

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

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS
FENÓLICOS USANDO ELETRODO DE DIAMANTE
DOPADO COM BORO

RENATA BERALDO ALENCAR DE SOUZA

SÃO CARLOS – SP

2012

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

***DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS
FENÓLICOS USANDO ELETRODO DE DIAMANTE
DOPADO COM BORO***

RENATA BERALDO ALENCAR DE SOUZA

Dissertação de Mestrado a ser 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 em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo

SÃO CARLOS – SP

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S729de

Souza, Renata Beraldo Alencar de.

Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro / Renata Beraldo Alencar de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2012. 84 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

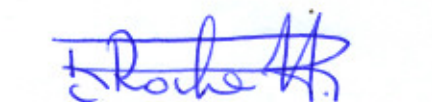
1. Engenharia química. 2. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). 3. Eletroxidação. 4. Reator eletroquímico. 5. Tratamento de efluentes. I. Título.

CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RENATA BERALDO ALENCAR DE SOUZA APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS, EM 22 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:


Luis Augusto Martins Ruotolo
Orientador, UFSCar


Romeu Cardozo Rocha Filho
UFSCar


Leonardo Santos Andrade
UFG

*Dedico com muito amor essa
dissertação:*

*A minha filha Ana Clara por ter dado
um novo sentido a minha vida e pelas
“agradáveis” e incansáveis interrupções
do meu trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado a vida e por nunca ter me abandonado e nem permitido que desistisse mediante vários obstáculos enfrentados.

Aos meus pais, Tereza e José Luiz, meus irmãos Luciano e Juninho e toda minha família que sempre estiveram presentes nos momentos que mais precisei e em especial a minha filha Ana Clara pessoa mais importante da minha vida.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Professor Dr. Luis Augusto Ruotolo, pela disponibilidade em compartilhar sua experiência científica, seu entusiasmo e sua paixão pela profissão e principalmente pela paciência.

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.

À técnica de laboratório e amiga Alyne, por toda a ajuda e amizade, e aos colegas de laboratório Guilherme, Pedro Britto, Pedro e Felipe por, sempre estarem dispostos a ajudar.

Aos meus colegas e amigos do DEQ/UFSCar, obrigada pela amizade e força de todos os dias, um abraço especial a Janete, Adriano e Deriggi.

Ao meu irmão de coração Vicente, que mesmo de longe sempre esteve ao meu lado em todos os momentos.

A todos meus amigos de perto, Karita, Iracema, Aline, Lucia, Ronaldo e Glaucia, e os de longe que sempre torceram por mim.

Agradeço à CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu obrigada.

*“Quase todos os nossos êxitos
dependem, em parte, de outras pessoas.”*

Luís Amaral

RESUMO

A presença de compostos orgânicos em efluentes industriais se constitui em um sério problema ambiental e de saúde humana, uma vez que estes compostos em sua maioria são extremamente tóxicos. O tratamento destes efluentes é feito muitas vezes utilizando processos biológicos; entretanto, algumas classes de compostos, entre eles os fenólicos, são bastante refratárias a este tipo de tratamento e requerem a utilização de tecnologias conhecidas como Processos Oxidativos Avançados, que se baseiam na geração química ou fotoquímica de radicais oxidantes. A tecnologia eletroquímica surgiu como uma alternativa ambientalmente compatível e com vantagens tais como eliminação de transporte e estocagem de produtos químicos perigosos, diminuição da mão de obra e facilidade de controle do processo. Nesta dissertação estudou-se sistematicamente as variáveis de processo e de projeto de um sistema eletroquímico empregando um anodo de diamante dopado com boro para oxidação de compostos fenólicos visando o aumento da eficiência de corrente e, conseqüentemente, a diminuição do consumo energético do processo. Numa primeira etapa estudou-se a oxidação do fenol utilizando reator com e sem membrana, na presença e ausência de cloreto. Em seguida foi estudada a influência do tipo e da concentração do eletrólito suporte sobre o processo de oxidação do fenol, analisou-se a interação de variáveis de processo e de projeto, o efeito da velocidade de escoamento, densidade de corrente e concentração de cloreto sobre a degradação de fenol e por fim a degradação eletroquímica de um efluente real proveniente de uma refinaria de petróleo. Os resultados mostraram que o uso de membrana não teve influência significativa na cinética de oxidação em comparação com o reator sem membrana, principalmente quando íons cloreto estavam presentes na solução, e que com o uso de membrana obteve-se os maiores potenciais de célula. Diante do que foi colocado, optou-se pela utilização de reator de um compartimento. De maneira geral, observou-se que a utilização de diferentes eletrólitos suporte não interferiu de forma significativa no processo; no entanto, quando se utiliza eletrólitos suporte de ácido sulfúrico, sulfato de sódio ou carbonato de cálcio ocorre uma melhoria do processo em termos de eficiência de corrente e consumo energético. Por outro lado, de maneira geral, a presença de íons cloreto leva a uma melhoria na cinética de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e compostos fenólicos totais (CFT). Com relação à interação de variáveis de processo e de projeto, verificou-se que para ambas as correntes utilizadas, na maioria dos casos, a cinética de degradação é pouco influenciada pela distância entre os eletrodos. O aumento da densidade de corrente leva a uma maior rapidez no processo de degradação, no entanto há o aumento do potencial de célula. O aumento da velocidade de

escoamento proporciona, além de uma cinética mais rápida, uma melhoria da eficiência de corrente, devido à melhoria do transporte de massa. Quanto à degradação do efluente real, verificou-se que a utilização de densidades de corrente menores é fundamental para se obter menores potenciais de célula que poderiam viabilizar a utilização do processo de eletroxidação em termos de consumo energético global.

ABSTRACT

The presence of organic compounds in industrial effluents is a serious environmental issue as well as for the human health, since most of those compounds are extremely toxic. The treatment of those effluents is done many times using biological processes; however some classes of compounds, among the phenolic ones, are resistant to this kind of treatment and require the use of technologies known as Advanced Oxidation Processes, that are based on the chemical or photochemical generation of oxidant radicals. The electrochemical technology emerged as an environmentally compatible alternative with advantages such as the elimination of transport and storage of dangerous chemical products, decrease of workforce and easiness to control the process. On this dissertation were systematically studied the variables of process and project of an electrochemical system using a boron-doped diamond anode for the oxidation of phenolic compounds aiming at current efficiency increase and, therefore, the decrease of energy consumption in the process. In a first phase it was studied the oxidation of the phenol using a reactor either with and without membrane, on the presence or absence of chloride. After that it was studied the influence of the kind of supporting electrolyte and its concentration on the process of oxidation of phenol, the interaction of the process and project variables analyzed, the effect of the flow rate, current density and concentration of chloride on the degradation of phenol and finally, the electrochemical degradation of a real effluent coming from a petroleum refinery. The results show that the use of a membrane had no significant influence on the kinetics of oxidation when compared with the reactor without membrane, mainly when the chloride ions were present on the solution, and that with the use of the membrane the highest cell potentials were achieved. In face of this, it was opted by the utilization of a reactor with one compartment. Overall, it was observed that the utilization of different supporting electrolytes did not interfere on a significant way on the process; however when supporting electrolytes of sulfuric acid, sodium sulfate or calcium carbonate were used there was an improvement of the process in terms of current efficiency and energy consumption. Still, generally, the presence of chloride ions leads to an increase on the kinetics of removal of chemical oxygen demand (COD) e total phenolic compounds (TPC). With respect to the interaction of process and project variables, it was verified that for both currents used, in most cases, the kinetics of degradation is weakly influenced by the distance between the electrodes. The increase on the current density leads to a faster speed on the degradation process, however there is a potential cell increase. The increase on flow rate provides, besides a faster kinetics, an improvement on current efficiency, due to enhancement of mass transport. As for the degradation of the real effluent, it was found that the

use of lower current densities is essential to accomplish lower cell potentials to enable the utilization of the electrooxidation process in terms of global energetic consumption.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1** - Apresentação esquemática da degradação do fenol e de seis principais intermediários (FUKUNAGA, 2003)..... 5
- Figura 2.2** - Esquema generalizado da combustão (5) e conversão (6) de substâncias orgânicas com simultânea geração de oxigênio (3 e 4): (1) descarga eletroquímica da água e (2) transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico (COMNINELLIS, 1994)..... 11
- Figura 2.3** - Variação da concentração de compostos intermediários durante a oxidação do fenol: ♦ fenol, ■ hidroquinona, × catecol, ▲ *p*-benzoquinona, * ácido maleico, ● ácido oxálico, + ácido fórmico. Eletrólise de uma solução de 0,02 mol L⁻¹ de fenol em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄. $i=47 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^0=108 \text{ mA cm}^{-2}$ usando eletrodo de PbO₂ (a) e DDB (b) (WEISS *et al.*, 2008). 14
- Figura 2.4** - Eficiência de corrente instantânea (η) em função do tempo obtidas utilizando-se eletrodos de BDD e PbO₂ durante a eletrólise de uma solução de 0,02 mol L⁻¹ de fenol em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄. $i=142 \text{ mA cm}^{-2}$ (adaptado de WEISS *et al.*, 2008). 15
- Figura 2.5** - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm (CHENG; KELSALL, 2007) 18
- Figura 2.6** - Evolução dos compostos organoclorados totais (TOX) durante a oxidação anódica do fenol na presença de NaCl (85 mmol L⁻¹). (Δ) TOX na fase líquida e (\bullet) TOX na fase gasosa. Condições: T = 50°C, pH 12,2, concentração inicial de fenol = 10 mmol L⁻¹ e $i = 0,18 \text{ A cm}^{-2}$. (COMNINELLIS; NERINI, 1995)..... 19
- Figura 3.1** - Sistema hidráulico e elétrico: 1) reservatórios de catolito e anolito; 2) bombas centrífugas; 3) rotâmetros; 4) válvulas para esgotamento da solução; 5) válvulas do by-pass; 6) multímetro; 7) reator eletroquímico; 8) fonte de corrente elétrica constante; 9) válvulas para controle da vazão. 23
- Figura 3.2** - (a) Reator sem membrana e um compartimento: 1) cátodo; 2) placa para escoamento do eletrólito; 3) DDB e 4) entrada e saída do eletrólito. (b) Reator com

membrana e dois compartimentos: 1) cátodo; 2) compartimento para escoamento do catolito; 3) membrana; 4) compartimento para escoamento do anolito; 5) DDB e 6) entrada e saída do eletrólito..... 24

Figura 3.3 - Célula de difusão. (a) visão externa lateral; (b) visão interna; e (c) vista explodida..... 25

Figura 4.1 - DQO normalizada em função do tempo para reator sem membrana (RSM) e com membrana (RCM), na ausência e na presença de Cl^- . $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,07 \text{ m s}^{-1}$, DDB 28 cm^2 , $L = 3,0 \text{ mm}$. $\text{DQO}_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 33

Figura 4.2 - Potencial de célula em função do tempo para reator sem membrana (RSM) e com membrana (RCM), na ausência e na presença de Cl^- . $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,07 \text{ m s}^{-1}$, DDB 28 cm^2 , $L = 3,0 \text{ mm}$. $\text{DQO}_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 34

Figura 4.3 - DQO e CFT normalizadas em função do tempo de eletrólise para os diferentes tipos de eletrólitos utilizados. $\text{DQO}_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$ (280 mg L^{-1} fenol), $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. Ânodo: DDB 70 cm^2 . $L = 5,0 \text{ mm}$, $V = 1,5 \text{ L}$. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.4 - Porcentagem de remoção de DQO e CFT após transcorridas (a) 1 hora e (b) 5 horas de eletrólise..... 38

Figura 4.5 - pH (a) e potencial de célula (b) em função do tempo de eletrólise..... 39

Figura 4.6 - Espectros de absorbância UV obtidos em diferentes tempos de eletrólise do fenol..... 40

Figura 4.7 - (a) ECG e (b) CEG em função do eletrólito suporte considerando-se o tempo necessário para remoção de 80% da DQO da solução..... 41

Figura 4.8 - DQO normalizada em função do tempo na ausência e presença de cloreto. (a) ácido sulfúrico, (b) carbonato de sódio e (c) sulfato de sódio. $\text{DQO}_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$ (280 mg L^{-1} fenol), $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. Ânodo: DDB 70 cm^2 . Concentração de eletrólito suporte: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $L = 5,0 \text{ mm}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 42

- Figura 4.9** - Espectros de absorvância UV obtidos em diferentes tipos de eletrólito suporte contendo cloreto. 44
- Figura 4.10** - CFT normalizada em função do tempo de eletrólise para os diferentes tipos de eletrólitos utilizados em meio contendo cloreto. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$ (280 mg L^{-1} fenol), $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. Ânodo: DDB 70 cm^2 . Concentração inicial do eletrólito suporte: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $L = 5,0 \text{ mm}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 45
- Figura 4.11** - (a) pH e (b) potencial de célula em função do tempo de eletrólise para os diferentes eletrólitos suporte estudados em ausência e presença de cloreto. 46
- Figura 4.12** - (a) ECG e (b) CEG em função do eletrólito suporte considerando-se o tempo necessário para remoção de 80% da DQO da solução. 47
- Figura 4.13** - Porcentagem de remoção de DQO e CFT considerando-se 5 horas de eletrólise, ECG e CEG para os eletrólitos suporte de H_2SO_4 , Na_2CO_3 e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de cloreto. 47
- Figura 4.14** - DQO (a) e CFT (b) normalizados em função do tempo tendo como parâmetro o tipo e a concentração de eletrólito suporte. $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. DDB 70 cm^2 , $L = 5,0 \text{ mm}$. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 49
- Figura 4.15** - pH (a) e potencial de célula (b) em função do tempo de eletrólise. 50
- Figura 4.16** - Espectros de absorvância UV para os diferentes tipos e concentrações de eletrólito suporte. 52
- Figura 4.17** - Voltamogramas para o sistema ferri/ferrocianeto. (a) $L = 3,0 \text{ mm}$, (b) $1,0 \text{ mm}$. Eletrodo: DDB 70 cm^2 . Eletrólito: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} 54
- Figura 4.18** - a) i_L (inserte: k_m) e b) δ em função da velocidade de escoamento para o reator da Figura 3.2(a). 55
- Figura 4.19** - i_L em função de C e u 56

- Figura 4.20** - DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetros a distância entre os eletrodos e a velocidade de escoamento. (a) $i = 34 \text{ mA cm}^{-2}$, (b) $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. DDB 70 cm^2 . $\text{DQO}_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$ (300 mg L^{-1} fenol). Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 1,5 \text{ L}$ 57
- Figura 4.21** - ECI (a e d), YI (b e e) e CEI (c e f) em função da DQO normalizada para a densidades de corrente de 34 mA cm^{-2} (a, b e c) e 50 mA cm^{-2} (d, e e f). 58
- Figura 4.22** - pH em função do tempo para as densidades de corrente de 34 mA cm^{-2} (a) e 50 mA cm^{-2} (b). 59
- Figura 4.23** - Potencial de célula em função do tempo para as densidades de corrente de 34 mA cm^{-2} (a) e 50 mA cm^{-2} (b). 60
- Figura 4.24** - k_{DQO} (a) e ΔU (b) em função de i e L . • $0,2 \text{ m s}^{-1}$, • $0,64 \text{ m s}^{-1}$ 60
- Figura 4.25** - CEG (a), YG (b) e CEG (c) em função de i e L . • $0,2 \text{ m s}^{-1}$, • $0,64 \text{ m s}^{-1}$ 62
- Figura 4.26** - ECI em função da DQO normalizada tendo como parâmetros a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. (a) $L = 1,0 \text{ mm}$; (b) $L = 3,0 \text{ mm}$ 63
- Figura 4.27** - YG (a) e CEG (b) em função de i e L . • $0,2 \text{ m s}^{-1}$, • $0,64 \text{ m s}^{-1}$ 63
- Figura 4.28** - (a) DQO normalizada e (b) CFT normalizada em função do tempo para diferentes condições experimentais de densidade de corrente, velocidade de escoamento e concentração de cloreto. $C_{0,\text{fenol}} = 1617 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{DQO}_0 = 3840 \text{ mg L}^{-1}$. Ânodo: DDB 28 cm^2 , $L = 5 \text{ mm}$. Eletrólito: $\sigma = 38,7 \text{ mS cm}$, $\text{pH}_0 = 10,7$, $V = 1,2 \text{ L}$ 66
- Figura 4.29** - pH em função do tempo de eletrólise. 67
- Figura 4.30** - Espectros UV da solução após diferentes tempos de eletrólise. (a) 50 mA cm^{-2} ; $0,20 \text{ m s}^{-1}$; $387 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ e (b) 150 mA cm^{-2} ; $0,57 \text{ m s}^{-1}$; $1525 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 68
- Figura 4.31** - DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetro a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. DDB 70 cm^2 , $L = 5,0 \text{ mm}$. $\text{DQO}_0 = 1785 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 70

- Figura 4.32** - pH (a) e turbidez (b) em função do tempo de eletrólise tendo como parâmetro a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. 71
- Figura 4.33** - ECI (a) e CEI (b) em função da DQO normalizada tendo como parâmetro a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. $DQO_0 = 1785 \text{ mg L}^{-1}$ 73
- Figura 4.34** - Fotografia do eletrodo de DDB de 70 cm^2 após aproximadamente 200 horas (a) e 300 horas (b) de eletrólise. 74
- Figura 4.35** - Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do ânodo de DDB após 200 horas de eletrólise. (a) visão geral da superfície; (b) visão da interface entre o filme de diamante e o ponto de corrosão. 75
- Figura 4.36** - (a) MEV da superfície do DDB após 200 horas de eletrólise (aumento de 1000X) e análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) para os elementos carbono (b), nióbio (c) e oxigênio (d) ao longo da linha amarela (a ordenada indica a contagem atômica dos elementos). 76
- Figura 4.37** - DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetro o tempo de uso do eletrodo. $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $u = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. DDB 70 cm^2 , $L = 5,0 \text{ mm}$. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$ 76

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 - Principais fontes de fenol e outros compostos aromáticos (KUMARAN, 2007).	5
Quadro 2.2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)	7

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Degradação de fenol utilizando diferentes ânodos, sob diferentes condições de processo (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).	13
Tabela 2.2 - Oxidação de compostos orgânicos sob várias condições (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).....	16
Tabela 3.1 - Valores de vazão, densidade de corrente e espaçamento entre eletrodos.	27
Tabela 4.1 - Condutividade, potencial de célula médio, pH médio, ECG e CEG para os diferentes tipos e concentrações de eletrólito suporte estudados.	51
Tabela 4.2 - Absorbâncias iniciais e finais na célula de difusão após 1800 s.....	54
Tabela 4.3 - Potencial de célula médio, ECG, YG e CEG em função das variáveis estudadas.	64
Tabela 4.4 - Eficiência de corrente e consumo energético globais obtidos nas diferentes condições experimentais estudadas.....	69
Tabela 4.5 - $t_{90\%}$, taxa de reação média, potencial de célula médio, ECG, CEG e %RT para as diferentes condições experimentais estudadas.....	72

NOMENCLATURA

Letras latinas

A – Área (m^2)

A_e – Área superficial do eletrodo (m^2)

C – Concentração (mg L^{-1})

C_L – Camada limite

CEG – Consumo energético global (kWh m^{-3})

CEI – Consumo energético instantâneo (kWh kg^{-1})

D – Coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

E – Potencial elétrico (V)

ECG – Eficiência de corrente global (%)

ECI – Eficiência de corrente instantânea (%)

E_{cl} – Potencial de corrente limite (V)

F – Constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$)

i – Densidade de corrente (mA cm^{-2})

i_L – Densidade de corrente limite (mA cm^{-2})

I – Corrente elétrica (A)

I_{lim} – Corrente limite (A)

k_{DQO} – Constante cinética de primeira ordem para remoção de DQO (h^{-1})

k_m – Coeficiente de transferência de massa ($m s^{-1}$)

L – Distância entre os eletrodos (mm)

t – Tempo (h)

T – Temperatura ($^{\circ}C$)

u – Velocidade de escoamento ($m s^{-1}$)

V – Volume de eletrólito (L)

V_R – Volume do reator (m^3)

Y_G – Rendimento espaço-tempo global ($kg m^{-3} h^{-1}$)

Y_I – Rendimento espaço-tempo instantâneo ($kg m^{-3} h^{-1}$)

Letras gregas

σ – Condutividade da solução (mS/cm)

ΔU – Potencial de célula (V)

λ – Comprimento de onda (nm)

β – Constante de célula (m^{-2})

δ – Espessura da camada limite hidrodinâmica (m)

ABREVIATURAS

CFT – Compostos fenólicos totais

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

COT – Carbono orgânico total

DDB – Diamante dopado com boro

DQO – Demanda química de oxigênio

EDX – Energia dispersiva de raios-X

EOI – *Electrochemical oxidation index*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

POA – Processos oxidativos avançados

ppm – Parte por milhão

RCM – Reator com membrana

RSM – Reator sem membrana

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

TOX – Compostos organoclorados totais

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Fenol e compostos fenólicos.....	4
2.2 - Processos de tratamento de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos	6
2.3 - Processos oxidativos avançados	7
2.4 - Processos eletroquímicos de degradação.....	8
2.5 - Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB).....	12
2.6 - Oxidação eletroquímica em meio contendo cloreto	17
2.7 - Outros agentes oxidantes que podem ser gerados eletroquimicamente.....	20
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 - Materiais	22
3.2 - Sistema Experimental	22
3.3 - Reatores Eletroquímicos	23
3.4 - Determinação da Camada Limite	24
3.4.1 - Determinação do coeficiente de difusão	24
3.4.2 - Determinação da espessura da camada limite difusiva.....	25
3.5 - Procedimentos experimentais para eletrólise de compostos orgânicos	25
3.5.1 - Comparação da eletroxidação em reator com e sem membrana.....	26

3.5.2 - Influência do tipo e da concentração do eletrólito suporte sobre o processo de oxidação do fenol	26
3.5.3 - Efeito da velocidade de escoamento, densidade de corrente e concentração de cloreto sobre a degradação de fenol	27
3.5.4 - Análise da interação de variáveis de processo e de projeto	27
3.5.5 - Degradação eletroquímica de um efluente real.....	28
3.6 - Procedimentos analíticos	28
3.6.1 - Análise de DQO	28
3.6.2 - Análise de compostos fenólicos totais (CFT)	28
3.6.3 - Espectrometria UV e análises de turbidez, MEV e EDX	29
3.7 - Tratamento de Dados.....	29
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 - Reator com e sem membrana.....	32
4.2 - Influência do tipo e da concentração do eletrólito suporte sobre o processo de oxidação do fenol	35
4.2.1 - Oxidação de fenol na ausência de íons cloreto	35
4.2.2 - Oxidação de fenol na presença de íons cloreto	41
4.2.3 - Efeito da concentração de eletrólito suporte sobre o processo	48
4.3 - Análise da interação de variáveis de processo e de projeto.....	52
4.3.1 - Determinação da corrente limite para o processo de oxidação do fenol.....	53
4.3.1.1 - Determinação do coeficiente de difusão do fenol	53

4.3.1.2 - Determinação da espessura da camada limite difusiva (δ).....	54
4.3.1.3 - Determinação da corrente limite para o fenol	55
4.3.2 - Efeitos da densidade de corrente, velocidade de escoamento e distância entre eletrodos sobre o processo de oxidação de fenol	56
4.4 - Efeito da velocidade de escoamento, densidade de corrente e concentração de cloreto sobre a degradação de fenol	64
4.5 - Degradação eletroquímica de um efluente real.....	70
4.6 - Análise da estabilidade do eletrodo	74
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	77
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O aumento do crescimento populacional nos últimos séculos, aliado ao crescimento tecnológico e científico tem sido responsável pelo aumento das atividades agrícolas e industriais e, conseqüentemente, pelo consumo cada vez maior dos recursos naturais e energéticos. Em todo o mundo as indústrias consomem cerca de 23% da água captada, sendo o restante 69% para agricultura e 8% para o consumo doméstico. Essa larga utilização na indústria revela a importância desse recurso natural como fator de produção de bens (PHILIPPI *et al.*, 2004).

Com o intuito de buscar soluções para o problema de contaminação das águas pelo setor industrial, os órgãos e leis ambientais têm sido cada vez mais rígidos quando se trata de poluição de águas. Hoje, em várias partes do Brasil, as indústrias já pagam tanto para consumir a água em seu processo de produção quanto para devolvê-la ao meio, além das várias multas severas caso sejam excedidos os limites de emissão de efluentes estabelecidos ou mesmo que exceda o limite de toxicidade permitido (MOTA, 2005).

Os compostos orgânicos, como solventes clorados e aromáticos, pesticidas e fenóis, são os principais e mais preocupantes poluentes de origem industrial. A presença de compostos orgânicos em efluentes industriais se constitui num sério problema ambiental e de saúde humana uma vez que estes compostos em sua maioria são extremamente tóxicos. Dentre os compostos orgânicos, os fenólicos podem causar sérios problemas de saúde pública, pois sua presença em doses subletais aos seres humanos afeta os sistemas nervoso e circulatório, com redução do crescimento de células sanguíneas, além de serem tóxicos ao meio ambiente aquático, podendo provocar a morte de peixes mesmo em concentrações da ordem de 1 mg/L.

Um processo bastante desenvolvido e tradicionalmente utilizado no tratamento de efluentes industriais é o processo biológico, que consiste no uso de microorganismos para degradar a matéria orgânica. Entretanto, apesar de ser um método de baixo custo e em muitos casos eficiente, algumas categorias de compostos, entre eles os fenólicos, são bastante refratárias ao tratamento biológico, tornando-o inviável. Uma possibilidade interessante seria acoplar a oxidação parcial visando a diminuição da toxicidade e o aumento da biodegradabilidade destes efluentes para o posterior tratamento biológico.

Atualmente, a oxidação de compostos orgânicos é realizada utilizando-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's), dentre os quais podem ser citados os que usam a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), a combinação da reação de Fenton com luz ultravioleta

(fotoFenton) e processos fotocatalíticos que utilizam principalmente o dióxido de titânio irradiado com luz ultravioleta. O objetivo de todas essas técnicas consiste na geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), os quais, por sua vez, oxidam as moléculas orgânicas. O POA mais recente baseia-se na irradiação com luz ultravioleta do TiO_2 depositado sobre um substrato condutor ao qual é aplicado uma corrente anódica, em um processo denominado de fotoeletrofenton. Apesar de em muitos casos esses processos mostrarem-se eficientes para a oxidação de compostos orgânicos, eles apresentam inconvenientes como o consumo de forma irreversível de produtos químicos e necessidade de sua armazenagem e, nos casos das técnicas mais elaboradas, há a dificuldade de ampliação de escala, além do custo de sua implementação.

A tecnologia eletroquímica surgiu como uma alternativa ambientalmente compatível para a oxidação de compostos orgânicos, com vantagens como a eliminação de transporte e estocagem de produtos químicos perigosos, diminuição da mão de obra e facilidade de controle do processo. Ela se baseia na geração de radicais hidroxilas na superfície de um eletrodo. Neste caso, a eficiência do processo depende da escolha do material do eletrodo e das condições adequadas da eletrólise.

Neste trabalho foi estudada a degradação do fenol como molécula modelo utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), que tem se apresentado como uma alternativa mais promissora de material de ânodo em termos de estabilidade e cinética de reação (SCIALDONE *et al.*, 2008). Por tratar-se de um material bastante inerte e quimicamente resistente, é capaz de oxidar de maneira bastante efetiva as moléculas orgânicas até sua completa mineralização (CHEN *et al.*, 2005; POLCARO *et al.*, 2003; TRÖSTER *et al.*, 2002). No entanto, o consumo energético relativamente elevado do processo eletroquímico continua sendo uma grande barreira para sua aplicação efetiva em sistemas de tratamento de efluentes industriais.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar sistematicamente as variáveis de processo e de projeto de um sistema eletroquímico empregando o DDB para oxidação de compostos orgânicos, visando o aumento da eficiência de corrente e, conseqüentemente, a diminuição do consumo energético do processo. Esse estudo foi dividido em seis etapas.

A primeira etapa consistiu em se avaliar um reator com e sem membrana com o objetivo de se verificar se a reação catódica poderia de alguma forma interferir sobre a cinética do processo de oxidação de fenol, tanto na presença quanto na ausência de íons cloreto.

Na segunda etapa estudou-se como a concentração e o tipo de eletrólito suporte poderiam interferir na taxa de oxidação de fenol, de maneira a afetar a eficiência de corrente e o consumo energético do processo.

Na terceira etapa determinou-se experimentalmente o coeficiente de difusão do fenol e a espessura da camada limite hidrodinâmica, de maneira a se obter o coeficiente de transferência de massa (k_m) em função da velocidade de escoamento do processo. Conhecendo-se o valor de k_m determinou-se então o valor da corrente limite para diferentes condições de processo em que foram estudadas simultaneamente as variáveis densidade de corrente e distância entre os eletrodos. O objetivo desta etapa foi analisar como a eficiência de corrente e o potencial de célula poderiam afetar o consumo energético levando em consideração um parâmetro operacional (corrente) e de projeto (distância entre os eletrodos).

Na quarta etapa estudou-se sistematicamente as variáveis de processo velocidade de escoamento, densidade de corrente e concentração de íons cloreto sobre a eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo e consumo energético do processo de oxidação de uma solução de fenol que simulava as condições de DQO, condutividade e pH encontradas em um efluente real de uma refinaria de petróleo.

Na quinta etapa, tomando-se como base o resultado das etapas anteriores, estudou-se a degradação de um efluente real proveniente de uma refinaria de petróleo.

Finalmente, em uma sexta etapa, avaliou-se a estabilidade do eletrodo de DDB após os experimentos de oxidação eletroquímica realizados.

A dissertação está dividida em seis capítulos, sendo o primeiro destes a introdução.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, a fim de obter um embasamento teórico para a realização deste trabalho, além de se fazer um levantamento sobre os resultados obtidos por outros autores que trabalharam em tema semelhante.

O capítulo 3 aborda os materiais utilizados, como o reator eletroquímico, eletrodo, eletrólitos, entre outros. Esse capítulo também apresenta uma descrição dos procedimentos experimentais e a metodologia de tratamento de dados empregada.

Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 4 e em seguida no capítulo 5, temos as principais conclusões e comentários dos resultados obtidos. As referências bibliográficas são apresentadas no capítulo 6.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Fenol e compostos fenólicos

Fenol pode ser definido como sendo um composto orgânico que contém um grupo hidroxila ligado diretamente a um átomo de carbono em um anel benzênico. A toxicidade do fenol e dos compostos fenólicos tem sido bastante estudada e está bem estabelecido que em níveis parte por milhão (ppm) estes contaminantes afetam significativamente as propriedades organolépticas da água, além de formarem produtos cancerígenos em reações com cloro durante o processo de cloração da água potável (BRITTO e RANGEL, 2008).

