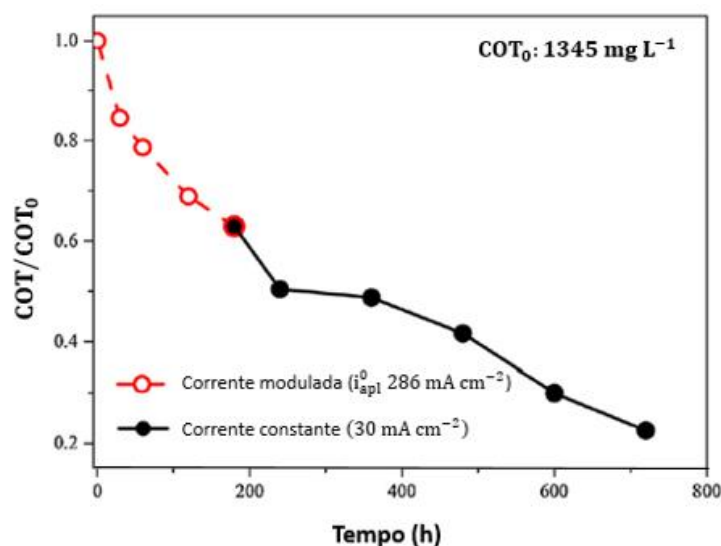
**Fonte:** Adaptado de MARTÍNEZ-CRUZ *et al.* (2020).

Outro efluente com destaque no cenário brasileiro é o proveniente do processamento do café, uma vez que o Brasil ocupa a primeira posição na produção mundial deste grão.

Oliveira *et al.* (2019) relata que a indústria de processamento do café por via úmida apresenta um alto consumo de água, gerando assim um grande volume de efluentes. A água residuária deste processo é rica em compostos fenólicos, como os ácidos caféico e clorogênico, os quais podem ser tóxicos e refratários ao tratamento biológico.

Oliveira *et al.* (2019), estudaram a degradação eletroquímica deste efluente utilizando DDB em um reator de fluxo, combinando a técnica de corrente modulada e corrente constante com a finalidade de garantir alta eficiência de corrente de mineralização, reduzindo assim o consumo energético. Dessa maneira, os autores obtiveram 77% de remoção de COT após 12 h de eletrólise (Figura 9), com um consumo energético de  $30,5 \text{ kWh kg}_{\text{COT}}^{-1}$ . Anteriormente, Villanueva-Rodríguez *et al.* (2014) também haviam estudado a degradação eletroquímica de efluente de processamento de café ( $4.290 \text{ mg L}^{-1} \text{ COT}_0$  e  $9.560 \text{ mg L}^{-1} \text{ DQO}_0$ ) utilizando DDB, porém em uma célula eletroquímica de 50 mL, aplicando uma densidade de corrente constante ( $40 \text{ mA cm}^{-2}$ ), obtendo neste caso uma remoção de 73,6% de COT e 52% de DQO, após 4 h de tratamento, porém não foram apresentados resultados de consumo energético.

**Figura 9** – Degradação eletroquímica de efluente real do processamento do café em termos de COT normalizada em função do tempo de eletrólise, combinando o uso da corrente modulada e corrente constante.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA *et al.* (2019).

Além dos efluentes já mencionados, o eletrodo de DDB também mostrou bons resultados para o tratamento eletroquímico de lixiviado de aterro (chorume), que apresenta em sua composição substâncias nocivas à saúde, tais como fenóis, naftalenos,

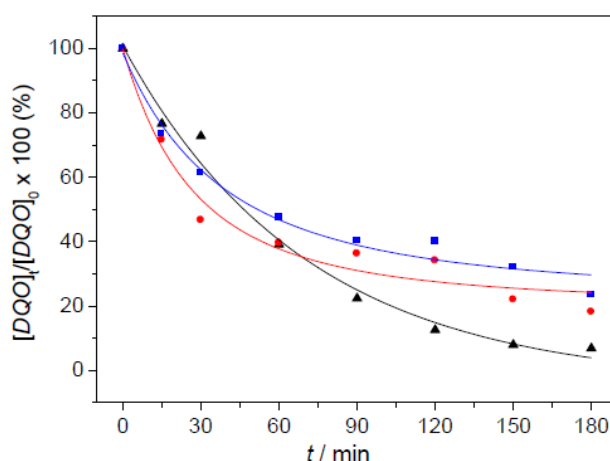
toluenos, xilenos, fluoretos, pentaclorofenol, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros (ABRELPE, 2015).

Oliveira (2019) estudou a degradação eletroquímica de amostras coletadas em um aterro municipal de Catalão/GO utilizando o eletrodo de DDB. O efluente continha inicialmente  $1.929 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO e para o tratamento foi aplicada uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  para volume de 500 mL de chorume. Obteve-se 88% de remoção de DQO após 180 min de eletrólise, com um consumo energético de  $48,3 \text{ kWh kg}_{\text{DQO}}^{-1}$ , o que corresponde, neste caso, a um consumo energético de  $67,4 \text{ kWh m}^{-3}$ .

Panizza e Martinez-Huitle (2013) também investigaram a eletroxidação da matéria orgânica encontrada em lixiviado de aterro sanitário contendo inicialmente  $780 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO. Para isso, o eletrodo de DDB foi utilizado aplicando-se corrente constante de 2 A e obteve-se uma remoção de 95% da DQO, com consumo energético de 82 kWh por  $\text{m}^3$  de efluente tratado, sendo este valor 18% superior ao relatado por Oliveira (2019).

Destaca-se o fato de que Oliveira (2019) aplicou diferentes combinações de densidade de corrente, no sentido de manter a corrente aplicada sempre o mais próximo possível da corrente limite, a fim de diminuir o consumo energético. Comparando-se as estratégias mostradas na Figura 10, constata-se que o consumo energético pode ser reduzido em até 37%, porém o tempo de processo torna-se mais longo.

**Figura 10** – Degradação eletroquímica de efluente de aterro municipal em termos da DQO normalizada em função do tempo para diferentes estratégias de aplicação da corrente: ▲  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 180 min (galvanostático), ●  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 90 min seguido pela aplicação de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 90 min, e ■  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 60 min seguido por  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  por 60 min e  $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$  por 60 min.  $\text{DQO}_0$ :  $1585 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: OLIVEIRA, 2019.



A eficiência de remoção de compostos tóxicos utilizando DDB também foi estudada para o tratamento do efluente de uma indústria de papel e celulose que contém substâncias tóxicas como os ácidos lignossulfônicos clorados, ácidos resínicos, fenóis, hidrocarbonetos, além de dibenzo-p-dioxina e dibenzofurano, esses últimos com efeitos mutagênicos (KUMAR *et al.*, 2015).

Gengec (2017) estudou a eletrocoagulação e eletroxidação do efluente de uma planta de papelão contendo  $1.006 \text{ mg L}^{-1}$  de COT e  $2.358 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO. Em um primeiro passo, o processo de eletrocoagulação removeu 17,1% e 14,2% da COT e DQO, respectivamente. Após o tratamento eletroquímico usando DDB ( $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ), por 180 min, obteve-se eficiências de remoção de 83,7% de COT e 82,9% de DQO.

Em suma, de acordo com os resultados apresentados, conclui-se que o processo eletroquímico usando DDB pode ser utilizado com sucesso para a degradação não seletiva de diferentes compostos orgânicos poluentes, porém as condições de eletrólise irão determinar não somente o tempo de processo e sua eficiência, mas principalmente o consumo energético específico, o qual, por sua vez, irá determinar a viabilidade econômica da aplicação da tecnologia eletroquímica para a degradação de um efluente industrial, considerando a concentração inicial da carga orgânica e o volume de efluente a ser tratado.

## 2.7. Objetivos geral e específicos

O objetivo deste trabalho foi determinar a melhor configuração do eletrodo de DDB (tela ou placa) para a degradação de compostos fenólicos considerando os fenômenos de transferência de massa e carga. Para tanto, foram considerados, respectivamente, os coeficientes de transferência de massa e as áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos. O processo foi avaliado para a eletroxidação de fenol (poluente orgânico modelo), em um reator eletroquímico de fluxo. Para que esse objetivo fosse alcançado, esse projeto teve os seguintes objetivos específicos:

- Determinação da área eletroativa dos eletrodos de DDB (tela e plano);
- Determinação do coeficiente de transferência de massa em função da velocidade de escoamento;

- Estudo da eletroxidação de fenol em função da velocidade de escoamento e da densidade de corrente a fim de definir o melhor eletrodo (tela ou plano) e as condições ótimas para operar o sistema;
- Analisar o processo através do controle de corrente aplicada (corrente modulada) e comparar com o processo galvanostático;
- Avaliar o desempenho do DDB na eletroxidação de efluente real na condição ótima estabelecida utilizando o processo com corrente modulada.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos que foram utilizados para a realização deste trabalho, em especial, os eletrodos, eletrólito e reator eletroquímico, além dos procedimentos experimentais, metodologias analíticas e tratamento de dados empregados.

#### 3.1 Materiais

Foram utilizados dois eletrodos de diamante dopado com boro com geometrias diferentes:

- 1) Placa de Si/DDB: dopagem de boro de 5.000 ppm, dimensões de 50 mm x 100 mm x 3,0 mm, com recobrimento de DDB nos dois lados, adquirido da 3-Better Ultra-hard Materials Co. (Changsha China);
- 2) Tela de Nb/DDB: dopagem de boro de 2.500 ppm, dimensões de 50 mm x 100 mm x 3,0 mm, com recobrimento de DDB nos dois lados, espessura do filme de diamante de 5-6  $\mu\text{m}$ , adquirido da NeoCoat<sup>®</sup> (La Chaux-de-Fonds, Suíça).

Fenol (99%, Sigma-Aldrich) e sulfato de sódio (99%, Synth) foram usados para preparar o eletrólito. Cloreto de potássio ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) e ferricianeto de potássio (III) ( $> 99\%$ , Sigma-Aldrich) foram usados nos experimentos para determinação das áreas eletroativas dos eletrodos. Para a análise de COT, foram utilizados ácido fosfórico (85%, Panreac) e persulfato de sódio ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich). Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada (sistema Milli-Q<sup>®</sup> Millipore – 18,2 M $\Omega$  cm).

#### 3.2 Sistema experimental e reator eletroquímico

Os ensaios de eletroxidação galvanostática das soluções contendo fenol foram realizados em um sistema eletroquímico de fluxo adaptado de Oliveira *et al.* (2020), composto por reator eletroquímico, fonte de corrente elétrica (Minipa, modelo MPC-3006D), reservatório para o eletrólito, banho termostático (Quemis, modelo Q214M2), rotâmetro (Dwyer, modelo LFMA) e bomba centrífuga (Bomax, modelo NH-150PS-T), conforme representado nas Figuras 11(a), (b) e (d). O sistema experimental utilizado para os ensaios de

eletroxidação aplicando-se corrente modulada está representado nas Figuras 11(a), (c) e (e). Esses sistemas se diferenciavam apenas pelo uso de uma fonte de corrente na Unidade 1 e um potenciostato (Autolab, modelo PGSTAT 30) na Unidade 2, para o controle da corrente aplicada. O potenciostato foi acoplado a um *booster* de corrente de 10 A (Autolab, modelo BSTR10A), que permitia a aplicação de correntes superiores a 1,0 A até 10 A.

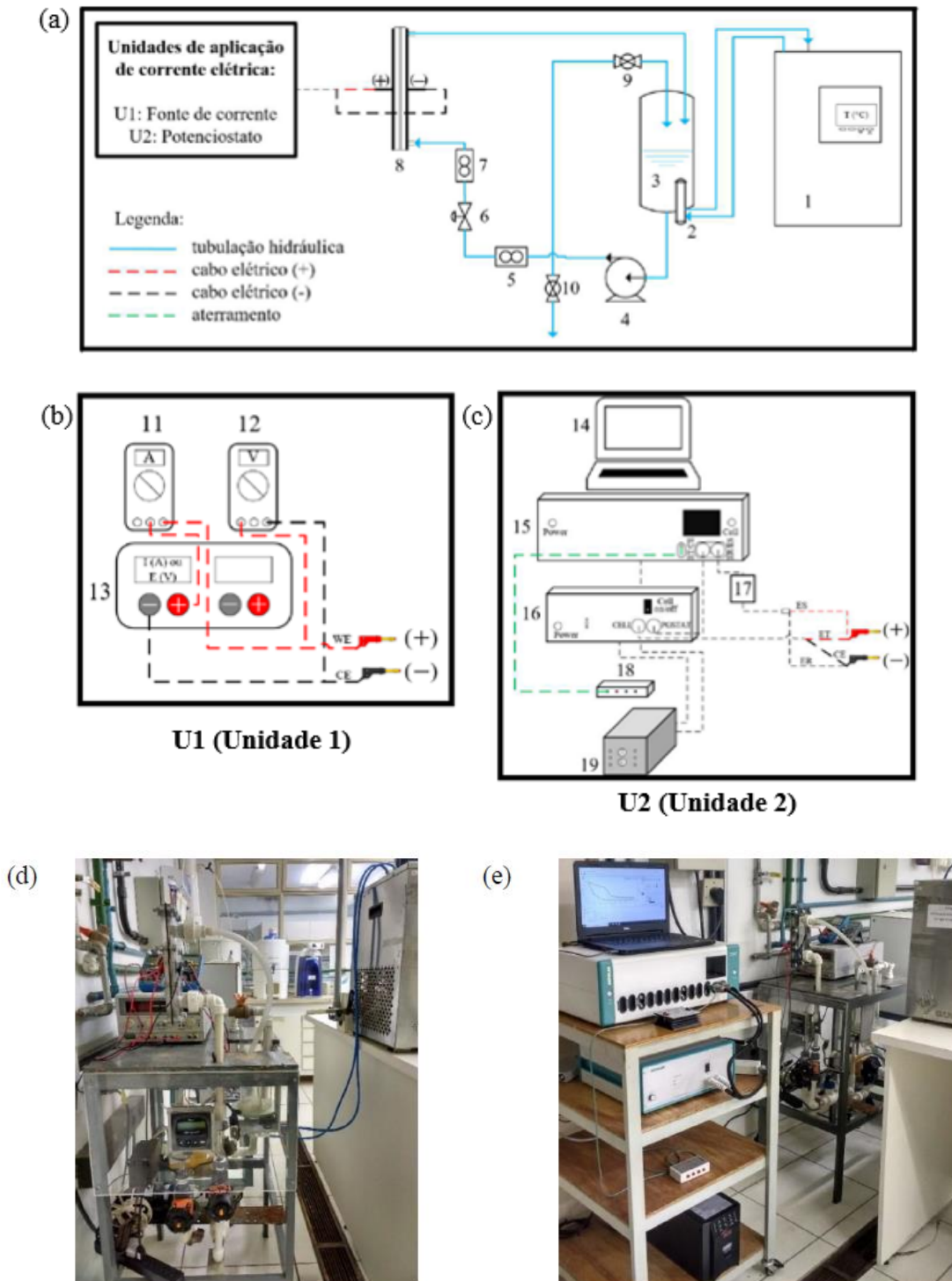
O reator eletroquímico da Figura 12 era composto por três placas de acrílico justapostas, contendo nas placas das extremidades um cátodo de aço inox (10 cm x 6 cm), separados por uma placa central vazada de acrílico (espessura 0,5 cm) contendo o ânodo de DDB, formando o canal de escoamento do eletrólito, com dimensões de 5,0 cm x 23,4 cm, correspondente a uma área de seção transversal de 2,5 cm<sup>2</sup>. Também foram utilizadas duas telas de plástico, 5 cm x 10 cm, que além de funcionar como promotores de turbulência, também tinha o propósito de manter fixo o ânodo de DDB na placa central.

A montagem do reator era realizada justapondo-se todas as peças e fixando-as através de porcas e parafusos. A solução eletrolítica era introduzida na parte inferior do reator e o deixava na parte superior, retornando ao reservatório, em um circuito fechado. Dois multímetros foram usados nos experimentos galvanostáticos, um deles para efetuar um ajuste mais preciso da corrente aplicada ( $I_{apl}$ ) no processo e outro para medir o potencial de célula ( $E_{cell}$ ) ao longo da eletrólise, cujos valores foram utilizados para o cálculo do consumo energético.