No Brasil, segundo a resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março 2005, os teores máximos permitidos de fenóis totais vão de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ em águas de classes 1 e 2 (águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado e à irrigação de hortaliças e frutas) até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para água de classe 4 (destinadas à navegação e lançamento de efluentes). Essa mesma resolução estabelece o teor máximo admissível de fenóis de $0,5 \text{ mg/L}$ para quaisquer fontes poluidoras lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água (CONAMA, 2012).

Os compostos fenólicos são as formas mais predominantes de poluentes em águas residuais do setor industrial, o que os tornam os mais preocupantes poluentes orgânicos, segundo Rajkumar e Palanivelu (2004).

Dentre os setores que geram grandes quantidades de efluentes aquosos contendo compostos fenólicos, destaca-se a indústria do petróleo. Neste setor, a água tem um papel fundamental no processo de exploração e produção de petróleo e gás natural, mas também representa um obstáculo, uma vez que ambos são encontrados misturados com a água na natureza. Uma refinaria consome em média 20 L de água para produzir 1 L de gasolina e dados mostram que o volume de efluente da refinaria de Paulínia – Replan (a maior refinaria do sistema Petrobras) gira em torno de $500 \text{ m}^3/\text{h}$ (MOTA, 2005). O Quadro 2.1 relaciona as principais fontes de fenol e outros derivados aromáticos (KUMARAN e PARUCHURI 1997).

O fenol é muito utilizado em estudos de degradação eletroquímica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica (COMNINELLIS e NERINI, 1995; COMNINELLIS e PULGARIN, 1993; WEISS *et al.*, 2008; WEI *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2011), pois apresenta

uma estrutura aromática simples sendo um bom modelo para estudar a degradação desses tipos de compostos. Segundo Weiss *et al.* (2007), estudos realizados com anodos de diferentes materiais mostraram que os principais intermediários na oxidação do fenol são hidroquinona, catecol, benzoquinona, seguidos de ácidos maleico, oxálico e ácido fórmico. No entanto, o tipo e a quantidade de cada intermediário depende da atividade catalítica do ânodo e do tipo de reator. As reações de oxidação do fenol e de seus principais intermediários podem ser visualizadas na Figura 2.1 (FUKUNAGA, 2003).

Quadro 2.1 - Principais fontes de fenol e outros compostos aromáticos (KUMARAN e PARUCHURI 1997).

FONTE	COMPOSTOS FENÓLICOS SIGNIFICANTES
Refinaria de Petróleo	Fenol, Benzeno, benzenos substituídos, toluenos, n-octanas, n-decanas, naftalenos, bifenilas,
Petroquímica	Naftaleno, heptanas, benzeno, butadieno, C- álcoois, fenol e resorcinol
Química Orgânica Básica	m-amino fenol, resorcinol, dinitrofenol, p-nitrofenol, trinitrofenol, benzeno, ácido sulfônico, anilina, cloro-benzeno, tolueno.
Refinaria de Carvão	Fenol, catecol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -cresol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol, hidrocarbonetos poliaromáticos, piridinas, xilenos, toluenos, ácido benzóico
Farmacêutica	Tolueno, álcool benzílico, ácido fenil-acético, produtos clorado de benzeno
Curtume	Tanino, catequino, fenol, clorofenóis e nitrofenóis
Papel e Celulose	Lignina, vanilina, ácido vanílico, ácido benzóico, catecol, ácido fenil-propiónico, fenóis, clorofenóis entre outros.

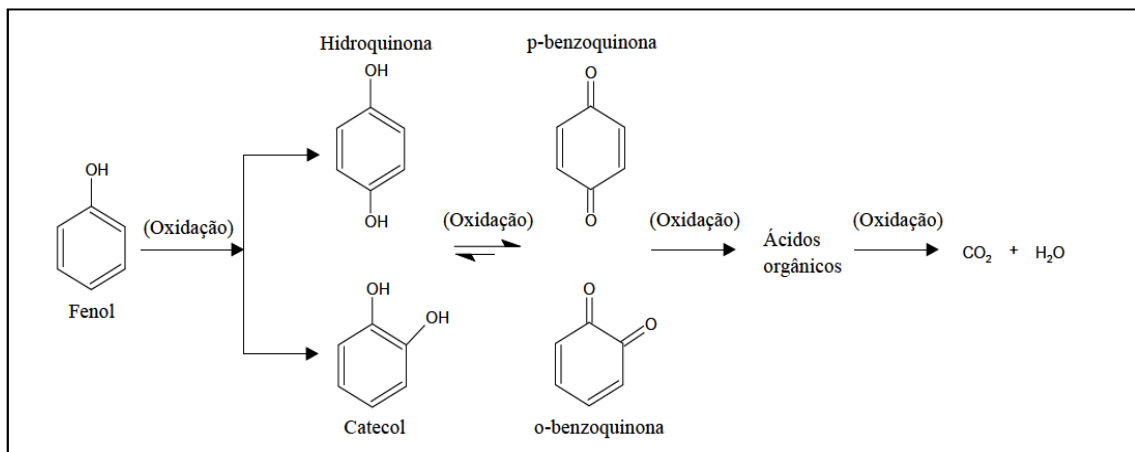


Figura 2.1 - Apresentação esquemática da degradação do fenol e de seis principais intermediários (FUKUNAGA, 2003).

2.2 - Processos de tratamento de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos

Na indústria do petróleo é inevitável a geração de resíduos, destacando-se a quantidade de águas residuais geradas em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. Além da água gerada pela separação das fases óleo/água nos terminais e nas refinarias, têm-se também as águas de processos e refrigeração.

Sperling (1996), citado por Teixeira (2002), relata que existe uma grande variedade de processos de tratamento de efluentes, cada um deles com suas vantagens e desvantagens. Deste modo, a escolha de um tratamento deve levar em conta diferentes aspectos, como eficiência, simplicidade, custo de construção e operação, espaço requerido, segurança na operação, volume/massa de lodo formado e impacto no meio receptor.

Os tratamentos tradicionalmente mais utilizados pelas indústrias químicas são o físico-químico e o biológico.

O tratamento físico-químico engloba o tratamento químico (como a oxidação) e o tratamento físico (como a decantação e a lixiviação). Estes tipos de tratamento têm a desvantagem do uso de uma alta quantidade de reagentes químicos adicionada ao efluente, elevando o custo do processo com o transporte, estocagem e manuseio de produtos tóxicos (BRITTO e RANGEL, 2008).

Por outro lado, o tratamento biológico, representado principalmente pelo sistema de lodo ativado, consiste na degradação de compostos orgânicos por microorganismos aeróbicos ou anaeróbicos que na presença de nutrientes como fósforo, nitrogênio e enxofre transformam compostos orgânicos em compostos simples como sais minerais, gás carbônico, água e outros (FORNAZARI, 2009). No caso deste tratamento, apesar de apresentar baixo custo para o tratamento de efluentes biodegradáveis, a elevada toxicidade dos compostos fenólicos o torna inviável, pois tais compostos são recalcitrantes à biodegradação e tóxicos aos microorganismos uma vez que concentrações acima de 70 mg L^{-1} de fenol são consideradas tóxicas à população microbiana (FORNAZARI, 2009; MELO, 2006).

Nesse contexto, verifica-se a necessidade de se desenvolver processos alternativos de tratamento, buscando aprimorar continuamente a eficiência e a viabilidade econômica para sua utilização.

2.3 - Processos oxidativos avançados

Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os Processos Oxidativos Avançados são tratamentos baseados na geração de radicais hidroxila, substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, obtendo-se como produto CO_2 e H_2O , ou então resultando em produtos mais biodegradáveis. O radical hidroxila possui propriedades adequadas para oxidar praticamente todos os compostos orgânicos e reagir 106 a 1012 vezes mais rápido que oxidantes alternativos, tais como O_3 (BOLTON *et al.*, 1995).

Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir da utilização do peróxido de hidrogênio e íons ferroso (processo Fenton), peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (UV), ozônio de luz UV, fotocatalise com semicondutores ou fotólise da água com luz UV. Além do seu extraordinário poder oxidante, os íons hidroxila também são caracterizados pela não seletividade no ataque à molécula orgânica (MALATO *et al.*, 2002). Os principais sistemas de POA são apresentados no Quadro 2.2 (HUANG *et al.*, 1993).

Quadro 2.2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (HUANG *et al.*, 1993).

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UVH_2
	O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS ULTRASSÔNICO (US)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ UV/US
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	SEM IRRADIAÇÃO
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton)
	COM IRRADIAÇÃO
$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

Teixeira e Jardim (2004) apresentam em seu trabalho uma série de vantagens dos POAs, citando entre elas:

- mineralizam o poluente e não somente os transferem de fase;
- são muito usados para compostos refratários a outros tratamentos, como o biológico;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados em associação com outros processos (pré ou pós-tratamento);
- têm forte poder oxidante, com cinética de reação rápida.
- geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final;
- em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- possibilitam tratamento *in situ*.

Apesar de todas essas vantagens, a utilização ampla dos POAs esbarra no seu alto custo, muitas vezes relacionado ao peróxido de hidrogênio ou ao consumo de energia, como no caso do ozônio e da radiação ultravioleta. Adicionalmente, muitas vezes o uso do ozônio e da radiação ultravioleta leva à formação de compostos intermediários recalcitrantes e não-biodegradáveis.

Nesse contexto, surgiu a possibilidade de se utilizar a tecnologia eletroquímica para a geração *in situ* de radicais hidroxila e/ou outros radicais oxidantes para a destruição de compostos orgânicos poluentes. Esse processo se destaca por necessitar basicamente de energia elétrica para degradar os compostos orgânicos e eventualmente da adição de algum tipo de sal, caso a condutividade do efluente não esteja adequada para o processo.

2.4 - Processos eletroquímicos de degradação

Um processo relativamente recente e eficiente para a geração de radicais hidroxila baseia-se na tecnologia eletroquímica, através da sua geração na superfície de um eletrodo.

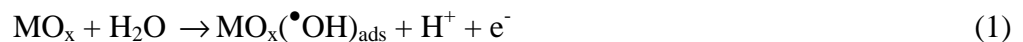
Neste sentido, o material de eletrodo é certamente um dos principais parâmetros na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, uma vez que os mecanismos e os produtos de algumas reações anódicas dependem dele. Por exemplo, a oxidação anódica do fenol produz hidroquinona e benzoquinona sobre o ânodo de Ti/IrO₂ e dióxido de carbono sobre ânodo de Ti/SnO₂-Sb₂O₅ (SIMOND *et al.*, 1997).

Outros requisitos importantes do material de anodo são alta resistência à corrosão e estabilidade física e química sob condições de potenciais altamente positivos (PELEGRINO *et al.*, 2002).

Durante o processo eletroquímico, os poluentes podem ser destruídos tanto por oxidação direta como por oxidação indireta. Na oxidação anódica direta os compostos são primeiramente adsorvidos sobre a superfície do ânodo e então destruídos pela reação anódica de transferência de elétron. Na oxidação indireta, fortes agentes oxidantes como cloro/hipoclorito e ozônio são gerados eletroquimicamente *in situ* e usados imediatamente. É importante considerar na oxidação indireta o caso em que íons cloreto estão presentes em solução, principalmente pelo fato de que estes são usualmente encontrados em águas residuárias. A oxidação indireta mediada por cloro/hipoclorito (geralmente denominado “cloro ativo”) tem sido aplicada para muitos efluentes industriais por vários pesquisadores (OLIVEIRA *et al.*, 2007; PALMAS *et al.*, 2007). Eletrodos de óxido de metais são comumente usados para a oxidação indireta (SIMOND *et al.*, 1997).

Segundo Comninellis (1994) existem duas aplicações principais do tratamento eletroquímico: 1) a conversão eletroquímica, em que o poluente orgânico não biodegradável é transformado em biodegradável, visando assim seu posterior tratamento biológico e 2) combustão eletroquímica, em que os produtos orgânicos são oxidados completamente a CO₂.

O mecanismo mais aceito de degradação eletroquímica indireta é através da oxidação de compostos orgânicos por radicais hidroxila, cuja formação na superfície de óxidos semicondutores baseia-se na descarga eletroquímica da água, conforme mostrado na Equação 1, formando os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) adsorvidos sobre a superfície do eletrodo.



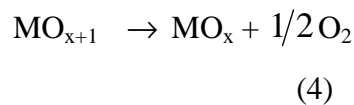
O radical hidroxila pode estar adsorvida química ou fisicamente sobre o eletrodo. Quando ocorre a adsorção química, os radicais hidroxila interagem com as vacâncias de oxigênio presentes na estrutura do óxido e neste caso o eletrodo é denominado “ativo”, pois participa da reação formando os superóxidos MO_{x+1} sobre os sítios ativos do óxido MO_x, de acordo com a Equação 2:



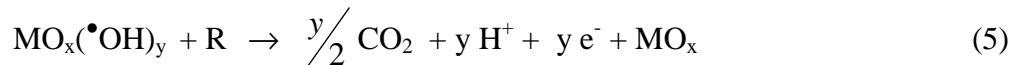
Os superóxidos oxidarão então as moléculas orgânicas (R), de acordo com a Equação 3.



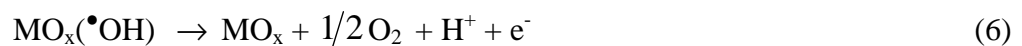
A espécie MO_{x+1} também será responsável pela formação de oxigênio, num processo competitivo:



Um segundo caminho para a reação ocorre quando o radical hidroxila está fisicamente adsorvida à superfície do eletrodo. Neste caso o anodo é chamado de “não ativo”, pois o composto orgânico é mineralizado diretamente a partir da reação com o radical hidroxila.



A reação de combustão, representada na Equação 5, é mais provável que ocorra em condições de altos sobrepotenciais para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), como em eletrodos de PbO_2 ou $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Reação de evolução de oxigênio ocorre paralelamente à mineralização (Equação 6).



Durante a eletroxidação de moléculas orgânicas, é provável que todas as reações exerçam influência sobre o processo total. A Figura 2.2 resume, esquematicamente, todos os passos mecanísticos apresentados nas Equações 1 a 6.

De maneira geral, os ânodos são divididos em duas categorias (BOCK e MACDOUGALL, 2000; KAPALKA et al., 2008):

1) Bons eletrocatalisadores da RDO. São exemplos desta classe os óxidos de irídio, rutênio, tântalo, titânio e seus óxidos mistos.

2) Pobres eletrocatalisadores da RDO. Nesta classe estão os ânodos de PbO_2 , SnO_2 , dopados ou não com antimônio ou flúor, e o diamante dopado com boro (DDB).

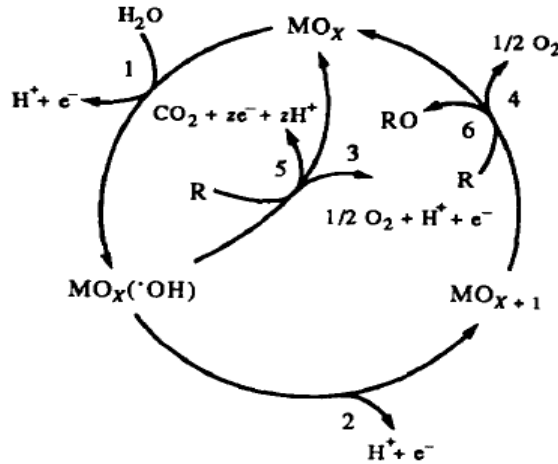


Figura 2.2 - Esquema generalizado da combustão (5) e conversão (6) de substâncias orgânicas com simultânea geração de oxigênio (3 e 4): (1) descarga eletroquímica da água e (2) transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico (COMNINELLIS, 1994).

A primeira categoria de ânodos é geralmente utilizada em aplicações em que a reação de desprendimento de oxigênio é de interesse primordial. A oxidação de compostos orgânicos utilizando esta classe de ânodos não tem se mostrado adequada, por apresentar baixas eficiências e um alto consumo energético. O mecanismo predominante para esta classe de eletrocatalisadores é a eletroxidação direta.

Já os eletrocatalisadores da segunda categoria são relatados como os mais adequados para a oxidação de compostos orgânicos por apresentarem as melhores eficiências. Para os óxidos desta classe de eletrocatalisadores prevalece o mecanismo da oxidação indireta mostrado na Figura 2.2.

Dentre os óxidos da segunda categoria, têm destaque os ânodos de SnO_2 dopado com antimônio e o PbO_2 . Diversos autores que dedicaram seus estudos somente a comparação entre os diferentes materiais de ânodos concluíram que o $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ apresenta o melhor desempenho na oxidação de compostos fenólicos em termos de eficiência, tempo de processo e consumo energético (KÖTZ *et al.*, 1991). Porém alguns estudos apontam problemas para a aplicação efetiva destes materiais em processos industriais (POLCARO *et al.*, 1999). Montilla *et al.* (2004) revelaram em uma série de estudos a desativação do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ após um curto período de tempo, devido principalmente à formação de uma camada passivante de hidróxido na interface externa do óxido.

Polcaro *et al.* (1999) estudaram a oxidação eletroquímica de 2-clorofenol em ânodos Ti/PbO₂ e Ti/SnO₂ e avaliaram o desempenho dos eletrodos em termos do rendimento faradaico e da fração de substâncias tóxicas removida durante a eletrólise. Os resultados obtidos demonstraram que, embora ambos apresentem semelhanças em relação à eficiência de corrente média, o Ti/SnO₂ é preferido devido a sua melhor habilidade para oxidar compostos tóxicos.

Comninellis (1994) comparou o eletrodo de SnO₂ com o eletrodo de platina e pôde observar que a taxa de remoção de carbono orgânico total (COT) foi muito maior para o eletrodo de SnO₂ (90% de remoção) comparada à remoção utilizando platina (38% de remoção). Este autor observou também que houve uma menor formação de intermediários e uma oxidação mais rápida com o SnO₂ comparado com os resultados obtidos com a platina.

Treimer *et al.* (2001), citado por Andrade (2006), estudaram o desempenho de eletrodos de PbO₂ dopados com ferro na oxidação fotoeletroquímica de fenol aplicando-se uma densidade de corrente de 220 mA cm⁻². Esses autores observaram que, sob a incidência de luz, a atividade catalítica dos eletrodos de Pt/PbO₂-Fe para produção de CO₂ foi significativamente aumentada quando comparada à dos eletrodos não dopados. Porém, não foram relatados maiores detalhes sobre a cinética de degradação do fenol. Com relação ao PbO₂, apesar das várias tentativas de melhorar sua estabilidade adicionando-se flúor ou bismuto, ainda assim Mohd e Pletcher (2005) verificaram que parte do chumbo que compõem o óxido se dissolve, contaminando a solução.

A Tabela 2.1 apresenta alguns resultados obtidos para a degradação do fenol em diferentes condições de processo.

2.5 - Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB)

A literatura tem apontado como material de ânodo uma alternativa bastante promissora em termos de estabilidade e cinética de degradação, o eletrodo de diamante dopado com boro (SCIALDONE *et al.*, 2008). Trata-se de um material bastante inerte e quimicamente resistente, com alto sobrepotencial para a RDO e ampla janela de potencial que o torna capaz de oxidar de maneira bastante efetiva as moléculas orgânicas até sua completa mineralização (AQUINO, 2011; CHEN *et al.*, 2005; POLCARO *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2012; TRÖSTER *et al.*, 2002). Devido a estas boas propriedades, o uso do diamante condutor no tratamento eletroquímico de águas residuárias tem permitido alcançar bons resultados (em termos de eficiência e rendimento), em comparação a outros materiais de eletrodos (CAÑIZARES *et al.* 2009).

Tabela 2.1 - Degradação de fenol utilizando diferentes ânodos, sob diferentes condições de processo (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006).

Anodo	Poluente	J,I ou E	Eficiência	Eficiência de remoção	Comentários	Metabólitos	Referência
PbO ₂	Fenol	E=1,4-2,5 V		68-100%	T=65°C; [H ₂ SO ₄]=0,2 mol/dm ³	hidroquinona, benzoquinona	(IDBELKAS e TAKKY, 2001)
Pt	Fenol	50 mA/cm ²		50% (depois 120 Ah/l)	[fenol]= 2 g/l, T=70°C, Na ₂ SO ₄ , pH=2		(SEIGNEZ <i>et al.</i> , 1992)
SnO ₂	Fenol	50 mA/cm ²	EOI=30-40%	90%	[fenol]=21 g/l, T=70°C, pH=12	Ácidos maleico, fumárico, oxálico	(COMNINELLIS e PULGARIN, 1993)
Ti/PbO ₂	Fenol	50 mA/cm ²	EOI=0,18	71%	[fenol]=50 mmol/dm ³ , T=50°C, pH>9		(HOUK <i>et al.</i> , 1998)
Ti/SnO ₂	Fenol	50 mA/cm ²	EOI= 0,58	90%	[fenol]=50 mmol/dm ³ , T=50°C, pH>9	Ácidos maleico, fumárico, oxálico	(HOUK <i>et al.</i> , 1998)

Weiss *et al.* (2008) estudaram comparativamente os eletrodos de DDB e PbO_2 utilizando-os em uma célula de fluxo de um compartimento aplicando uma densidade de corrente de 47 mA cm^{-2} ($i < i_L$). Os resultados obtidos mostraram que os principais intermediários formados utilizando o PbO_2 foram hidroquinona, *p*-benzoquinona e ácido oxálico. No caso da eletrólise utilizando o DDB, todos os intermediários formados e detectados foram obtidos em pequenas quantidades, sendo entre eles o ácido fórmico o mais abundante. Essa diferença na variação dos compostos intermediários durante a eletrólise do fenol entre os eletrodos de PbO_2 e DDB pode ser observada na Figura 2.3.

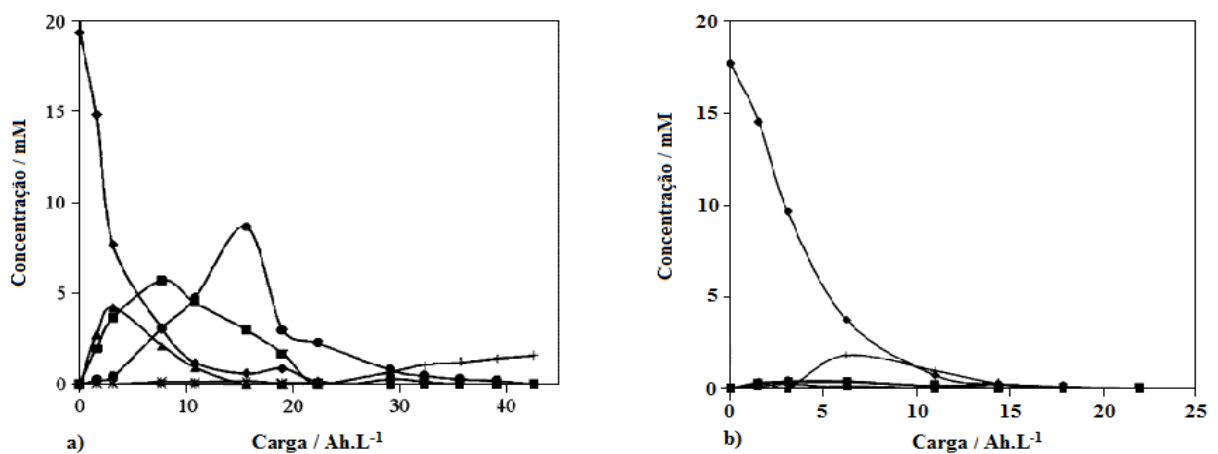


Figura 2.3 - Variação da concentração de compostos intermediários durante a oxidação do fenol: \blacklozenge fenol, \blacksquare hidroquinona, \times catecol, \blacktriangle *p*-benzoquinona, $*$ ácido maleico, \bullet ácido oxálico, $+$ ácido fórmico. Eletrólise de uma solução de fenol $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $i=47 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^0=108 \text{ mA cm}^{-2}$ usando eletrodo de PbO_2 (a) e DDB (b) (WEISS *et al.*, 2008).

Weiss *et al.* (2008) fizeram também uma comparação entre as eficiências de corrente para os eletrodos de PbO_2 e DDB. Os resultados obtidos mostraram que a eficiência de corrente obtida para o PbO_2 é muito menor do que a obtida com o DDB, conforme ilustrado na Figura 2.4. Pode-se observar que para o tempo de 0,75 h a eficiência de corrente para o DDB é de 81% enquanto que se utilizando o PbO_2 essa eficiência não chega nem a 30%.

Zhu *et al.* (2009) estudaram a oxidação eletroquímica usando DDB para o tratamento avançado de águas residuais de coque. Obtiveram como resultados praticamente a mineralização completa dos compostos orgânicos poluentes e observaram na comparação como o ânodos de SnO_2 e PbO_2 que o DDB teve uma melhor taxa de remoção de DQO e o consumo de energia podia ser reduzido cerca de 40%.

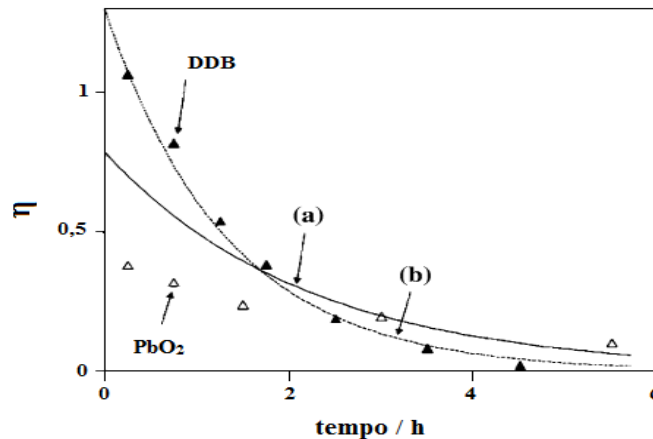


Figura 2.4 - Eficiências de corrente instantânea (η) em função do tempo obtidas utilizando-se eletrodos de DDB e PbO_2 durante a eletrólise de uma solução de fenol $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $i=142 \text{ mA cm}^{-2}$ (adaptado de WEISS *et al.*, 2008).

Canizares *et al.* (2005) relatam em seu trabalho a eficiência do DDB na oxidação de compostos fenólicos, quando se obteve uma remoção completa dos compostos orgânicos. Iniesta *et al.* (2001) estudaram a oxidação eletroquímica do fenol utilizando um eletrodo de DDB e verificaram que aplicando um potencial superior ao necessário para a descarga da água, não ocorre formação do filme polimérico na superfície do eletrodo que diminui sua eficiência. Observaram também que em baixas densidades de corrente e altas concentrações de fenol houve uma baixa conversão de fenol a CO_2 devido à baixa concentração relativa de radicais hidroxila na superfície do eletrodo e moléculas de fenol, as quais então se oxidam parcialmente formando compostos aromáticos intermediários como benzoquinona, hidroquinona e catecol. Em altas densidades de corrente e baixas concentrações de fenol ocorria a combustão direta do fenol a CO_2 . Além do seu elevado poder de oxidação, a superfície do DDB permaneceu estável em uma ampla faixa de potencial.

Cañizares *et al.* (2003) estudaram a oxidação eletroquímica do 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol usando um eletrodo de DDB e obtiveram ao final do processo uma conversão destes clorofenóis em CO_2 e compostos orgânicos clorados voláteis. Durante a oxidação ocorreu a formação de intermediários, sendo estes principalmente hidroquinona, ácidos maleico, fumárico e oxálico. Foi observado também que reagentes inorgânicos como o hipoclorito e o peroxidissulfato gerados na superfície do eletrodo tiveram importante papel no processo de oxidação global, por serem fortes agentes oxidantes.

A Tabela 2.2 apresenta alguns resultados obtidos para a degradação de fenol e compostos fenólicos sob diferentes condições utilizando DDB (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006).

Tabela 2.2 - Oxidação de compostos orgânicos sob várias condições (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006)

Anodo	Poluente	i ou E	Eficiência de corrente	Eficiência de remoção	Comentários	Metabólitos	Referência
DDB	Comp. fenólicos	153-510 mA/cm ²	-	90%	[Comp. fenólicos]=100-150 mg/L	hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico e alifáticos	(POLCARO <i>et al.</i> , 2003)
DDB	Fenol	5 mA/cm ²	ECI=0,5	90%	T=25°C; HClO ₄ 1M [fenol]= 20 mM	hidroquinona, benzoquinona, catecol, ácidos maleico, fumárico e oxálico	(INIESTA <i>et al.</i> , 2001)
DDB	Fenol	300 A/m ²	33%	90%	pH=2, T=25°C; HClO ₄ 1M [fenol]= 20 mM, T=25°C.	hidroquinona, benzoquinona, catecol, ácidos maleico, fumárico e oxálico	(INIESTA <i>et al.</i> , 2001)
DDB	Penta-clorofenol	E=2,0 V	90%	86%	[penta-clorofenol]=5,0 x10 ⁻⁵	2,3,4,5,6-pentacloro; 4-pentaclorofenol; 2,5ciclohezadieno; p-cloranil; hidroquinona	(CODOGNOTO <i>et al.</i> , 2003)

2.6 - Oxidação eletroquímica em meio contendo cloreto

Andrade *et al.* (2007) verificaram que a presença de íons cloreto na solução também tem um efeito significativo sobre a taxa de degradação devido à formação de compostos oxidantes de cloro, especialmente usando o eletrodo de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂. Neste caso, foram obtidas altas taxas de descoloração de um corante devido à sua reação com cloro ativo.

Rajkumar e Palanivelu (2004) estudou a eficiência do método eletroquímico no tratamento de efluentes contendo altas concentrações de fenol e formaldeídos e pôde observar que se utilizando uma concentração de 2000 mg L⁻¹ de cloreto obtém-se uma maior eficiência em termos de remoção de DQO.

Eletrólises de soluções contendo íons cloreto em diferentes pHs envolvem reações primárias cujas equações de equilíbrio calculadas para 25°C foram descritas por Cheng e Kelsall (2007). Em pHs ácidos, os íons cloreto sofrem oxidação na superfície do ânodo conforme Equação 7.



enquanto no cátodo ocorre a redução da água descrita pela Equação 8



Se a concentração de cloro dissolvido excede a solubilidade, a supersaturação impulsiona a formação de bolhas de gás cloro.



Como o cloro gerado eletroquimicamente difunde-se para longe do ânodo, ele pode reagir com íon cloreto, formando íon tricloreto, como indicado na Equação 10.



O cloro também pode sofrer hidrólise formando ácido hipocloroso, conforme a Equação 11.



A Equação 11 é reversível para pH menor que 3 e irreversível para pH maior que 3. Se o pH da solução for neutro ou alcalino o ácido hipocloroso se dissocia, conforme Equação 12.



A Figura 2.5 mostra o diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo ($\text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{Cl}_3^- + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$) em função do pH, mostrando a região de predominância de cada uma dessas espécies oxidantes. Pode-se observar que concentrações muito baixas de Cl_3^- são formadas até pH 4,0, enquanto que as espécies predominantes são $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ até pH próximo de 3,0. HOCl é formado na faixa de pH entre 3 e 7,55 e OCl^- em pHs maiores que 7,55.

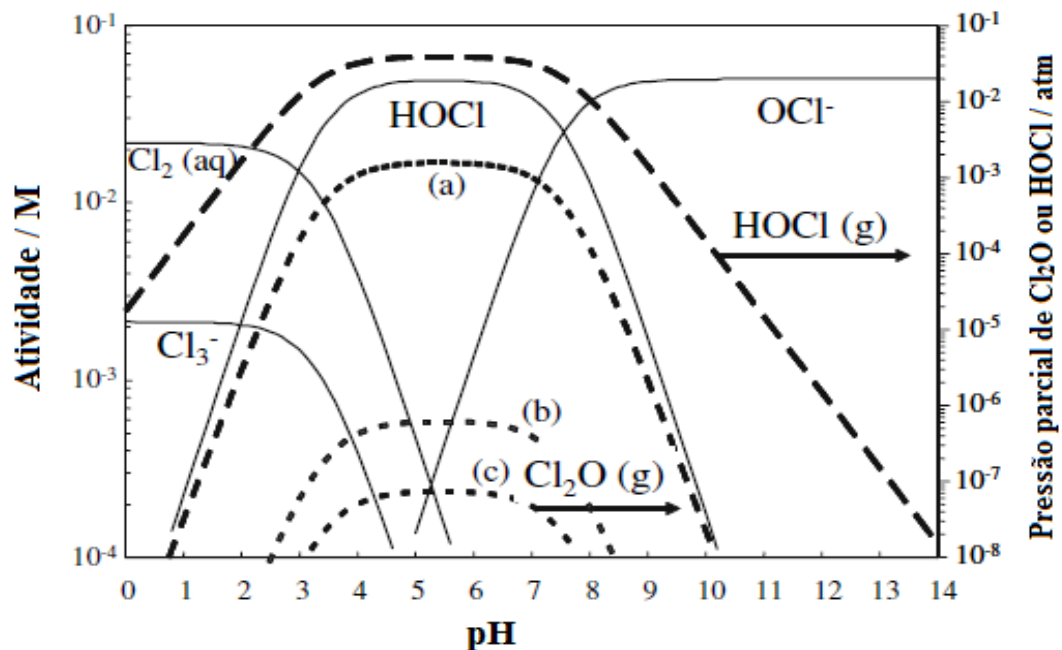
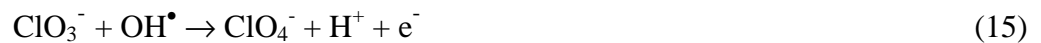


Figura 2.5 - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm (CHENG; KELSALL, 2007)

As espécies de cloro ativo geradas podem ainda reagir com os radicais hidroxila conforme as Equações 13, 14 e 15, gerando clorito, clorato e perclorato, respectivamente (BERGMANN e ROLLIN, 2007).



Comninellis e Nerini (1995) constataram que apesar das espécies oxidantes de cloro muitas vezes auxiliarem na oxidação de compostos orgânicos, um grande problema desse processo é a formação de compostos organoclorados, muitas vezes mais tóxicos e nocivos à saúde humana. Na Figura 2.6 é mostrada a formação de compostos organoclorados durante a eletrólise na presença de NaCl (85 mmol L⁻¹). Os resultados mostram que a concentração de compostos organoclorados no eletrólito no início aumenta atingindo um máximo e em seguida são oxidados formando compostos clorados gasosos, constituídos principalmente por clorofórmio, chegando a concentrações bem baixas.

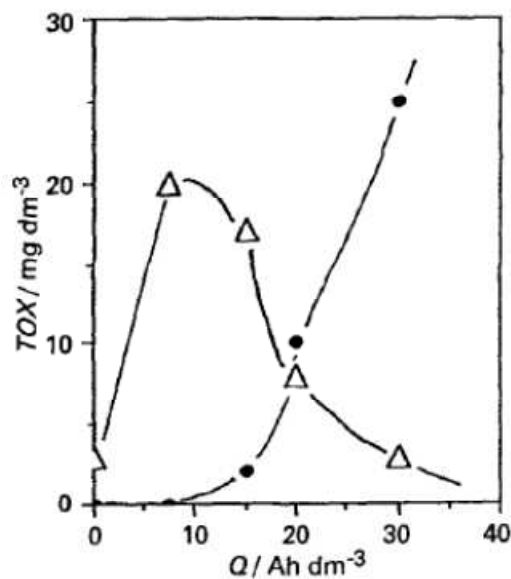


Figura 2.6 - Evolução dos compostos organoclorados totais (TOX) durante a oxidação anódica do fenol na presença de NaCl (85 mmol L⁻¹). (Δ) TOX na fase líquida e (●) TOX na fase gasosa. Condições: T = 50°C, pH 12,2, concentração inicial de fenol = 10 mmol L⁻¹ e *i* = 0,18 A cm⁻². (COMNINELLIS e NERINI, 1995)

2.7 - Outros agentes oxidantes que podem ser gerados eletroquimicamente

Cañizares *et al.* (2009) relataram que outra característica importante do DDB é sua capacidade de gerar outros agentes oxidantes estáveis durante o processo de eletrólise. O tipo de agente oxidante formado depende do tipo de eletrólito suporte que está sendo utilizado. Esses autores relatam que os oxidantes são estáveis e formados por uma seqüência de etapas eletroquímica e química, como o caso da formação do peroxidifosfato, que se inicia com a formação eletroquímica do radical peroxifosfato e posteriormente pela combinação destes radicais, formando assim o ânion peroxidifosfato, como se pode observar nas Equações 16 e 17.



Outro poderoso oxidante estável é o peroxidissulfato, em cuja formação os radicais hidroxila formados durante a oxidação eletroquímica com eletrodos de diamante exercem um papel importante de acordo com as Equações 18 e 19.



O peroxicarbonato, outro agente oxidante, pode ser formado a partir de soluções contendo carbonato (SAHA *et al.*, 2004). Primeiramente o carbonato se dissocia de acordo com a Equação 20, gerando ânions HCO_3^- os quais, por sua vez, reagem com os radicais hidroxila formado na superfície do DDB gerando então o peroxicarbonato (Equação 21).



Outra possibilidade, relatada por Szpyrkowicz *et al.* (2005) para oxidação de compostos orgânicos usando eletrodos de óxidos semicondutores, seria a formação de radicais oxidantes de cloro, cuja fonte para formação destes radicais seriam as espécies de cloro ativo geradas, principalmente HClO e ClO⁻, como mostra a Equação 22.



Em todos os casos, esses agentes oxidantes são apontados como capazes de contribuir para a oxidação da matéria orgânica.

Para finalizar, fica claro que diante dos aspectos ambientais e de saúde humana relacionados à presença de poluentes orgânicos em corpos aquáticos, e também devido a aspectos econômicos, pois o não cumprimento da legislação ambiental poderá incorrer em pesadas multas, esta dissertação de mestrado procura contribuir para o entendimento de alguns aspectos do processo eletroquímico de oxidação de poluentes orgânicos de maneira a torná-lo viável para uma aplicação industrial efetiva, no caso, o tratamento de águas fenólicas presentes em refinarias de petróleo.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais que foram utilizados neste trabalho, destacando-se a preparação do eletrólito, o reator eletroquímico e seus aspectos construtivos, procedimentos experimentais e tratamento de dados utilizados.

3.1 - Materiais

Utilizou-se um eletrodo de diamante fornecido pela EUT GmbH (Einlenburg, Alemanha) com dopagem de boro de 4500 ppm e uma resistência ôhmica de 20 mΩ cm. O filme de diamante condutivo foi depositado sobre um substrato de nióbio de 2,0 mm de espessura. A espessura do filme era de 5 μm, com homogeneidade de +/- 10%. Foram utilizados dois eletrodos de DDB, sendo um deles com dimensões de 4,0 cm x 7,0 cm e outro com dimensões de 7,0 cm x 10,0 cm.

Como eletrólito suporte foram usadas diferentes concentrações de ácido sulfúrico (JT Baker), sulfato de sódio (Qhemis), nitrato de sódio (Synth), ácido nítrico (Qhemis), ácido fosfórico (Mallinckrodt) e carbonato de sódio (Synth). Fenol (Sigma-Aldrich) foi usado em diferentes concentrações. NaCl (Synth) foi utilizado como fonte de íons cloreto. Os volumes de eletrólito utilizados foram de 1,3 L e 1,5 L.

O efluente real, denominado água retificada, era proveniente de uma refinaria de petróleo brasileira e foi coletado à jusante da dessalgadora de petróleo.

3.2 - Sistema Experimental

Uma representação esquemática do sistema hidráulico e elétrico construído e utilizado é mostrada na Figura 3.1. Quando se utilizou o reator com dois compartimentos separados por membrana os dois eletrólitos (catolito e anolito) recirculavam pelo reator em um sistema fechado através de bombas centrífugas. Válvulas e rotâmetros foram utilizados para o estabelecimento das vazões desejadas, uma fonte de corrente constante foi utilizada para o fornecimento de corrente elétrica ao reator e um multímetro foi usado para medir o potencial de célula, cujos valores foram utilizados para o cálculo do consumo energético.

Quando se utilizou o reator de um compartimento somente um sistema reservatório/bomba foi utilizado.

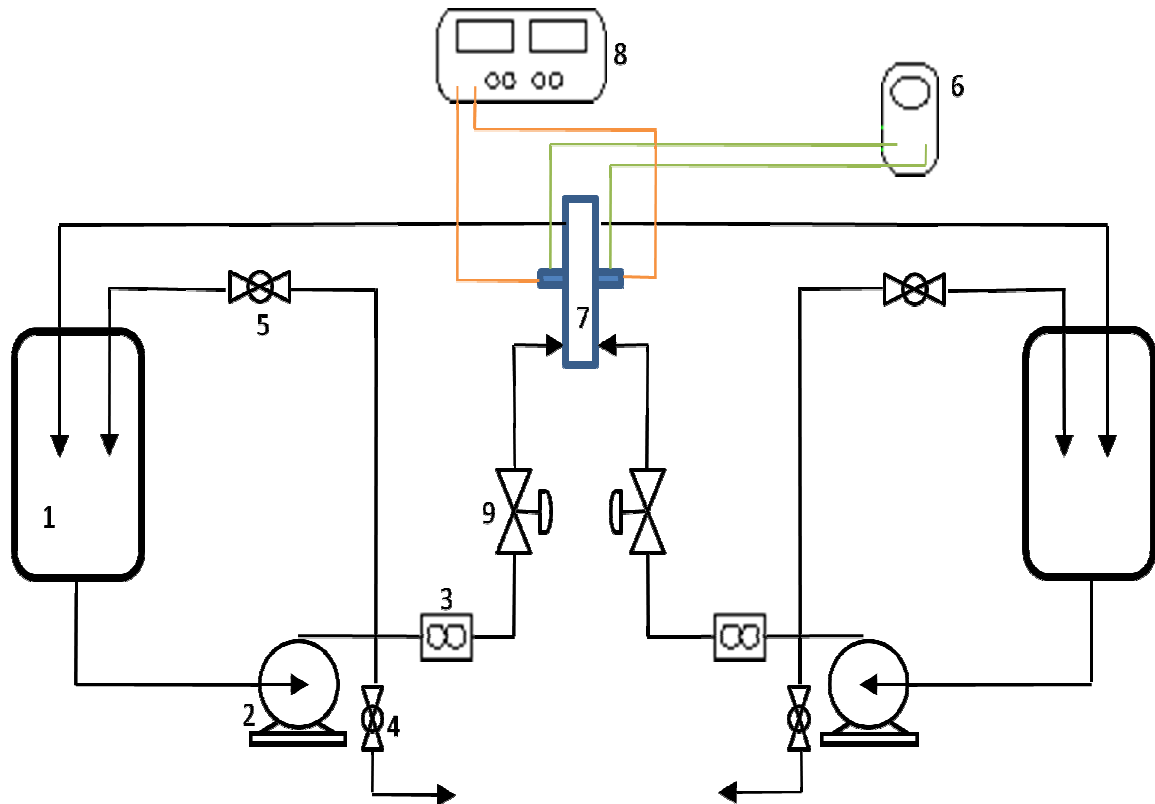
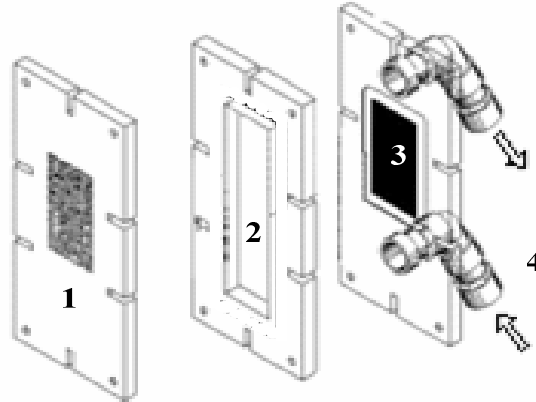


Figura 3.1 - Sistema hidráulico e elétrico: 1) reservatórios de catolito e anolito; 2) bombas centrífugas; 3) rotômetros; 4) válvulas para esgotamento da solução; 5) válvulas do by-pass; 6) multímetro; 7) reator eletroquímico; 8) fonte de corrente elétrica constante; 9) válvulas para controle da vazão.

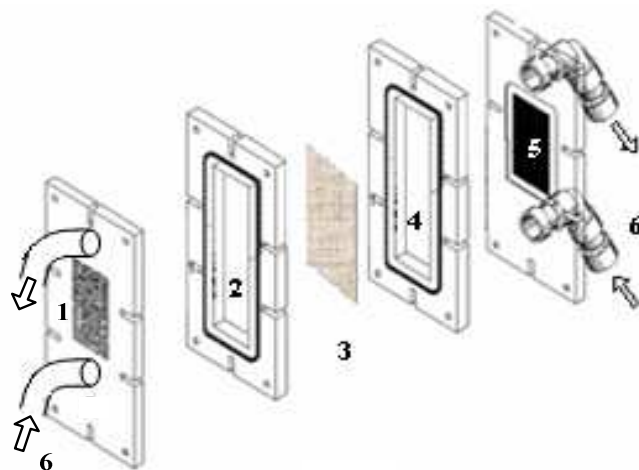
3.3 - Reatores Eletroquímicos

Os reatores eletroquímicos utilizados são mostrados esquematicamente na Figura 3.2. Esses reatores eram constituídos basicamente por duas placas laterais de acrílico onde estão embutidos o contra-eletródo (cátodo de aço inox) e o eletródo de trabalho (diamante dopado com boro – DDB). Na configuração mostrada na Figura 3.2(a), reator de um compartimento, há uma peça central vazada de borracha que constituía o canal por onde escoava o eletrólito. Na configuração mostrada na Figura 3.2(b), existem duas peças de borracha vazadas separadas por uma membrana catiônica Nafion[®]117. No compartimento entre a membrana e o cátodo escoava o catolito e entre a membrana e o ânodo escoava o anolito. Para a montagem do reator todas as peças eram justapostas e presas por porcas e parafusos. As peças centrais, além de fazer o papel de canal de escoamento do eletrólito, também

proporcionavam a vedação do reator contra vazamentos. O eletrólito era admitido ao reator pela base e saía pelo topo, retornando ao reservatório, em um circuito fechado.



(a)



(b)

Figura 3.2 - (a) Reator sem membrana e um compartimento: 1) cátodo; 2) placa para escoamento do eletrólito; 3) DDB e 4) entrada e saída do eletrólito. (b) Reator com membrana e dois compartimentos: 1) cátodo; 2) compartimento para escoamento do católito; 3) membrana; 4) compartimento para escoamento do anólito; 5) DDB e 6) entrada e saída do eletrólito.

3.4 - Determinação da Camada Limite

3.4.1 - Determinação do coeficiente de difusão

A célula de diafragma utilizada para a medida do coeficiente de difusão é apresentada na Figura 3.3 (GUBULIN e TOBINAGA, 1990). Os dois compartimentos (V1 e V2) possuem volumes idênticos (50 mL) os quais são separados por uma membrana de acetato de celulose (M), com diâmetro de poro de 0,2 micrômetros, a qual é fixada entre as flanges. Internamente cada compartimento contém um ímã recoberto por teflon e,

externamente um ímã (I) no formato de U, ligado por um semi-eixo a uma polia. Estas polias (P) têm ligação com duas outras polias situadas nas extremidades de um eixo paralelo à célula como consta na Figura 3.3(c). Uma delas recebe a transmissão do movimento de um motor de corrente contínua e tensão máxima de 12 V. Conectado ao motor tem-se uma fonte de tensão variável, que permite selecionar a velocidade dos agitadores.

As principais etapas do procedimento experimental foram: 1) preenchimento simultâneo dos compartimentos; 2) seleção da velocidade dos agitadores através da fonte de tensão variável; 3) início da agitação e da contagem do tempo e 4) ao término do tempo escolhido, as amostras de ambos os compartimentos foram coletadas e procedeu-se então à análise de concentração por medida da absorbância em colorímetro (modelo DR 890, marca Hach). O coeficiente de difusão foi determinado em meio aquoso e em uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

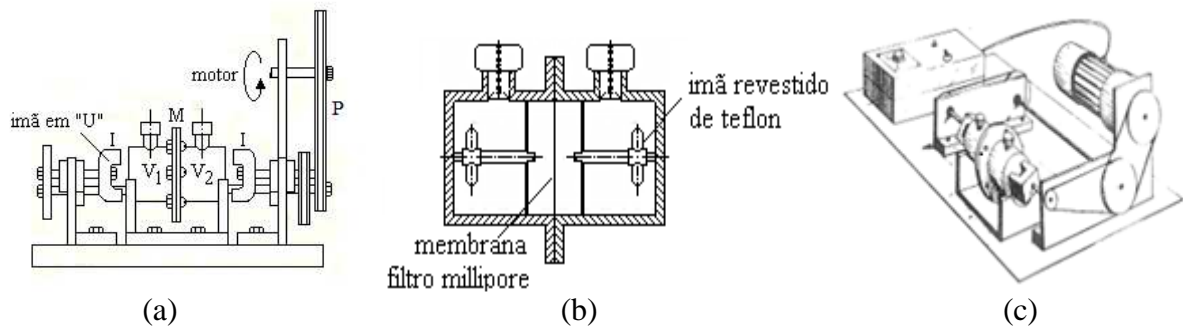


Figura 3.3 - Célula de difusão. (a) visão externa lateral; (b) visão interna; e (c) vista explodida.

3.4.2 - Determinação da espessura da camada limite difusiva

Nestes experimentos foi utilizado o sistema experimental e o reator representados esquematicamente na Figura 3.1 e Figura 3.2(a) respectivamente, no qual uma bomba centrífuga fazia circular pelo reator o eletrólito contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de ferricianeto, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ferrocianeto e 1 mol L^{-1} de Na_2CO_3 (GRIFFITHS *et al.*, 2005). A vazão era ajustada no valor desejado e então eram feitas voltametrias utilizando um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30.

3.5 - Procedimentos experimentais para eletrólise de compostos orgânicos

A parte experimental descrita neste trabalho foi dividida em cinco partes cada uma delas como objetivos específicos, porém visando um objetivo comum que é avaliar a eficiência da

utilização da tecnologia eletroquímica para o tratamento de águas fenólicas presentes em refinarias de petróleo.

Antes de se iniciar cada experimento procedia-se a um pré-tratamento do eletrodo anódico utilizando ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicando-se densidades de corrente de 50 e 100 mA cm^{-2} durante 10 e 5 minutos, respectivamente. Ao final do pré-tratamento o reator foi lavado repetidamente com água deionizada para remover qualquer resíduo de ácido que pudesse interferir no pH do eletrólito.

De maneira geral, o procedimento experimental consistiu na preparação do eletrólito nas concentrações desejadas e fazê-lo circular pelo reator ao qual se aplicava uma densidade de corrente constante. Em determinados intervalos de tempo eram medidos o potencial de célula e retiradas alíquotas do eletrólito para posterior análise da concentração de compostos fenólicos totais (CFT), da demanda química de oxigênio (DQO) e do pH. Esse procedimento foi repetido para os reatores com e sem membrana e para diferentes condições de densidade de corrente, velocidades de escoamento e concentrações de cloreto.

3.5.1 - Comparação da eletroxidação em reator com e sem membrana

Nesta etapa foram realizados experimentos usando efluentes sintéticos preparados utilizando-se como molécula padrão o fenol. Nos experimentos utilizando o reator com membrana o católito era composto apenas por Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o anólito era composto pela mesma solução, porém contendo fenol, na presença ou ausência de NaCl (Synth) como fonte de íons cloreto. Neste estudo foi utilizado o eletrodo de DDB de 28 cm^2 e a distância entre os eletrodos foi de 3,0 mm. Um volume de 1,5 L de eletrólito foi utilizado em todos os experimentos. A temperatura foi mantida na faixa de $27\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ e as eletrólises foram realizadas durante 6 h, aplicando-se uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e uma velocidade de escoamento de $0,07 \text{ m s}^{-1}$. Nos experimentos no reator sem membrana as condições eram iguais, porém sem a presença do católito.

3.5.2 - Influência do tipo e da concentração do eletrólito suporte sobre o processo de oxidação do fenol

Nesta etapa foram realizados experimentos usando efluentes sintéticos preparados utilizando-se como molécula padrão o fenol. Os eletrólitos suportes estudados foram H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4 nas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. NaCl (Synth) foi utilizado como fonte de íons cloreto. Neste estudo foi utilizado o

eletrodo de DDB de 70 cm². Um volume de 1,5 L foi utilizado em todos os experimentos. A temperatura foi mantida na faixa de 27-30 °C e as eletrólises foram realizadas durante 6 h, utilizando uma corrente de 50 mA cm⁻².

3.5.3 - Efeito da velocidade de escoamento, densidade de corrente e concentração de cloreto sobre a degradação de fenol

Nesta etapa foi utilizado um eletrólito sintético que simulava o efluente da indústria de petróleo. O pH foi ajustado usando-se NaOH para obter-se um valor de 10,7 e a condutividade ajustada usando-se Na₂SO₄ até 38,7 mS cm. Neste estudo foi utilizado o eletrodo de DDB de 28 cm². Um volume de 1,3 L foi utilizado em todos os experimentos. A temperatura foi mantida na faixa de 26-28 °C e as eletrólises foram realizadas durante 8 h aplicando-se 150 mA cm⁻² e 12 h aplicando-se 50 mA cm⁻².

3.5.4 - Análise da interação de variáveis de processo e de projeto

Nestes experimentos foi utilizado como eletrólito suporte Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e variou-se a velocidade de escoamento (u), densidade de corrente (i) e a distância entre os eletrodos (L) conforme mostrado na Tabela 3.1. Os valores entre parênteses correspondem à fração da corrente limite para cada condição de velocidade estudada.

Tabela 3.1 - Valores de vazão, densidade de corrente e espaçamento entre eletrodos.

L / mm	u / m s⁻¹	i / mA cm⁻²
1	0,20	34 (i _L)
3	0,20	34 (i _L)
1	0,64	34 (0,7i _L)
3	0,64	34 (0,7i _L)
1	0,20	50 (1,5i _L)
3	0,20	50 (1,5i _L)
1	0,64	50 (i _L)
3	0,64	50 (i _L)

Um volume de 1,5 L de eletrólito foi utilizado em todos os experimentos. A temperatura foi mantida na faixa de 27-30 °C e as eletrólises foram realizadas durante 8h utilizando-se o eletrodo de DDB de 70 cm².

3.5.5 - Degradação eletroquímica de um efluente real

Nestes experimentos foi utilizado um efluente real (água fenólica) proveniente da unidade de refino de petróleo de uma empresa brasileira. O efluente utilizado foi recolhido à montante da dessalgadora de petróleo e, segundo dados da empresa, apresenta uma concentração de cloreto de aproximadamente 500 mg L^{-1} . A condutividade e o pH do efluente eram de $702 \text{ } \mu\text{S cm}$ e 9,54, respectivamente. Devido à baixa condutividade do efluente foi adicionado sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. O pH do efluente não foi alterado.

Os experimentos foram realizados no reator da Figura 3.2(a) utilizando-se o eletrodo de DDB de 70 cm^2 e espaçamento entre eletrodos de 5,0 mm. As eletrólises foram realizadas durante 8 h, utilizando densidades corrente de 50, 100 e 150 mA cm^{-2} e velocidades de escoamento de 0,04; 0,22 e $0,40 \text{ m s}^{-1}$. Um volume de 1,5 L foi utilizado em todos os experimentos, a temperatura foi mantida na faixa de 27-30 °C.

3.6 - Procedimentos analíticos

3.6.1 - Análise de DQO

A análise da DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio, em meio ácido contendo catalisador de Ag_2SO_4 e sulfato de mercúrio para eliminar a interferência causada pelos íons cloreto.

As análises de DQO consistiram na adição de 2,5 mL de amostra em tubos de reação (tipo Hach) contendo a solução digestora. Em seguida os tubos eram levados para digestão, por duas horas, em um termoreator (modelo DRB 200, marca Hach) mantido a 150 °C. Após a digestão as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente e realizada a medida da absorbância no comprimento de onda de 600 nm utilizando-se um colorímetro (modelo DR 890, marca Hach). A DQO era determinada usando uma curva de calibração construída empregando-se biftalato de potássio como padrão.

3.6.2 - Análise de compostos fenólicos totais (CFT)

A análise foi feita utilizando a técnica colorimétrica baseada no reagente de Folin-Ciocateau, o qual forma um complexo de cor azul. Apesar da benzoquinona não ser um

composto fenólico, o método de Folin-Ciocateau também é sensível a este composto, conforme se verificou experimentalmente.

As análises de CFT consistiam na adição de 2 mL das amostras diluídas 10 vezes em tubos de reação (tipo Hach) contendo 500 µL de tampão (tartarato e carbonato de sódio). Em seguida era adicionado aos tubos 50 µL de reagente Folin-Ciocateau. Os tubos eram deixados por 30 minutos em um banho termostático mantido a 20°C para que a cor se desenvolvesse. As medidas de absorvância foram realizadas no comprimento de onda de 610 nm utilizando-se um colorímetro (modelo DR 890, marca Hach). A concentração de CFT foi determinada a partir de uma curva de calibração construída utilizando-se fenol como padrão.

3.6.3 - Espectrometria UV e análises de turbidez, MEV e EDX

Foram medidos espectros de absorvância na região de UV usando um espectrofotômetro da Amersham-Pharmacia, modelo SPEC 2100pro.

A análise de turbidez foi medida diretamente (sem diluição) em um colorímetro da Hach, modelo DR890, já pré-calibrado com um padrão primário de formazina, fornecendo assim os valores de turbidez em NTU (Nephelometric Turbidity Unit), a qual, por sua vez, corresponde a uma unidade FAU (Formazine Attenuation Unit).

Análises de microscopia eletrônica de varredura e a microanálise elementar foram realizadas em um microscópio Philips, modelo XL 30 FEG.

3.7 - Tratamento de Dados

As variáveis estudadas foram analisadas em função da eficiência de corrente instantânea (ECI, Equação 23) e global (ECG, Equação 24), consumo energético instantâneo (CEI, Equação 25) e global (CEG, Equação 26) e rendimento espaço-tempo instantâneo (YI, Equação 27) e global (YG, Equação 28).

A eficiência de corrente expressa o rendimento químico do reator eletroquímico e é definida como a razão entre a carga usada para a eletroxidação da molécula orgânica e a carga total fornecida, ou em outras palavras, é a razão entre a quantidade de moléculas oxidadas e a quantidade de moléculas que teriam sido oxidadas se toda a corrente aplicada à célula fosse utilizada para a reação de interesse (dada pela lei de Faraday). Tem-se então:

$$ECI = \frac{F V_s}{8 i A_e} \frac{d(DQO)}{dt} \quad (23)$$

$$ECG = \frac{F \cdot V_s}{8 \cdot i \cdot A_e} \frac{\int_0^t \left(\frac{dDQO}{dt} \right) dt}{\int_0^t dt} \quad (24)$$

onde a DQO é expressa em (g L^{-1}); V_s é o volume de eletrólito (L), F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), i a densidade de corrente elétrica aplicada (A m^{-2}), A_e a área superficial do eletrodo (m^2). A constante 8 corresponde ao peso equivalente do oxigênio (g mol^{-1}).

O consumo energético (CE), Equações 25 e 26, expressa a quantidade de energia consumida no processo para degradar uma unidade de massa da molécula orgânica:

$$CEI = \frac{2,78 \times 10^{-4} F \Delta U}{8 ECI} \quad (25)$$

$$CEG = \frac{2,78 \times 10^{-4} F \Delta U_{\text{médio}}}{ECG} \quad (26)$$

onde o consumo energético expresso em kWh kg^{-1} e ΔU é o potencial de célula (V). A constante $2,78 \times 10^{-4}$ tem unidade h s^{-1} .

O rendimento espaço-tempo instantâneo (YI) e global (YG), relacionam a massa de matéria orgânica degradada por unidade de volume em uma unidade de tempo e são dados pelas Equações 27 e 28, respectivamente.

$$YI = \frac{8 ECI i A_e}{F V_R} \times 10^{-3} \quad (27)$$

$$YG = \frac{8 ECG i A_e}{F V_R} \times 10^{-3} \quad (28)$$

onde YI e YG são expressos em $\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e V_R é volume do reator (m^3). A constante 10^{-3} é um fator de conversão com unidade de kg g^{-1} .

A eficiência de corrente está ligada tanto à seletividade da reação quanto à efetividade do processo, os quais podem ser correlacionados com custos operacionais e de capital. O consumo energético está claramente relacionado aos custos operacionais. O rendimento espaço-tempo está ligado ao custo do reator.

Foram obtidas experimentalmente as curvas de DQO e potencial de célula em função do tempo. Através destes dados experimentais calculou-se a eficiência de corrente, consumo energético e rendimento espaço-tempo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Reator com e sem membrana

Nesta etapa estudou-se a oxidação do fenol utilizando reator com e sem membrana, na presença e ausência de cloreto, mantendo-se o pH na faixa de 2,0 a 3,5. O objetivo dessa etapa foi verificar se possíveis reações catódicas poderiam interferir negativamente na oxidação da molécula orgânica ou, no caso em que o cloreto estivesse presente, na formação de hipoclorito de sódio através de sua redução na superfície do cátodo.

Na Figura 4.1(a) são mostrados os resultados de DQO normalizada em função do tempo utilizando-se o reator com e sem membrana na ausência e presença de cloreto. De maneira geral pode-se observar tanto para os reatores com e sem membrana um decaimento exponencial da concentração em função do tempo. Aplicando-se a expressão cinética de pseudo-primeira ordem ($r = k \cdot [\text{DQO}]$) aos pontos experimentais, construiu-se então o gráfico de $\ln(\text{DQO}/\text{DQO}_0)$ em função do tempo, conforme mostrado na Figura 4.1(b). A linearidade obtida neste gráfico confirma que a cinética de degradação do fenol nesse processo é realmente de pseudo-primeira ordem e que o processo é controlado por transferência de massa.