### 3.3 Procedimentos experimentais

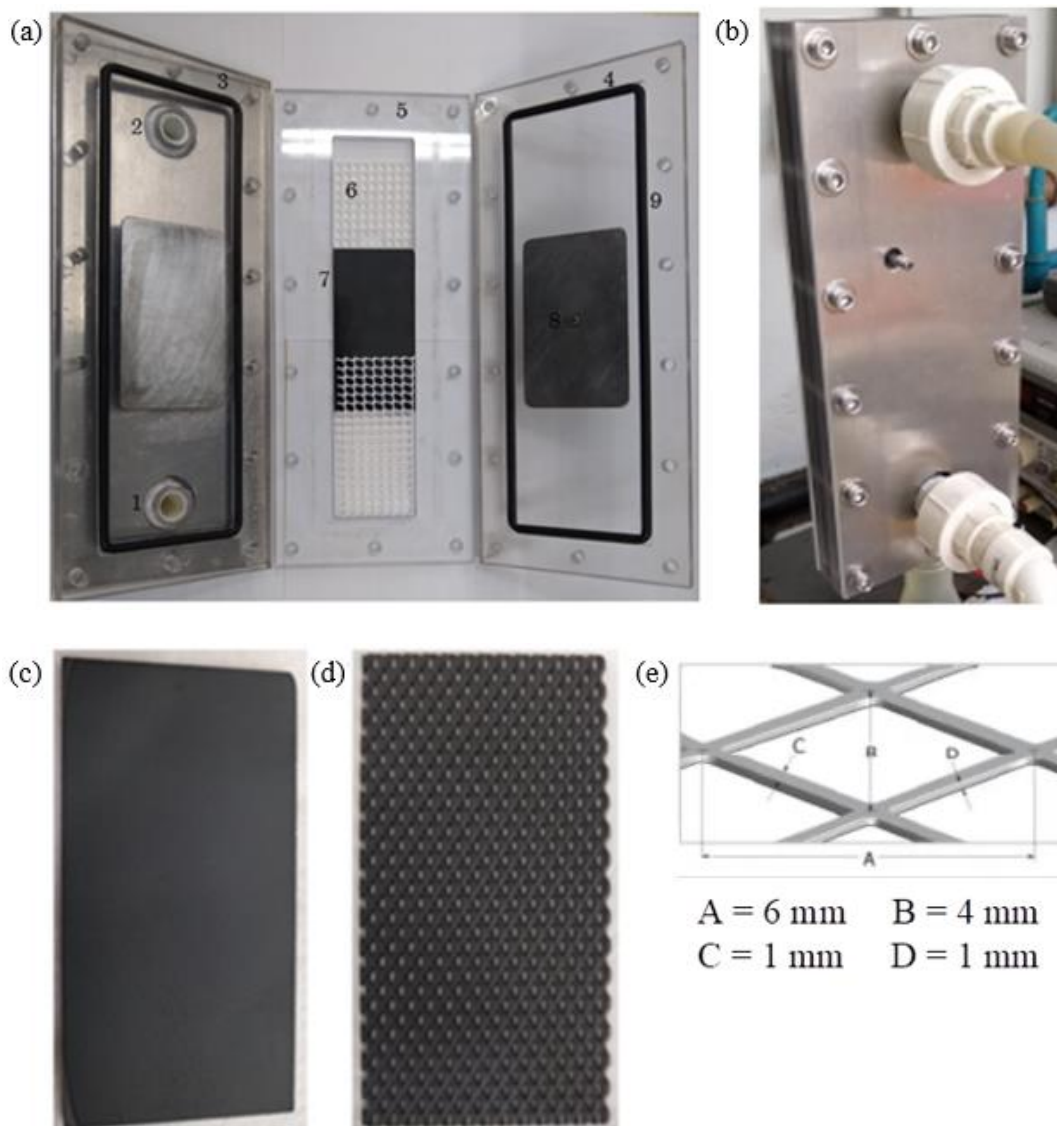
Antes de iniciar cada experimento de degradação eletroquímica do composto orgânico, foi realizada a limpeza do sistema em fluxo circulando-se água destilada. Ainda, antes e após dos experimentos, o eletrodo de DDB era submetido a um pré-tratamento anódico em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, aplicando-se uma densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup> durante 20 min para a limpeza das impurezas adsorvidas na superfície (WACHTER, 2019). Para o estudo da eletroxidação do fenol, foram utilizados volumes de 1,4 L para a otimização da velocidade de escoamento e 2,3 L para os ensaios seguintes. O eletrólito suporte era Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, contendo 130,6 mg L<sup>-1</sup> de fenol, equivalente a 100 mg L<sup>-1</sup> de carbono orgânico total (COT) e 310,8 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> de demanda química de oxigênio (DQO). O eletrólito foi mantido a uma temperatura entre 26 - 33°C através de um banho termostático. O potencial de célula ( $E_{cell}$ ) e a corrente aplicada ( $I_{apl}$ ) foram monitorados continuamente para o cálculo do consumo energético.

**Figura 11** – Representação esquemática do sistema eletroquímico em fluxo (a) utilizado na eletroxidação do fenol, aplicando o processo galvanostático (b e d) e com corrente modulada (c e e): 1) banho termostático; 2) trocador de calor; 3) reservatório de eletrólito; 4) bomba centrífuga; 5) rotâmetro com leitor digital; 6) válvula diafragma para controle da vazão; 7) rotâmetro; 8) reator eletroquímico; 9) válvula do by-pass; 10) válvula para esgotamento do eletrólito; 11) amperímetro; 12) voltímetro; 13) fonte de corrente elétrica constante; 14) computador; 15) potenciostato; 16) *booster* de corrente; 17) amplificador diferencial; 18) célula *dummy*; 19) *nobreak*.



Fonte: Oliveira *et al.* (2020).

**Figura 12** – Fotografia do reator eletroquímico aberto (a) e fechado (b), utilizado nos procedimentos de eletroxidação: 1) entrada e 2) saída do eletrólito; 3) e 4) placas de acrílico com cátodo de aço inox; 5) placa central de escoamento do eletrólito, com os 6) promotores de turbulência e 7) ânodo DDB; 8) contato elétrico com o DDB; 9) anel o’ring para vedação; (c) Si/DDB placa; (d) Nb/DDB tela, e (e) detalhe do eletrodo DDB tela.



Fonte: Autoria própria.

### 3.3.1 Determinação do coeficiente do transporte de massa

Os valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e da constante cinética de mineralização ( $k_{(COT)}$ ) foram determinados a partir das Equações 14 e 15, respectivamente, em que foram medidas a DQO e a COT ao longo do tempo de eletrólise. Na Equação 14 assumiu-se a cinética do controle por transferência de massa, enquanto a Equação 15 corresponde ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{DQO(t)}{DQO_0} = \exp \left[ \left( -\frac{k_m A}{V} \right) \cdot t \right] \quad (14)$$

$$\frac{COT(t)}{COT_0} = \exp(-k_{(COT)} \cdot t) \quad (15)$$

Nestas equações,  $DQO(t)$  é a demanda química de oxigênio ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) em um determinado tempo de eletrólise,  $DQO_0$  é a demanda química de oxigênio inicial ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ),  $k_m$  o coeficiente de transporte de massa ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $A$  a área do eletrodo ( $\text{m}^2$ ),  $V$  o volume da solução eletrolítica ( $\text{m}^3$ ) e  $t$  o tempo de eletrólise (min).  $COT(t)$  é a concentração de carbono orgânico total ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em um determinado tempo de eletrólise,  $COT_0$  é a concentração de carbono orgânico total inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $k_{(COT)}$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{s}^{-1}$ ).

### 3.3.2 Otimização da velocidade de escoamento ( $u$ )

Antes de iniciar a eletroxidação pela técnica de corrente modulada (CM), foram realizados experimentos de eletrólise galvanostática (CC) em diferentes velocidades de escoamento (0,13; 0,23; 0,3 e 0,37  $\text{m s}^{-1}$ ) com a finalidade de determinar a melhor velocidade de escoamento a ser utilizada nos experimentos posteriores, levando em consideração tanto  $k_m$  quanto  $k_{(COT)}$ . Estes experimentos foram realizados usando a configuração experimental mostrada na Figura 11, empregando a fonte de corrente constante. O monitoramento das eletrólises foi realizado através das análises de concentração de COT e DQO.

Desse modo, uma densidade de corrente de 30  $\text{mA cm}^{-2}$  (2,3 A) foi aplicada para garantir que o processo estivesse sob controle de transporte de massa, permitindo o cálculo do  $k_m$  pelo ajuste exponencial do decaimento da DQO (Equação 14).

As demais variáveis do processo foram mantidas fixas:  $V = 1,4 \text{ L}$ ,  $[\text{fenol}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$  (correspondendo a  $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $DQO_0 = 310,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), eletrólito suporte 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.3.3 Determinação da área eletroquimicamente ativa

As áreas eletroativas dos eletrodos de DDB foram determinadas através da reação redox do par ferri/ferrocianeto de potássio, utilizando-se a Equação de Randles-Sevcik (SHETTI *et al.*, 2017).

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_E \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (16)$$

Nestas equações,  $i_p$  é o pico da corrente anódica (A),  $2,69 \times 10^5$  é uma constante de conversão de unidades,  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação (1 elétron),  $A_E$  é a área eletroativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C$  a concentração do ferricianeto de potássio ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ) e  $v$  a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ).

O procedimento foi realizado em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizando-se um potenciostato (Autolab, modelo PGSTAT 30), sendo o DDB (tela ou placa) o eletrodo de trabalho, dois contra-eletrodos de aço inox e o eletrodo de referência era de Ag/AgCl em solução de KCl 3,0 M.

Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 25 e 50  $\text{mV s}^{-1}$ ), foram realizadas em 0,1 mM de ferricianeto de potássio e 0,1 M de cloreto de potássio. Para as diferentes velocidades de varredura ( $v$ ), obtiveram-se os respectivos valores de pico de corrente anódica ( $i_p$ ) e a partir do coeficiente angular do gráfico de  $i_p$  em função de  $v^{1/2}$  determinou-se a área eletroativa do eletrodo ( $A_E$ ).

### 3.3.4 Eletroxidação galvanostática do fenol

Uma vez otimizada a velocidade de escoamento do processo eletroquímico e calculado o seu respectivo valor de coeficiente de transporte de massa, foi determinado o valor da densidade de corrente limite em função da  $DQO_{(t)}$  usando a Equação:

$$I_{\text{lim}}(t) = 4 F k_m A DQO(t) \quad (10)$$

Esses valores foram calculados para os eletrodos de DDB tela e placa, considerando  $A$ , da Equação 10, como sendo a área eletroquimicamente ativa ( $A_E$ ) ou a área geométrica ( $A_G$ ) dos eletrodos. Em ambos os casos foi aplicada a densidade de corrente limite de  $48 \text{ mA cm}^{-2}$ , determinada para um valor de  $DQO_0$  de  $9,71 \text{ mol m}^{-3}$ .

Uma vez que se desejava que o processo tivesse início sob o regime de transporte de massa, avaliou-se também o efeito do promotor de turbulência, comparando-se a eletroxidação na sua ausência e presença. Neste experimento foi considerada a velocidade de escoamento determinada nas etapas anteriores e também a velocidade de escoamento máxima do sistema experimental. As condições experimentais empregadas nas eletrólises estão sumarizadas na Tabela 6. O monitoramento das eletrólises foi realizado através das análises de COT e DQO.



**Tabela 6** – Condições experimentais utilizadas na eletrólise de fenol.  $i_{apl} = 48 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $u = 0,30 \text{ m s}^{-1}$ ,  $DQO_0 = 310,8 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$ .

Eletrodo	Área considerada (cm <sup>2</sup> )	V (L)	u (m s <sup>-1</sup> )	i <sub>apl</sub> (A)
DDB – placa	A <sub>E</sub> (60,5)	2,3	0,30	2,9
DDB – placa	A <sub>E</sub> (60,5)	2,3	0,39	2,9
DDB – placa + PT	A <sub>E</sub> (60,5)	2,3	0,30	2,9
DDB – placa + PT	A <sub>G</sub> (100)	2,3	0,30	4,9
DDB – tela + PT	A <sub>E</sub> (76,6)	2,3	0,30	3,2

### 3.3.5 Eletroxidação do fenol em condições de corrente modulada

O método consistiu em ajustar a corrente aplicada durante a eletrólise de maneira a mantê-la sempre próxima ao valor limite, ou seja,  $i_{apl}(t) = i_{lim}(t)$  (PANIZZA *et al.*, 2008; BRITTO-COSTA, RUOTOLO, 2011; WANG *et al.*, 2013).

Substituindo-se a expressão da cinética de controle por transferência de massa (Equação 14) na equação da corrente limite (Equação 10), obtém-se então a expressão da corrente modulada a ser aplicada em função do tempo de eletrólise (Equação 17).

$$I_{apl}(t) = 4 F k_m A_E DQO_0 \exp\left(\frac{-k_m A_E t}{V}\right) \quad (17)$$

Assim, conhecendo-se o valor de  $k_m$ ,  $A$ ,  $V$  e  $DQO_0$  foi possível então controlar a corrente aplicada em função do tempo com o auxílio de um potenciostato (Autolab PGSTAT30), gerenciado pelo software Autolab<sup>®</sup> Nova 2.1.3, mostrado na Figura 11(c).

É importante destacar que a modulação foi realizada até que a densidade de corrente do sistema atingisse um valor de densidade de corrente igual a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , pois conforme sugerido por Panizza *et al.* (2008) e verificado por Oliveira *et al.* (2020), para valores de densidade de corrente menores os valores de potencial de eletrodo tornam-se muito baixos, o que impediria a formação do radical hidroxila, fazendo com que o processo de degradação eletroquímica cessasse. Sendo assim, a modulação foi feita até determinada corrente e em seguida aplicava-se uma corrente constante, em um processo combinado denominado (CM+CC). A modulação foi feita reduzindo a  $I_{apl}$  a cada 30 s. Esse intervalo foi escolhido com base no trabalho de Oliveira *et al.* (2020), que relata que um intervalo de tempo menor não levava a uma melhoria do processo.

A modulação de corrente foi investigada apenas para o eletrodo DDB placa+PT, que foi o que apresentou os melhores resultados de cinética e eficiência de degradação. As demais condições experimentais foram mantidas ( $V = 2,3$  L,  $0,1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $T = 26-33^\circ\text{C}$  e  $\text{COT}_0 = 100$  mg  $\text{L}^{-1}$ , correspondendo a uma  $\text{DQO}_0 = 310,85$  mg  $\text{O}_2$   $\text{L}^{-1}$ ). A corrente inicial aplicada ao processo foi calculada a partir da Equação 17, utilizando a velocidade de escoamento definida anteriormente ( $0,30$  m  $\text{s}^{-1}$ ) e seu respectivo valor de  $k_m$  ( $1,27 \times 10^{-4}$  m  $\text{s}^{-1}$ ). O monitoramento das eletrólises foi realizado através das análises da concentração da COT e DQO.

### 3.3.6 Eletroxidação de um efluente real

O efluente real utilizado nos experimentos foi um resíduo da síntese da polianilina (PANi), proveniente do Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Antes da eletroxidação, o efluente foi filtrado a vácuo para remoção dos sólidos em suspensão.

A eletroxidação do efluente real foi realizada utilizando o sistema das Figuras 9(a) e (b) para o processo galvanostático e 9(a) e (c) para a modulação da corrente, utilizando o reator eletroquímico mostrado na Figura 12. Utilizou-se o eletrodo DDB placa, aplicando-se a velocidade de escoamento de  $0,30$  m  $\text{s}^{-1}$ , na presença dos promotores de turbulência. Como critério para se estabelecer o valor de  $I_{apl}$  (Equações 10 e 17, processo galvanostático e corrente modulada, respectivamente), mediu-se o valor da DQO inicial. Foi estabelecido então o valor de  $I_{apl} = 6,26$  A ( $103$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ). Para a aplicação deste valor de corrente utilizou-se um *booster* acoplado ao potenciostato.

Para o processo galvanostático, o tempo de eletrólise foi de 2 h. Já para a modulação da corrente, o processo foi controlado durante 2 h ( $I_{apl}$  foi reduzida a cada 30 s) e, em seguida, a corrente foi mantida constante em  $1,1$  A ( $11$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ) por 1,5 h. Antes de cada experimento foi realizado o pré-tratamento anódico do eletrodo de DDB, conforme o item 3.3. O volume de eletrólito utilizado foi  $2,3$  L e a temperatura foi mantida na faixa de  $26-32$  °C. O monitoramento da eletrólise foi realizado através das análises de COT e DQO.

Na Tabela 7 são mostradas algumas características do efluente utilizado nos experimentos, tendo em sua composição anilina, oligômeros, ácido clorídrico, persulfato

de amônio e ácido para-tolueno sulfônico. Devido à sua baixa condutividade, foi adicionado 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito suporte.

**Tabela 7** – Características do efluente real (síntese da polianilina) antes (após filtração) e após a diluição.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	66,4
<i>COT</i> <sub>0</sub> / mg L <sup>-1</sup>	6.942
<i>DQO</i> <sub>0</sub> / mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	26.442
Ph	3,45

### 3.4 Metodologias analíticas

Para a obtenção dos valores de concentração de COT foi utilizado o equipamento da Sievers InnovOx 900 (GE Analytical Instruments) baseado na oxidação via Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (30% m/v; ≥98%, Sigma-Aldrich) em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (6,0 mol L<sup>-1</sup>; 85%, Panreac) em condições supercríticas da água (elevada temperatura e pressão), acoplado a um auto injetor (modelo GE Autosampler).

As análises foram realizadas a partir de alíquotas retiradas ao longo do tempo de eletrólise e diluídas (quando necessário) até o volume de 30 mL, suficiente para a realização das análises em triplicata.

A análise da DQO baseou-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio, em meio ácido contendo catalisador Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sulfato de mercúrio para eliminar a interferência causada pelos íons cloreto. As análises consistiram na adição de 2,0 mL de amostra em tubos de reação contendo a solução digestora, adquiridos da Hach. Os tubos eram levados para digestão, por duas horas, em um termoreator (modelo DBR 200, marca Hach) mantido a 150°C. Após a digestão, as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente e realizada a medida de absorvância no comprimento de onda de 600 nm utilizando-se um colorímetro (modelo DR 890, marca Hach).

### 3.5 Metodologias de tratamento de dados

#### 3.5.1 Performance da degradação eletroquímica baseada na remoção do COT

O desempenho da eletroxidação foi avaliada em termos da eficiência de corrente de mineralização instantânea (Equação 18) e global (Equação 19), sendo que eficiência de mineralização ( $\epsilon_M$ ) refere-se a fração da corrente total aplicada no processo que foi utilizada de fato para a mineralização da matéria orgânica, ou seja, é a relação percentual entre a variação da concentração de COT experimental e a COT teórica considerando que toda carga elétrica aplicada fosse consumida somente para a reação de mineralização completas dos compostos orgânicos.

O desempenho do processo eletroquímico também foi avaliado de acordo com o consumo energético específico instantâneo (Equação 20) e global (Equação 21), sendo que o consumo energético ( $\eta_M$ ) expressa a quantidade de energia consumida no processo para mineralizar uma unidade de massa da molécula orgânica (adaptados de FLOX *et al.*, 2007).