A presença de cloreto acarretou em uma melhoria na cinética do processo devido à geração de espécies eletroativas responsáveis pelo aumento da taxa de reação, que no caso da faixa de pH mantida durante os experimentos seriam o $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ e o ácido hipocloroso (CHENG e KELSALL, 2007).

Nota-se claramente que o uso de membrana não teve influência significativa na cinética de oxidação em comparação com o reator sem membrana, principalmente quando íons cloreto estavam presentes na solução, indicando então que as espécies eletroativas de cloro não estariam sofrendo redução no cátodo. Na ausência de íons cloreto verifica-se que durante a maior parte do processo não houve diferença significativa da cinética de oxidação entre os reatores com e sem membrana, porém, para concentrações de DQO menores que 30% da DQO_0 , o reator com membrana mostrou-se mais eficiente, indicando provavelmente que compostos intermediários da reação de oxidação poderiam estar sendo reduzidos no cátodo.

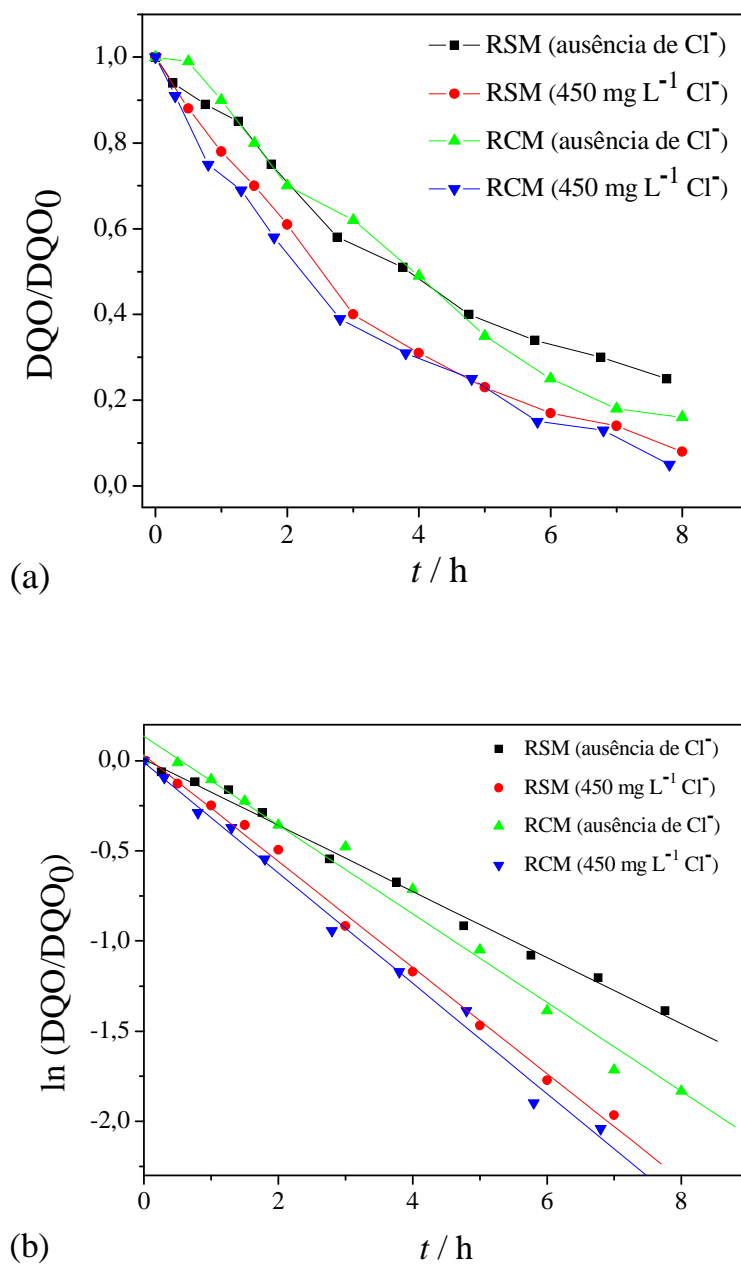


Figura 4.1 – DQO normalizada (a) e $\ln(DQO/DQO_0)$ (b) em função do tempo para reatores sem membrana (RSM) e com membrana (RCM), na ausência e na presença de Cl⁻. $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,07 \text{ m s}^{-1}$, DDB 28 cm², $L = 3,0 \text{ mm}$. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $V = 1,5 \text{ L}$.

Na Figura 4.2 é mostrado o potencial de célula ao longo do tempo de eletrólise. Considerando os experimentos utilizando reator com membrana pode-se observar uma acentuada diminuição do potencial de célula na primeira hora e meia de eletrólise e após este tempo o potencial se manteve praticamente constante em torno de um valor médio. Como

esperado a adição de cloreto acarretou em uma diminuição dos valores de potencial devido ao aumento da condutividade do eletrólito.

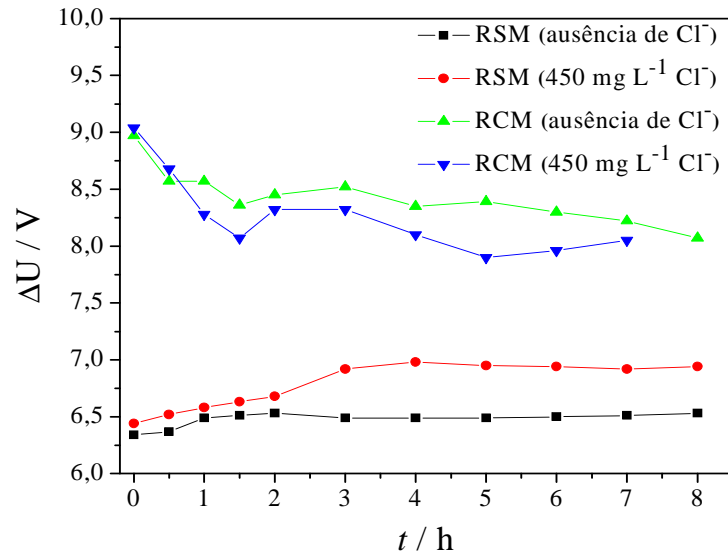


Figura 4.2 - Potencial de célula em função do tempo para reator sem membrana (RSM) e com membrana (RCM), na ausência e na presença de Cl⁻. $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,07 \text{ m s}^{-1}$, DDB 28 cm^2 , $L = 3,0 \text{ mm}$. $\text{DQO}_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$.

No caso do reator sem membrana, o comportamento oposto foi observado, pois o potencial aumentou nas duas primeiras horas do experimento e depois se manteve praticamente constante. Surpreendentemente, quando cloreto foi adicionado ao eletrólito, ocorreu um aumento do potencial de célula, principalmente após 3 horas de eletrólise.

De maneira geral observa-se que os maiores potenciais de célula são obtidos com o uso da membrana, tendo, portanto, um impacto direto sobre o consumo energético.

Diante dos resultados apresentados, decidiu-se por utilizar nas próximas etapas deste trabalho pela não utilização de uma membrana para separar os compartimentos anódico e catódico, uma vez que não houve uma melhoria expressiva da cinética de degradação e o aumento do potencial de célula levaria a um consumo energético exagerado. Há também o problema do pH que deve ser controlado durante o processo, pois o mesmo se desloca para valores muito elevados no comportamento anódico, o que poderia causar uma redução da taxa de reação, uma vez que as espécies de cloro formadas em pHs alcalinos têm menor poder oxidante. Além disto tudo, considerando-se uma posterior aplicação do reator em escala industrial, a não utilização de membrana simplifica em muito o projeto do reator, assim como os seus custos de instalação e operação.

4.2 - Influência do tipo e da concentração do eletrólito suporte sobre o processo de oxidação do fenol

A realização deste estudo deveu-se principalmente ao fato de que alguns dos efluentes reais provenientes da refinaria de petróleo possuíam uma baixa condutividade, o que demandaria então a necessidade de se adicionar um eletrólito suporte com a finalidade de diminuir o potencial de célula durante a eletrólise e, conseqüentemente, diminuir o consumo energético do processo. Diante disto, decidiu-se por investigar diferentes tipos de ânions que poderiam, ser candidatos à utilização como eletrólito suporte e que poderiam a princípio, causar uma melhoria na cinética da reação através da geração de agentes oxidantes.

A literatura cita que a utilização do DDB pode favorecer a formação de espécies superoxidadas de diversos ânions através da reação dos radicais hidroxilas com, por exemplo, PO_4^{2-} , CO_3^- e SO_4^{2-} , formando, desta maneira, perfosfato, percarbonato e persulfato, respectivamente (CAÑIZARES *et al.*, 2004; POLCARO *et al.*, 2008). Desta maneira, nesta etapa o objetivo foi verificar a influência de diversos tipos e concentrações de eletrólito suporte sobre o processo de oxidação do fenol e verificar a importância da formação dos intermediários citados sobre a cinética do processo. Foi estudada também a influência que a presença de íons cloreto em diferentes concentrações poderia exercer, tendo em vista a formação de intermediários reativos.

4.2.1 - Oxidação de fenol na ausência de íons cloreto

Na Figura 4.3 (a) e (b) são mostrados respectivamente os resultados de DQO/DQO_0 e CFT/CFT_0 em função do tempo utilizando-se diversos eletrólitos suporte na ausência de cloreto, respectivamente. Observa-se na Figura 4.3(a), novamente uma cinética de pseudo-primeira ordem de um processo típico controlado por transporte de massa, conforme pode ser comprovado pela linearidade do gráfico de $\ln(\text{DQO}/\text{DQO}_0)$ em função do tempo, mostrado na inserção da Figura 4.3(a) (BRITTO-COSTA e RUOTOLO, 2009). É interessante destacar na Figura 4.3 (a) e (b) que nos instantes iniciais da eletrólise o decaimento exponencial da CFT ocorre de maneira mais acentuada comparado com a remoção da DQO, indicando então que uma grande parcela da DQO removida estaria associada à oxidação dos compostos aromáticos. Levando-se em consideração a densidade de corrente aplicada e a concentração de fenol relativamente baixa, não está evidenciada nas curvas da Figura 4.3 nenhuma região de decaimento linear de concentração de DQO e CFT

em função do tempo, ou seja, não ocorre o controle cinético por transferência de carga nas condições estudadas.

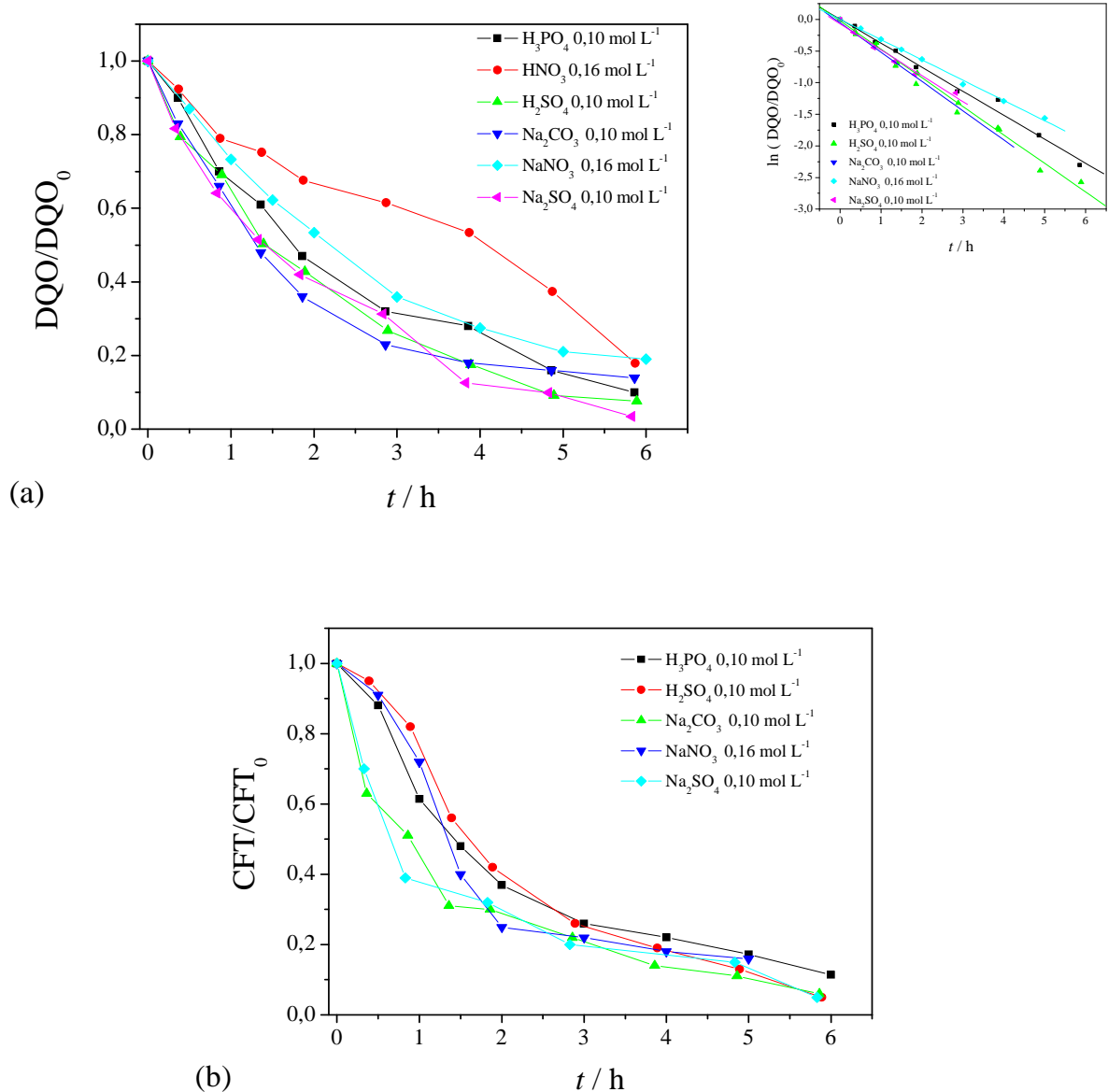


Figura 4.3 – DQO (a) e CFT (b) normalizadas em função do tempo de eletrólise para os diferentes tipos de eletrólitos utilizados. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$ (280 mg L^{-1} fenol), $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. Ânodo: DDB 70 cm^2 . $L = 5,0 \text{ mm}$, $V = 1,5 \text{ L}$. Inserção: $\ln(DQO/DQO_0)$ em função do tempo.

Nota-se claramente na Figura 4.3(a) que a utilização de eletrólitos contendo NO_3^- apresentam os piores resultados em termos de cinética de remoção da DQO, principalmente para o caso do ácido nítrico, em que se observou um comportamento atípico da curva de DQO normalizada em função do tempo e também uma mudança irreversível da coloração da solução, indicando uma possível formação de intermediários refratários ou então

a formação de nitrito pela redução do nitrato na superfície do cátodo nas condições de pH ácido (LI *et al.*, 2009). No caso da remoção de CFT, a utilização de nitrato de sódio apresenta um comportamento cinético similar ao observado para os demais eletrólitos suporte. A análise de CFT para a solução de ácido nítrico não foi realizada devido à interferência da coloração da solução sobre a análise colorimétrica de Folin-Ciocateau.

Considerando-se a remoção da DQO, apesar do comportamento anômalo da curva cinética obtida utilizando o eletrólito de HNO_3 e da cinética mais lenta usando NaNO_3 , após 6 horas de eletrólise observa-se que o percentual de DQO removida utilizando-se estes dois eletrólitos não é tão diferente se comparado com os eletrólitos contendo fosfato e carbonato.

A Figura 4.4 mostra a % removida de DQO e CFT para os diferentes tipos de eletrólito utilizados. Nesta Figura, as linhas vermelha e azul representam, respectivamente, os valores médios de DQO e CFT.

Em uma análise geral da Figura 4.4(a) constata-se que, com exceção do eletrólito de NaNO_3 , para a primeira hora de eletrólise os eletrólitos apresentam um desempenho muito parecidos entre si para a remoção de DQO e relativamente próximos ao valor médio de DQO. No entanto, para a remoção de CFT os eletrólitos de carbonato e sulfato de sódio se mostraram mais eficientes. Por outro lado, analisando-se a Figura 4.4(b), verifica-se que após 5 horas de eletrólise não há nenhuma diferença expressiva, tomando-se como referência os valores médios de DQO e CFT, entre as porcentagens de DQO e CFT removidas utilizando os diferentes eletrólitos estudados. A exceção ocorre somente para a remoção de CFT usando eletrólito suporte de NaNO_3 , que apresenta um resultado bastante inferior ao da média.

No que concerne à remoção de CFT percebe-se claramente que os eletrólitos suporte de carbonato de sódio e sulfato de sódio são mais eficazes nas primeiras horas de eletrólise, com valores de remoção bem maiores que a média, enquanto os eletrólitos ácidos (fosfórico e sulfúrico) apresentaram menores capacidades de redução de CFT. Uma possível explicação para este fato seria a influência do pH sobre o processo. Após 5 horas de eletrólise (Figura 4.4(b)) não fica mais evidente a influência do eletrólito suporte sobre a remoção de CFT, com exceção do ácido fosfórico que apresentou um resultado em torno de 15% inferior ao valor médio.

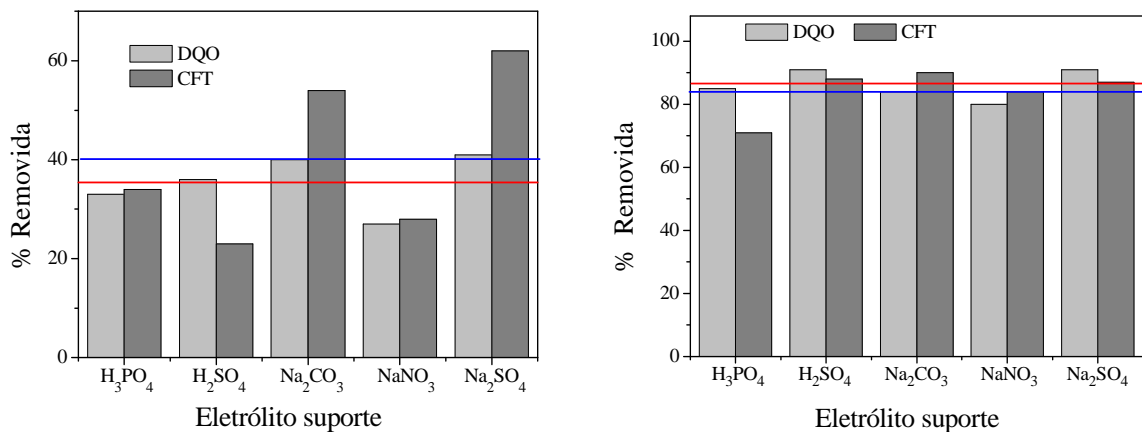


Figura 4.4 - Porcentagem de remoção de DQO e CFT após transcorridas (a) 1 hora e (b) 5 horas de eletrólise. as linhas vermelha e azul representam, respectivamente, os valores médios de DQO e CFT.

Na Figura 4.5(a) são mostrados os pHs iniciais e ao longo do tempo de eletrólise. Observa-se que, com exceção dos eletrólitos de nitrato e sulfato de sódio, o pH varia muito pouco durante o processo. Uma vez que prótons são gerados no ânodo e hidroxilas são geradas no cátodo, decorrentes da decomposição da água, quando existe a competição com uma outra reação no ânodo seria esperado então um desbalanceamento entre as quantidades de H^+ e OH^- liberadas na solução, fazendo então com que o pH aumente devido à formação de uma quantidade maior de hidroxilas no cátodo. Assim sendo, o comportamento das curvas de pH em função do tempo para os eletrólitos de $NaNO_3$ e Na_2SO_4 estão de acordo com o que foi discutido. No caso dos eletrólitos ácidos, devido ao valor muito baixo do pH, a quantidade de OH^- liberada no cátodo não seria suficiente então para ter um impacto significativo sobre o pH da solução, portanto, apenas um pequeno aumento do pH é observado. No caso do eletrólito de carbonato de sódio a pequena variação do pH observada poderia ser explicada pelo efeito tamponante deste tipo de solução.

Na Figura 4.5(b) é mostrado o potencial de célula ao longo do tempo de eletrólise. De maneira geral o potencial de célula varia muito pouco durante o processo, com exceção do eletrólito de HNO_3 em que há um aumento de aproximadamente 2 V após decorridas 6 horas de eletrólise, indicando que o comportamento observado e descrito anteriormente para este eletrólito estaria alterando a condutividade ou então proporcionando de alguma forma a passivação do eletrodo através da formação de nitrofenol.

Com relação aos valores de potencial de célula, como esperado os menores valores são obtidos com os eletrólitos ácidos devido às suas maiores condutividades. Diante disto, o processo deve ser então analisado não somente em função da capacidade de remoção,

mas também considerando o potencial de célula, pois ambos têm influência direta sobre o consumo energético (vide Equações 23 e 25).

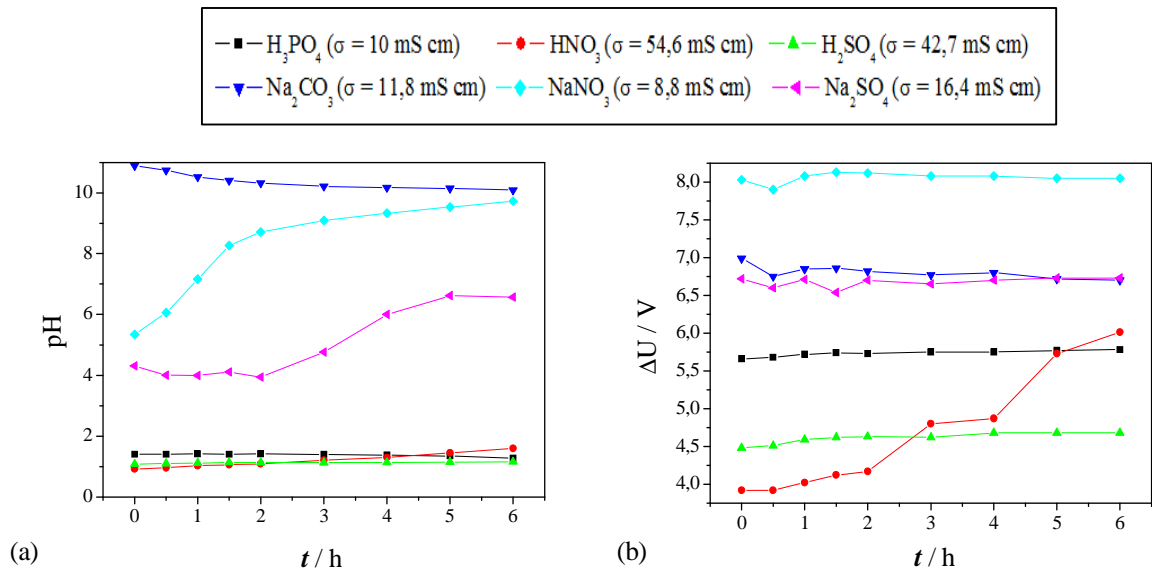


Figura 4.5 - pH (a) e potencial de célula (b) em função do tempo de eletrólise.

Observando-se os espectros de absorvância UV das soluções estudadas (Figura 4.6) em diferentes tempos de eletrólise percebe-se claramente o comportamento diferente do espectro para os eletrólitos suporte de ácido nítrico de nitrato de sódio. Nestes casos, logo na primeira meia hora de eletrólise a banda de absorção em 270 nm não fica mais evidente e passa a haver uma absorção entre os comprimentos de onda de 270 e 350 nm, indicando a formação de um intermediário da reação que aparentemente é refratário à oxidação eletroquímica, pois, mesmo após 6 horas de eletrólise, apesar da redução da DQO observada, não ocorre diminuição da absorvância nesta faixa de comprimento de onda. No caso do nitrato de sódio, apesar do comportamento do espectro para comprimentos de onda menores que 270 nm ser parecido com o do ácido nítrico, é possível observar uma diminuição da absorvância em 270 nm indicando a oxidação do fenol, porém o aumento da absorvância em comprimentos de onda superiores a este não é tão intensa quanto à observada para o ácido nítrico, confirmando mais uma vez que o baixo valor de pH seria determinante para a formação de produtos intermediários em meios contendo nitrato. Para os demais eletrólitos suporte, há uma diminuição gradual da absorvância nos comprimentos de onda de 210 e 270 nm indicando a oxidação do anel aromático e, da mesma forma como colocado anteriormente, o não surgimento de uma nova banda de absorção poderia ser um indicativo que a oxidação estaria ocorrendo sem a formação ou então com a formação pouco significativa de compostos intermediários de menor estado de oxidação.

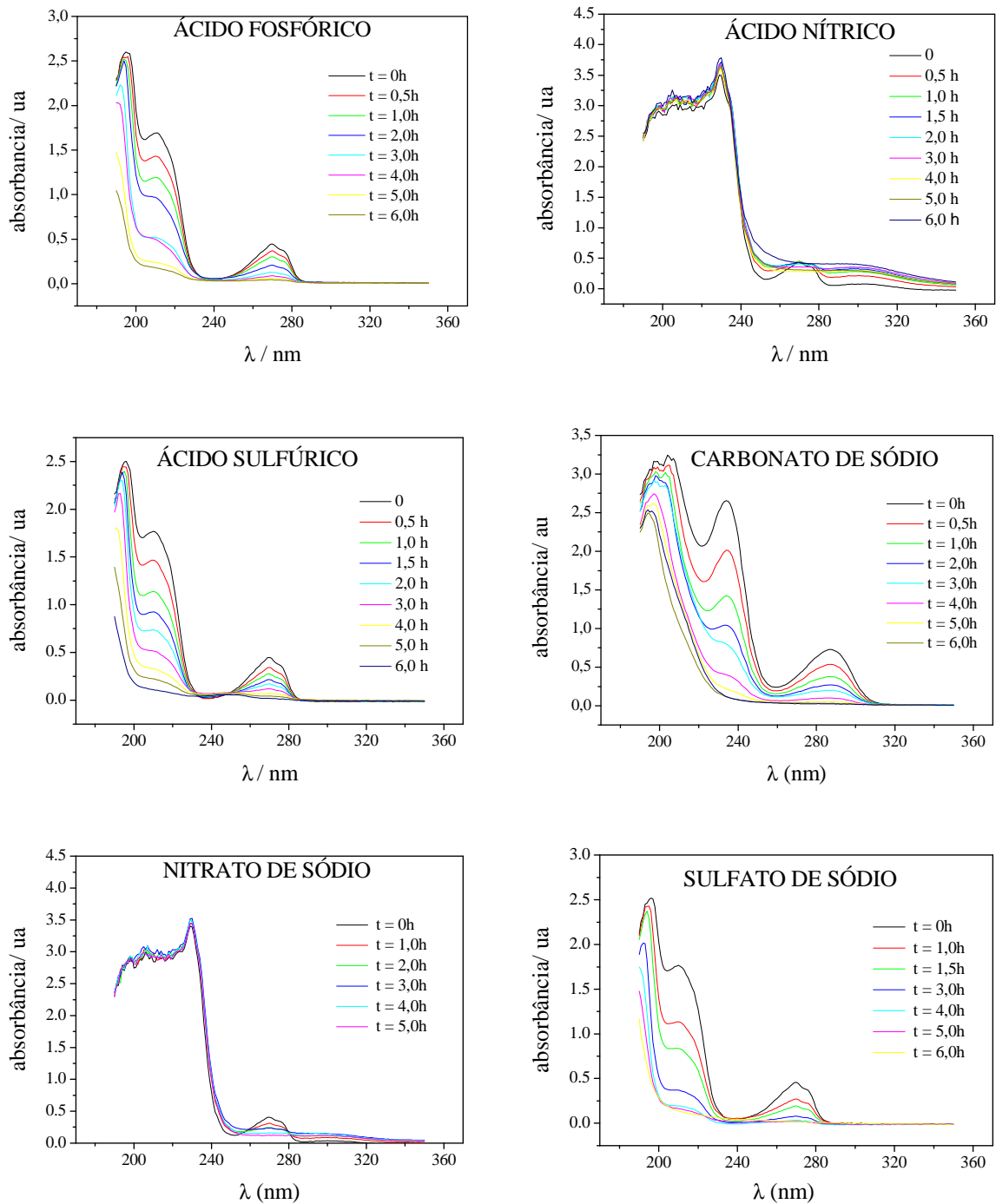


Figura 4.6 - Espectros de absorvância UV obtidos em diferentes tempos de eletrólise do fenol.

Utilizando os dados mostrados na Figura 4.3(a) e 4.5(b) e as Equações 24 e 26, foram calculados então os valores globais de eficiência de corrente e consumo energético mostrados na Figura 4.7 (a) e (b), respectivamente. Verifica-se nesta figura que apesar dos eletrólitos suporte de sulfato e carbonato de sódio apresentarem os melhores resultados de ECG comparados com o ácido sulfúrico, o menor valor de potencial de célula obtido com a

solução ácida resulta em um menor consumo energético entre todos os eletrólitos estudados. Estes resultados serão discutidos mais detalhadamente mais adiante quando será feita uma comparação com os resultados das eletrólises realizadas na presença de íons cloreto.

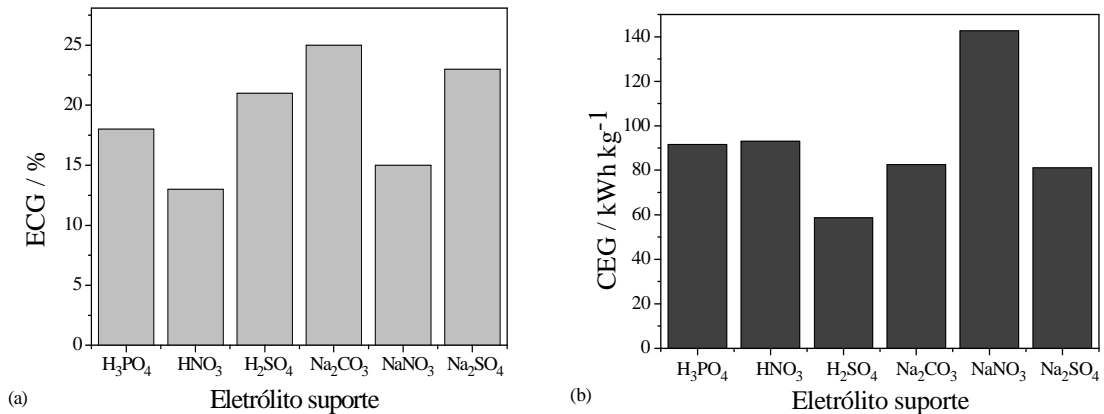


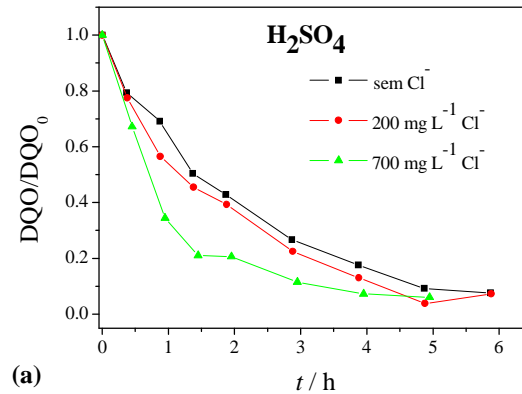
Figura 4.7 - (a) ECG e (b) CEG em função do eletrólito suporte considerando-se o tempo necessário para remoção de 80% da DQO da solução

Diante dos resultados apresentados, ficou claro que a utilização de eletrólitos suporte contendo o ânion nitrato não é viável de ser utilizado. Com relação ao ácido fosfórico, apesar dos bons resultados obtidos em termos de cinética, ECG e CEG, o seu preço mais elevado comparado ao dos demais eletrólitos suporte não justificaria sua utilização considerando os resultados apresentados. Diante disto, foram escolhidos os eletrólitos suporte de ácido sulfúrico, carbonato de sódio e sulfato de sódio para serem estudados na oxidação de fenol na presença de cloreto.