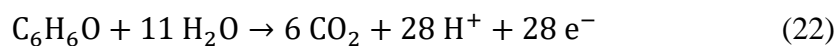
$$\epsilon_{IM} = \frac{n F V \Delta(COT)_{exp}}{4,32 \times 10^7 n_c I_{apl} t} \quad (18)$$

$$\epsilon_{GM} = \frac{\int_0^{t\%COT} \epsilon_I dt}{\int_0^{t\%COT} dt} \quad (19)$$

$$\eta_{IM} = \frac{1.000 E_{cell} I_{apl} t}{V \Delta(COT)_{exp}} \quad (20)$$

$$\eta_{GM} = \frac{\int_0^{t\%COT} \eta_I dt}{\int_0^{t\%COT} dt} \quad (21)$$

Nestas equações,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na mineralização da molécula do fenol (28 elétrons, de acordo com a reação da Equação 22),  $F$  a constante de Faraday (96.485 A s mol<sup>-1</sup>),  $V$  o volume de eletrólito (L),  $\Delta(COT)_{exp}$  é a variação da concentração de COT experimental (mg L<sup>-1</sup>) em um determinado tempo de eletrólise  $t$  (h),  $4,32 \times 10^7$  é um fator de conversão de unidades (3.600 s h<sup>-1</sup> x 12.000 mg mol<sup>-1</sup>),  $n_c$  é o número de átomos de carbono na molécula do fenol (6),  $I_{apl}$  é a corrente aplicada (A),  $t$  um determinado tempo de eletrólise (h),  $t\%COT$  é o tempo de eletrólise necessário para reduzir a COT em uma porcentagem estabelecida (min), 1.000 é a constante de conversão de unidades (mg g<sup>-1</sup>COT),  $E_{cell}$  o potencial de célula (V).  $\epsilon_{GM}$  e  $\epsilon_{IM}$  são expressos em % enquanto  $\eta_{GM}$  e  $\eta_{IM}$  são expressos em kWh kg<sup>-1</sup>COT.



### 3.5.2 Performance da degradação eletroquímica baseada na remoção da DQO

O desempenho do processo de degradação eletroquímica também foi avaliado em termos da oxidação da matéria orgânica, através da análise de redução da DQO. Desse modo, o processo foi avaliado em termos da eficiência de corrente instantânea (Equação 23) e global (Equação 24), como também pelo consumo energético específico (Equação 25) e global (Equação 26) (FARINOS e RUOTOLO, 2017).

$$\varepsilon_{\text{IC}} = \frac{F V}{8 I_{\text{apl}}} \frac{d(\text{DQO})}{dt} \quad (23)$$

$$\varepsilon_{\text{GC}} = \frac{F V}{8 I_{\text{apl}}} \frac{\int_0^t \left(\frac{d(\text{DQO})}{dt}\right) dt}{\int_0^t dt} \quad (24)$$

$$\eta_{\text{IC}} = \frac{2,78 \times 10^{-4} F E_{\text{cell}}}{8 \varepsilon_{\text{IC}}} \quad (25)$$

$$\eta_{\text{GC}} = \frac{2,78 \times 10^{-4} F E_{\text{cell méd}}}{8 \varepsilon_{\text{GC}}} \quad (26)$$

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a degradação eletroquímica do fenol e de um efluente real de laboratório, utilizando o eletrodo de DDB em um reator eletroquímico de fluxo. Em uma primeira etapa, determinou-se as áreas eletroativas dos eletrodos de DDB. Em uma segunda etapa, discute-se os resultados obtidos para a otimização da velocidade de escoamento do processo de eletroxidação com base nos valores obtidos do coeficiente de transporte de massa. Posteriormente, foram realizados experimentos na presença e ausência de promotores de turbulência com o intuito de verificar o quanto sua utilização impactava no aumento do coeficiente de transferência de massa. Na sequência foi realizado o cálculo do valor da corrente limite aplicada para efetiva comparação dos eletrodos de DDB, tela e placa, e o desempenho do processo eletroquímico quando é utilizada a área eletroativa e geométrica para o cálculo da corrente a ser aplicada. Uma vez definidas as condições operacionais, aplicou-se a modulação de corrente com a finalidade de melhorar a eficiência de corrente, diminuir o consumo energético e, através da utilização dos promotores de turbulência, melhorar a cinética de eletroxidação, eficiência de corrente e consumo energético, otimizando o processo eletroquímico para, posteriormente, sua aplicação na degradação eletroquímica do efluente real.

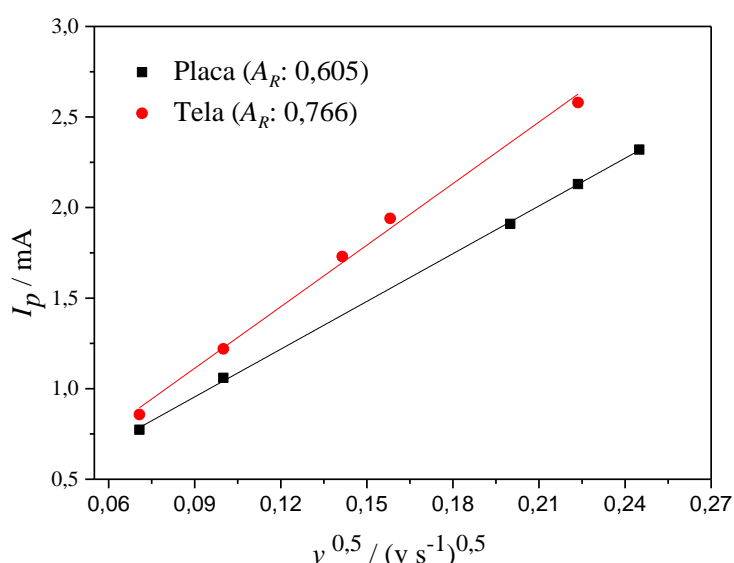
#### 4.1 Determinação da área eletroativa dos eletrodos de DDB

Inicialmente foram determinadas as áreas eletroativas dos eletrodos de DDB (placa e tela) utilizando-se a Equação de Randles-Sevcik (Equação 16). Desse modo, voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura foram aplicadas e determinou-se os valores de pico de corrente anódica ( $I_p$ ), mostrados na Figura 13, em função de  $v^{1/2}$ . Através de uma regressão linear determinou-se o coeficiente angular da reta e, a partir da Equação 16, calculou-se a área eletroativa ( $A_E$ ) de cada eletrodo de DDB. As voltametrias cíclicas são mostradas na Figura A1.1.

As áreas eletroativas foram 60,5 cm<sup>2</sup> e 76,6 cm<sup>2</sup> para os eletrodos placa e tela, respectivamente. Considerando a área geométrica de 100 cm<sup>2</sup>, calculou-se também a área relativa ( $A_R$ ), como a razão entre a  $A_E$  pela  $A_G$ . Os valores de  $A_R$  foram 0,605 cm<sup>2</sup> e 0,766

cm<sup>2</sup> para a geometria placa e a tela, respectivamente. No caso do eletrodo placa, a  $A_E$  foi 39,5% menor que a área geométrica supostamente ativa ( $A_G = 100$  cm<sup>2</sup>). O maior valor obtido para o DDB tela foi atribuído à sua estrutura tridimensional, a qual proporcionou uma área eletroativa maior do que a do eletrodo placa. Dessa maneira, considerando a maior  $A_E$  como requisito para as próximas etapas, o DDB tela foi escolhido para o estudo do efeito da velocidade de escoamento sobre o coeficiente de transporte de massa.

**Figura 13** – Correntes de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos de DDB ● tela e ■ placa plana.  $[K_3Fe(CN)_6] = 1,0$  mM; Eletrólito suporte: 0,1 M KCl.



É interessante mencionar que usualmente a  $A_G$  é a mais utilizada para a determinação e aplicação da  $i_{lim}$  como parâmetro de otimização do processo eletroquímico. Contudo, essa escolha pode levar a grandes desvios das condições ideais para a eletrólise. Nos trabalhos de Panizza *et al.* (2008) e Faria *et al.* (2021), por exemplo, os valores de  $i_{lim}$  foram determinados considerando-se o valor de  $A_G$ , podendo assim ter havido uma superestimação da corrente limite aplicada. Dessa forma, o uso da  $A_E$  pode trazer melhorias ao processo eletroquímico, conforme análise que será apresentada no item 4.5.

#### 4.2 Determinação do coeficiente de transporte de massa e otimização da velocidade de escoamento.

Este estudo foi realizado utilizando o eletrodo de DDB tela em razão de ter apresentado a maior área eletroquímica ativa. Para a determinação da velocidade de

escoamento mais adequada para ser utilizada nos experimentos posteriores, foram realizadas eletrólises em que se mediu a remoção tanto da COT quanto da DQO ao longo da eletrólise, para diferentes valores de  $u$ .

O valor de  $I_{apl}$  foi escolhido de maneira a garantir que o processo operasse sob condições de controle por transferência de massa, permitindo assim a utilização da Equação 14 para a determinação de  $k_m$  a partir do gráfico de remoção da DQO em função do tempo, considerando-se  $A_E$  para sua determinação. Adicionalmente, o efeito da velocidade de escoamento sobre o processo também foi avaliado considerando os valores de  $k_{(COT)}$ , determinados a partir da Equação 15.

As Figuras 14(a) e (b) mostram, respectivamente, a diminuição da COT e da DQO normalizadas em função do tempo de eletrólise. Verifica-se na Figura 14(a) o comportamento exponencial do decaimento da COT, indicando que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é adequado. Além disso, no caso da COT, não se observa uma variação expressiva da cinética de mineralização para as diferentes velocidades de escoamento empregadas.

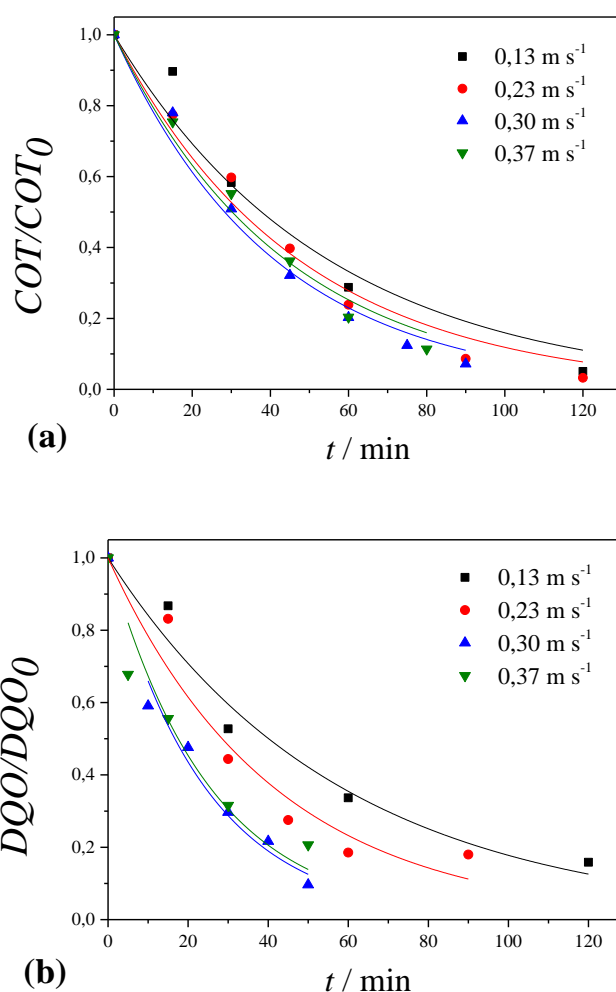
Por outro lado, para a DQO, Figura 14(b), a velocidade de escoamento teve grande influência na cinética de degradação, o que influencia também a eficiência de corrente, conforme será discutido mais adiante. No caso das curvas da DQO, o ajuste exponencial foi feito considerando apenas os pontos experimentais em que a cinética de degradação estava realmente sob condições de controle por transferência de massa. Assim, no caso dos valores de  $u$  iguais a 0,30 e 0,37  $m\ s^{-1}$ , o primeiro ponto, correspondendo a  $DQO/DQO_0 = 1$ , não foi usado para o ajuste da expressão cinética. Observa-se também na Figura 14(b), que o aumento da velocidade de escoamento leva a um aumento expressivo da cinética até 0,30  $m\ s^{-1}$ , devido ao aumento da taxa de transferência de massa. Contudo, aumentando-se o valor de  $u$ , esse efeito deixa de ser expressivo, indicando que a espessura da camada limite difusiva já é próxima de zero e o valor de  $k_m$  tende a um valor assintótico.

Com a finalidade de facilitar a determinação da melhor velocidade de escoamento a ser aplicada no processo, a Figura 15 mostra o comportamento de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  em função de  $u$ , cujos valores são apresentados na Tabela 8, juntamente com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a distribuição qui-quadrado ( $\chi^2$ ) da regressão exponencial das curvas da Figura 14 usadas para a determinação das constantes. De modo geral, os elevados



valores de  $R^2$  e baixos valores de  $\chi^2$  mostraram que os modelos utilizados se ajustaram bem aos dados experimentais.

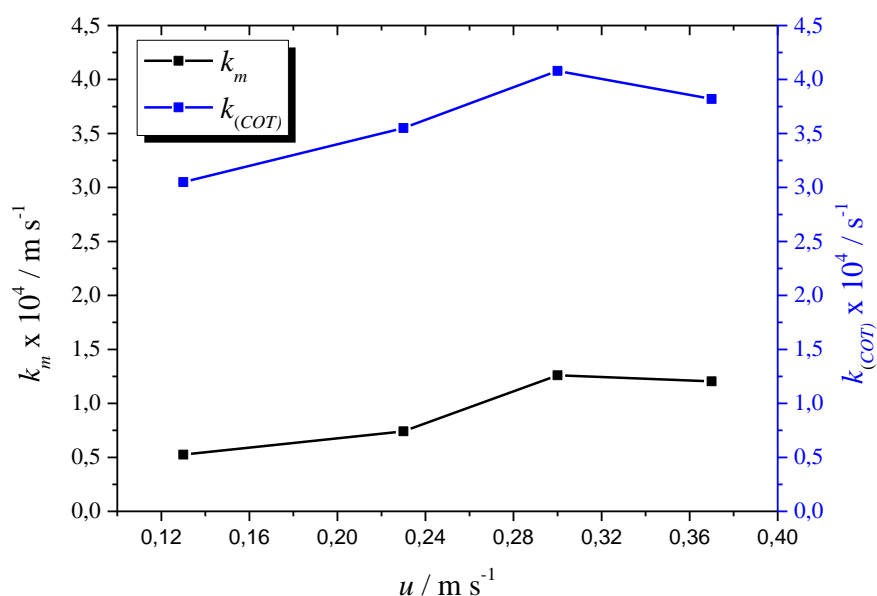
**Figura 14** – (a) COT e (b) DQO normalizadas em função do tempo de eletrólise. [Fenol] = 130,6 mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 310,8$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; DDB tela+PT;  $i_{apl} = 30$  mA cm<sup>-2</sup>;  $I_{apl} = 2,3$  A;  $V = 1,4$  L;  $T = 26-33^\circ\text{C}$ ; pH = 4,3. As linhas representam os ajustes exponenciais dos pontos experimentais.



Um ponto interessante de ser notado na Figura 15 é que, coincidentemente, os valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  apresentaram tendências similares em função de  $u$ , ambos tendo seu valor máximo em  $0,30 \text{ m s}^{-1}$ , que foi escolhida então como a velocidade de escoamento capaz de otimizar tanto a mineralização (COT) quanto a degradação (DQO), sendo, portanto, a velocidade escolhida para ser utilizada nos estudos posteriores. Conforme

observado, o uso de velocidades maiores, além de implicar em um maior custo com a operação de bombeamento, não leva a uma melhoria expressiva do processo.

**Figura 15** –  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  em função do tempo de eletrólise, obtidas a partir das curvas de COT e DQO normalizadas em função do tempo, respectivamente.



**Tabela 8** – Valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  para os diferentes valores de  $u$  utilizadas.

$u \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$k_m \times 10^4 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$\chi^2 \times 10^2$	$k_{(COT)} \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$\chi^2 \times 10^3$
<b>0,13</b>	0,53	0,970	1,73	3,05	0,962	6,12
<b>0,23</b>	0,74	0,950	2,43	3,55	0,981	2,45
<b>0,30</b>	1,26	0,949	4,15	4,08	0,984	2,01
<b>0,37</b>	1,20	0,820	3,95	3,82	0,984	1,81

Apesar do eletrodo tela ter apresentado a maior  $A_E$ , ainda resta a questão se a geometria deste eletrodo poderia também levar a um valor de  $k_m$  superior ao do eletrodo de geometria placa combinado com o promotor de turbulência. Esse aspecto é abordado na seção seguinte.