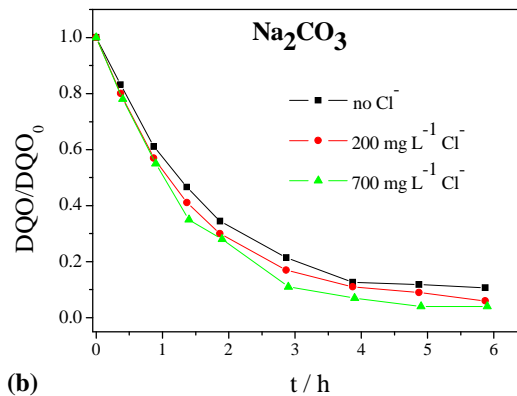
4.2.2 - Oxidação de fenol na presença de íons cloreto

A oxidação de fenol usando H₂SO₄, Na₂CO₃ e Na₂SO₄ foi estudada na presença de duas concentrações de cloreto: 200 e 700 mg L⁻¹. Os resultados são mostrados na Figura 4.8, em que é possível observar que a presença de cloreto parece ter influência sobre o processo principalmente para os experimentos realizados em meio contendo sulfato. Para os eletrólitos suporte de ácido sulfúrico e sulfato de sódio o aumento da concentração de cloreto acarreta em uma melhoria da cinética de oxidação principalmente nas três primeiras horas do processo. No entanto, no caso do ácido sulfúrico nota-se que após 5 horas de eletrólise a porcentagem de DQO removida é praticamente a mesma (aproximadamente 93%), não havendo então nenhuma

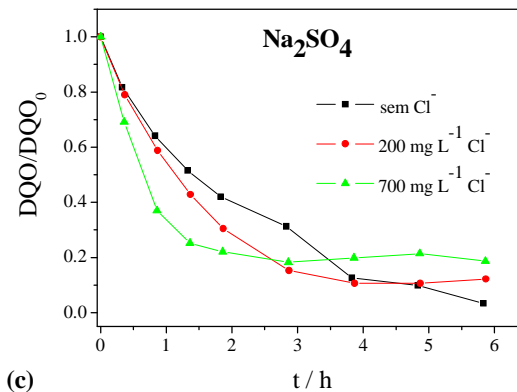
vantagem em se adicionar cloreto ao sistema. Por outro lado, utilizando-se como eletrólito suporte o sulfato de sódio nota-se que para uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} ocorre, transcorrido determinado tempo de eletrólise, uma interrupção do processo de redução da DQO, indicando que intermediários refratários à oxidação eletroquímica (que poderiam ser organoclorados) estariam sendo gerados quando cloreto é adicionado ao sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8 - DQO normalizada em função do tempo na ausência e presença de cloreto. (a) ácido sulfúrico, (b) carbonato de sódio e (c) sulfato de sódio. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$ (280 mg L^{-1} fenol), $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. Ânodo: DDB 70 cm^2 . Concentração de eletrólito suporte: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $L = 5,0 \text{ mm}$, $V = 1,5 \text{ L}$

Foi feita uma réplica deste experimento que confirmou o comportamento desta curva. De fato, este argumento é reforçado quando se analisa os espectros de absorbância UV mostrados na Figura 4.9, em que é possível observar claramente o surgimento de uma nova banda de absorção em aproximadamente 240 nm quando se utiliza H_2SO_4 em presença de 200 mg L^{-1} de Cl^- . O surgimento desta banda de absorção neste comprimento de onda ocorre para todos os eletrólitos contendo sulfato e cloreto, porém está ausente quando se utiliza meio de carbonato.

Contudo, é importante observar nos espectros de absorbância dos eletrólitos contendo sulfato que, após 5 ou 6 horas de eletrólise, as bandas de absorção típicas do fenol (em 210 e 270 nm) praticamente desapareceram. Da mesma forma, a banda de absorção no comprimento de onda de 240 nm também desaparece, indicando então, ao contrário do que mostra a Figura 4.8(c), que o intermediário formado estaria sendo degradado, porém a redução equivalente em termos de DQO não estaria sendo contabilizada, indicando possivelmente a interferência de algum outro produto formado durante a eletrólise em meio de cloreto sobre a análise de DQO.

A Figura 4.10 mostra a remoção de CFT em função do tempo de eletrólise. Observa-se que o comportamento das curvas de remoção de CFT em função do tempo é bastante similar ao observado para a remoção da DQO, porém, verifica-se que o tempo necessário para a remoção de CFT é menor que aquele necessário para a remoção da DQO, sendo este resultado mais expressivo para as oxidações realizadas em meios de sulfato. Da mesma forma que ocorre com a DQO, o aumento da concentração de cloreto promove um aumento da cinética de degradação de CFT no caso dos eletrólitos contendo ânions sulfato, indicando então que uma maior concentração de cloreto implicaria na formação de uma maior quantidade de intermediários reativos, que no caso do pH do eletrólito de ácido sulfúrico seriam $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ e Cl_3^- e no caso do sulfato de sódio seriam $\text{HOCl}_{(\text{aq})}$ e OCl^- (CHENG e KELSALL, 2007), de acordo com os valores de pH reportados na Figura 4.11(a). Um comportamento inverso é observado para o meio contendo carbonato, o que poderia ser explicado por seu comportamento em termos de pH, o qual permanece em torno de 11 durante todo o processo. Neste valor de pH, a principal espécie de cloro formada é OCl^- . (CHENG e KELSALL, 2007).

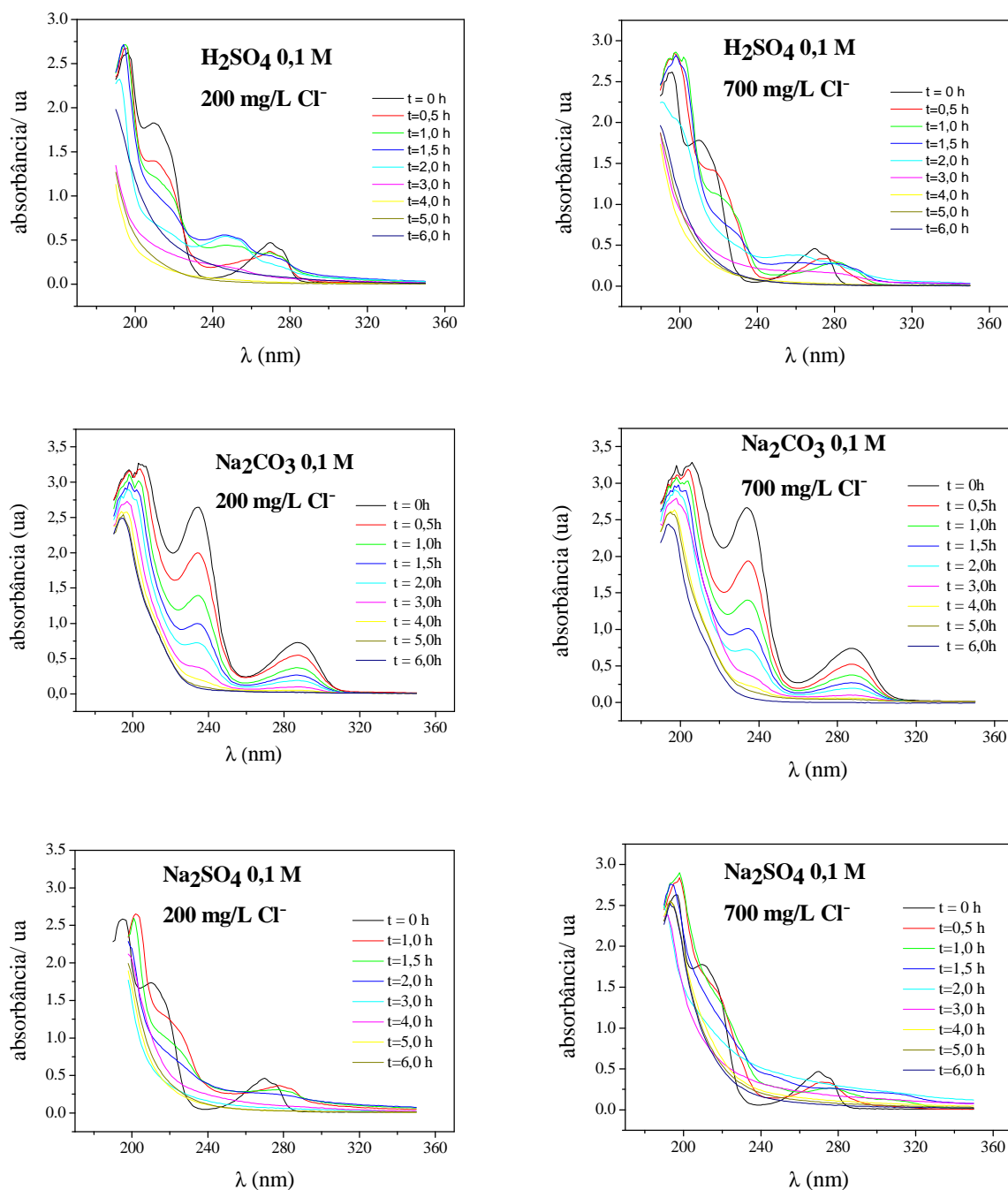


Figura 4.9 - Espectros de absorvância UV obtidos em diferentes tipos de eletrólito suporte contendo cloreto.

Com relação ao pH e ao potencial de célula durante o processo de eletrólise, a Figura 4.11(a) mostra que a elevação do pH observada na ausência de cloreto se repete, porém desta vez de forma mais intensa, indicando então que as reações de oxidação do cloreto que ocorrem no ânodo estariam levando a uma liberação ainda menor de prótons resultantes da oxidação da água e, desta maneira, o desbalanceamento entre OH^- gerados no cátodo e H^+ gerados no ânodo favorecem ainda mais o aumento do pH até atingir-se um estado

estacionário. Nos outros casos, a adição de cloreto nas concentrações estudadas não teve uma grande influencia sobre o pH pelas mesmas razões detalhadas anteriormente para o caso das eletrólises realizadas na ausência de cloreto.

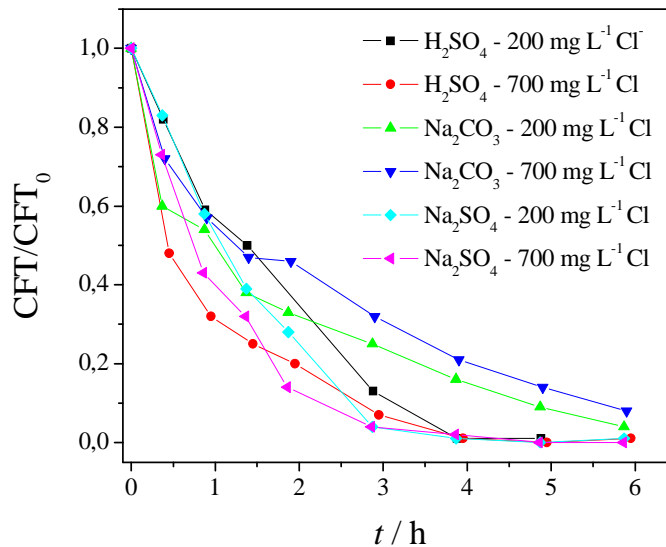


Figura 4.10 - CFT normalizada em função do tempo de eletrólise para os diferentes tipos de eletrólitos utilizados em meio contendo cloreto. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$ (280 mg L^{-1} fenol), $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\nu = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. Ânodo: DDB 70 cm^2 . Concentração inicial do eletrólito suporte: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $L = 5,0 \text{ mm}$, $V = 1,5 \text{ L}$.

Com relação aos potenciais de célula, Figura 4.11(b), observa-se que de maneira geral houve apenas uma pequena variação no início do processo com a posterior estabilização de seu valor durante praticamente todo processo de eletrólise. A adição de cloreto teve um efeito menor para os eletrólitos contendo ânions sulfato, porém é surpreendente que o potencial de célula tenha aumentado, uma vez que a presença de cloreto causaria um pequeno aumento da condutividade ou então não a alteraria significativamente. A exceção foi para o eletrólito de carbonato de sódio, em que a adição de 200 e 700 mg L^{-1} causou uma diminuição do potencial de célula médio de $6,8 \text{ V}$ para $6,0 \text{ V}$, o que não é possível de ser explicado somente pela alteração da condutividade. Uma possível explicação seria a formação de uma camada passivante decorrente da formação de um filme de polímero (TAHAR e SAVALL, 2011) nas condições de pH e densidade de corrente utilizados. Quando em meio de cloreto a formação deste filme passivante seria evitada e como consequência o potencial de célula diminuiu.

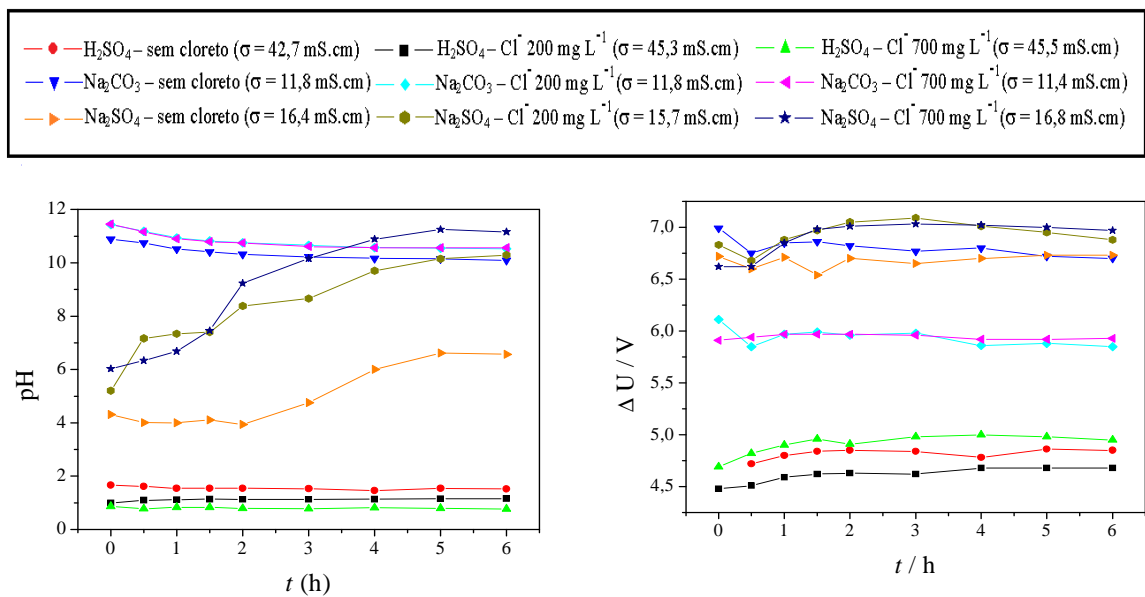


Figura 4.11 - (a) pH e (b) potencial de célula em função do tempo de eletrólise para os diferentes eletrólitos suporte estudados em ausência e presença de cloreto.

Finalmente, utilizando-se os dados da Figura 4.8 calculou-se a eficiência de corrente e o consumo energético globais do processo de eletrólise Figura 4.12. Comparando-se com a Figura 4.7(a) verifica-se que há uma melhoria do processo em termos de eficiência de corrente quando se adiciona cloreto. Isso fica evidente levando-se em consideração que a maior ECG obtida na ausência de cloreto é aproximadamente igual à menor ECG obtida na presença de cloreto. Esse resultado se repete com relação ao CEG. Com exceção do eletrólito de ácido sulfúrico em condições de 200 mg L^{-1} de Cl^- , em que a ECG foi um pouco menor que as demais, verifica-se que o tipo de eletrólito suporte e as concentrações de cloreto tiveram pouca influência sobre a ECG, ficando esta na faixa de 30 a 38%, aproximadamente. No entanto, houve uma grande influência sobre o CEG, sendo os melhores resultados obtidos para o ácido sulfúrico, não somente devido ao menor valor de potencial de célula, mas principalmente ao aumento da cinética da reação obtida nas condições de 700 mg L^{-1} . De fato, nas condições de pH obtidas com o eletrólito de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a reação de cloreto predominante é a formação de $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ e Cl_3^- , os quais tem um poder de oxidação maior do que o hipoclorito formado em condições de pH básico e próximo ao neutro, que é o caso dos pHs obtidos para as soluções de carbonato e sulfato de sódio, o que explicaria também a menor influência da concentração de cloreto sobre a ECG e CEG para estes eletrólitos.

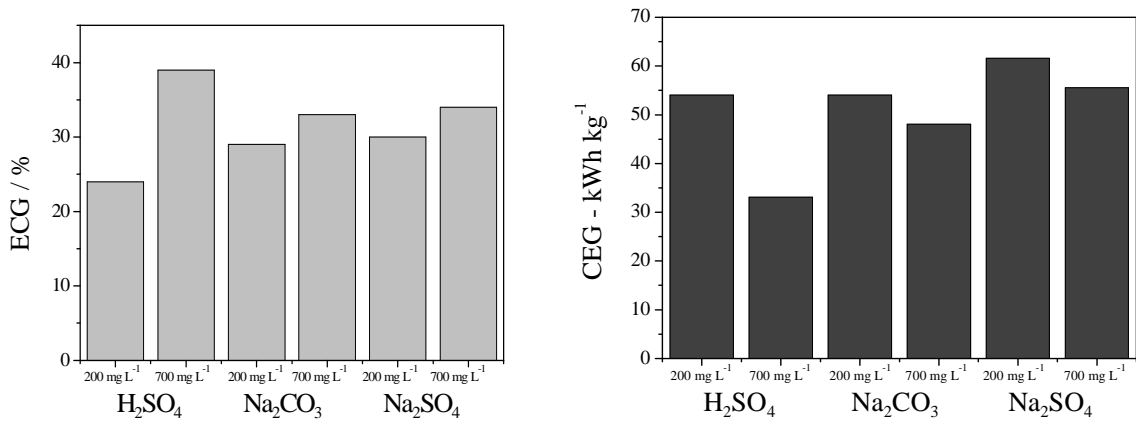


Figura 4.12 - (a) ECG e (b) CEG em função do eletrólito suporte considerando-se o tempo necessário para remoção de 80% da DQO da solução.

Em uma comparação geral dos diferentes eletrólitos suporte na presença e ausência de cloreto, mostrada na Figura 4.13, verifica-se que não há uma diferença tão expressiva da remoção de DQO e CFT na presença de cloreto em função do tipo de eletrólito suporte empregado, principalmente considerando-se os valores médios de %Remoção de DQO e CFT representados pelas linhas vermelha e azul, respectivamente. A exceção seria o eletrólito de sulfato de sódio na presença de 700 mg L⁻¹ Cl⁻ que apresenta uma menor redução de DQO comparada com a média, porém, as possíveis causas da baixa remoção de DQO nesta condição já foram apontadas anteriormente. Por outro lado, utilizando-se este eletrólito obtém-se uma remoção de CFT bem maior que a média utilizando-se concentrações de cloreto de 200 e 700 mg L⁻¹.

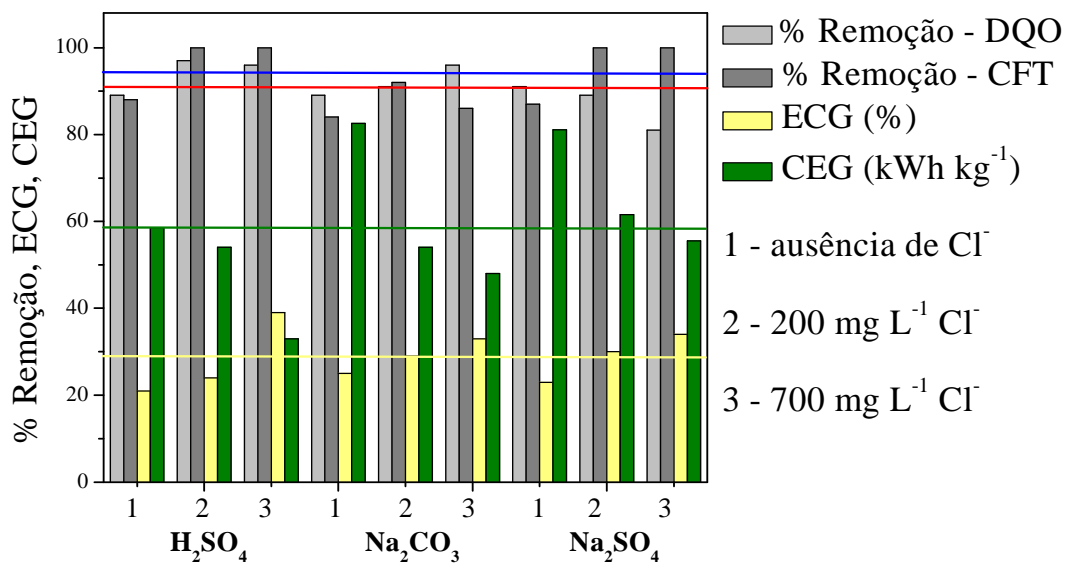


Figura 4.13 - Porcentagem de remoção de DQO e CFT considerando-se 5 horas de eletrólise, ECG e CEG para os eletrólitos suporte de H₂SO₄, Na₂CO₃ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, na ausência e presença de cloreto.

Diante dos resultados apresentados, a hipótese de que a formação de persulfatos e percarbonatos poderia interferir de forma significativa no processo de oxidação do fenol poderia ser descartada, uma vez que os diferentes eletrólitos suporte estudados não tiveram impacto nem positivo nem negativo que ficaram evidentes sobre a %Remoção ou eficiência de corrente. No entanto, a presença do ânion cloreto é importante e de maneira geral leva a uma melhoria da remoção de DQO e CFT com relação à média dos valores obtidos. A melhoria da cinética de remoção de DQO e CFT tem impacto direto sobre a ECG, desta forma, a adição de cloreto e o favorecimento da formação de espécies de cloro mais oxidantes em pHs mais baixos mostram que a utilização do ácido sulfúrico como eletrólito suporte seria a melhor opção, fornecendo os menores valores de consumo energético. No entanto, em termos práticos, a acidificação do efluente pode não ser interessante por exigir uma quantidade elevada de ácido e também de produtos químicos para a neutralização antes do descarte, o que implicaria então em custos elevados. As alternativas restantes seriam a utilização do carbonato ou do sulfato de sódio. No caso do sulfato, apesar dos valores de ECG serem ligeiramente maiores do que aqueles observados para o carbonato, o consumo energético é maior devido principalmente ao maior potencial de célula obtido nas eletrólises contendo sulfato, a despeito da condutividade deste eletrólito ser um pouco maior do que a condutividade das soluções de carbonato. Esses resultados sugerem então que a concentração de sulfato e carbonato poderiam então contribuir para uma redução ainda maior do consumo energético.

4.2.3 - Efeito da concentração de eletrólito suporte sobre o processo

Nesta etapa foi estudada a oxidação de fenol usando H_2SO_4 , Na_2CO_3 e Na_2SO_4 nas concentrações 0,1 e 1,0 M com o objetivo de se verificar a influência da concentração do eletrólito suporte sobre a cinética, mas principalmente sobre o consumo energético.

Na Figura 4.14 (a) e (b) são mostrados os resultados de DQO e CFT normalizada em função do tempo, respectivamente, tendo como parâmetro o tipo e concentração do eletrólito suporte. Observa-se que o aumento da concentração do eletrólito suporte de Na_2SO_4 não alterou a cinética de redução da DQO, enquanto que para os eletrólitos de H_2SO_4 e Na_2CO_3 o aumento da concentração causou uma grande diminuição da cinética de reação. Réplicas destes experimentos confirmaram estes resultados. Uma explicação para esse fato pode ser uma competição com o pelos sítios ativos do eletrodo com os íons do sais. Outra explicação para o caso do H_2SO_4 é que a alta concentração de sulfato esteja

favorecendo a formação do ácido persulfúrico que em solução é bastante estável e se decompõe a ácido sulfúrico novamente (AGOSTINHO *et al.*, 2004; KOLTHOFF e MILLER, 1951). Com relação à redução de CFT verifica-se um comportamento semelhante ao observado anteriormente, porém a utilização de uma maior concentração de eletrólito suporte contendo ânions sulfato levou a uma grande melhoria da degradação de compostos fenólicos, enquanto o aumento da concentração de carbonato praticamente não alterou a cinética de remoção de CFT.

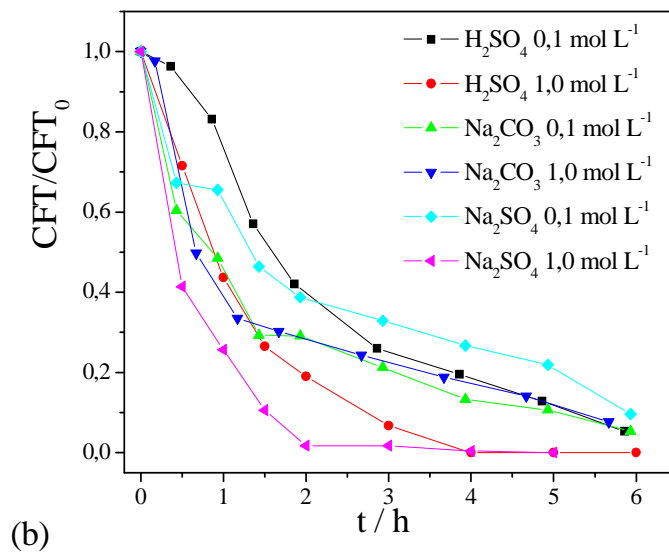
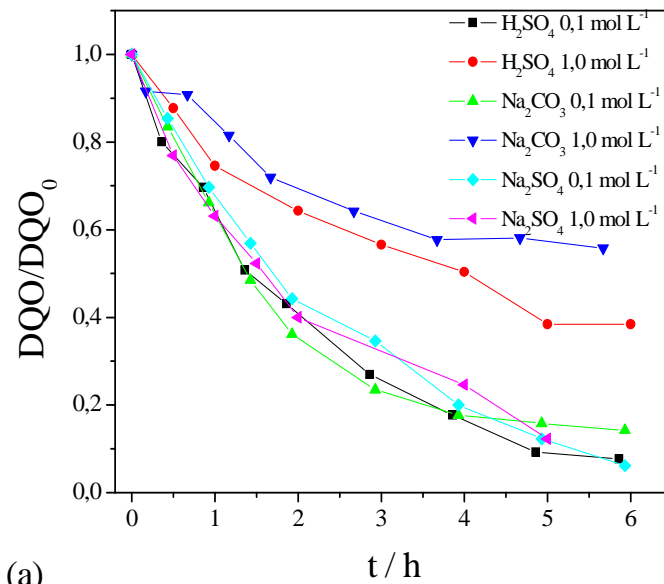


Figura 4.14 - DQO (a) e CFT (b) normalizados em função do tempo tendo como parâmetro o tipo e a concentração de eletrólito suporte. $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. DDB 70 cm^2 , $L = 5,0 \text{ mm}$. $\text{DQO}_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$.

Na Figura 4.15(a) é mostrada a variação do pH ao longo do tempo de eletrólise. Verifica-se que, com exceção do eletrólito sulfato de sódio $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ o pH varia muito pouco durante o processo. Devido à sua alta concentração, não foi possível medir o pH do ácido sulfúrico $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. É interessante notar que o aumento do pH da solução de Na_2SO_4 é intensificado quando se aumenta sua concentração, porém, apesar de se atingir um pH em torno de 12 após 4 horas de eletrólise, este fato não teve influência sobre a cinética do processo. No entanto, cabe ressaltar que estes experimentos foram realizados na ausência de íons cloreto e na condição em que estes íons estejam presentes essa variação de pH pode afetar a cinética pois a formação do intermediário de cloro é fortemente dependente do pH.

Na Figura 4.15(b) é mostrado o potencial de célula em função do tempo de eletrólise. De maneira geral o potencial de célula varia muito pouco durante o processo, com exceção dos eletrólitos do carbonato de sódio e sulfato de sódio nas menores concentrações em que há um decaimento de aproximadamente $1,5 \text{ V}$ nos primeiros instantes de eletrólise. Como esperado, menores valores de potencial de célula são obtidos para as maiores concentrações de eletrólito suporte devido às suas maiores condutividades. No entanto, para o eletrólito suporte de Na_2SO_4 , a diminuição do potencial de célula devido ao aumento da concentração é muito pequeno, de maneira que $\Delta U_{\text{médio}}$ são praticamente iguais.

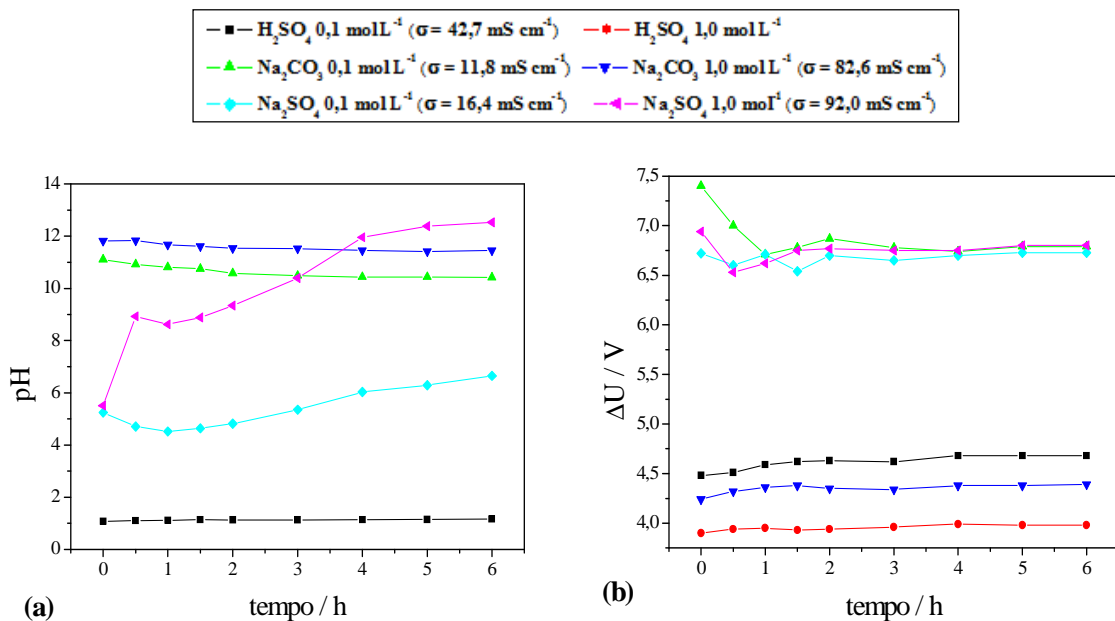


Figura 4.15 - pH (a) e potencial de célula (b) em função do tempo de eletrólise.