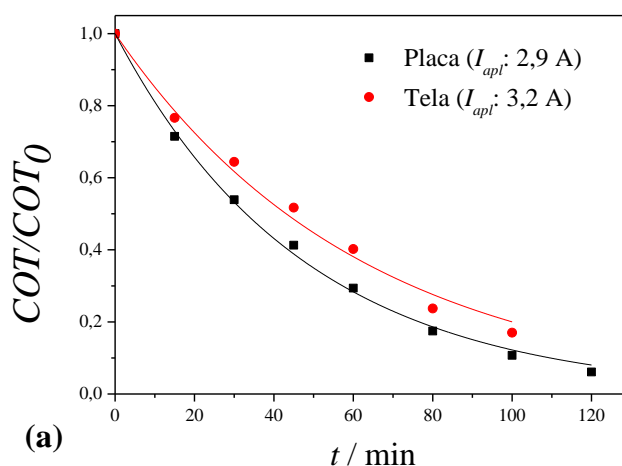
### 4.3 Comparação dos eletrodos tela e placa para a degradação e mineralização

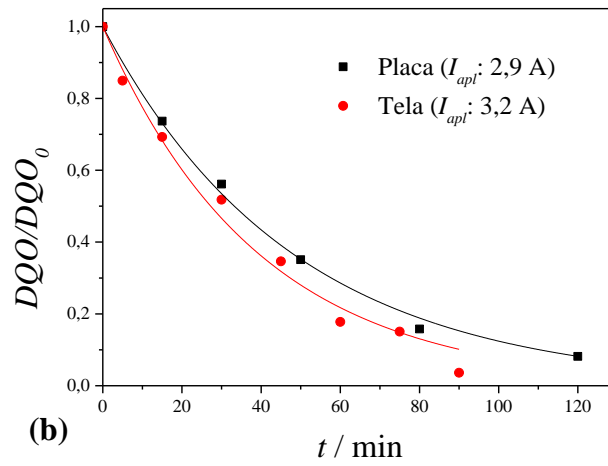
Com a finalidade de comparar o processo de eletroxidação analisando-se as diferentes geometrias dos eletrodos de DDB (tela e placa), foram realizados dois experimentos nas condições já otimizadas: i)  $u = 0,30 \text{ m s}^{-1}$  e ii) cálculo da corrente a ser aplicada a partir da  $A_E$ . Para isso, a densidade de corrente foi mantida em  $48 \text{ mA cm}^{-2}$ , respeitando o controle por transferência de massa, sendo os valores de  $I_{apl}$  calculados iguais a 2,9 A (placa) e 3,2 A (tela).

Os resultados foram analisados através da remoção da COT e da DQO, mostrados na Figura 16(a) e (b), respectivamente. Através dos ajustes dos pontos experimentais foram determinados os valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$ , mostrados na Tabela 9. Para uma comparação efetiva, a eficiência instantânea de mineralização e de corrente, Figura 17(a) e (b), e o consumo energético instantâneo, Figura 18, foram também avaliados. Para uma melhor visualização, os valores forem dispostos na Tabela 10. A Figura A1.2 mostra as eficiências de mineralização e de corrente em função do tempo de eletrólise.

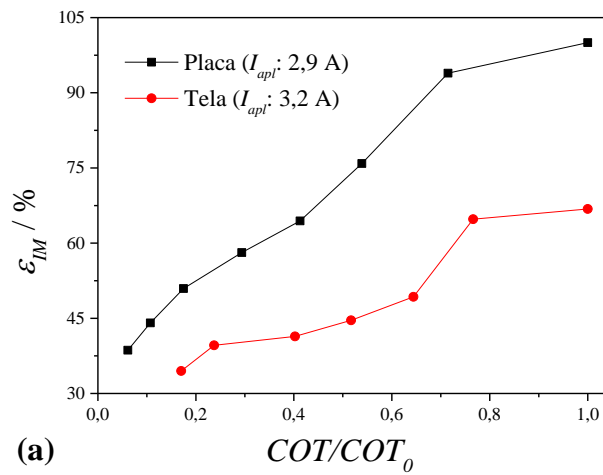
Os resultados para a mineralização (COT) e degradação (DQO), mostrados na Figura 16(a) e (b), respectivamente, mostraram que o DDB tela proporcionou uma redução mais eficiente da DQO. Por outro lado, o DDB placa foi mais eficaz para a remoção da COT, apresentando os melhores valores de  $\varepsilon_{GM}$  e  $\varepsilon_{GC}$ , como pode ser visto na Figura 17(a) e (b) e na Tabela 10.

**Figura 16** – COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise para os eletrodos de DDB placa e tela, com PT. [Fenol] =  $130,6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $DQO_0 = 310,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ; Eletrólito suporte =  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $i_{apl} = 48 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $V = 2,3 \text{ L}$ ;  $T = 26\text{-}33^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,3$ .

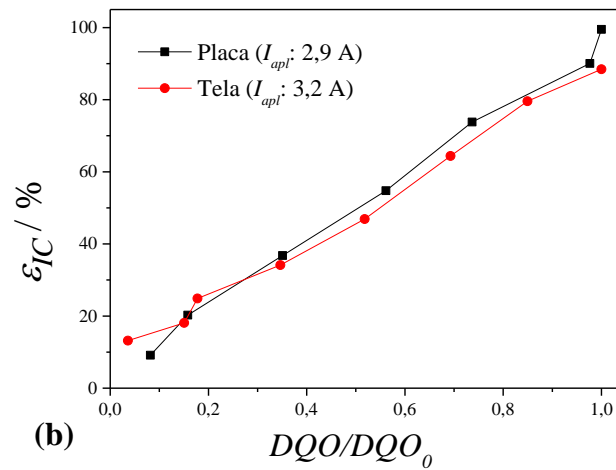




**Figura 17** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função da COT e da DQO normalizadas, respectivamente, para os eletrodos de DDB placa e tela.



**(a)**



**(b)**

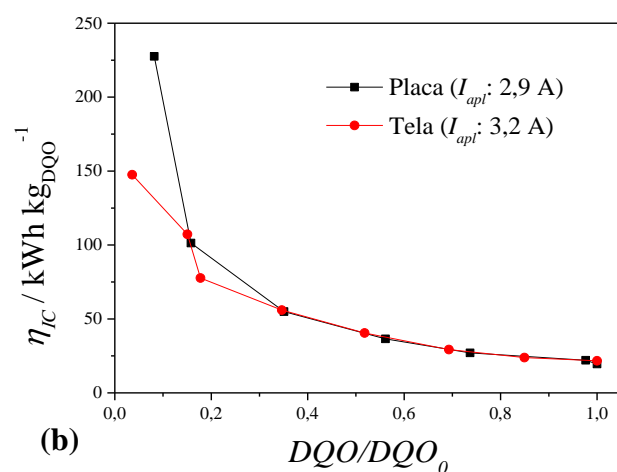
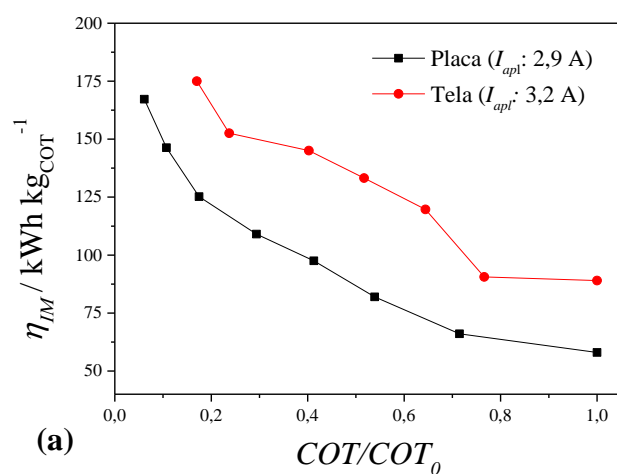
**Tabela 9** – Valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  e respectivos de  $R^2$  e  $\chi^2$ .

DDB ( $I_{apl}$ )	$k_m \times 10^4$ (m s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2 \times 10^4$	$k_{(COT)} \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2 \times 10^4$
Tela (3,2 A)	1,27	0,988	14,80	2,68	0,990	8,35
Placa (2,9 A)	1,32	0,997	3,35	3,50	0,997	2,42

**Tabela 10** – Valores globais de eficiência de mineralização e de corrente e do consumo energético considerando a remoção de 75% da COT e da DQO.

DDB	COT		DQO	
	$\varepsilon_{GM}$ (%)	$\eta_{GM}$ (kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_{GC}$ (%)	$\eta_{GC}$ (kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup> )
Tela	52,6	118	58,2	32,7
Placa	81,6	79,0	61,4	32,7

**Figura 18** – Consumo energético instantâneo em função da COT (a) e DQO (b) normalizadas, para os eletrodos de DDB placa e tela.



É importante notar que apesar da maior  $A_E$  do eletrodo DDB tela, não houve uma diferença expressiva no desempenho em termos de remoção da DQO quando o processo foi operado em regime de transferência de massa, indicando que o desempenho em termos de  $\varepsilon_{GM}$  e  $\varepsilon_{GC}$  para o eletrodo placa podem ser atribuídos ao valor de  $k_m$  mais elevado, o qual proporcionou um melhor transporte do composto orgânico até a superfície do DDB, promovendo, desse modo, o aumento da eficiência de mineralização e de corrente, como pode ser visto na Tabela 10.

Apesar do incremento de ~5% no valor de  $k_m$  ao utilizar o eletrodo de geometria placa, este aumento foi suficiente para melhorar  $\varepsilon_{GM}$  em 55% e diminuir  $n_{GM}$  em 49% (Tabela 10). Essa tendência revelou a natureza mais complexa do processo de mineralização, influenciada pelo tipo e quantidade de intermediários e espécies oxidantes formadas durante a eletrólise, conforme já relatado por Veroli (2017) e Faria et al. (2021).

Curiosamente, a comparação dos resultados para os eletrodos placa+PT e tela+PT revelou que menores coeficientes de transferência de massa foram obtidos para o eletrodo tela (Tabela 9), apesar do próprio eletrodo atuar como um promotor de turbulência. Isso provavelmente ocorreu porque a tela alterou o padrão de fluxo, levando a uma turbulência menor, em conformidade com o observado por Brown *et al.* (1993), em uma comparação de diferentes tipos e arranjos de promotores de turbulência.

Em conclusão, apesar do menor valor da  $A_E$ , o eletrodo DDB placa combinado com promotor de turbulência proporcionou melhor mineralização, eficiência e consumo energético, tendo sido, portanto, o escolhido para ser empregado nas próximas eletrólises. Contudo, antes deste estudo, investigou-se primeiramente a contribuição do promotor de turbulência para o coeficiente de transferência de massa.

#### **4.4 Degradação eletroquímica na presença e ausência de promotores de turbulência**

Antes de dar início ao estudo do efeito da corrente aplicada sobre o processo eletroquímico e a fim de verificar o quanto o promotor de turbulência contribui para o aumento do coeficiente de transporte de massa, investigou-se a eletroxidação de fenol usando o eletrodo de DDB placa na presença e na ausência de PT. Trabalhos anteriores como os de Veroli (2017), Faria *et al.* (2021) e Wachter *et al.* (2021) relataram uma expressiva melhoria da degradação eletroquímica usando PT, decorrente da melhoria da taxa de transferência de massa.

Vale ressaltar que nos processos de eletroxidação galvanostática, optar por baixos valores de  $I_{apl}$  implica em maiores eficiências de mineralização e de corrente e, conseqüentemente, a um menor valor de consumo energético, porém, o tempo de eletrólise pode ser tornar longo. Desse modo, a utilização do PT levaria a melhoria na cinética do processo de eletroxidação. Foram realizados três experimentos empregando a velocidade ótima de escoamento ( $0,30 \text{ m s}^{-1}$ ) na presença e ausência do PT e o valor máximo de  $u$  permitido no sistema experimental utilizado ( $0,39 \text{ m s}^{-1}$ ) na ausência do PT.

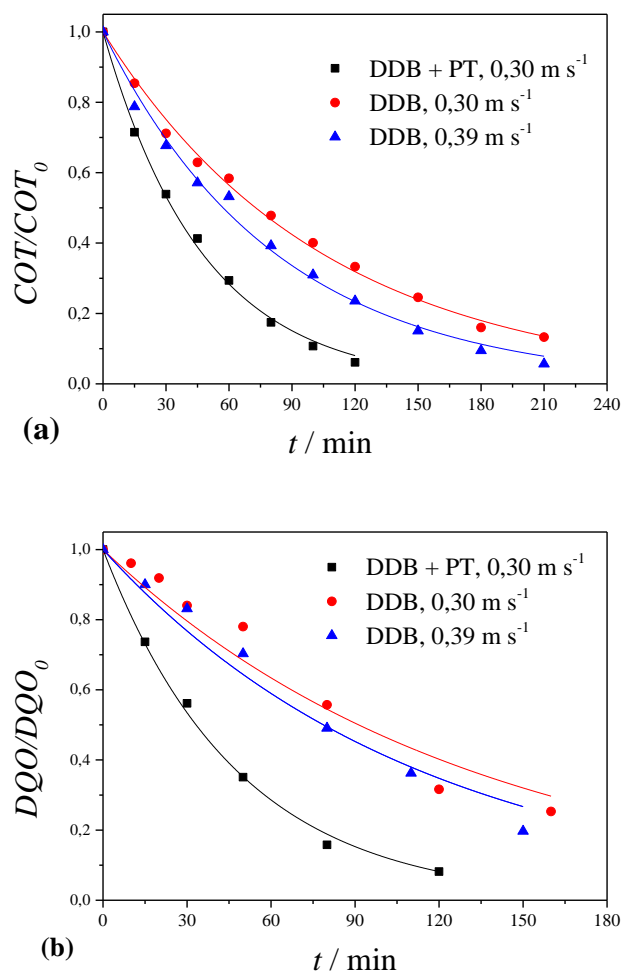
As mesmas condições experimentais foram mantidas (volume, densidade de corrente e concentração do fenol). Além do decaimento da COT e da DQO (Figura 19) as eficiências de mineralização e de corrente instantâneas (Figura 20) e consumo energético específico instantâneo (Figura 21) também foram avaliados. Os valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  determinados a partir dos dados da Figura 20 são mostrados na Tabela 11, enquanto na Tabela 12 são mostrados os valores de eficiência e consumo energético globais. Na Figura A1.3 é mostrada a variação da eficiência instantânea ao longo da eletrólise.

Em uma primeira análise, os melhores resultados obtidos em termos da cinética de remoção da COT e da DQO ocorreu utilizando  $0,30 \text{ m s}^{-1}$  na presença do PT. Comparando-se o processo na ausência do PT, o aumento da velocidade de escoamento em 30% levou a uma melhoria na remoção da DQO e de  $k_m$  em ~21%. Por outro lado, o uso do PT melhorou a cinética em 2,75 vezes, sem exigir nenhum gasto adicional de energia para o bombeamento, demonstrando que o uso do PT é uma forma barata e eficaz de gerar turbulência e melhorar a taxa de degradação. Considerando a cinética de mineralização,  $k_{(COT)}$  aumentou 2,2 vezes usando o PT, enquanto uma melhoria de apenas 27% foi obtida com o aumento da velocidade de escoamento (Tabela 11).

O uso do PT atuou também no sentido de diminuir o consumo de energia específico, em conjunto com o uso da velocidade de escoamento de  $0,30 \text{ m s}^{-1}$ , Figura 21. Considerando os valores globais de eficiência mostrados na Tabela 12,  $\epsilon_{GM}$  e  $\eta_{GM}$  aumentaram 2,2 vezes, enquanto  $\epsilon_{GC}$  e  $\eta_{GC}$  aumentaram 2,7 vezes, o que foi atribuído ao aumento expressivo de  $k_m$ , que se reflete na melhoria do transporte do composto orgânico do *bulk* até a superfície do DDB, onde então reagem com os radicais hidroxila. Assim, uma vez que mais espécies chegam até a superfície do eletrodo para reagir, houve um aumento considerável tanto da eficiência de mineralização quanto de corrente, uma vez que reações paralelas como a RDO são suprimidas e uma maior fração da carga fornecida pode ser efetivamente usada para a degradação do poluente orgânico. Como consequência

da melhoria do processo de transferência de massa, houve então redução de 55% e 64% do consumo energético específico para a mineralização e degradação, respectivamente.

**Figura 19** – COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise. DDB placa sem e com PT. [Fenol] = 130,6 mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 310,8$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_{apl} = 48$  mA cm<sup>-2</sup>;  $V = 2,3$  L;  $T = 26-33^\circ\text{C}$ ; pH = 4,3.

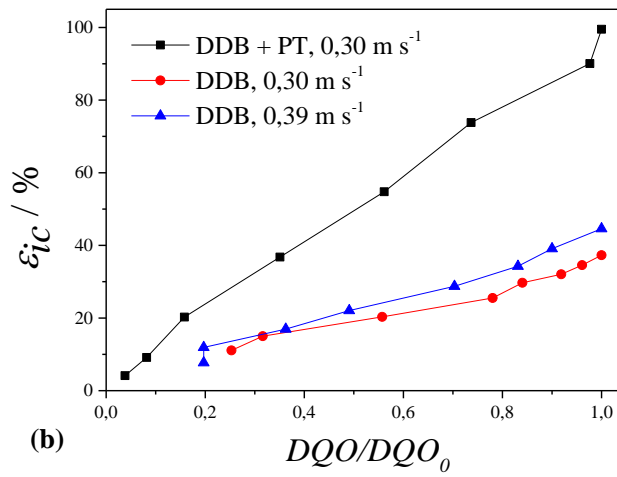
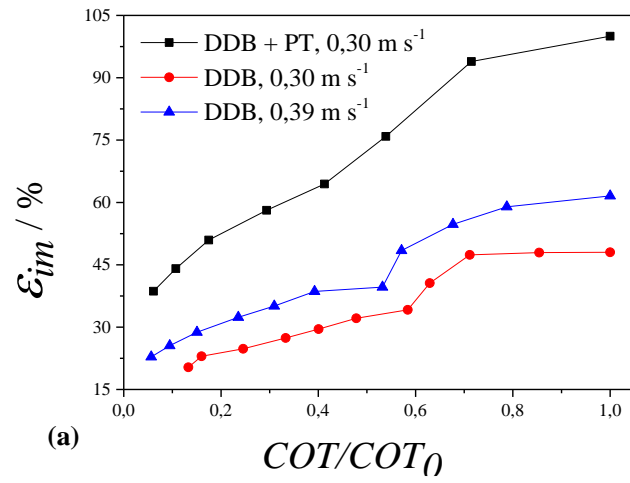


**Tabela 11** – Valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  obtidos através dos ajustes da DQO e COT normalizadas em função do tempo de eletrólise, respectivamente, e respectivos valores de  $R^2$  e  $\chi^2$  dos ajustes.