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores de potencial de célula médio, ECG e CEG para o processo de oxidação usando os diferentes tipos e concentrações de eletrólito

suporte estudados. Constata-se que o aumento da concentração de eletrólito suporte não acarreta nem uma melhoria da ECG nem do CEG, portanto, o uso de uma quantidade menor de Na_2SO_4 ou Na_2CO_3 seria suficiente para promover uma diminuição do potencial de célula sem comprometer a eficiência.

Tabela 4.1 - Condutividade, potencial de célula médio, pH médio, ECG e CEG para os diferentes tipos e concentrações de eletrólito suporte estudados.

Eletrólito suporte	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$	$\Delta U_{\text{médio}} / \text{V}$	$\text{pH}_{\text{médio}}$	ECG / %	CEG / kWh kg ⁻¹
H_2SO_4 0,1 mol L ⁻¹	42,7	4,6	1,08	21,5	57
H_2SO_4 1,0 mol L ⁻¹	455	3,9	-	-	-
Na_2CO_3 0,1 mol L ⁻¹	11,8	6,8	10,7	21,9	84
Na_2CO_3 1,0 mol L ⁻¹	82,6	4,3	11,6	-	-
Na_2SO_4 0,1 mol L ⁻¹	16,4	6,7	4,31	20,5	92
Na_2SO_4 1,0 mol L ⁻¹	92,0	6,7	4,6	19,5	103

*Considerando o tempo remoção de 80% da DQO inicial ($t_{80\%}$).

Para os experimentos posteriores foi escolhido o sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, pois, considerando que em muitos efluentes reais há a presença de íon cloreto, os menores valores de pH proporcionados pela utilização de Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ favoreceria a formação de espécies mais oxidantes de cloro, conforme discutido anteriormente e mostrado no diagrama mostrado na Figura 2.5.

Na Figura 4.16 são mostrados os espectros UV da solução ao longo do tempo de eletrólise para os eletrólitos de H_2SO_4 e Na_2CO_3 nas concentrações de 0,1 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹. Para o eletrólito suporte de Na_2SO_4 não houve diferenças significativas entre os espectros obtidos nas duas concentrações estudadas. Observa-se que tanto para o eletrólito suporte de H_2SO_4 quanto para o Na_2CO_3 ocorre uma alteração significativa dos espectros de absorção, no entanto, os espectros após 5 e 6 horas de eletrólise são semelhantes para as duas concentrações, não refletindo, portanto, a grande diferença nas cinéticas de remoção de DQO mostrada na Figura 4.14(a). Possíveis interferências na análise de DQO por compostos orgânicos intermediários poderiam explicar esses resultados, uma vez que a realização de réplicas destes experimentos confirmou o comportamento das curvas mostradas na Figura 4.14(a).

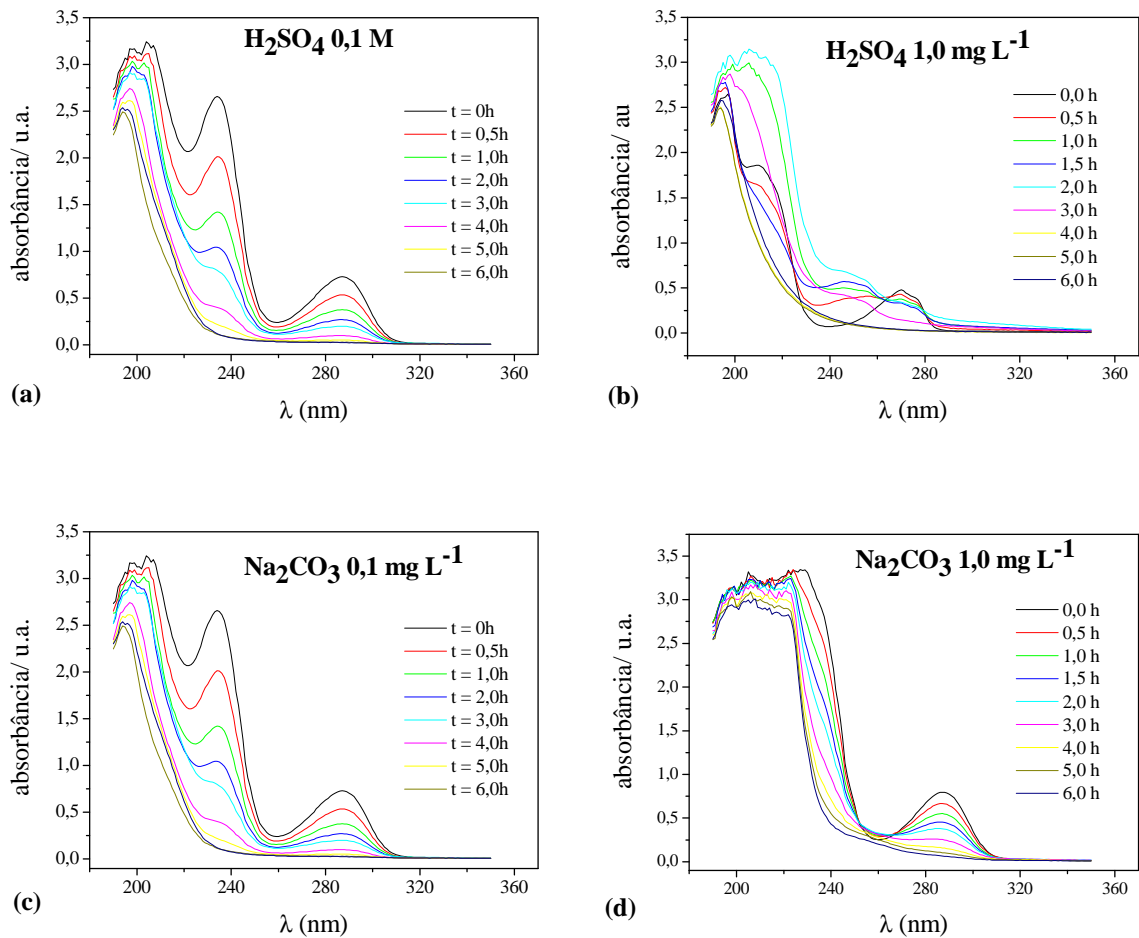


Figura 4.16 - Espectros de absorvância UV para os diferentes tipos e concentrações de eletrólito suporte.

4.3 - Análise da interação de variáveis de processo e de projeto

Nesta etapa verificou-se como a variação da distância entre os eletrodos poderia minimizar o consumo energético do processo de eletroxidação, uma vez que o potencial de célula depende diretamente desta variável. Estudou-se também o efeito simultâneo das variáveis de processo densidade de corrente e velocidade de escoamento. Os valores de densidade de corrente escolhidos para serem utilizados nesta etapa foram estipulados com base na corrente limite do processo, portanto, em uma etapa preliminar, determinou-se o valor da corrente limite em função da velocidade de escoamento e da concentração de fenol.

4.3.1 - Determinação da corrente limite para o processo de oxidação do fenol

Nesta etapa determinou-se o coeficiente de massa em função da velocidade de escoamento visando determinar a corrente limite para o processo. Para tanto, foram determinados experimentalmente o coeficiente de difusão do fenol e a espessura da camada limite difusiva.

4.3.1.1 - Determinação do coeficiente de difusão do fenol

Para a determinação do coeficiente de difusão do fenol utilizou-se o equipamento mostrado na Figura 3.3 e a Equação 29 (GUBULIN e TOBINAGA, 1990).

$$\ln \left[\frac{(C_f^1 - C_f^2)}{(C_0^1 - C_0^2)} \right] = -\beta Dt \quad (29)$$

C_f e C_0 referem-se à concentração (ou absorvância) da espécie que se deseja medir o coeficiente de difusão (D), β é a constante de célula e t o tempo do experimento. Os índices 1 e 2 referem-se ao compartimentos da célula de difusão da Figura 3.3.

O primeiro passo consistiu em se determinar experimentalmente a constante de célula usando para tanto um sistema com solução de KCl, cujo coeficiente de difusão é conhecido. Porém, antes de se determinar o coeficiente de difusão para o sistema KCl-H₂O tomou-se o cuidado de se determinar a velocidade de rotação mínima de agitação a fim de minimizar o efeito da camada limite hidrodinâmica, tornando-a desprezível em comparação com a espessura do diafragma poroso. A velocidade de rotação determinada foi de 465 rpm e foi utilizada em todos os experimentos com a célula de difusão. Seguindo-se o procedimento experimental descrito anteriormente, a Equação 29 e conhecendo-se o coeficiente de difusão para o sistema KCl-H₂O a 25°C (WOLF e TILLEY, 1967), a constante de célula β foi determinada como sendo $1,22 \times 10^5 \text{ m}^{-2}$.

Uma vez conhecida a constante de célula determinou-se então o coeficiente de difusão do fenol em meio aquoso e em uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na₂SO₄. Os resultados de absorvância medidos para o fenol ($\lambda = 270 \text{ nm}$) ante e após 30 minutos são

mostrados na Tabela 4.2. Aplicando-se novamente a Equação 29 obteve-se o coeficiente de difusão para o fenol, $D = 1,28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4.2 - Absorbâncias iniciais e finais na célula de difusão após 1800 s.

	Compartimento 1	Compartimento 2
Absorbância inicial	0,615	1,509
Absorbância final	0,658	1,332

4.3.1.2 - Determinação da espessura da camada limite difusiva (δ)

A Figura 4.17 mostra os voltamogramas para o sistema ferri/ferrocianeto obtidos para diferentes velocidades de escoamento aplicadas ao reator da Figura 3.2(a) com distâncias entre os eletrodos de 1,0 mm e 3,0 mm. Observa-se claramente o patamar de corrente limite em função das diferentes velocidades de escoamento estudadas. Os valores de corrente limite foram determinados tomando-se como referência o potencial de $-0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (Figura 4.18(a)).

Utilizando-se os valores de I_L obtidos a partir da Figura 4.17 e substituindo-os na Equação 30 obtém-se a Figura 4.18(a) que mostra o coeficiente de transporte de massa em função da velocidade de escoamento. Em seguida, utilizando a relação $k_m = D/\delta$ ($D = 1,28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) obtém-se a curva de δ em função velocidade de escoamento mostrada na Figura 4.18(b).

$$I_L = \frac{zF}{M} k_m A C \quad (30)$$

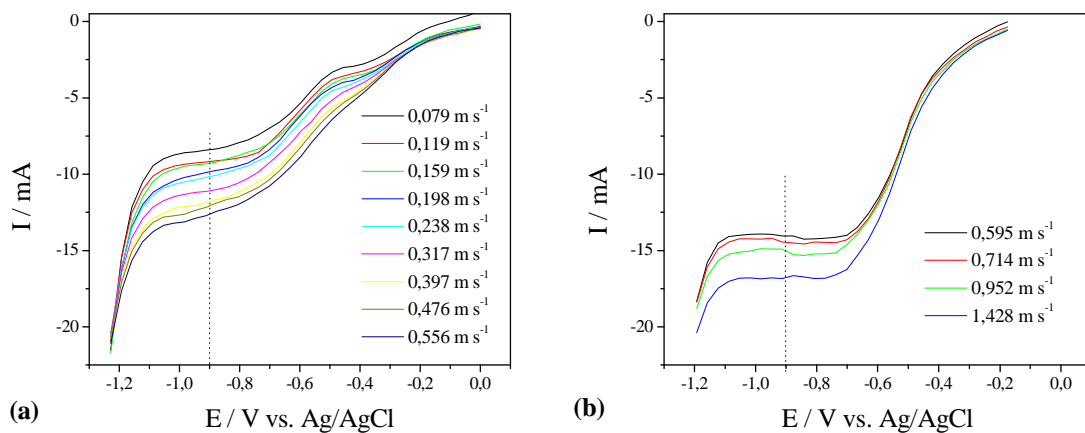


Figura 4.17 - Voltamogramas para o sistema ferri/ferrocianeto. (a) $L = 3,0 \text{ mm}$, (b) $1,0 \text{ mm}$. Eletrodo: DDB 70 cm^2 . Eletrólito: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .

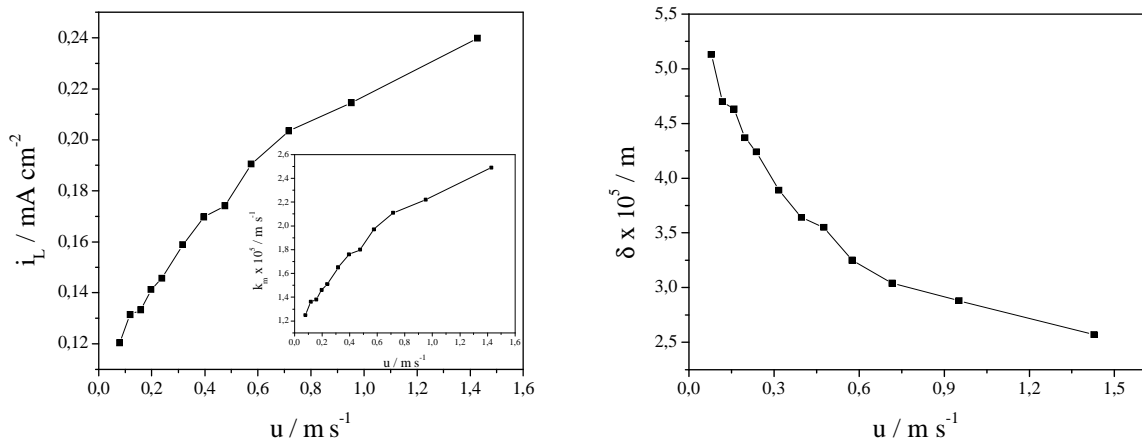


Figura 4.18 - a) i_L (inserte: k_m) e b) δ em função da velocidade de escoamento para o reator da Figura 3.2(a).

4.3.1.3 - Determinação da corrente limite para o fenol

Conhecendo-se o valor de δ e D_{fenol} calculou-se então os valores de densidade de corrente limite para o eletrodo de DDB de 70 cm^2 em função da velocidade de escoamento e da concentração de fenol usando-se a Equação 30.

Os valores de i_L em função da velocidade de escoamento e da concentração são mostrados na Figura 4.19, na qual é possível observar que um aumento tanto da velocidade como da concentração promovem um aumento de i_L , sendo este aumento mais intenso para valores elevados de velocidade e concentração de fenol. A superfície mostrada na Figura 4.10 foi gerada utilizando-se o software Statística 6.0, que fornece também a equação desta superfície (Equação 31), a qual foi usada para determinar os valores de I_L usados na etapa seguinte.

$$i_L (\text{mA/cm}^2) = -9,34 + 44,18u + 0,075C - 31,18u^2 + 0,054uC - 3,04 \times 10^{-9}C^2 \quad (31)$$

onde C está em mg L^{-1} e u em m s^{-1} .

O objetivo principal desta etapa foi estudar o papel da variável “distância entre eletrodos” (L) principalmente sobre o potencial de célula e, conseqüentemente, sobre o consumo energético. Uma vez que a densidade de corrente e a velocidade de escoamento influenciam sobre a taxa de formação e a remoção de bolhas nas superfícies dos eletrodos, respectivamente, estas variáveis foram incluídas na análise pois poderiam ter um efeito de interação com a variável L .

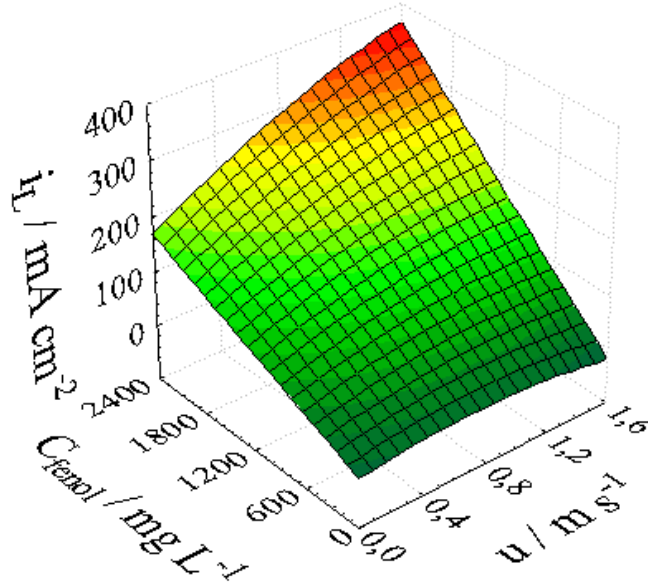
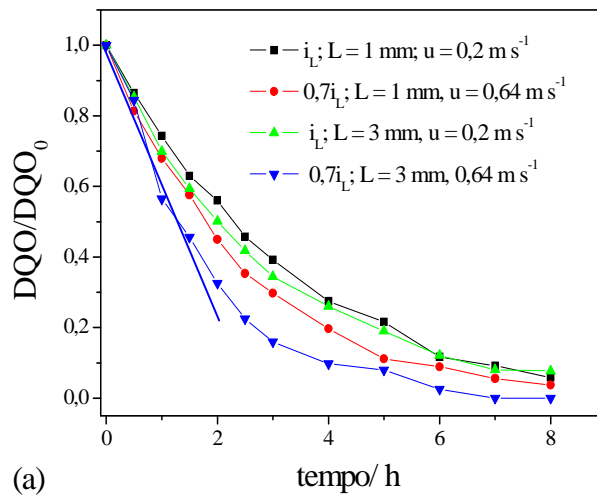


Figura 4.19 - i_L em função de C e u .

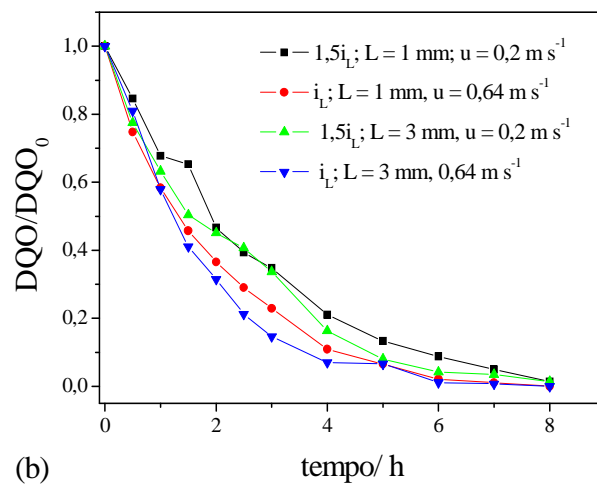
4.3.2 - Efeitos da densidade de corrente, velocidade de escoamento e distância entre eletrodos sobre o processo de oxidação de fenol

A Figura 4.20(a) e (b) mostram os resultados da degradação do fenol em termos de DQO normalizada em função do tempo de eletrólise para densidades de corrente de 34 mA cm^{-2} e 50 mA cm^{-2} respectivamente. Os valores de densidade de corrente utilizados correspondem aos valores de densidade de corrente limite quando as velocidades de escoamento utilizadas são de $0,2 \text{ m s}^{-1}$ ($I_L = 2,38 \text{ A}$) e $0,64 \text{ m s}^{-1}$ ($I_L = 3,50 \text{ A}$), para um concentração inicial de fenol de 300 mg L^{-1} .

Conforme mostrado na Figura 4.21(a) nota-se que para a densidade de corrente de 34 mA cm^{-2} o aumento da velocidade de escoamento causou uma melhoria do processo de eletroxidação, o que é esperado uma vez que o processo passa a operar de maneira mais eficiente com um valor de corrente abaixo da corrente limite (no caso, 30% menor do que i_L). Por outro lado, quando se aplica a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , para a velocidade de escoamento de $0,2 \text{ m s}^{-1}$ o processo opera sob condições de corrente maior que a corrente limite (50% maior) e o que se verifica é que o processo perde eficiência, como mostrado na Figura 4.21(d), em que uma parcela significativa da corrente é desviada para a RDO.



(a)



(b)

Figura 4.20 - DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetros a distância entre os eletrodos e a velocidade de escoamento. (a) $i = 34 \text{ mA cm}^{-2}$, (b) $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. DDB 70 cm^2 . $DQO_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$ (300 mg L^{-1} fenol). Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 1,5 \text{ L}$.

Verifica-se pelas Figuras 4.21(a) e (d) que o processo perde eficiência rapidamente à medida que a DQO se reduz ao longo do tempo de eletrólise, o que é característico de um processo controlado por transporte de massa. Essa perda de eficiência se traduz em uma diminuição do rendimento espaço-tempo instantâneo (Figura 4.21(b) e (e)) e no aumento do consumo energético instantâneo (Figura 4.21(c) e (f)) em função da remoção da DQO.

Para ambas as correntes utilizadas verifica-se que a cinética de degradação é pouco influenciada pela variável L , com exceção da situação em que se aplica 34 mA cm^{-2} e $0,64 \text{ m s}^{-1}$.

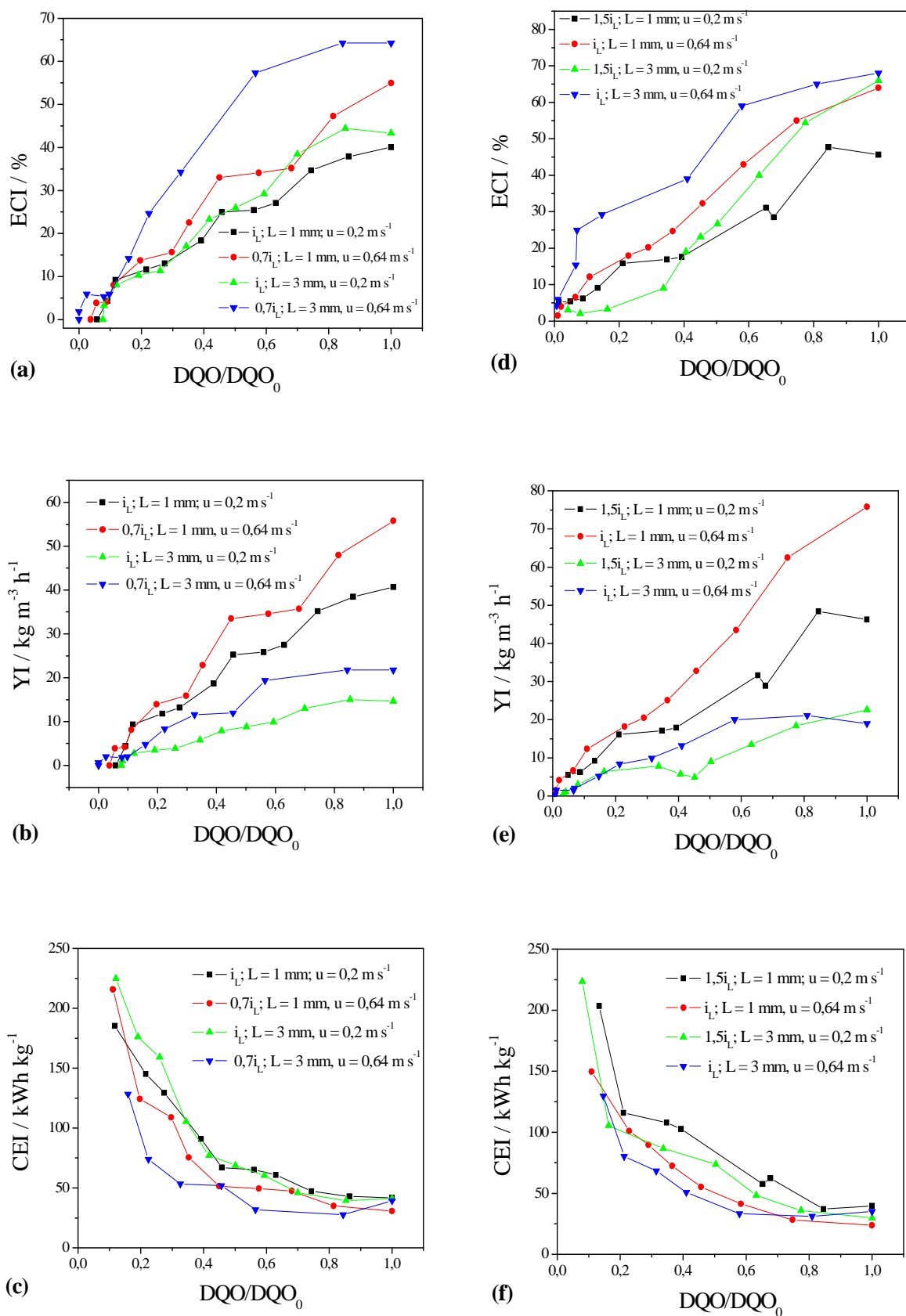


Figura 4.21 - ECI (a e d), YI (b e e) e CEI (c e f) em função da DQO normalizada para a densidades de corrente de 34 mA cm⁻² (a, b e c) e 50 mA cm⁻² (d, e e f) Eletrólito suporte: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

Os resultados da medida do pH ao longo do processo de eletroxidação são mostrados na Figura 4.22 para as densidades de corrente estudadas. Pode-se observar que para ambas as densidades de corrente o comportamento do pH em função do tempo é bastante parecido e se assemelham ao comportamento já anteriormente observado e discutido no item 4.2.

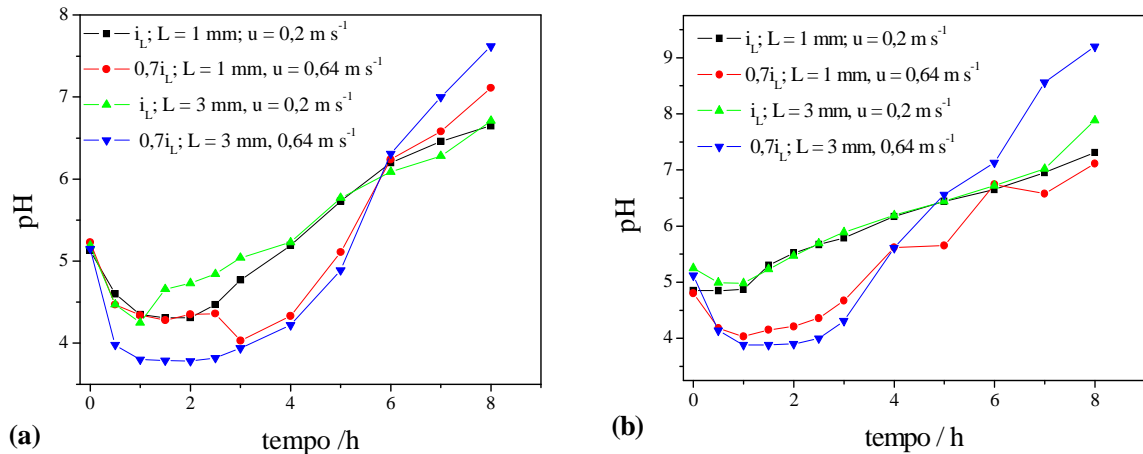


Figura 4.22 - pH em função do tempo para as densidades de corrente de 34 mA cm^{-2} (a) e 50 mA cm^{-2} (b).

Na Figura 4.23 é mostrado o potencial de célula ao longo do tempo de eletrólise. De maneira geral o potencial de célula foi elevado, o que de certa forma se deve à baixa condutividade do eletrólito utilizado. Em todos os casos observa-se uma diminuição do potencial de célula na primeira meia hora de eletrólise e depois o seu crescente aumento até o final da eletrólise. Essa diminuição do potencial de célula pode simplesmente estar associada a um transiente em que a superfície do eletrodo estaria se ajustando à condição do processo. Verifica-se também que há uma influência da distância entre os eletrodos que faz com haja um aumento médio de aproximadamente $0,4 \text{ V}$ no potencial de célula quando se aumenta L de $1,0 \text{ mm}$ para $3,0 \text{ mm}$ devido a queda ôhmica. Com relação à densidade de corrente, como esperado, o seu aumento leva a um aumento do potencial de célula.

Quando a densidade de corrente aplicada é igual ou maior que a densidade de corrente limite, o processo, como esperado, é controlado pela transferência de massa e a taxa de reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Porém, para os casos em que a densidade de corrente é menor que a limite ($0,7i_L$) o processo apresenta uma região de decaimento linear da DQO, a qual é mais evidente para a condição de maior velocidade de escoamento. Utilizando-se a região exponencial das curvas mostradas na Figura 4.20 determinou-se a constante cinética, k_{DQO} , de acordo com a equação:

$$\frac{DQO}{DQO_0} = \exp(-k_{DQO}t)$$

(32)

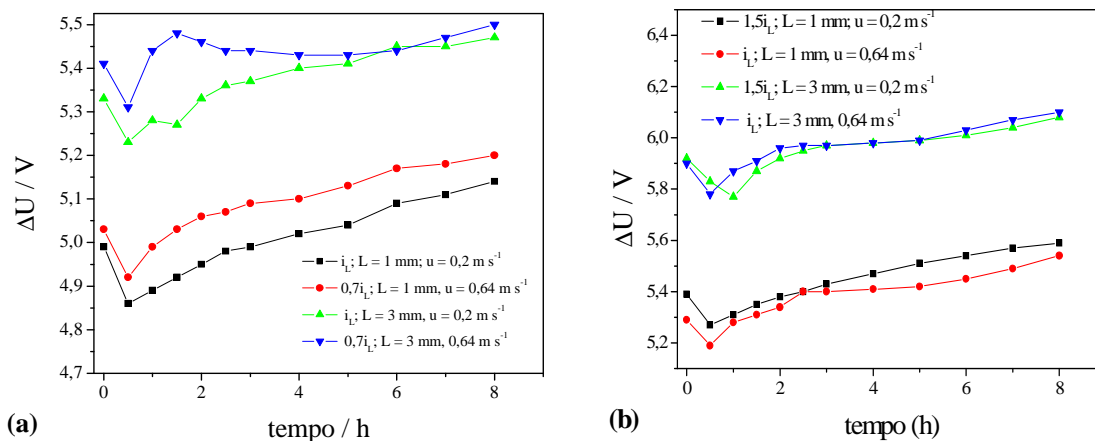


Figura 4.23 - Potencial de célula em função do tempo para as densidades de corrente de 34 mA cm^{-2} (a) e 50 mA cm^{-2} (b).