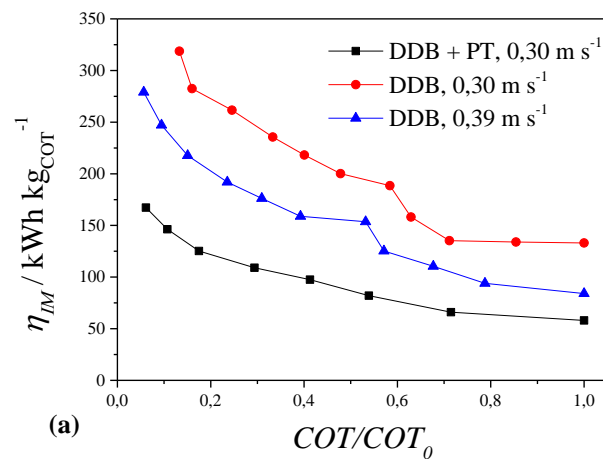
Condição experimental	$k_m \times 10^4$ (m s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2 \times 10^3$	$k_{(COT)} \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2 \times 10^4$
DDB (0,30 m s <sup>-1</sup> )	0,48	0,958	3,61	1,59	0,995	3,62
DDB (0,39 m s <sup>-1</sup> )	0,58	0,975	2,22	2,02	0,993	6,12
DDB + PT (0,30 m s <sup>-1</sup> )	1,32	0,997	0,34	3,50	0,997	2,42

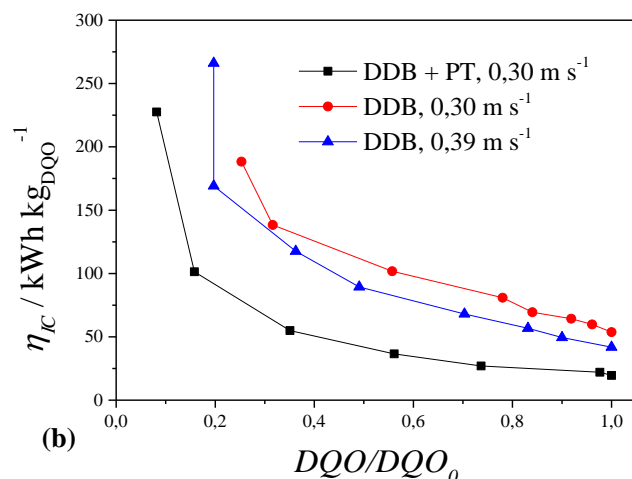


**Figura 20** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função da COT e da DQO normalizadas, respectivamente, para o eletrodo DDB placa com e sem PT.



**Figura 21** – Consumo energético instantâneo em função da COT (a) e DQO (b) normalizadas, para o eletrodo DDB placa com e sem PT.









**Tabela 12** –  $\varepsilon_G$  e  $\eta_G$  calculados considerando a remoção 75% da COT e da DQO iniciais.

Condição experimental	COT		DQO	
	$\varepsilon_{GM}$ (%)	$\eta_{GM}$ (kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_{GC}$ (%)	$\eta_{GC}$ (kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup> )
DDB (0,30 m s <sup>-1</sup> )	38,8	175,0	22,8	89,7
DDB (0,39 m s <sup>-1</sup> )	49,1	126,2	27,1	71,4
DDB + PT (0,30 m s <sup>-1</sup> )	81,6	79,0	61,4	32,7

O efeito do PT foi também analisado e comparado com outros trabalhos da literatura em termos do fator de aumento da transferência de massa ( $\gamma$ ), definido como a razão entre  $k_m$  (com PT) e  $k_m$  (sem PT). A Tabela 13 mostra os valores de  $\gamma$  obtidos por outros autores e o obtido neste trabalho. Usando o projeto de reator deste trabalho, mostrou-se que é possível obter um alto valor de  $\gamma$  (2,20) em baixas velocidades de escoamento. Embora um valor superior ( $\gamma = 2,90$ ) tenha sido relatado por Wachter *et al.* (2021), este resultado foi obtido usando uma velocidade de escoamento duas vezes maior.

**Tabela 13** – Valores de  $\gamma$  usando diferentes promotores de turbulência e reatores.

Referência	$\gamma$	$u$ (m s <sup>-1</sup> )	$k_m$ (com PT) $\times 10^5$ (m s <sup>-1</sup> )	PT
Faria <i>et al.</i> (2021)	1.91	0.69	9.2	
Wachter <i>et al.</i> (2021)	1.24	0.62	1.03	
Wachter <i>et al.</i> (2021)	2.90	0.62	9.44	
Este trabalho	2.20	0.30	13.2	

<sup>a</sup> uma tela de plástico como PT; <sup>b</sup> três telas de plástico sobrepostas como PT.

Os resultados confirmaram que o eletrodo DDB placa na presença do PT, operando com velocidade de escoamento de 0,30 m s<sup>-1</sup>, é capaz de melhorar significativamente a performance do processo de oxidação eletroquímica, principalmente no que tange à remoção de COT. No entanto, antes de se iniciar o estudo empregando a corrente modulada, uma outra questão ainda deveria ser abordada.

Os estudos relatados na literatura sobre o tratamento eletroquímico de efluentes têm utilizado a corrente limite determinada a partir da área geométrica do eletrodo. Tendo em vista que  $A_E < A_G$ , o valor de  $I_{apl}$  em relação à  $I_{lim}$  estaria sobrestimado, o que levaria a valores menores de eficiência e, conseqüentemente, a maiores valores de consumo energético específico. Portanto, a fim de identificar o critério mais adequado para a otimização de  $\varepsilon$  e  $\eta$ , foi realizada uma investigação da oxidação do fenol em que  $I_{apl}$  foi calculado considerando  $A_E$  e os resultados comparados àqueles obtidos considerando  $A_G$ .

#### 4.5 Comparação do processo de eletroxidação aplicando a corrente determinada a partir da $A_E$ e $A_G$

Visando melhorar a eficiência do processo eletroquímico, foi realizado um estudo comparativo da aplicação da corrente determinada a partir das áreas geométrica e eletroativa. Como discutido na seção 4.1, os eletrodos de DDB possuem uma área ativa menor do que a geométrica, o que poderia levar ao cálculo de valores equivocados de corrente limite. Essa questão foi abordada realizando dois experimentos galvanostáticos tendo como ponto de partida os valores de corrente limite iniciais ( $I_{apl}^0$ ) calculados a partir da Equação 10, considerando o valor de  $k_m$  para 0,30 m s<sup>-1</sup> e uma  $DQO_0$  de 311 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Assim, o processo operou sob condições de controle cinético de transferência de massa

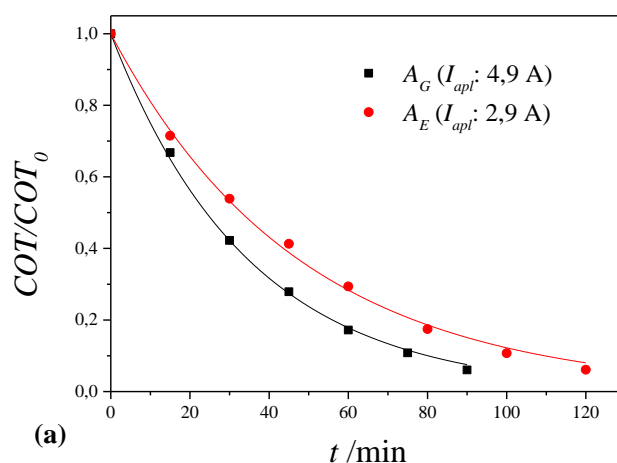
desde o seu início, permitindo uma análise e comparação mais criteriosa dos resultados. Os valores de valores de  $I_{apl}$  calculados foram 4,9 A e 2,9 A, considerando  $A_G$  e  $A_E$ , respectivamente. O eletrodo DDB placa+PT foi utilizado neste estudo uma vez que apresentou os melhores resultados de degradação.

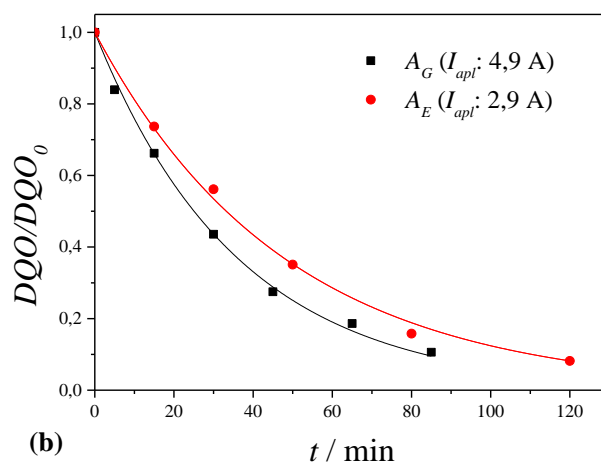
A Figura 22(a) e (b) mostra a remoção da COT e da DQO em função do tempo de eletrólise, respectivamente. Os valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  determinados a partir destas curvas são mostrados na Tabela 14.

Apesar da aplicação de uma corrente maior proporcionar uma maior quantidade de carga aplicada ao sistema, levando a uma maior geração de espécies eletroativas disponíveis para reação na superfície do eletrodo, uma melhoria da cinética do processo não seria esperada em função das restrições impostas pelo controle cinético por transferência de massa.

Sob o regime de transferência de massa, as remoções da COT e DQO apresentaram as mesmas tendências exponenciais, mas com uma cinética mais rápida observada para o maior valor de  $I_{apl}$  (obtido considerando a  $A_G$ ). Fenômenos associados, como a geração de persulfato (Carneiro *et al.*, 2020; Cañizares *et al.*, 2006; Farhat *et al.*, 2015), explicam essa tendência, uma vez que outros oxidantes podem ser formados na superfície do DDB quando o  $I_{apl}$  é maior do que a corrente limitante. De fato, outros oxidantes podem ser gerados utilizando eletrodos de DDB operando em condições de  $I_{apl} > I_{lim}$ .

**Figura 22** - COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise. DDB placa considerando  $A_E$  e  $A_G$ . [Fenol] = 130,6 mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0$  = 100 mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0$  = 310,8 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, Eletrólito suporte = 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_{apl}$  = 48 mA cm<sup>-2</sup>;  $V$  = 2,3 L;  $T$  = 26-33°C; pH = 4,3.





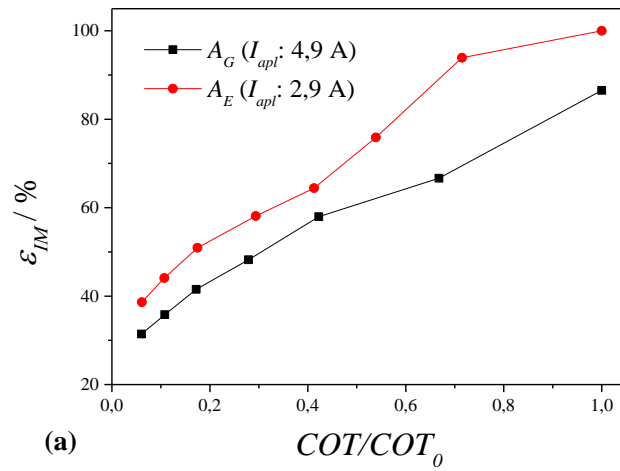
**Tabela 14** – Valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$  obtidos através dos ajustes da DQO e COT normalizadas em função do tempo de eletrólise, respectivamente, e respectivos valores de  $R^2$  e  $\chi^2$  dos ajustes.

$A$ ( $I_{apl}$ )	$k_m \times 10^4$ ( $m\ s^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2 \times 10^4$	$k_{(COT)} \times 10^4$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2 \times 10^4$
<b>A<sub>G</sub> (4,9 A)</b>	1,06	0,998	2,82	4,79	0,999	1,11
<b>A<sub>E</sub> (2,9 A)</b>	1,32	0,997	3,53	3,50	0,997	2,42

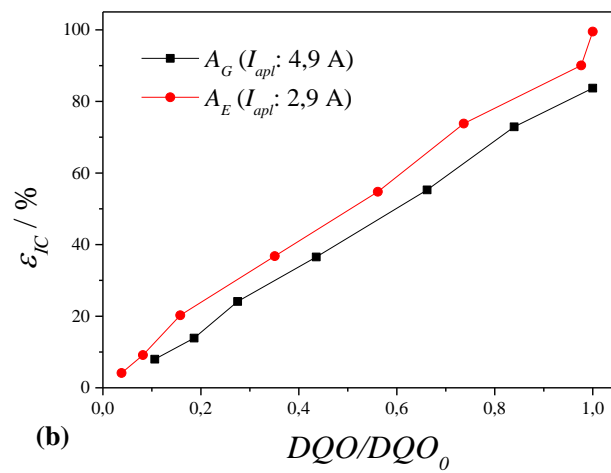
Visando uma comparação mais ampla do processo, foram calculados os valores da eficiência e consumo energético instantâneos, mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente, em função da COT e da DQO. Na Tabela 15 são mostrados os valores de eficiência e consumo energético globais, considerando uma remoção de 75% da DQO e da COT. A eficiência de mineralização e de corrente em função do tempo de eletrólise é mostrada na Figura A1.4.

Os menores valores de  $\epsilon_{IM}$ , Figura 23(a), evidenciaram que a corrente aplicada considerando  $A_G$  estava além da corrente limite; portanto o processo foi menos eficiente. O mesmo comportamento foi também observado para  $\epsilon_C$ , Figura 23(b). Como consequência deste fato, o processo consumiu mais energia, apesar das cinéticas de mineralização e degradação mais rápidas.

**Figura 23** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função da COT e da DQO normalizadas, respectivamente, para o eletrodo DDB placa considerando  $A_E$  e  $A_G$ .

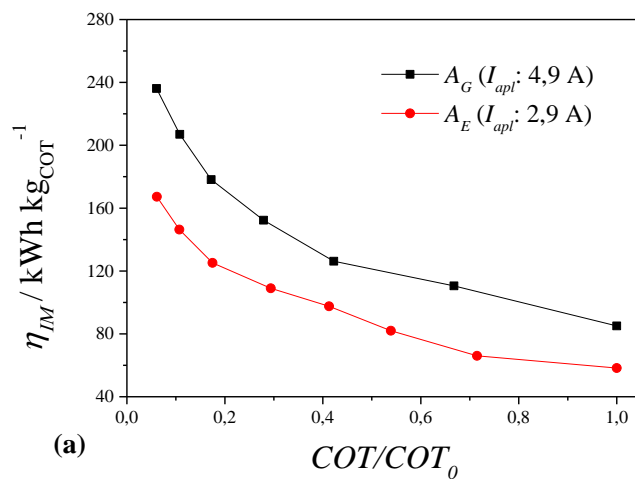


(a)

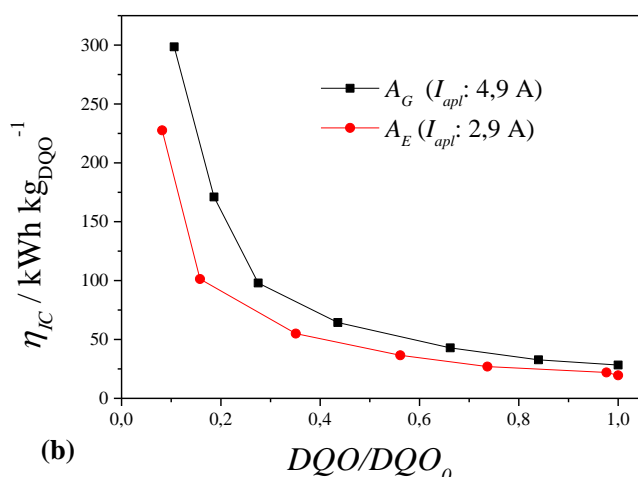


(b)

**Figura 24** – Consumo energético instantâneo em função da COT (a) e DQO (b) normalizadas, para o eletrodo DDB placa considerando  $A_E$  e  $A_G$ .



(a)



Os parâmetros globais da Tabela 14 demonstraram que o uso da  $A_G$  para calcular a corrente aplicada resultou em quedas de eficiência de 19% ( $\varepsilon_{GM}$ ) e 14% ( $\varepsilon_{GC}$ ), enquanto o consumo de energia aumentou 46% ( $\eta_{GM}$ ) e 36% ( $\eta_{GC}$ ). Ao longo do tempo da eletrólise, durante a aplicação de corrente acima da corrente limite, o sistema opera sob controle de transporte de massa. Neste caso, a concentração das moléculas orgânicas na superfície é insuficiente para reagir com as espécies oxidantes eletrogeradas e, como consequência, reações paralelas, como a RDO, tornam-se mais intensas, causando uma diminuição gradativa da eficiência de mineralização e de corrente ao longo do tempo, ocasionando, também um aumento do consumo energético. Dessa forma, ao utilizar a  $A_E$  para o cálculo da corrente a ser aplicado ao processo, o sistema eletroquímico opera mais perto das condições de corrente limite, levando a condições otimizadas de cinética e eficiência.

**Tabela 15** –  $\varepsilon_G$  e  $\eta_G$  calculados considerando a remoção 75% da COT e da DQO iniciais.

Área ( $I_{apl}$ )	COT		DQO	
	$\varepsilon_{GM}$ (%)	$\eta_{GM}$ (kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_{GC}$ (%)	$\eta_{GC}$ (kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup> )
$A_G$ (4,9 A)	66,3	114,7	53,0	44,4
$A_E$ (2,9 A)	81,6	79,0	61,4	32,7

Considerando que os objetivos eram otimizar o processo e maximizar a eficiência energética, o uso do  $A_E$  mostrou-se mais adequado para o cálculo de corrente. Além disso, os resultados mostraram que a área ativa real deve ser considerada para uma análise mais precisa e criteriosa dos efeitos da transferência de massa e carga na degradação eletroquímica de compostos orgânicos.