Utilizou-se o software Statistica 6.0 e o método de minimização do quadrado dos erros para o ajuste exponencial. De maneira geral os ajustes foram muito bons, com coeficientes de correlação ao quadrado (R^2) entre 0,9939 e 0,9906.

Na Figura 4.24(a) são mostradas as superfícies de resposta de k_{DQO} em função da distância entre os eletrodos e da densidade de corrente para as velocidades de escoamento $0,2$ e $0,64 \text{ m s}^{-1}$. Da mesma forma, na Figura 4.22(b) são apresentados os valores dos potenciais de célula médios, calculados simplesmente pela média aritmética dos valores reportados na Figura 4.23(b).

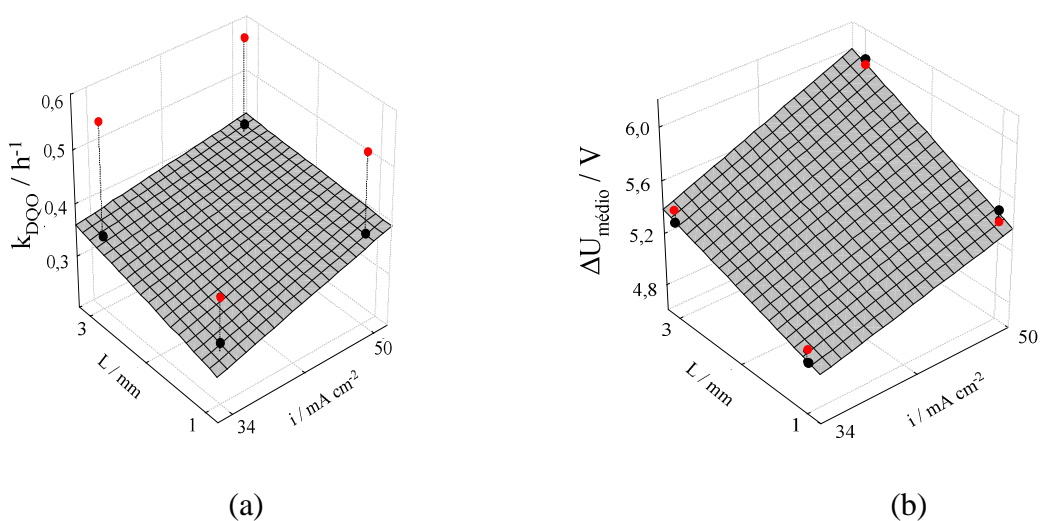


Figura 4.24 - k_{DQO} (a) e ΔU (b) em função de i e L . ● $0,2 \text{ m s}^{-1}$, ● $0,64 \text{ m s}^{-1}$.

Como esperado, o aumento da densidade de corrente leva a uma maior rapidez no processo de degradação, porém, por outro lado há o aumento do potencial de célula. Portanto, a decisão por um valor de densidade de corrente a ser aplicado deverá levar em consideração a cinética do processo, a eficiência de corrente e o potencial de célula, sendo o consumo energético consequência de todos estes fatores. Uma maneira interessante de se diminuir o potencial de célula e, conseqüentemente, o consumo energético, seria diminuir a distância entre os eletrodos, conforme se pode constatar pela Figura 4.24(b). Por outro lado, a diminuição de L poderia causar uma perda de carga elevada que poderia ocasionar em um aumento do consumo energético com a operação de bombeamento do eletrólito.

Outra constatação interessante é com relação ao efeito da velocidade de escoamento, cujo aumento pode proporcionar além de uma cinética mais rápida, também uma melhoria da eficiência de corrente (vide Figura 4.21(a) e (d)), pelas razões já discutidas anteriormente. Por outro lado, acreditava-se que o aumento da velocidade teria um efeito benéfico sobre o processo, com a redução do potencial de célula devido a um arraste mais efetivo das bolhas da superfície dos eletrodos, às quais poderiam se constituir em um elemento resistivo. No entanto, verifica-se na Figura 4.22(b) que o aumento da velocidade de escoamento aplicando-se uma densidade de corrente de 34 mA cm^{-2} , ao contrário do que era esperado, causou um pequeno aumento do potencial de célula. Por outro lado, para $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ a velocidade praticamente não teve influência sobre o potencial de célula médio.

Na Figura 4.25 são mostradas as superfícies resposta das variáveis globais CEG (a), YG (b) e CEG (c) em função de i e L . Os limites de integração da Equação 24 foram $t = 0$ ($DQO/DQO_0 = 1$) e o tempo correspondente a uma remoção de 90% da DQO inicial ($t_{90\%} \rightarrow DQO/DQO_0 = 0,1$). De maneira geral, as variáveis globais são afetadas pelos parâmetros estudados da mesma forma que as variáveis instantâneas. É interessante notar que o aumento da densidade de corrente aplicada levou a um aumento da ECG, principalmente quando altas velocidades de escoamento foram aplicadas. De fato, mesmo quando se analisa os valores de ECI em função da DQO normalizada tendo-se como parâmetro a densidade de corrente aplicada (Figura 4.26), verifica-se que a ECI é menor para menores valores de densidade de corrente, o que indica que não só a transferência de massa tem influência sobre o processo, mas provavelmente a taxa com que a geração dos radicais hidroxila depende do potencial de eletrodo, sugerindo então um controle misto do processo. Outra possibilidade para explicar o aumento da ECG em função do aumento de i seria a possibilidade de que em correntes maiores a oxidação direta do composto orgânico sobre a superfície do eletrodo

poderia estar sendo facilitada (ZHI *et al.*, 2003). Com relação à variável L, verifica-se que esta praticamente não exerce influencia sobre a ECG.

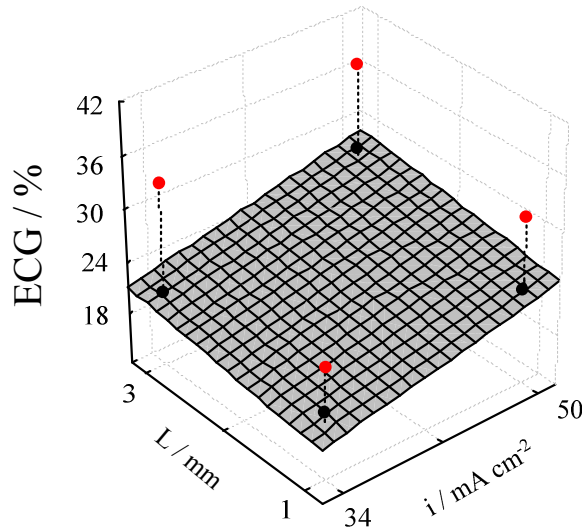


Figura 4.25 - CEG (a), YG (b) e CEG (c) em função de i e L . ● $0,2 \text{ m s}^{-1}$, ● $0,64 \text{ m s}^{-1}$.

Com relação ao rendimento espaço-tempo global, observa-se na Figura 4.27(a) que, apesar do aumento da eficiência de corrente e da cinética da reação proporcionado pelo aumento da densidade de corrente aplicada, seu efeito sobre YG torna-se menor quando comparado ao efeito do aumento de L, uma vez que o volume do reator passa a ter um peso muito maior sobre o cálculo de YG (vide Equação 28) do que o das demais variáveis mencionadas.

Finalmente, com relação ao consumo energético global em função das variáveis estudadas, Figura 4.27(b), nota-se nesta figura que a redução do potencial de célula decorrente da diminuição do espaçamento entre os eletrodos tem pouco efeito sobre CEG. Uma rápida cinética de remoção associada a uma elevada eficiência de corrente tem um impacto preponderante sobre CEG uma vez que reduz o tempo de processo e torna o uso da energia elétrica mais eficiente, respectivamente. Diante dos resultados de CEG conclui-se que a diminuição da distância entre os eletrodos para uma espessura de 1,0 mm não seria vantajosa, pois além de não ter um impacto significativo sobre a CEG poderia também implicar em maiores custos com energia para a bomba uma vez que a perda de carga seria elevada. Com relação aos valores de CEG, os menores valores foram obtidos utilizando-se maiores velocidades de escoamento e se situaram entre 50 e 60 kWh kg⁻¹, valor ainda elevado e que talvez pudesse ser melhorado com o aumento da condutividade da solução, por exemplo.

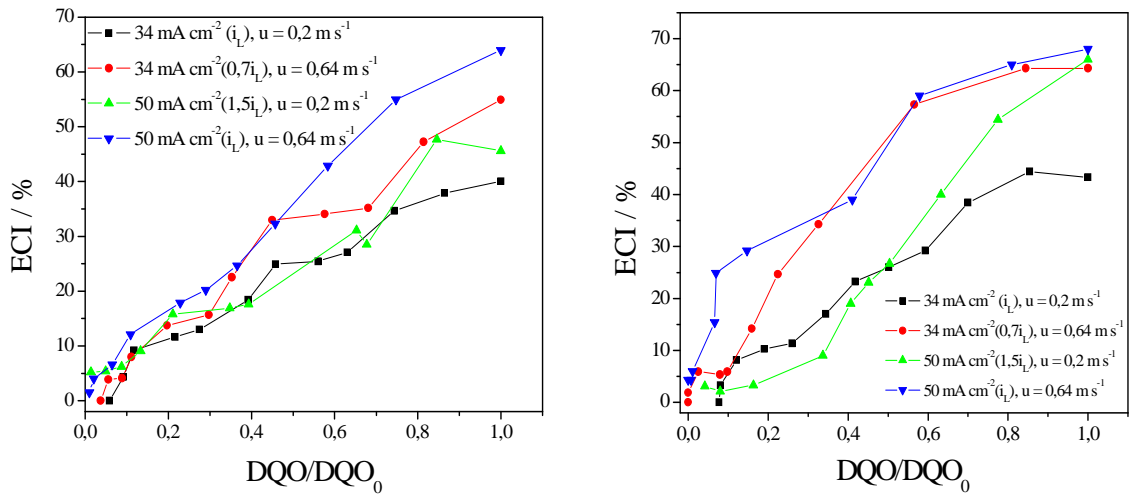


Figura 4.26 - ECI em função da DQO normalizada tendo como parâmetros a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. (a) $L = 1,0$ mm; (b) $L = 3,0$ mm.

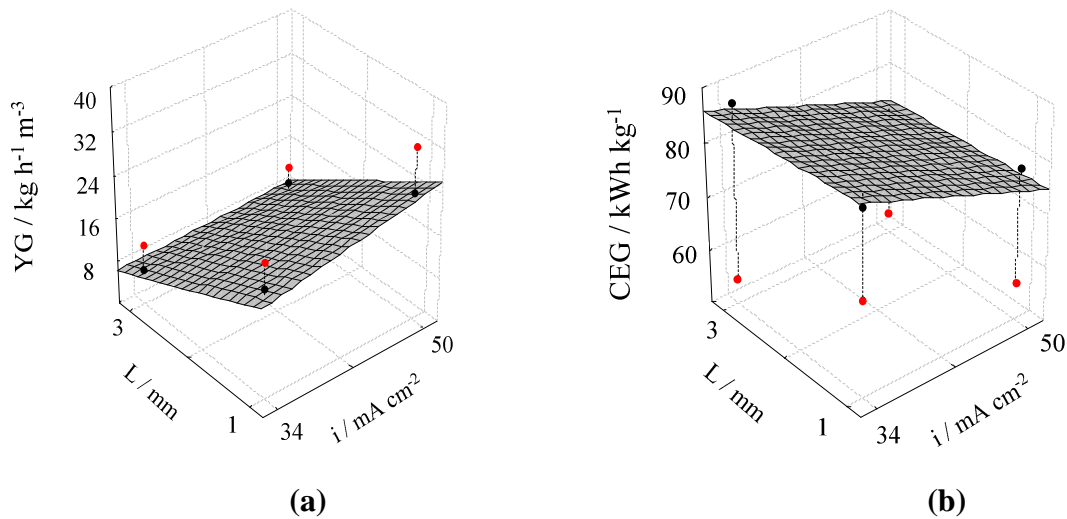


Figura 4.27 - YG (a) e CEG (b) em função de i e L . ● $0,2$ m s⁻¹, ● $0,64$ m s⁻¹.

A Tabela 4.3 mostra os valores de ECG, YG e CEG em função das variáveis estudadas. Conforme se pode verificar nesta tabela, os melhores resultados em termos de CEG estão diretamente relacionados aos melhores resultados de ECG, os quais, por sua vez são obtidos utilizando-se maiores valores de L , apesar dos potenciais de célula serem um pouco maior nesta condição quando comparados àqueles obtidos utilizando-se a espessura de $1,0$ mm. Apesar dos melhores valores de YG não coincidirem com os melhores valores de CEG, este não é um parâmetro decisivo considerando que os melhores valores de YG que ocorrem para valores de $L = 1,0$ mm são decorrentes do menor volume de reator (V_R), porém, o uso de $L = 3,0$ mm para estes tipos de reatores não se constituiriam em um aumento expressivo do custo de capital relacionado ao reator.

Tabela 4.3 - Potencial de célula médio, ECG, YG e CEG em função das variáveis estudadas.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	L / mm	$u / \text{m s}^{-1}$	$\Delta U_{\text{médio}} / \text{V}$	ECG / %	YG / $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$	CEG (kWh kg^{-1})
34	1	0,20	5,00	19,8	20,1	84,7
34	1	0,64	5,08	24,8	25,2	68,6
34	3	0,20	5,56	20,5	6,9	87,5
34	3	0,64	5,44	33,3	11,2	54,8
50	1	0,20	5,43	23,3	23,6	78,3
50	1	0,64	5,37	31,5	32,0	57,1
50	3	0,20	5,94	27,8	9,4	71,6
50	3	0,64	5,96	37,2	12,6	53,8

4.4. Efeito da velocidade de escoamento, densidade de corrente e concentração de cloreto sobre a degradação de fenol

Nesta etapa estudou-se a oxidação do fenol utilizando-se um eletrólito preparado de acordo com algumas características do efluente real, como o pH (10,8), condutividade ($38,7 \text{ mS cm}^{-1}$) e concentração de compostos fenólicos totais em torno de 1600 mg L^{-1} foi utilizado Na_2SO_4 como eletrólito suporte. A faixa de concentração de cloreto ($387\text{-}1525 \text{ mg L}^{-1}$) foi escolhida tendo como base a concentração que poderia estar no efluente real, segundo dados fornecidos pela empresa. O objetivo nesta etapa foi analisar de maneira indireta a influência do transporte de massa e do transporte de carga sobre a cinética de oxidação do fenol através da variação da velocidade de escoamento e da corrente aplicada, respectivamente.

A Figura 4.28 mostra os resultados da degradação do fenol em termos de DQO e CFT em função do tempo de eletrólise. Na Figura 4.28(a) podem-se observar dois comportamentos cinéticos distintos para as duas densidades de corrente estudadas. Considerando a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , a taxa de reação, ou seja, a taxa com que a DQO diminui ao longo do tempo permanece praticamente constante ao longo de todo o experimento, indicando uma cinética de ordem zero em que o processo é controlado pela transferência de carga, ou seja, a corrente aplicada ao processo é menor que a corrente limite. Quando a densidade de corrente é aumentada para 150 mA cm^{-2} pode-se observar duas regiões diferentes na curva experimental, isto é, uma região com um rápido decréscimo linear da DQO que corresponde a uma cinética de ordem zero como a discutida anteriormente e outra região exponencial característica de uma cinética de pseudo-primeira ordem em que a taxa de reação depende da concentração na solução, isto é, o processo passa a ser controlado

pelo transporte de massa. A transição do controle cinético por transferência de carga para transporte de massa ocorre quando se atinge determinada concentração em que a corrente aplicada torna-se maior que a corrente limite e a partir deste ponto então a eficiência de corrente do processo diminui rapidamente (PANIZZA *et al.*, 2008).

Observa-se na Figura 4.28(b) que para todas as condições experimentais utilizadas houve a remoção completa dos compostos fenólicos, com exceção da condição em que todas as variáveis estavam em seu menor valor. Da mesma forma como ocorreu com a DQO, a aplicação de um valor mais elevado de densidade de corrente levou a uma degradação mais rápida de CFT. Verificou-se também que em todos os casos houve um período controlado pela transferência de carga (região linear destacada na figura) e outro período controlado por transferência de massa. Em todos os casos, as parcelas exponenciais das curvas foram maiores do que as parcelas lineares, indicando que o processo opera a maior parte do tempo sob controle por transferência de massa. Da mesma forma do que foi observado para a DQO, também no caso da redução de CFT em função do tempo observa-se que quando se atinge determinada concentração correspondente à corrente limite, o processo passa a ser então controlado por transporte de massa.

Com relação ao efeito da velocidade de escoamento sobre a cinética de remoção de DQO e CFT verifica-se que para a região de controle por transferência de carga não há, como esperado, uma influência desta variável. No entanto, para a região de controle cinético por transporte de massa seria esperado que um aumento da velocidade de escoamento a taxa de remoção de DQO e CFT fosse mais rápida, porém, esse efeito da velocidade de escoamento não fica evidente.

Com relação ao efeito da concentração de cloreto sobre a cinética de redução de DQO e CFT, observa-se a Figura 4.28 que quando se aplica uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} não fica evidente nenhuma influência desta variável. Por outro lado, quando se aplicada uma densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} o aumento da concentração de íons Cl^- causa um pequeno aumento na cinética de redução de DQO e CFT, o qual fica mais evidente quando se utiliza maiores velocidades de escoamento, indicando então que o transporte de massa de íons cloreto para a superfície do eletrodo para geração da espécie eletroativa responsável pelo aumento da taxa de reação, que no caso dos pHs observados durante o processo seriam ânion hipoclorito e o ácido hipocloroso (CHENG e KELSALL, 2007), estaria sendo favorecida.

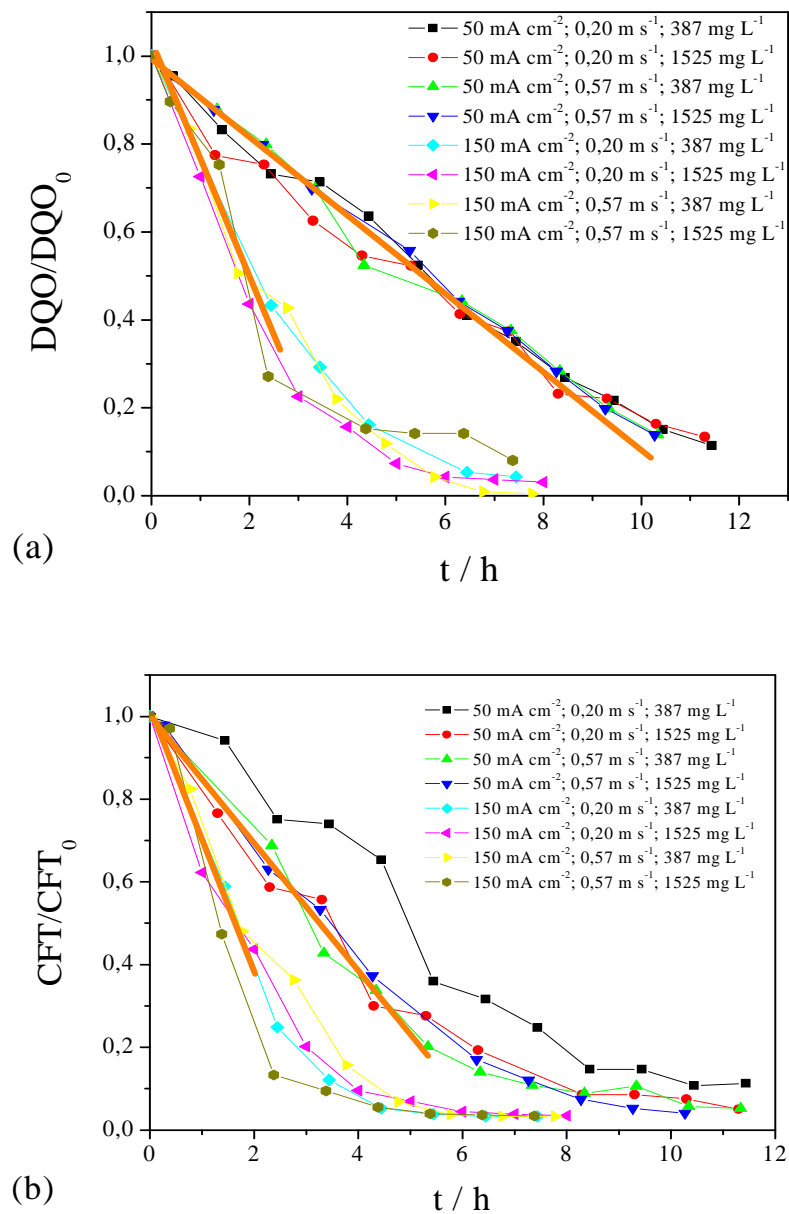


Figura 4.28 - (a) DQO normalizada e (b) CFT normalizada em função do tempo para diferentes condições experimentais de densidade de corrente, velocidade de escoamento e concentração de cloreto. $C_{0, \text{fenol}} = 1617 \text{ mg L}^{-1}$, $DQO_0 = 3840 \text{ mg L}^{-1}$. Ânodo: DDB 28 cm^2 , $L = 5 \text{ mm}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\sigma = 38,7 \text{ mS cm}$, $\text{pH}_0 = 10,7$, $V = 1,2 \text{ L}$.

Constata-se também pela Figura 4.28 que em todos os casos o processo foi muito eficiente para a remoção de CFT, indicando que uma parcela significativa da DQO removida estaria associada à degradação dos compostos fenólicos (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993). Este resultado é muito interessante considerando que seria muito desejável operar o processo eletroquímico até a remoção completa dos compostos fenólicos não-biodegradáveis, após o qual o efluente poderia ser então enviado a um tratamento biológico para completar o tratamento do efluente. No entanto, um ponto importante a ser

observado e estudado com mais rigor seria a possível formação de compostos organoclorados de cadeia aberta que poderiam inclusive ser mais tóxicos que o efluente industrial. Neste caso, o tratamento biológico poderia não ser adequado e o processo eletroquímico teria então que ser conduzido até a mineralização completa da molécula orgânica.

Os resultados da medida do pH ao longo do processo de eletroxidação são mostrados na Figura 4.29 em função do tempo de eletrólise. Pode-se observar que em ambos os casos ocorre uma rápida diminuição do pH até valores na faixa entre 6 e 7 nas primeiras horas dos experimentos, a partir da qual o pH permanece constante voltando a aumentar apenas quando praticamente todos os CFT são removidos e a DQO é menor que aproximadamente 30% do valor inicial. Esse fato é mais expressivo quando se aplica a densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} . De qualquer forma, na faixa de pH em que o processo de eletroxidação ocorre, entre 6 e 11, as espécies de cloro predominante são HOCl e OCl⁻, sendo que a primeira predomina em pHs entre 6 e 9 e a segunda em pHs entre 9 e 11, lembrando-se que a espécie HOCl é mais oxidante que a espécie OCl⁻ (CHENG e KELSALL, 2007). O decréscimo do pH no início do processo pode ser atribuído a formação de ácidos carboxílicos devido a degradação da benzoquinona e a formação de intermediários ácidos, como por exemplo, ácidos oxálicos, fumárico e maleico. (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993; HOUK *et al.*, 1998).

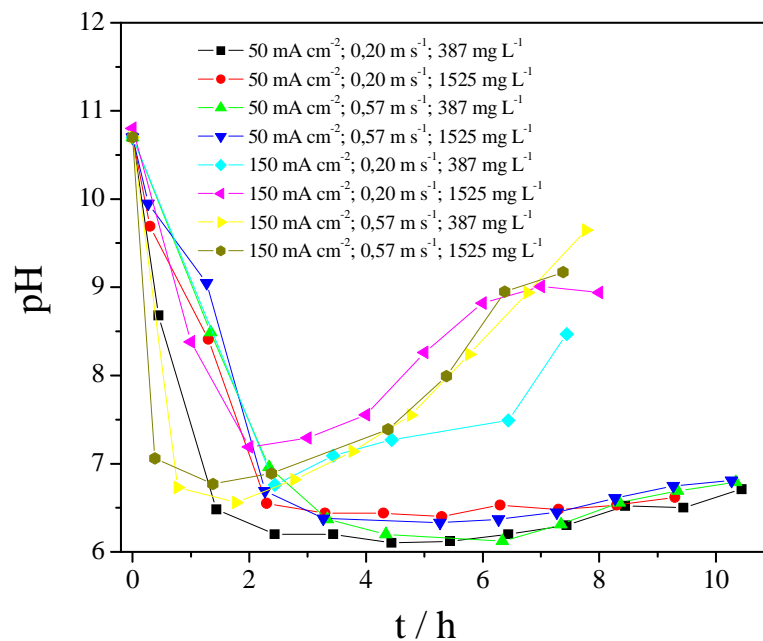


Figura 4.29 - pH em função do tempo de eletrólise.

Na Figura 4.30(a) e (b) observa-se os espectros de absorção UV da solução ao longo do tempo de eletrólise para a pior e melhor condição de cinética de degradação, respectivamente. Os espectros medidos nas outras condições experimentais possuem comportamento semelhante. Aplicando-se a densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} ocorre uma rápida diminuição da absorção nestes comprimentos de onda devido à oxidação dos compostos aromáticos, estando de acordo com os resultados mostrados na Figura 4.28. O não aparecimento de novas bandas de absorção nos espectros de UV-Vis podem ser um indicativo de que não estaria havendo a formação de intermediários da oxidação ou então não estariam sendo formados em quantidades passíveis de serem detectadas pelo método empregado.

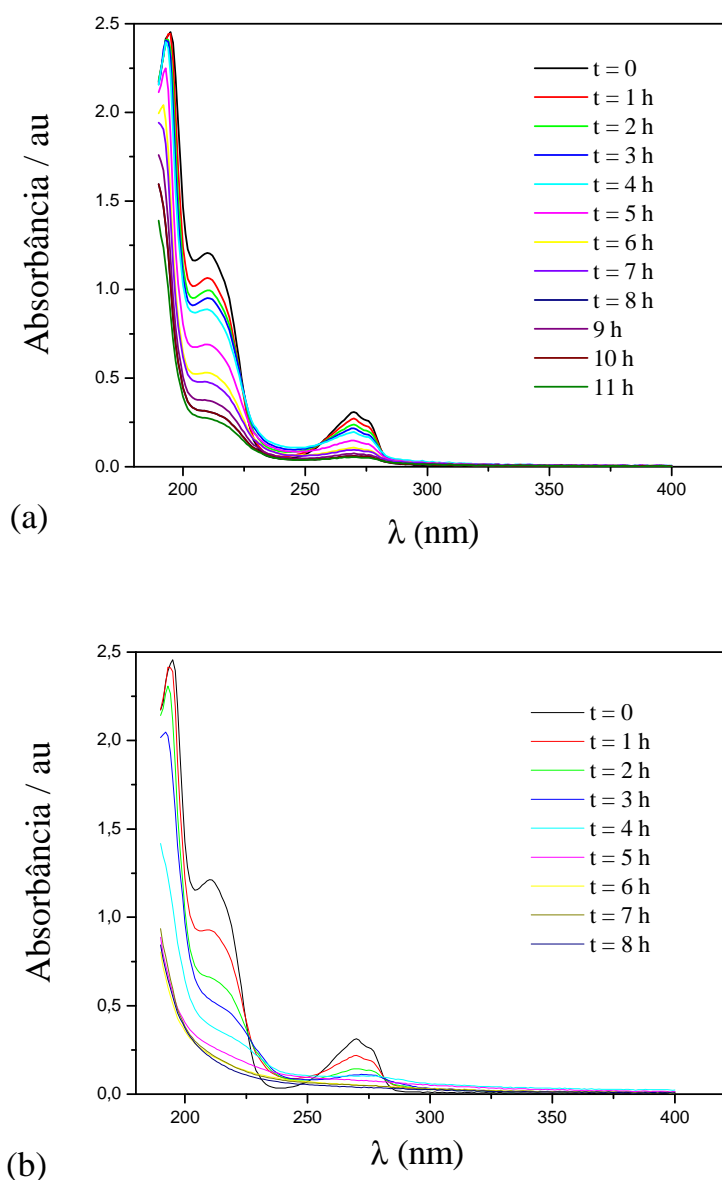


Figura 4.30 - Espectros UV da solução após diferentes tempos de eletrólise. (a) 50 mA cm^{-2} ; $0,20 \text{ m s}^{-1}$; $387 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ e (b) 150 mA cm^{-2} ; $0,57 \text{ m s}^{-1}$; $1525 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$.

Utilizando-se os dados de DQO mostrados na Figura 4.28 calculou-se então a eficiência de corrente e o consumo energético globais para o processo, usando as Equações 24 e 26, respectivamente. Os resultados são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Eficiência de corrente e consumo energético globais obtidos nas diferentes condições experimentais estudadas.

Exp.	Condições experimentais			ECG* (%)	ECG** (%)	CEG* (kWh kg ⁻¹)	CEG** (kWh kg ⁻¹)
	i / mA cm ⁻²	v / m s ⁻¹	C _{Cl.} / mg L ⁻¹				
1	50	0,20	387	75	80	22,8	21,7
2	50	0,20	1525	72	83	25,9	20,9
3	50	0,57	387	79	85	22,1	22,4
4	50	0,57	1525	85	95	20,9	18,4
5	150	0,20	387	58	66	44,3	37,9
6	150	0,20	1525	73	79	39,2	33,2
7	150	0,57	387	62	63	38,1	35,9
8	150	0,57	1525	60	81	26,1	23,9

ECG* e CEG*: eficiência de corrente e consumo energético globais para 85% de remoção da DQO;
ECG** e CEG**: eficiência de corrente e consumo energético globais para 85% de remoção de CFT.

De maneira geral os valores de ECG foram elevados, considerando principalmente que se tratam de valores globais. Observa-se que houve um aumento do CEG quando a densidade de corrente foi aumentada de 50 para 150 mA cm⁻², o que se deveu não somente ao aumento do potencial de célula, mas também devido à diminuição da eficiência de corrente global decorrente principalmente pela diminuição do período em que o processo opera sob condições de transferência de carga em que os melhores valores de eficiência de corrente instantânea ocorrem. Em algumas condições experimentais (como, por exemplo, nas condições 3 e 4 da Tabela 4.4, a EC na região de taxa de reação constante é bastante próximo de 100%.

Verifica-se na Tabela 4.4 que os valores de ECG considerando o tempo necessário para a remoção de 85% de CFT são, na maioria dos casos, um pouco maiores do que aqueles que consideram o tempo necessário para a remoção da DQO. Como consequência do menor tempo necessário para remover os CFT, o consumo energético é um pouco menor.