#### 4.6 Eletroxidação do fenol em condições de corrente modulada (CM)

Após verificar as melhores condições para processo eletroquímico, em uma primeira etapa, a modulação da corrente foi estudada para a degradação eletroquímica do fenol e comparada com o processo galvanostático (CC). Em trabalhos anteriores do grupo, Oliveira *et al.* (2020) e Faria *et al.* (2021) obtiveram resultados interessantes do ponto de vista econômico para a eletroxidação, porém com um tempo maior de eletrólise, o qual poderia ser minimizado com a utilização do promotor de turbulência.

Desse modo, a modulação da corrente foi realizada usando a Equação 17, substituindo os valores de  $k_m$  para  $0,30 \text{ m s}^{-1}$ ,  $A_E$  do DDB placa e o valor da  $DQO_0$ .

$$I_{apl} = 2,90 \exp(-3,33 \times 10^{-4} t) \quad (27)$$

A corrente aplicada no início foi de 2,90 A ( $48 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e foi modulada até 0,39 A ( $6,44 \text{ mA cm}^{-2}$ ), valor este que Panizza *et al.* (2008) e Oliveira *et al.* (2020) verificaram como adequado para manter a geração de radicais hidroxila, evitando que o processo de degradação eletroquímica fosse interrompido. Assim, a modulação da corrente foi combinada com o processo galvanostático (CM+CC). A modulação foi feita reduzindo  $I_{apl}$  a cada 30 s. Esse intervalo foi escolhido com base no trabalho de Oliveira *et al.* (2020), que relata que um intervalo de tempo menor não levava a uma melhoria do processo.

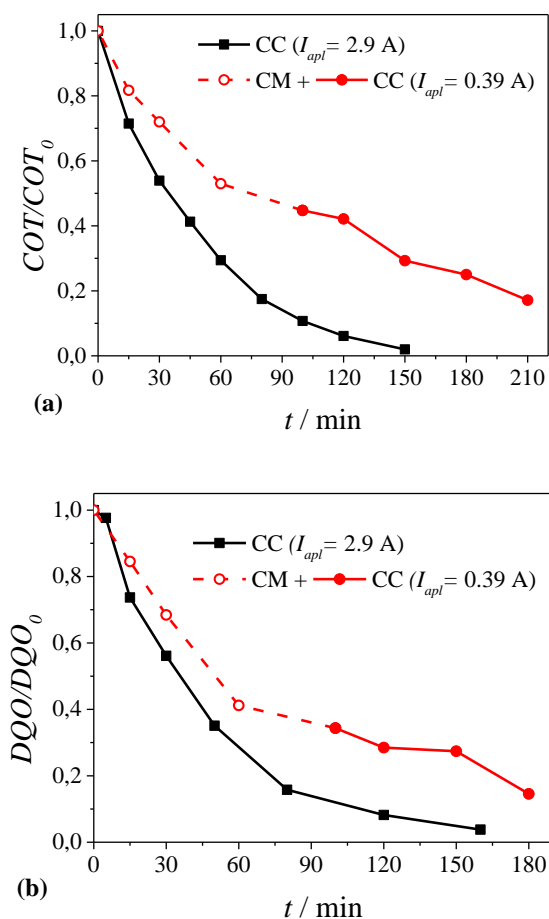
Os resultados obtidos comparando a técnica CM+CC com CC são mostrados na Figura 25(a) e (b), em termos das remoções da COT e da DQO, respectivamente, em função do tempo de eletrólise. As condições experimentais foram as mesmas para os dois experimentos, sendo o valor de  $I_{apl}$  para o processo CC igual 2,9 A. Na Figura 25 são mostrados os valores de corrente ao longo do tempo de eletrólise e a carga total fornecida para a remoção de 85% da  $COT_0$  e da  $DQO_0$  no tempo de eletrólise ( $t_e$ ). A variação do potencial de célula ao longo da eletrólise é mostrado na Figura 25(d). Com base nestes resultados foram calculados os valores de eficiência de mineralização e de corrente, assim como o consumo energético específicos, mostrados na Tabela 16.

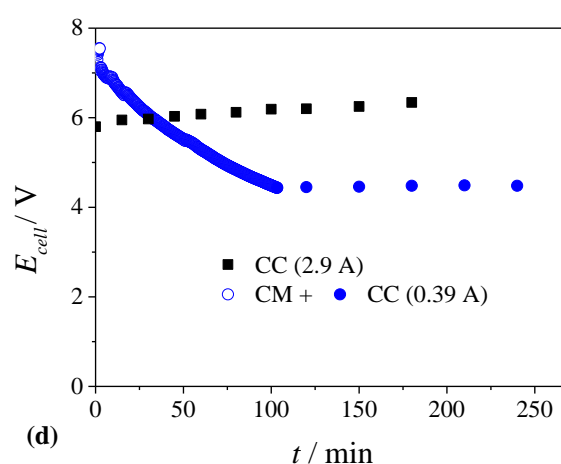
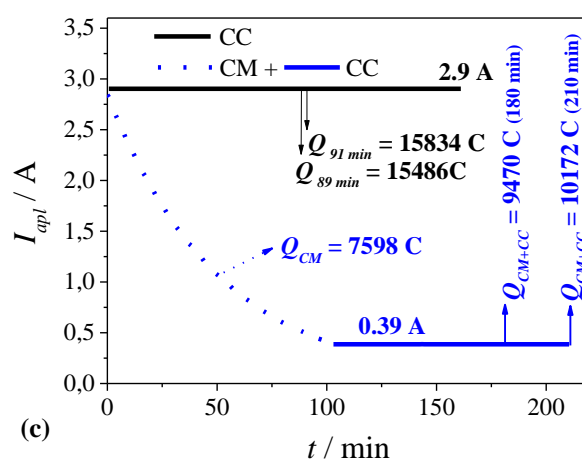
Os resultados de remoção da COT e da DQO revelaram uma cinética lenta na região do processo controlado por transporte de massa, isto é, na região onde foi aplicado o modo de corrente modulada. Ao contrário do esperado, o comportamento cinético em termos da DQO para a CM foi diferente do observado para o processo em condições galvanostáticas, em que ambos estariam sob controle de transporte de massa e limitados pela corrente limite. A explicação para esta diferença se baseia no fato já observado anteriormente de que, sob



condições galvanostáticas em que  $I_{apl} > I_{lim}$  (como no caso do processo em condições de CC), um mecanismo mais complexo governa a cinética, o que poderia incluir reações de *bulk* com outras espécies eletroativas geradas, como por exemplo, persulfato. Este fato teria então implicações no valor real de  $k_m$ , visto que este parâmetro é determinado a partir de curvas DQO quando o processo é operado galvanostaticamente. Sendo assim, o desempenho do processo operando no modo CM, cujo valor de  $k_m$  é obtido a partir de curvas galvanostáticas de remoção de DQO, teriam um impacto sobre o valor de  $i_{lim}$  calculado. Portanto, o valor obtido da eletrólise galvanostática sob controle de transferência de massa pode ser escrito como  $k = k_m + k_b$ , onde  $k_b$  se refere a fenômenos no *bulk*, abrindo espaço para uma investigação futura para um valor mais preciso de  $k_m$ , o qual poderia ser determinado de maneira mais precisa através da técnica que utiliza o par de ferri/ferrocianeto (Ponce-de-Léon *et al.* 2007).

**Figura 25** – (a) COT e (b) DQO normalizadas em função do tempo de eletrólise, (c) carga aplicada e (d) potencial de célula em função do tempo de eletrólise para os processos CC e CM+CC. Eletrodo DDB placa + PT, [Fenol] = 130,6 mg L<sup>-1</sup>;  $COT_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>;  $DQO_0 = 311$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>,  $u = 0,30$  m s<sup>-1</sup>; 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $V = 2,3$  L;  $T = 26-33^\circ\text{C}$ ; pH = 4,3;  $i_{lim}^0 = 48$  mA cm<sup>-2</sup>;  $I_{apl}^0 = I_{lim}^0 = 2,9$  A (considerando a  $A_E$ ).





Com o intuito de investigar mais profundamente a comparação entre os processos, os parâmetros globais (eficiência e consumo energético) foram calculados considerando as remoções de 85% da COT e da DQO (Tabela 16). Observou-se uma diminuição nos valores de carga e potencial de célula (Figura 25(c) e (d), respectivamente), ao usar a condição CM+CC, a qual proporcionou uma melhor eficiência de mineralização e de corrente, como uma redução de aproximadamente 2 vezes do consumo energético específico.

**Tabela 16** – Valores globais de eficiência de mineralização e de corrente, consumo específico de energia e tempo de eletrólise necessário para remoção de 85% da COT e da DQO.

Condição operacional	COT			DQO		
	$\varepsilon_{GM}$ (%)	$\eta_{GM}$ (kWh kg <sub>COT</sub> <sup>-1</sup> )	$t$ (min)	$\varepsilon_{GC}$ (%)	$\eta_{GC}$ (kWh kg <sub>DQO</sub> <sup>-1</sup> )	$t$ (min)
CC	47,2	135	89	44,4	45,6	91
CM+CC	74,3	73,1	210	74,2	24,4	180

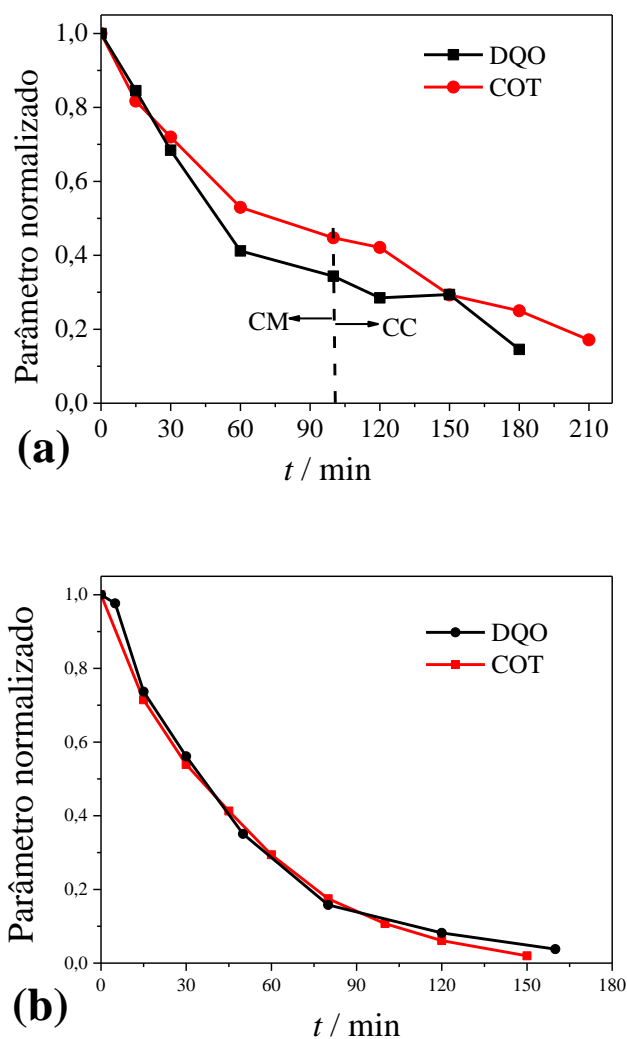
Os valores de  $\varepsilon_{GM}$  e  $\varepsilon_{GC}$  obtidos neste trabalho foram superiores aos relatados por Faria *et al.* (2021) para eletroxidação de fenol, com base na remoção de 75% da  $COT_0$ . Esses resultados foram atribuídos ao valor de 2,5 vezes maior de  $k_m$ , obtido por i) considerar  $A_E$  para obter um valor de  $k_m$  mais preciso, usando a Equação (14) e ii) melhoria na turbulência e design do reator utilizado, no qual o ânodo e o PT foram posicionados no centro do canal de escoamento, com ambos os lados do eletrodo de DDB ativos. Esses aspectos, incluindo o uso do promotor de turbulência, contribuíram para a redução do  $t$ , embora a eletrólise tenha sido mais demorada no modo CM+CC, principalmente considerando a remoção da COT.

A partir do momento que o controle da  $I_{apl}$  é interrompido e passa-se a operar com corrente constante,  $I_{apl}$  torna-se maior que  $I_{lim}$ , causando uma diminuição de  $\varepsilon_{GM}$  e  $\varepsilon_{GC}$  e o aumento de consumo energético, sendo uma característica peculiar dos processos CC operando em condições de controle por transferência de massa. Desse modo, do ponto de vista prático e de engenharia, seria mais apropriado usar a abordagem CM+CC para remover 85% da  $DQO_0$  e, em seguida, acoplar um processo de adsorção para remover a baixa concentração remanescente de compostos orgânicos, especialmente considerando que um processo eletroquímico não é recomendado quando a concentração é muito baixa, devido à sua baixa eficiência de corrente.

Complementarmente, observou-se que quando utilizado o modo CM+CC, as remoções de COT e DQO apresentaram comportamentos distintos, Figura 26(a), enquanto o uso do modo CC, Figura 26(b), resultou em comportamentos semelhantes. A operação do processo sob controle de corrente limite favorece a formação de compostos intermediários; portanto parte da carga não é utilizada para mineralização (Kapalka *et al.*, 2008; Panizza *et al.*, 2008). Nesse caso, a diferença na cinética de remoção de DQO e COT também pode ter sido influenciada pela dinâmica da reação na superfície do eletrodo, envolvendo um equilíbrio entre a quantidade de  $HO^\bullet$  e a concentração de reagentes (fenol e seus intermediários), que também podem ser afetados pela difusão das espécies intermediárias da superfície até o *bulk* (Veroli, 2017; Faria *et al.*, 2021). Por outro lado, utilizando um eletrodo de DDB, a formação de intermediários pode ser evitada devido ao fato do processo operar sob controle de transferência de massa em que  $I_{apl} > I_{lim}$ .

Como última etapa deste trabalho, considerando os resultados obtidos e com a finalidade de validar a eficácia da técnica CM+CC, a próxima etapa deste trabalho abordou o tratamento de um efluente real.

**Figura 26** – Comparação da remoção da DQO e COT de acordo com o tempo de eletrólise para o processo de (a) modulação da corrente e (b) galvanostático.



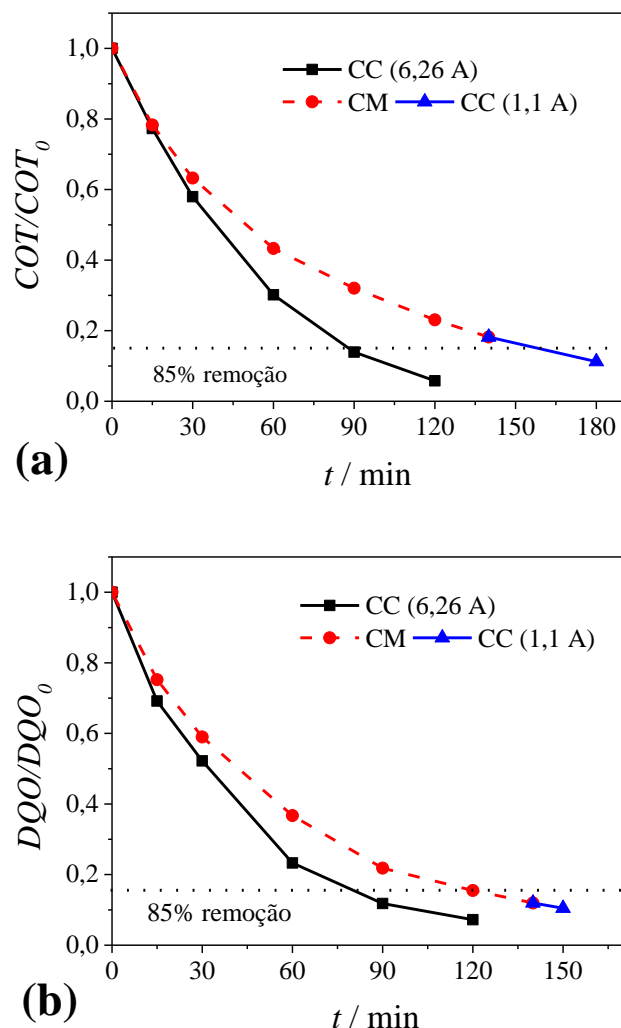
#### 4.7 Eletroxidação de um efluente real

Com base nos resultados anteriores, investigou-se a degradação eletroquímica de uma água residual proveniente da síntese da polianilina, comparando as técnicas CC e CM+CC. A Figura 27(a) e (b) mostra a remoção da COT e DQO, respectivamente, sendo o valor de  $I_{apl}^0$  calculado com base na Equação 17, gerando a seguinte equação para modulação da corrente:

$$I_{apl} = 6,26 \exp(-3,33 \times 10^{-4} t) \quad (28)$$

O valor de  $I_{apl}^0$  foi de 6,26 A (103 mA cm<sup>-2</sup>) e a eletrólise foi modulada por 2 h até o valor de corrente de 1,1 A (18,2 mA cm<sup>-2</sup>).

**Figura 27** - COT (a) e DQO (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise para processos usando CC (6,26 A) e CM+CC para a eletroxidação do efluente. Condições: DDB Placa+PT,  $COT_0 = 178 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $DQO_0 = 678 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ;  $V = 2,3 \text{ L}$ ;  $\text{pH} = 3,45$ ;  $i_{lim0} = 103,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $I_{aplo} = I_{lim0} = 6,26 \text{ A}$ , considerando a  $A_E$ ,  $u = 0,30 \text{ m s}^{-1}$ .



Nesse caso, considerando 85% de remoção de  $COT_0$  e  $DQO_0$ , a mineralização e a degradação foram mais rápidas do que as observadas para o fenol (COT: 88 e 159 min, usando CC e CM+CC, respectivamente; DQO: 81 e 120 min, usando CC e CM+CC, respectivamente). Este resultado pode ser explicado pela maior complexidade da composição do efluente, com formação de intermediários distintos e de espécies oxidativas que contribuem para o processo de degradação.

Já os resultados de  $\epsilon_{GC}$  obtidos aplicando-se os modos CC e CM+CC foram 51,3 e 76,1%, respectivamente, levando a valores de  $\eta_{GC}$  de  $62,9 \text{ kWh kg}_{DQO}^{-1}$  (CC) e  $38,9 \text{ kWh kg}_{DQO}^{-1}$  (CM+CC). Como esperado, para a mineralização, os valores de  $\eta_{GM}$  foram

significativamente maiores (255 e 166 kWh kg<sub>COT</sub><sup>-1</sup> usando os modos CC e CM+CC, respectivamente).

O modo CM+CC proporcionou um aumento de 48,3% de  $\epsilon_{GC}$  reduzindo  $\eta_{GC}$  em 38,1%. Esses valores foram inferiores aos observados para a eletroxidação do fenol, provavelmente devido à natureza mais complexa do efluente real, mas ainda assim confirmam a eficácia do modo CM+CC para a redução significativa do consumo de energia. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a utilização da CM no tratamento de efluentes é interessante quando o tempo de processo não é uma restrição. A minimização do consumo energético usando a metodologia proposta poderia ainda viabilizar a utilização de outros materiais de eletrodos mais baratos, apesar de apresentarem desempenho inferior ao DDB, demandando uma maior área de eletrodo. Nesse caso, uma operação controlada pela corrente modulada, onde  $I_{apl} = I_{lim}$ , pode resultar na minimização do custo energético do processo de eletroxidação e no investimento de capital.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos e discutidos nesta pesquisa, as seguintes conclusões foram formuladas para o estudo de otimização do processo de eletroxidação de fenol em um reator eletroquímico de fluxo, combinando o uso de promotores de turbulência e modulação de corrente.

Nos experimentos de eletroxidação galvanostática, a decisão da escolha por um valor de  $u$  a ser utilizado no processo deve levar em consideração o seu efeito na transferência de massa. O aumento da velocidade de escoamento até o seu valor otimizado proporcionou um aumento de  $k_m$ , levando a um aumento nas taxas de mineralização e oxidação do fenol, ocasionando a redução no consumo energético. Por outro lado, este trabalho mostrou que o uso de altas velocidades de escoamento nem sempre é a melhor opção, podendo ocasionar um maior gasto de bombeamento, influenciando no valor do consumo energético total.

O uso de diferentes geometrias do DDB, placa e tela, demonstrou a necessidade de realizar um estudo criterioso em relação aos valores das áreas eletroativas e sua combinação com o promotor de turbulência. Apesar do menor valor da  $A_E$ , o eletrodo placa+PT proporcionou melhor mineralização, eficiência e consumo energético, evidenciando que a escolha tomando como base somente a  $A_E$  do material pode levar a resultados que não correspondem necessariamente às melhores condições de eletrólise.

Nas condições otimizadas do processo, verificou-se que a utilização do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico proporcionou uma melhora significativa na cinética de degradação e mineralização do fenol. Dessa forma, o aumento dos valores de  $k_m$  e  $k_{(COT)}$ , na presença do promotor de turbulência, também impactou diretamente na diminuição do tempo necessário para remoção da carga orgânica e, conseqüentemente, nos valores obtidos de consumo energético, bem como no aumento da eficiência de corrente e de mineralização.

Ao comparar o uso da  $A_G$  e  $A_E$  para o cálculo da corrente aplicada no processo de eletroxidação, a escolha pela  $A_E$  mostrou-se mais adequada. Os resultados mostraram que a área eletroativa deve ser considerada para uma análise mais precisa e criteriosa dos efeitos de transferência de massa e carga na degradação eletroquímica dos compostos

orgânicos, permitindo aplicar valores de corrente mais próximos àqueles da condição de corrente limite, proporcionando assim uma cinética mais rápida, aliada a uma maior eficiência.

A utilização da técnica de modulação de corrente combinada ao uso de PT levam a uma redução expressiva do consumo de energia. Concomitantemente, a área eletroativa deve ser considerada para estabelecer a corrente limite a ser aplicada ao processo durante a etapa de modulação. Uma desvantagem da modulação é o tempo de eletrólise mais longo, porém que pode ser reduzido com o emprego do PT. A minimização do consumo energético usando a técnica CM poderia viabilizar também a utilização de eletrodos mais baratos e que apresentarem cinéticas de degradação inferiores às do DDB, como por exemplo o uso de eletrodos de  $\text{PbO}_2$ . Neste caso, haveria uma expressiva diminuição dos custos de capital associados à aquisição do eletrodo.

Por fim, verificou-se que a degradação eletroquímica utilizando CM é uma alternativa viável para o tratamento de efluente real contendo compostos orgânicos, tanto em termos de mineralização quanto de eficiência de corrente e consumo energético.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

Tendo em vista os resultados obtidos, sugere-se a seguir algumas propostas para estudos futuros:

- Estudar o aumento de escala do processo de eletroxidação de compostos orgânicos desenvolvendo uma análise aprofundada da relação custo/benefício;
- Investigar a utilização de eletrodos com menor custo, como, por exemplo, os ADEs. Apesar do menor desempenho esperado, o uso da modulação da corrente associado com promotores de turbulência poderia torna-los alternativas interessantes ao DDB em termos de eficiência de corrente e consumo energético;
- Estudar a aplicação do processo com corrente modulada no tratamento eletroquímico de outros efluentes reais;
- Investigar a utilização de produtos químicos (como cloreto) usando a técnica da modulação de corrente, visando reduzir o tempo de eletrólise.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRELPE. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais**. Saúde desperdiçada. O caso dos lixões. 2015. Disponível em: <[https://abrelpe.org.br/pdfs/publicacoes/saude\\_desperdicada\\_o\\_caso\\_dos\\_lixoes.pdf](https://abrelpe.org.br/pdfs/publicacoes/saude_desperdicada_o_caso_dos_lixoes.pdf)>. Acesso em: 12 abr 2021.
- ALMADA, R. B. **Processo físico-químicos acoplados para tratamento de efluente industrial para fins de reuso**. 2008. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2008-1/213-processos-fisico-quimicos-acoplados-para-tratamento-de-efluente-industrial-para-fins-de-reuso/file>>. Acesso em: 19 nov 2020.
- ALVAREZ-PUGLIESE, C. E.; MARTINEZ-HERNANDEZ, L.; IMBACHIORDONEZ, S.; MARRIAGA-CABRALES, N.; MACHUCA-MARTINEZ, F. Pilot scale anodic oxidation of pretreated vinasse using boron doped diamond electrodes. **CT&F – Ciencia Tecnologia y Futuro**, v. 6, n. 4, p. 67-78, 2016.
- AMADELLI, R.; ARMELAO, L.; VELICHENKO, A. B.; NIKOLENKO, N. V.; GIRENKO, D. V.; KOVALYOV, S. V.; DANILOV, F. I. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 4-5, p. 713-720, 1999.
- ANA. **Agência Nacional das Águas**. Conjuntura Recursos Hídricos Brasil. 2019. Disponível em: < <http://conjuntura.ana.gov.br/static/media/conjuntura-completo.bb39ac07.pdf> >. Acesso em: 19 nov 2020.
- ANDRADE L. S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. 112 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2006.
- ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 12, p. 1747 – 1755, 2009.
- AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or beta-PbO<sub>2</sub> as anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1275-1282, 2011.

- AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RUOTOLO, L. A. M.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and DSA<sup>®</sup> anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 138-145, 2014.
- ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.
- BATH, A. P.; GOGATE, P. R. Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. 123657, 2021.
- BOCK, C.; MACDOUGALL, B. The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, n. 1-2, p. 48-54, 2000.
- BRAHIM, M. B.; SOUKRATA, S.; AMMAR, H. B.; SAMET, Y. Study on anodic oxidation parameters for removal of pesticide imidacloprid on a modified tantalum surface by lead dioxide film. **Global Nest Journal**, v. 22, n. 1, p. 48-54, 2020.
- BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. Electrochemical removal of copper ions from aqueous solutions using a modulated current method. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 1205–1211, 2011.
- BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped Diamond (BDD) and Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> DSA<sup>®</sup> electrodes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 763-773, 2012.
- BROWN, C. J.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C.; HAMMOND, J. K.; ROBINSO, D. Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser. **Journal of applied electrochemistry**, v. 23, n.1, p. 38-43, 1993.
- CANDIA-ONFRAY, C.; ESPINOZA, N.; DA SILVA, E. B.; TOLEDO-NEIRA, C.; ESPINOZA, L. C.; SANTANDER, R.; GARCIA, V.; SALAZAR, R. Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. **Chemosphere**, v. 206, p. 709-717, 2018.
- CAÑIZARES, P.; GADRI, A.; LOBATO, J.; NASR, B.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SAEZ, C. Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3468-3473, 2006

- CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; RODRIGO, M.A. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 2143-2149, 2009.
- CARDOSO, F. P. **Estudo da degradação do ácido tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos.** 2010. Disponível em: < <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-19082010-104722/publico/dissertacaooficial.pdf>>. Acesso em: 16 dez 2020.
- CARNEIRO, J. F; AQUINO, J. M.; SILVA, B. F.; SILVA, A J.; ROCHA-FILHO, R. C. Comparing the electrochemical degradation of the fluoroquinolone antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin using distinct electrolytes and a BDD anode: evolution of main oxidation byproducts and toxicity. *Journal Environmental Chemical Engineering*, v. 8, p. 104433, 2020.
- CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.** 2021. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/contaminantes/fenol/> >. Acesso em: 17 jan 2021.
- CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.** Mortandade de peixes. 2020. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/contaminantes/fenol/> >. Acesso em: 19 nov 2020.
- CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.** Matéria orgânica e nutrientes. 2021. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/materia-organica-e-nutrientes/> >. Acesso em: 31 maio 2021.
- CHEN, G. H. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. **Separation and purification technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.
- CHU, Y-Y.; WANG, W-J.; WANG, M. Anodic oxidation process for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 247-252, 2010.
- COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

- COMNINELLIS, C. Electrochemical treatment of waste-water containing phenol. **Process safety and environmental protection**, v. 70, n. B4, p. 219-224, 1992.
- COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008.
- COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.23, p.108-112, 1993.
- CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em: 19 nov 2020.
- CONG, Y.; WU, Z. Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 8, p. 3442-3446, 2007.
- CORNEJO, O. M. MURRIETA, M. F.; CASTANEDA, L. F.; NAVA, J. L. Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 331,2020.
- COSSU, R.; POLCARO, A. M.; LAVAGNOLO, M. C.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F. Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> anodes. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, p. 3570-3573, 1998.
- DA SILVA, S. W.; DO PRADO, J. M.; HEBERLE, A. N. A.; SCHNEIDER, D. E.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 884, p. 27-33, 2019.
- DENG, D.; WU, X.; LI, M.; QIAN, S.; TANG, B.; WEI, S.; ZHANG, J. Electrochemical degradation of three phthalate esters in synthetic wastewater by using a Ce-doped Ti/PbO<sub>2</sub> electrode. **Chemosphere**, v. 259, 2020.

- EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; AMIN, N. K.; ABDELWAHAB, O. Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 2, p. 205-210, 2009.
- FARHAT, A.; KELLER, J.; TAIT, S.; RADJENOVIC, J. Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate. *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 14326-14333, 2015.
- FARIA, L. U. S. **Energy consumption and reaction rate optimization combining turbulence promoter and current modulation for electrochemical mineralization**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 67. 2021.
- FARIA, L. U. S.; OLIVEIRA, K. S. G. C.; VEROLI, A. B.; AQUINO, J. M.; RUOTOLO, L. A. M. Energy consumption and reaction rate optimization combining turbulence promoter and current modulation for electrochemical mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, 2021.
- FARINOS, R. M.; RUOTOLO, L. A. M. Comparison of the electrooxidation performance of three-dimensional RVC/PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 32-39, 2017.
- FARINOS, R. M.; ZORNITTA, R. L.; RUOTOLO, L. A. M. Development of three-dimensional electrodes of PbO<sub>2</sub> electrodeposited on reticulated vitreous carbon for organic electrooxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 1, p. 187-196, 2017.
- FERNANDEZ-AGUIRRE, M. G.; BERENQUER, R.; BEAUMONT, S.; NUEZ, M.; ROSA-TORO, A. L.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M. MORALLON, E. The generation of hydroxyl radicals and electro-oxidation of diclofenac on Pt-doped SnO<sub>2</sub>-Sb. **Electrochimica Acta**, v. 354, 2020.
- FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUES, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1-2, p. 17-28, 2007.

- FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 892-902, 2006.
- GARGOURI, B.; GARGOURI, O. D.; GARGOURI, B.; TRABELSI, S. K.; ABDELHEDI, R.; BOUAZIZ, M. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 117, n. 1, p. 309-315, 2014.
- GENGEC, E. Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 184-192, 2017.
- GHAZOUANI, M.; AKROUT, H.; JELLALI, S.; BOUSSELMI, L. Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 1651-1664, 2019.
- GONZAGA, I. M. D.; MORATALLA, A.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; SAEZ, C. Influence of the doping level of boron-doped diamond anodes on the removal of penicillin G from urine matrixes. **Science of the Total Environment**, v. 736, 2020.
- HE, Y.; HUANG, W.; CHEN, R.; ZHANG, W.; LIN, H.; LI, H. Anodic oxidation of aspirin on PbO<sub>2</sub>, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate. **Separation and purification technology**, v. 156, p. 124-131, 2015.
- HE, Y.; LIN, H.; GUO, Z.; ZHANG, W.; LI, H.; HUANG, W. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. **Separation and purification technology**, v. 212, p. 802-821, 2019.
- HE, Y.; LIN, H.; WANG, X.; HUANG, W.; CHEN, R.; LI, H. A hydrophobic three-dimensionally networked boron-doped diamond electrode towards electrochemical oxidation. **Chemical Communications**, v. 52, n. 51, p. 8026-8029, 2016a.
- HE, Y.; WANG, X.; HUANG, W.; CHEN, R.; LIN, H.; LI, H. Application of porous boron-doped diamond electrode towards electrochemical mineralization of triphenylmethane dye. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 775, p. 292-298, 2016b.

- HE, Y.; WANG, X.; HUANG, W.; CHEN, R.; ZHANG, W.; LI, H.; LIN, H. Hydrophobic networked PbO<sub>2</sub> electrode for electrochemical oxidation of paracetamol drug and degradation mechanism kinetics. **Chemosphere**, v. 193, p. 89-99, 2018.
- HOUK, L. L.; JOHNSON, S. K.; FENG, J.; HOUK, R. S.; JOHNSON, D. C. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 11, p. 1167-1177, 1998.
- HU, Z.; CAI, J.; SONG, G.; TIAN, Y.; ZHOU, M. Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, n. 100659, 2021.
- INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 3573-3578, 2001.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7-16, 2008.
- KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14-20, 1991.
- KUMAR, S.; SAHA, T.; SHARMA, S. Treatment of pulp and paper mill effluents using novel biodegradable polymeric flocculants based on anionic polysaccharides: a new way to treat the waste water. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v. 2, p. 1415-1428, 2015.
- LEBIK-ELHADI, H.; FRONTISTIS, Z.; AIT-AMAR, H.; AMRANI, S.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical oxidation of pesticide thiamethoxam on boron doped diamond anode: Role of operating parameters and matrix effect. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 535-541, 2018.
- LEE, C-H.; LEE, E-S.; LIM, Y-K.; PARK, K-H.; PARK, H-D.; LIM, D-S. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by boron-doped diamond nanowire electrode. **RSC Advances**, v. 7, n. 11, p. 6229-6235, 2017.

- LI, H.; KUANG, X.; QIU, C.; SHEN, X.; ZHANG, B.; LI, H. Advanced electrochemical treatment of real biotreated petrochemical wastewater by boron doped diamond anode: performance, kinetics, and degradation mechanism. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 4, p. 773-786, 2020.
- LI, X.; CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, n. 10, p. 1972-1981, 2005.
- LIANG, J.; GENG, C.; LI, D.; CUI, L.; WANG, X. Preparation and degradation phenol characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Mo electrode doped with different contents of molybdenum. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 5, p. 473-478, 2015.
- LIU, L.; CAI, W.; CHEN, Y.; WANG, Y. Fluid dynamics and mass transfer study of electrochemical oxidation by CFD prediction and experimental validation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 18, p. 6493-6504, 2018.
- LV, J.; FENG, Y.; LIU, J.; QU, Y.; CUI, F. Comparison of electrocatalytic characterization of boron-doped diamond and SnO<sub>2</sub> electrodes. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 900-905, 2013.
- MARCIONILIO, S. M. L. O.; ARAUJO, D. M.; NASCIMENTO, T. V.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; LINARES, J. J. Evaluation of the toxicity reduction of an ionic liquid solution electrochemically treated using BDD films with different sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratios. **Electrochemistry Communications**, v. 118, 2020.
- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.-A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.
- MARTINEZ, E. J.; ROSAS, J. G.; GONZALES, R.; GARCIA, D.; GOMEZ, X. Treatment of vinasse by electrochemical oxidation: evaluating the performance of boron-doped diamond (BDD)-based and dimensionally stable anodes (DSAs). **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 6, p. 1159-1168, 2018.



- MARTINEZ-CRUZ, A.; FERNANDES, A.; CIRIACO, L.; PACHECO, M. J.; CARVALHO, F.; AFONSO, A.; MADEIRA, L.; LUZ, S.; LOPES, A. Electrochemical oxidation of effluents from food processing industries: a short review and a case-study. **Water**, v. 12, n. 12, 2020.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. **Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances**. 2011. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/qn/v34n5/21.pdf>>. Acesso em: 04 dez 2020.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V.; DE ARAUJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRES, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362-13407, 2015.
- MEI, R.; WEI, Q.; ZHU, C.; YE, W.; ZHOU, B.; MA, L.; YU, Z.; ZHOU, K. 3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: A high-efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 245, p. 420-427, 2019.
- MIAO, D.; LIU, T.; YU, Y.; LI, S.; LIU, G.; CHEN, Y.; WEI, Q.; ZHOU, K.; YU, Z.; MA, L. Study on degradation performance and stability of high temperature etching boron-doped diamond electrode. **Applied Surface Science**, v. 514, 2020.
- MOHD Y.; PLETCHER, D. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity and stability of lead dioxide anode coatings. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, p. D97-D102, 2005.
- MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; DE BATTISTI, A.; BENEDETTI, A.; YAMASHITA, H.; VÁZQUEZ, J. L. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 16, p. 5044-5050, 2004.
- MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria de petróleo**. 2005. 99 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

NATSUI, K.; HOSOMI, T.; IKEMIYA, N.; EINAGA, Y. Electrochemical mineralization of dimethyl sulfoxide on boron-doped diamond electrodes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 15, 2019.

NAVA, J. L.; SIRES, I; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of indigo. A comparative study between 2D (plate) and 3D (mesh) BDD anodes fitted into a filter-press reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8485-8492, 2014.

NEUMANN, M. A. **Estudo de caso: estação de tratamento de efluentes de uma indústria metal-mecânica do noroeste do RS**. 2016. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2017/06/tratamento-de-efluentes-rs.pdf>>. Acesso em: 19 nov 2020.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, E. M. S.; SILVA, F. R.; MORAIS, C. C. O.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; MOTHEO, A. J.; ALBUQUERQUE, C. C.; CASTRO, S. S. L. Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic wastewaters from cashew-nut processing industry. **Chemosphere**, v. 201, p. 740-748, 2018.

OLIVEIRA, K. S. G. C.; FARINOS, R. M.; VVEROLI, A. B.; RUOTOLO, L. A. M. Electrochemical incineration of glyphosate wastewater using three-dimensional electrode. **Environmental Technology**, v. 42, n. 2, p. 170-181, 2019.

OLIVEIRA, K. S. G. C.; VEROLI, A. B.; RUOTOLO, L. A. M. Using modulated current for energy minimization in the electrochemical treatment of effluents containing organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 399, 2020.

OLIVEIRA, M. S. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário combinando coagulação (sulfato de alumínio) e técnicas eletroquímicas (diamante dopado com boro)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás. Goiás, p. 88. 2019.

- ONU. **Organização das Nações Unidas**. 2019. Disponível em: < <https://unric.org/pt/agua/> >. Acesso em: 18 jan 2021.
- PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methylene blue. **Separation and Purification Technology**, v. 54, n. 3, p. 382-387, 2007.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2289-2295, 2008.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 5, p. 2289-2295, 2008.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 5, p. 2289-2295, 2008.
- PANIZZA, M.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1455-1460, 2013.
- 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. **Chemical Engineering Journal**, v. 198, p. 282-288, 2012.
- PIERPAOLI, M.; JAKOBCZYK, P.; SAWCZAK, M.; LUCZKIEWICZ, A.; FUDALA-KSIAZEK, S.; BOGDANOWICZ, R. Carbon nanoarchitectures as high-performance electrodes for the electrochemical oxidation of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, n. 123407, 2021.
- PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2 ed. Cambridge, Chapman and Hall, 1990. p. 562.
- POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/ PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for

- wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. 147-151, 1999.
- QUIROZ, M. A.; REYNA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO<sub>2</sub> anodes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 59, n. 3-4, p. 259-266, 2005.
- RODGERS, J. D.; JEDRAL, W.; BUNCE, N. I. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 9, p. 1453-1457, 1999.
- SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GURRERI, L.; RANDAZZO, S. Electrochemical abatement of chloroethanes in water. Reduction, oxidation and combined processes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 3, p. 701-708, 2010.
- SHARMA, S.; SIMSEK, H. Sugar beet industry process wastewater treatment using electrochemical methods and optimization of parameters using response surface methodology. **Chemosphere**, v. 238, 2020.
- SHEN, P. K.; WEI, X. L. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 12, p. 1743-1747, 2003.
- SHETTI, N. P.; NAYAK, D. S.; MALODE, S. J.; KULKARNI, R.M. An electrochemical sensor for clozapine at ruthenium doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 247, p. 858-867, 2017.
- SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2010-1/130-avaliacao-de-processos-oxidativos-avancados-acoplados-com-carvao-ativado-granulado-com-biofilme-para-reuso-de-efluentes-de-refinaria-de-petroleo/file>>. Acesso em: 06 dez 2020.
- SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção.** 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92437/262207.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 19 nov 2020.
- SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA<sup>®</sup>

- electrode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 811-818, 2014.
- SOUZA, R. B. A. **Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 108. 2012.
- SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 544-551, 2013.b.
- SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 643-657, 2013.a.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377-2385, 2000.
- TURAN, A.; KEYIKOGLU, R.; KOBYA, M.; KHATAEE, A. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study. **Chemosphere**, v. 255, 2020.
- TURRO, E.; GIANNIS, A.; COSSU, R.; GIDARAKOS, E.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA<sup>®</sup> electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 460-465, 2011.
- VEROLLI, A. B. **Estudo da eletro-oxidação do paracetamol utilizando um reator eletroquímico em fluxo com eletrodo de diamante dopado com boro**. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 124. 2017.
- VILLANUEVA-RODRIGUEZ, M.; BELLO-MENDOZA, R.; WAREHAM, D. G.; RUIZ-RUIZ, E. J.; MAYA-TREVIO, M. L. Discoloration and organic matter removal from coffee wastewater by electrochemical advanced oxidation processes. **Water air and soil pollution**, v. 225, n. 12, 2014.
- WACHTER, N. **Efeito da promoção de turbulência na hidrodinâmica de um reator tipo filtro-prensa e na degradação eletroquímica do bisfenol S**. Tese (Doutorado

em físico-química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 157. 2019.

WACHTER, N.; AQUINO, J. M.; DENADAI, M.; BARREIRO, J. C.; SILVA, A. J.; CASS, Q. B.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products. **Chemosphere**, v. 234, p. 461-470, 2019.

WACHTER, N.; AQUINO, J. M.; DENADAI, M.; BARREIRO, J. C.; SILVA, A. J.; CASS, Q. B.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products. **Chemosphere**, v. 234, p. 461-470, 2019.

WACHTER, N.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Use of turbulence promoter in an electrochemical filter-press reactor: Consolidated evidence of significant enhancement of organics mass transport and degradation rates. **Separation and Purification Technology**, v. 276, 2021.

WANG, L.; HU, Y.; ZHANG, Y.; LI, P.; ZHAO, Y. A novel cost-saving strategy for electrochemical oxidation of organic matters by multi-current controlled operation. **Separation and Purification Technology**, v. 109, p. 18–22, 2013.

XIA, Y.; BIAN, X.; XIA, Y.; ZHOU, W.; WANG, L.; FAN, S.; XIONG, P.; ZHAN, T.; DAI, Q.; CHEN, J. Effect of indium on the PbO<sub>2</sub> electrode for the enhanced electrochemical oxidation of aspirin: An electrode comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 237, 2020.

XIAOYUE, D.; FENG, X.; YINAN, W.; WAMEN, C.; LIMIN, C. Fabrication of a hydrophobic SDBS-PbO<sub>2</sub> anode for electrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 282, p. 662-671, 2018.

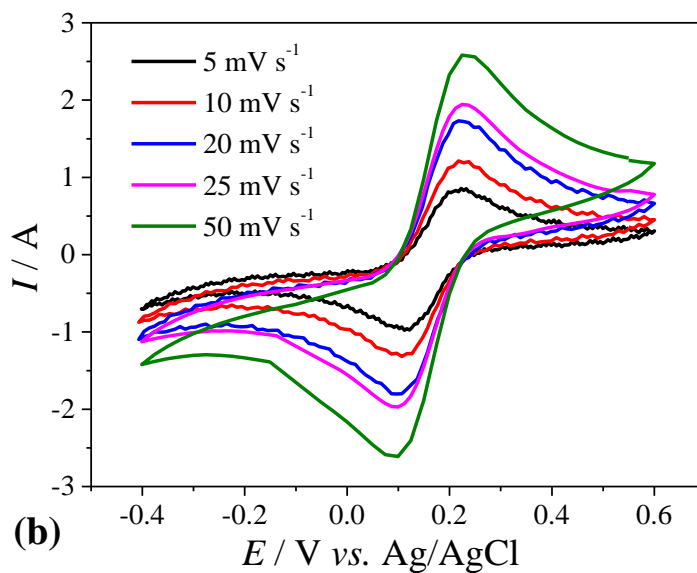
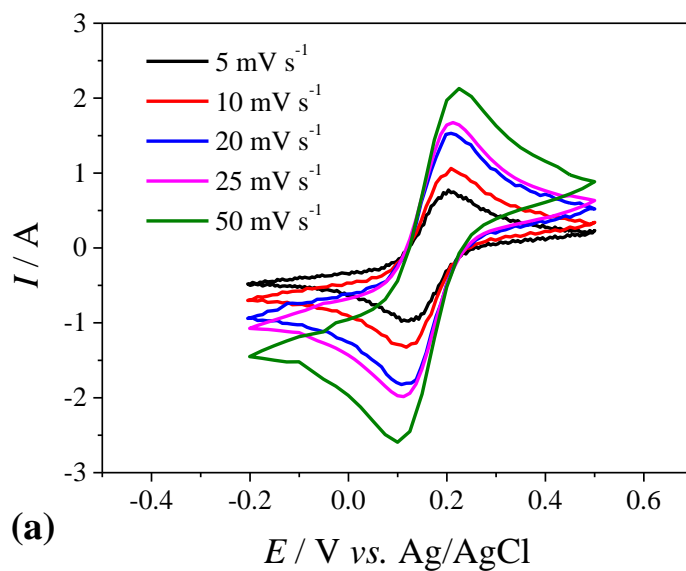
YANG, N.; FOORD, J. S.; JIANG, X. Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review. **Carbon**, v. 99, p. 90-110, 2016.

YANG, Y.; XIA, Y.; WEI, F.; ZHANG, L.; YAO, Y. Electrochemical oxidation of the pesticide nitenpyram using a Gd-PbO<sub>2</sub> anode: operation parameter optimization and

- degradation mechanism. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 95, n. 8, p. 2120-2128, 2020.
- YAPENG, H.; XUE, W.; WEIMIN, H.; RONGLING, C.; WENLI, Z.; HONGDONG, L.; HAIBO, L. Hydrophobic networked PbO<sub>2</sub> electrode for electrochemical oxidation of paracetamol drug and degradation mechanism kinetics. **Chemosphere**, v. 193, p. 89-99, 2018.
- YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1143-1149, 2011.
- ZHANG, C.; LU, X.; LU, Y.; DING, M.; TANG, W. Titanium-boron doped diamond composite: A new anode material. **Diamond and Related Materials**, v. 98, 2019.
- ZHANG, Y.; NI, Z.; YAO, J. Enhancement of the activity of electrochemical oxidation of BPS by Nd-Doped PbO<sub>2</sub> electrodes: performance and mechanism. **Water**, v. 12, n. 5, 2020.
- ZHAO, G.; SHEN, S.; LI, M.; WU, M.; CAO, T.; LI, D. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1407-1413, 2008.
- ZHEN, H.; DILAWER, H. M.; SAIFANG, H.; XINGANG, W.; PENG, C. PbO<sub>2</sub> electrodes prepared by pulse reverse electrodeposition and their application in benzoic acid degradation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 812, p. 74-81, 2018.
- ZOU, J.; PENG, X.; LI, M.; XIONG, Y.; WANG, B.; DONG, F.; WANG, B. Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: kinetic study and energy consumption. **Chemosphere**, v. 171, p. 332-338, 2017.

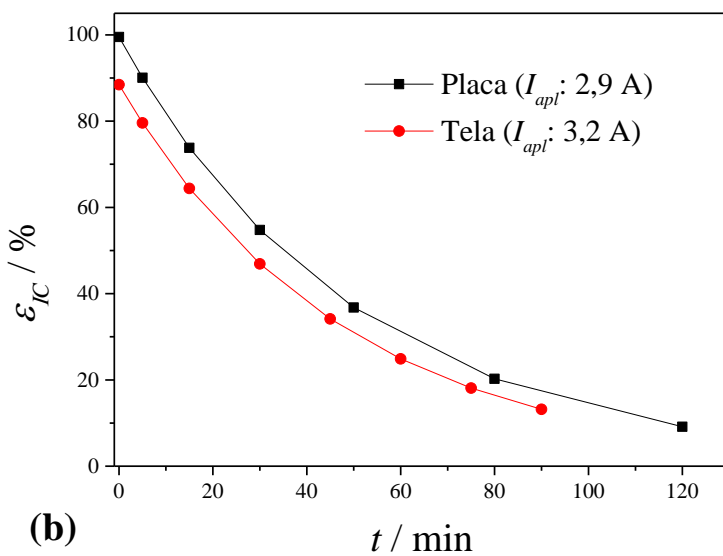
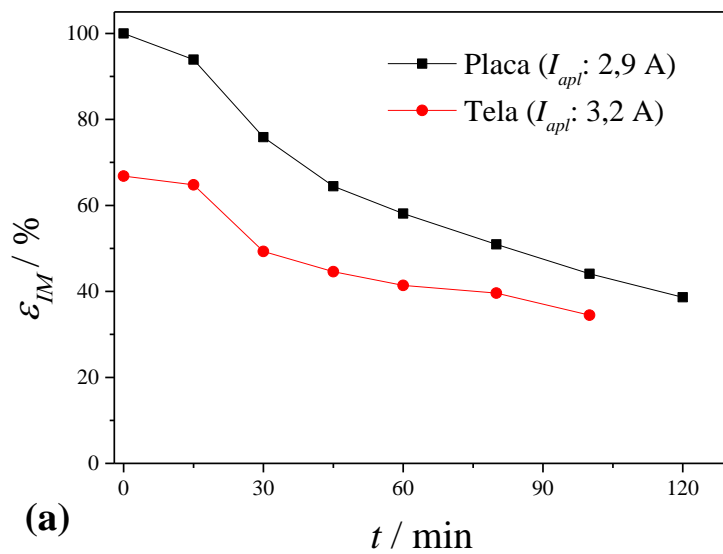
## APÊNDICE

**Figura A1.1** – Voltametrias cíclicas obtidas para diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de DDB (a) placa e (b) tela.  $[K_3Fe(CN)_6] = 1,0 \text{ mM}$ ; Eletrólito suporte:  $0,1 \text{ M KCl}$ .

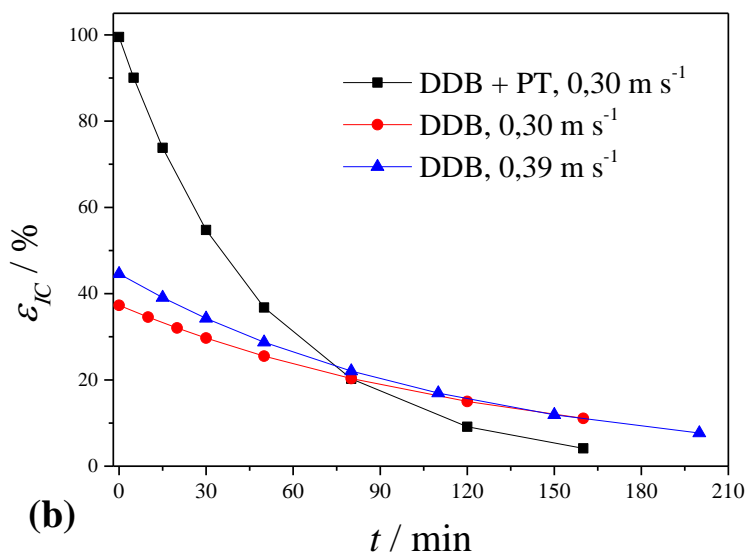
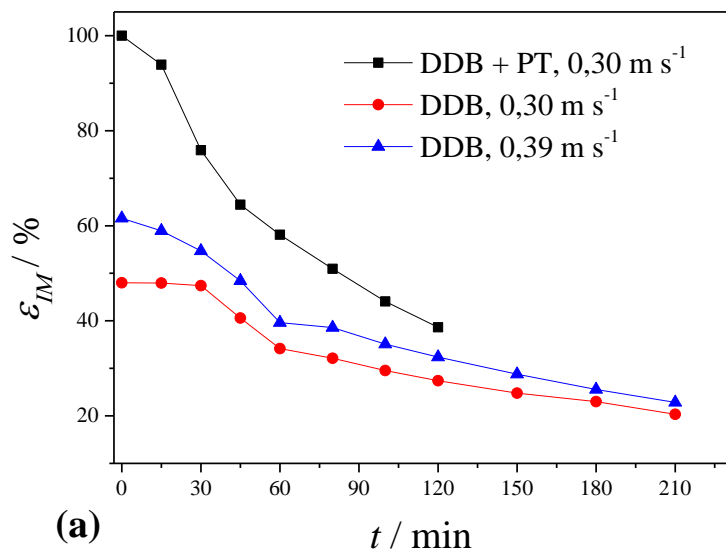




**Figura A1.2** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para os eletrodos de DDB placa e tela.



**Figura A1.3** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para o eletrodo de DDB placa com e sem PT.



**Figura A1.4** – Eficiências instantâneas de mineralização (a) e de corrente (b) em função do tempo de eletrólise, respectivamente, para o eletrodo de DDB considerando a  $A_E$  e  $A_G$ .