4.5 - Degradação eletroquímica de um efluente real

Tomando-se como base os resultados das etapas anteriores foram definidos alguns parâmetros para a eletrólise do efluente real. Como a condutividade do eletrólito real era baixa ($0,7 \text{ mS cm}^{-1}$) adicionou-se Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para se obter uma condutividade final de 17 mS cm^{-1} . A distância entre os eletrodos foi mantida em $5,0 \text{ mm}$. Os valores de densidade de corrente e velocidade de escoamento estavam na faixa de $50\text{-}150 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,04\text{-}0,40 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. Optou-se por utilizar um valor bastante baixo de velocidade de escoamento ($0,04 \text{ m s}^{-1}$) para se verificar sua influência sobre a cinética. A DQO inicial do efluente foi medida e o valor determinado foi de 1785 mg L^{-1} . Foi feita uma tentativa de se medir a concentração de compostos fenólicos totais, porém devido a interferências nas medidas esses valores não foram considerados. A concentração de cloreto, segundo dados da empresa que forneceu o efluente, está em torno de 500 mg L^{-1} , estando, portanto, dentro da faixa estudada no item 4.4.

A Figura 4.31 mostra a DQO normalizada em função do tempo de eletrólise. Verifica-se que a oxidação eletroquímica foi eficiente para remover a DQO do efluente e bastante dependente da condição experimental imposta. Para a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , dada a condição de DQO_0 , o processo está certamente controlado pela transferência de carga nas primeiras horas de eletrólise. Por outro lado, quando se aplica a densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} o processo certamente é controlado pela transferência de massa, portanto, seria esperado que o aumento da velocidade causasse um aumento da cinética da reação.

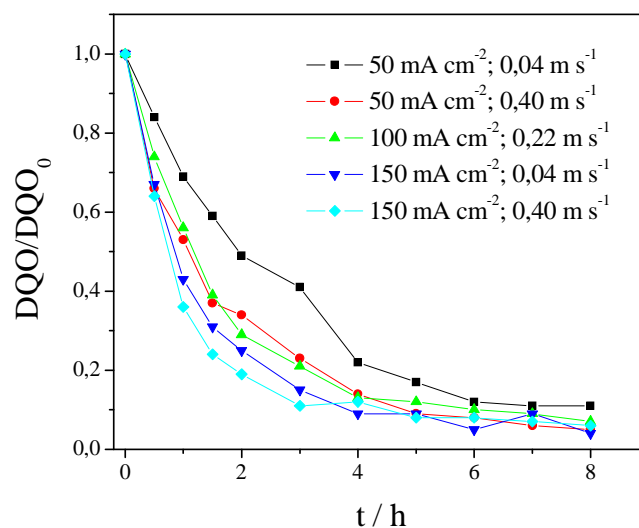


Figura 4.31 - DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetro a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. DDB 70 cm^2 , $L = 5,0 \text{ mm}$. $\text{DQO}_0 = 1785 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$.

Com relação ao pH (Figura 4.32(a)) o mesmo comportamento obtido nos experimentos anteriores se repetiu, com a diminuição do pH da solução concomitante à uma maior taxa de remoção da DQO e após duas horas de processo, quando mais de aproximadamente 70% da DQO (em média) havia sido removida da solução, o pH começou a subir novamente, atingindo valores entre 8,5 e 10,5, dependendo da condição experimental utilizada.

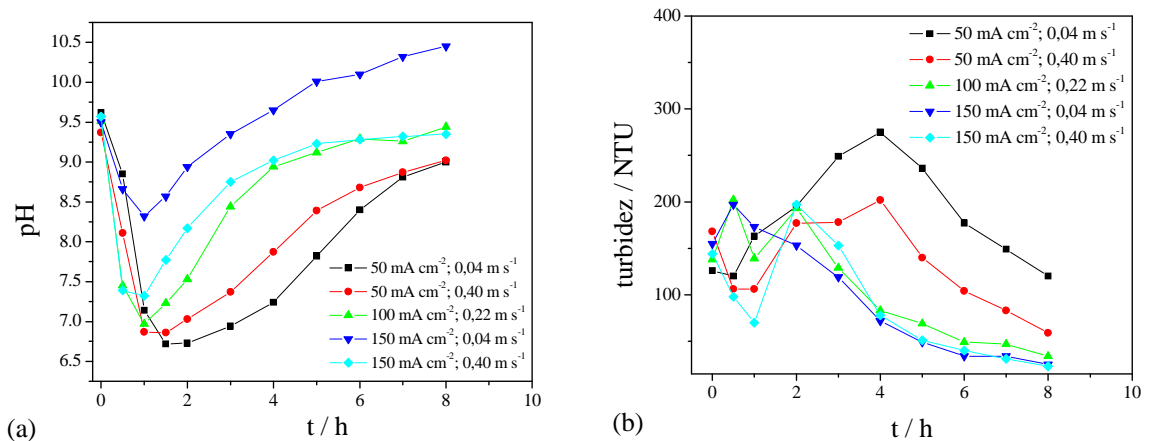


Figura 4.32 - pH (a) e turbidez (b) em função do tempo de eletrólise tendo como parâmetro a densidade de corrente e a velocidade de escoamento.

Nos experimentos de oxidação do efluente real também foram feitas medidas de turbidez ao longo da eletrólise (Figura 4.32(b)), uma vez que a solução era turva e não era possível medir os espectros UV-Vis da solução. Verifica-se que no início do processo (até aproximadamente 1 h) o valor da turbidez varia bastante e depois aumenta até atingir um valor máximo. O valor máximo e o tempo necessário para atingi-lo dependem das condições experimentais impostas, mas verifica-se que quanto menor a densidade de corrente aplicada mais demorado é o tempo necessário para se atingir esse máximo. De fato, é possível observar a olho nu a mudança de coloração e turbidez da solução. Após atingir o valor máximo, a turbidez diminui rapidamente e ao final da eletrólise o efluente está praticamente límpido a olho nu, com exceção do experimento realizado aplicando-se 50 mA cm⁻² e 0,04 m s⁻¹, cuja remoção de turbidez foi baixa, conforme pode ser constatado na Tabela 4.5. Este comportamento da turbidez é muito parecido com aquele mostrado na Figura 2.3, sugerindo então que a turbidez estaria diretamente relacionada à formação de intermediários durante o processo. Da mesma forma que a turbidez, a concentração dos intermediários aumenta no início do processo e depois diminui devido à sua própria oxidação. Com relação ao potencial de célula, houve uma variação muito pequena durante os experimentos e os valores médios

obtidos são mostrados na Tabela 4.5. Devido à baixa condutividade do eletrólito, os potenciais de célula foram relativamente elevados.

Tabela 4.5 - $t_{90\%}$, taxa de reação média, potencial de célula médio, ECG, CEG e %RT para as diferentes condições experimentais estudadas

$i / \text{mA cm}^{-2}$	$u / \text{m s}^{-1}$	$t_{90\%} / \text{h}$	$\left(\frac{d(\text{DQO}/\text{DQO}_{0,t})}{dt}\right)_{\text{médio}} / \text{h}^{-1}$	$\Delta U_{\text{médio}} / \text{V}$	ECG / %	CEG / kWh kg^{-1}	%RT
50	0,04	6,7	-0,1357	6,75	35	65,0	21
50	0,40	4,8	-0,1872	6,82	48	47,6	75
100	0,22	5,0	-0,183	9,03	23	129	75
150	0,04	3,8	-0,2387	11,22	20	184	84
150	0,40	3,0	-0,3003	11,01	26	144	91

A Figura 4.33(a) mostra a eficiência de corrente instantânea em função da DQO normalizada e pode-se observar que para a condição de menor densidade de corrente e maior velocidade de escoamento obtém-se um valor de eficiência de 100%, porém, nestas condições a cinética do processo é mais lenta. O aumento da corrente causa uma diminuição da ECI enquanto que a velocidade de escoamento praticamente não a influencia para as densidades de corrente de 100 e 150 mA cm^{-2} , não sendo viável então utilizar elevados valores velocidade uma vez que o custo energético com o bombeamento não compensaria em termos de melhoria da ECI. Com relação ao consumo energético, sua variação entre valores de DQO entre 0,8 e 1,0 se deve principalmente ao potencial de célula, uma vez que a ECI varia muito pouca nesta faixa. Desta forma, verifica-se que a utilização de densidades de corrente menores são fundamentais para se obter menores potenciais de célula que poderiam viabilizar a utilização do processo de eletroxidação em termos de consumo energético global, como se pode observar na Tabela 4.5.

Os valores de CEG mostrados na Tabela 4.5 ainda são elevados e talvez ainda pudessem ser minimizados aumentando-se a condutividade do eletrólito ou a velocidade de escoamento. A diminuição da distância entre os eletrodos, conforme mostrado no item 4.3 provavelmente não levaria a uma diminuição significativa do potencial de célula e ainda poderia causar efeitos ruins em termos de perda de carga, conforme discutido anteriormente. O aumento da condutividade do eletrólito até poderia melhorar o processo, porém, conforme discutido no item 4.2.3, há um limite para que isto ocorra. Além disso, o consumo excessivo de produtos químicos também poderia não ser viável.

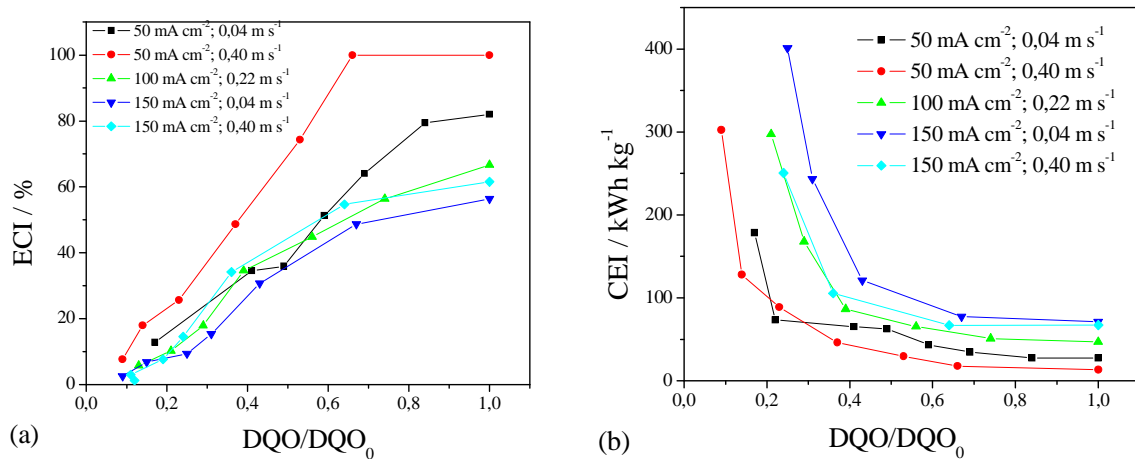


Figura 4.33 - ECI (a) e CEI (b) em função da DQO normalizada tendo como parâmetro a densidade de corrente e a velocidade de escoamento. $DQO_0 = 1785 \text{ mg L}^{-1}$.

O aumento da velocidade de escoamento para valores mostrados no item 4.3 poderia ser uma alternativa interessante para tentar melhorar a ECG do processo e, consequentemente, diminuir a CEG, porém deve-se considerar que o aumento do coeficiente de transporte de massa em função da velocidade é uma função hiperbólica monotonicamente crescente que tende a um valor limite, a partir do qual o aumento da velocidade teria um impacto muito pequeno sobre a cinética do processo que provavelmente não compensaria o aumento do custo de bombeamento.

Outra alternativa interessante para se melhorar a ECG e a CEG seria, conforme mostrado no item 4.4, a adição de íons cloreto ao eletrólito. Além do cloreto de sódio ser barato, a formação de intermediários reativos de cloro contribui significativamente para o aumento da cinética da reação, conforme mostrado no item 4.2.2.

Considerando-se o valor de CEG destacado em azul na Tabela 4.5, o tratamento de $1,0 \text{ m}^3$ ($\sim 76 \text{ kWh m}^{-3}$) do efluente industrial em questão custaria em torno de R\$ 23,00 (tomando-se como referência o valor de $0,30 \text{ R\$ kWh}^{-1}$). A vazão deste efluente é de aproximadamente $200 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, segundo dados da empresa; portanto, se o objetivo for, por exemplo, transformar em água de reuso (que é uma estratégia que a empresa tem interesse), 20% do valor diário desta vazão, o que corresponderia a $960 \text{ m}^3/\text{dia}$, o custo aproximado de tratamento seria de R\$ 22.000/dia. Esse custo é muito elevado e formas de minimizar o consumo energético, como as citadas anteriormente, devem ser estudadas.

4.6 - Análise da estabilidade do eletrodo

Após alguns experimentos utilizando o eletrodo de DDB de 70 cm² foram notados alguns pontos brancos em sua superfície, o que poderia estar associado à corrosão do eletrodo. O intrigante é que o eletrodo de 28 cm² foi submetido a condições semelhantes e não apresentou nenhuma alteração aparente em sua superfície. A Figura 4.34 mostra duas fotografias do eletrodo após aproximadamente 200 e 300 horas de uso. Conforme se pode observar, há um aumento da área correspondente aos pontos brancos, indicando um aumento progressivo da corrosão. O eletrodo original, isto é, antes de ser utilizado no processo de eletroxidação, apresentava uma coloração preta uniforme.

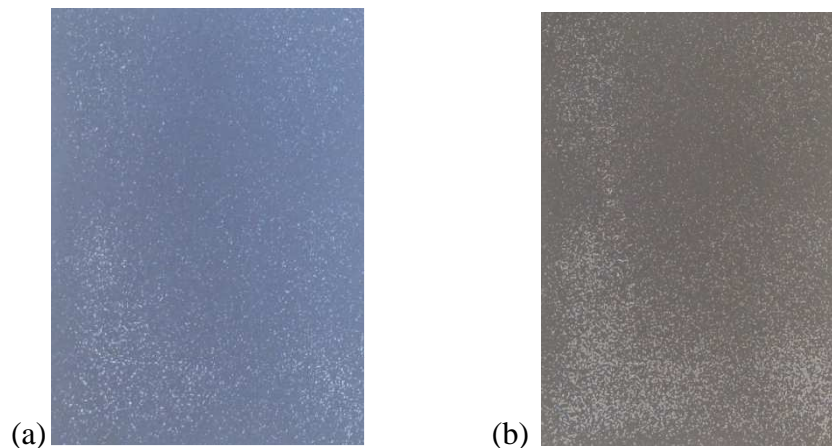


Figura 4.34 - Fotografia do eletrodo de DDB de 70 cm² após aproximadamente 200 horas (a) e 300 horas (b) de eletrólise.

Com o objetivo de se verificar o que poderiam ser estes pontos brancos foi feita uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX). A Figura 4.35(a) mostra a superfície do DDB em que os pontos brancos estão nitidamente em destaque. Na Figura 4.35(b) é mostrado um aumento de 5000 vezes de uma região que mostra justamente a interface destes pontos brancos e o diamante. Nota-se claramente a morfologia do diamante à direita e uma outra fase sem morfologia definida à esquerda. Percebe-se também que a superfície do diamante apresenta fissuras que poderiam atingir o substrato de nióbio.

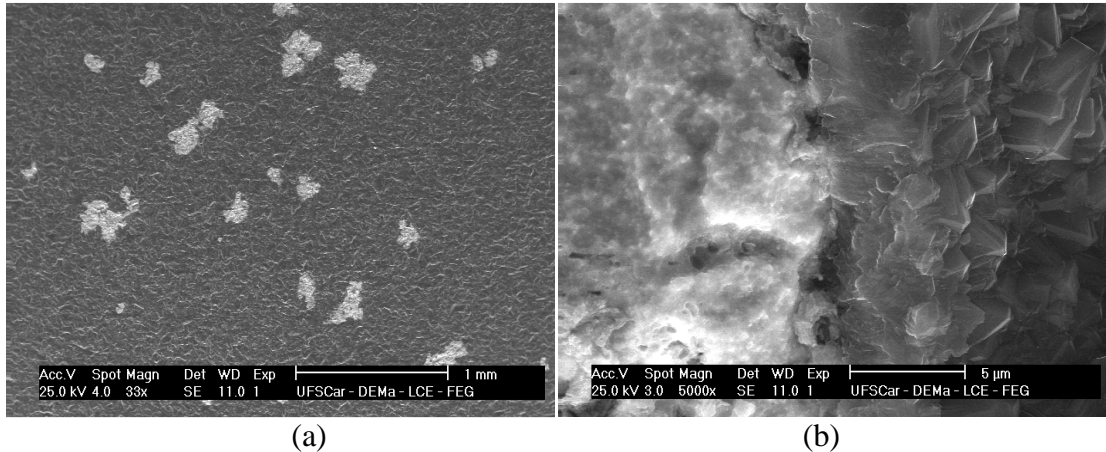


Figura 4.35 - Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do ânodo de DDB após 200 horas de eletrólise. (a) visão geral da superfície; (b) visão da interface entre o filme de diamante e o ponto de corrosão.

A fim de identificar o que seria esse composto branco procedeu-se a uma análise elementar usando EDX dos elementos carbono (diamante), oxigênio (óxidos) e nióbio (substrato). A análise foi feita sobre a linha amarela da superfície mostrada na Figura 4.36(a)

Verifica-se que para a região escura, correspondente ao diamante, praticamente somente carbono é detectado (Figura 3.36(b)), enquanto para a região branca a contagem de carbono praticamente desaparece e surge uma grande contagem de átomos de nióbio (Figura 4.36 (c)) e oxigênio (Figura 4.36 (d)), confirmando assim a corrosão do DDB que expõe a superfície do substrato, proporcionando assim a formação de óxido de nióbio.

Visando verificar como a corrosão poderia ter afetado o desempenho do eletrodo na oxidação do fenol, foram realizados experimentos em uma condição padrão e comparadas as cinéticas de redução da DQO. A condição padrão utilizada foi justamente aquela correspondente ao primeiro experimento realizado com o eletrodo de 70 cm². Essas condições estão descritas na legenda da Figura 4.37, a qual mostra a DQO normalizada em função do tempo e o potencial de célula médio obtidos para o eletrodo inicial e após 200 e 300 horas de uso.

Verifica-se que houve uma pequena redução da cinética de reação após 200 horas de uso, porém, surpreendentemente, após 300 horas, mesmo com o aumento dos pontos de corrosão mostrados na Figura 4.34, a cinética da reação praticamente não foi afetada. Uma possível explicação para este fato seria um efeito sinérgico entre o óxido e o diamante, sendo que o óxido poderia estar fornecendo sítios de adsorção que facilitaríamos a oxidação pelos radicais hidroxila formados nas adjacências. Apesar deste resultado, a corrosão é um efeito ruim considerando-se que a superfície do diamante está sendo destruída progressivamente.

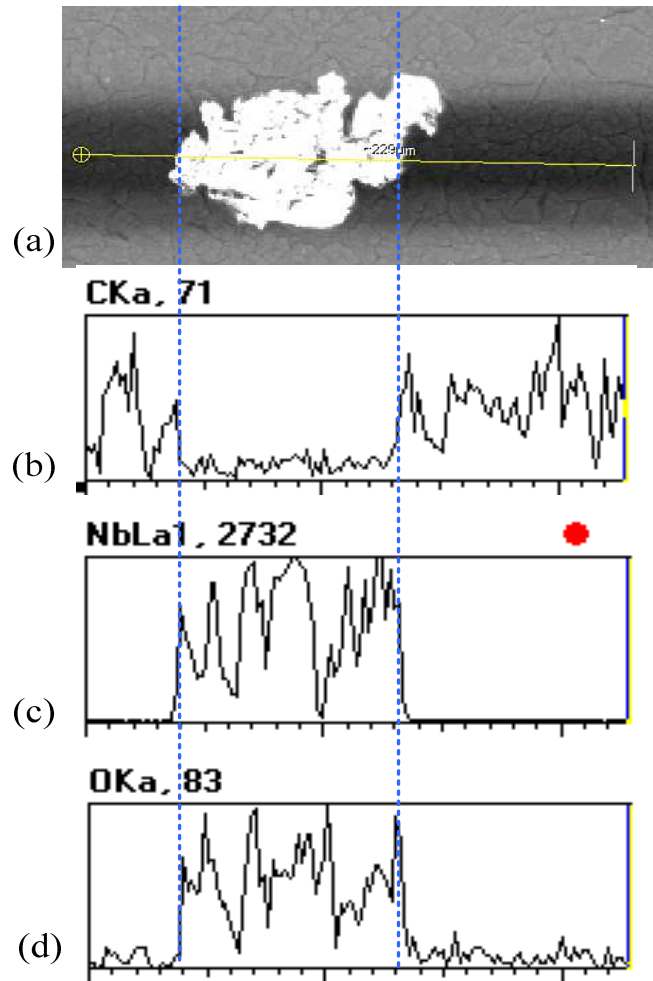


Figura 4.36 - (a) MEV da superfície do DDB após 200 horas de eletrólise (aumento de 1000X) e análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) para os elementos carbono (b), nióbio (c) e oxigênio (d) ao longo da linha amarela (a ordenada indica a contagem atômica dos elementos).

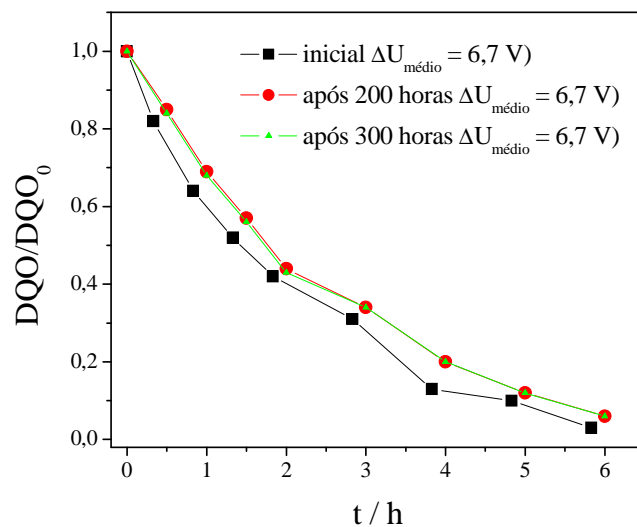


Figura 4.37 - DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetro o tempo de uso do eletrodo. $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $u = 0,32 \text{ m s}^{-1}$. DDB 70 cm^2 , $L = 5,0 \text{ mm}$. $DQO_0 = 666 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 1,5 \text{ L}$.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

De maneira geral, o grande problema para a efetiva aplicação da tecnologia eletroquímica ainda esbarra no alto consumo energético associado a esses processos. Neste sentido, procurou-se neste trabalho avaliar algumas variáveis de projeto e de processo que pudessem levar a uma melhoria da eficiência de corrente e à diminuição do potencial de célula, as quais são as duas variáveis que têm impacto direto sobre o consumo energético.

Primeiramente, constatou-se que o uso de um reator de dois compartimentos, através do uso de uma membrana catiônica, não é necessário, pois a reação catódica não interfere, ou interfere muito pouco, nos processos de degradação do composto orgânico ou de geração de intermediários oxidantes de cloro.

O tipo e a concentração de eletrólito suporte podem interferir no processo, sendo recomendada a utilização de eletrólitos suporte em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato ou carbonato de sódio. Outros eletrólitos suporte testados, como os ácidos sulfúrico e fosfórico, apesar de também fornecerem resultados satisfatórios são mais caros e demandariam um ajuste do pH ao final do processo. Deve-se evitar o uso de ácido nítrico ou nitrato de sódio pois eles influenciam negativamente na cinética da reação.

A adição de cloreto pode ser uma estratégia interessante a diminuição do consumo energético através do aumento da cinética da reação pela oxidação indireta, do aumento da eficiência de corrente e da diminuição do potencial de célula devido ao aumento da condutividade da solução.

A modificação de parâmetros de projeto do reator, como a diminuição da distância entre os eletrodos, em comparação com parâmetros operacionais como a densidade de corrente e a velocidade de escoamento, apesar de causar uma pequena diminuição do potencial de célula, não causou uma diminuição significativa do consumo energético de maneira que se justifique o aumento da perda de carga que seria decorrente pela adoção de distâncias de 1,0 mm, por exemplo.

A eletroxidação dos compostos orgânicos presentes em um efluente real de uma refinaria de petróleo foi bastante eficiente, porém o consumo energético foi elevado. A fim de viabilizar a tecnologia eletroquímica para o tratamento deste efluente, algumas estratégias estudadas podem ser propostas, tais como o aumento da condutividade do

eletrólito (adição de uma maior quantidade de eletrólito suporte), aumento da velocidade de escoamento e adição de cloreto à solução.

Finalmente, verificou-se que pode haver a corrosão do diamante deixando o substrato de nióbio exposto à oxidação eletroquímica levando à formação de óxido de nióbio na superfície. Apesar de não ter havido uma diminuição da atividade eletroquímica do eletrodo decorrente da formação deste óxido, a lixiviação do diamante da superfície do eletrodo causará, após determinado tempo de uso, sua desativação.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, L. S. **Caracterização do Desempenho Eletrooxidante de Anodos de PbO₂ via a Oxidação de Fenol**. 2002. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- ANDRADE L. S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ 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.
- ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GÁRCIA-GÁRCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere**, v.66, p. 2035-2043, 2007.
- AQUINO, J. M. **Degradação eletrooxidativa e biológica de corantes em meios aquosos**. 185 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2011.
- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
- BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. **Catalysis Today**, v. 124, p. 198-203, 2007.
- BOCK, C.; MACDOUGALL, B. The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.491, pp 48-54, 2000.
- BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAS, C. A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 2, 1995.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p. 114-122, 2008.
- BRITTO-COSTA P. H. B.; RUOTOLO L.A.M. Transferência de massa em eletrodos porosos. In: FREIRE, J.T.; FERREIRA, M. C. **Aplicações em Sistemas Particulados**. São Carlos: Suprema, 2009. p. 39-72.
- CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GOMEZ, J.; SÁEZ C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 917-927, 2003.

- CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GOMEZ, J.; SÁEZ C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 87–94, 2004.
- CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SAÉZ, C. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. **Water Research**, v. 39, p. 2687-2703, 2005.
- 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.
- CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p.185-181, 2005.
- CHENG, C. Y.; KELSALL, G. H. Models of Hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p. 1203–1217, 2007.
- CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Oxidação seletiva de pentaclorofenol em eletrodos de diamante. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 951-957, 2003.
- COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.23, p.108-112, 1993.
- COMNINELLIS, C. Eletrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waster-water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.
- COMNINELLIS, C., NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 23–28, 1995.
- CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 20 fev. 2012.
- FORNAZARI, A. L. D. T. **Tratamento Eletroquímico de Resíduos Industriais Contendo Misturas de Fenol e Formaldeído**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- FUKUNAGA, M. T. **Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida**. 2003. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

- GRIFFITHS, M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; WALSH, F.C. Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor). **AIChE Journal**, v. 51, p. 682-687, 2005.
- GUBULIN, J.C.; TOBINAGA, S. **Transferência de Massa**. In: Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte, Ed. J.C. Gubulin e J.T. Freire. UFSCar, São Carlos, 134-144, 1990.
- 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.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waster treatment. **Waster Management**, v.13, p.361-377, 1993.
- IDBELKAS, B.; TAKKY, D. Electrochemical treatment of waste water containing phenol: a comparative study on lead dioxide and platinum electrodes. **Annales de Chimie-SCIENCE DES MATERIAUX**, v.26, p. 33-44, 2001.
- 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, p. 3573-3578, 2001.
- KAPALKA, A.; FÓTI,G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wasterwater 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 SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.
- KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3055-3059, 1951.
- KUMARAN, P.; PARUCHURI Y.L. Kinetics of phenol biotransformation. **Water Research**,v. 31, p 11-22, 1997.
- LI, M.; CHUANPING F.; ZHANG, Z.; LEI, X.; CHEN, R.;YANG, Y.;SUGIURA, N. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical. **Journal of Hazardous Materials**, 171, p. 724–730, 2009.
- MALATO, S.; BRANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002.

- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1324–134, 2006.
- MELO, C. F. **Tratamento de efluente proveniente da etapa de tingimento de uma indústria têxtil por processos fotoquímico (UV/H₂O₂), biológico (fungos de decomposição branca) e pelos processos integrados.** 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Biotecnologia Industrial, USP Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.
- 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.; BATTISTI, A.; VÁSQUEZ, J. L. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p. 5036-5043, 2004.
- MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo.** 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.
- OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PASCHOAL, F. M. M.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 583-592, 2007.
- PALMAS S.; POLCARO A.M.; VACCA A.; MASCIA M.; FERRARA F. Influence of the operating conditions on the electrochemical disinfection process of natural waters at BDD electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p. 1357-1365, 2007.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. **Electrochimica Acta**, v.53, p. 2289-2295, 2008.
- PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R.A.; SANCHES, C.G.; AVACA, L.A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.13, n.1, p. 60-65, 2002.
- PHILIPPI, A. J.; ROMÉRO, M. A.; COLLET, B. G. **Curso de Gestão Ambiental.** São Paulo, 2004. (Coleção Ambiental).
- POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 147-151, 1999.

- POLCARO, A. M.; VACCA, A.; PALMAS, S.; MASCIA, M. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p. 885-892, 2003
- POLCARO, A.M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; FERRARA, F. Production and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, 38, p. 979-984, 2008.
- RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.B113, p. 123-129, 2004.
- SAHA M. S.; FURUTA T.; NISHIKI Y. Conversion of carbon dioxide to peroxy carbonate at boron-doped diamond electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 201–204, 2004.
- SEIGNEZ, C.; PULGARIN, C.; PERINGER, P.; COMNINELLIS, C.; PLATTNER, E. Degradation of industrial organic pollutants. Electrochemical and biological treatment and combined treatment. **Swiss Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 25-30, 1992.
- SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v.42, n. 13-14, p. 2009-2012, 1997.
- SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GUARICO, C.; RANDAZZO, S.; FILARDO G. Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: role of operative parameters. **Electrochimica Acta**, v.53, p. 2095-2108, 2008.
- SPERLING, M.V. Comparison among the most frequently used system for wastewater treatment in developing countries. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 59-72, 1996.
- SUN, J.; LU, H.; LIN, H.; DU, L.; HUANG, W.; LI, H. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 116-120, 2012.
- SZPYRKOWICZ, L.; KAUL, S. N.; NETI, R. N.; SATYANARAYAN, S. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. **Water Research**, v. 39, p. 1601–1613, 2005.
- TAHAR, N. B.; SAVALL, A. Electropolymerization of phenol on a vitreous carbon electrode in acidic aqueous solution at different temperatures. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.41, p. 983–989, 2011.
- TEIXEIRA, C. P. D. A. B. **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. 2002. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- TEIXEIRA C. P. A. B., JARDIM, W. F.; **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Campinas: Instituto de Química, 2004. Caderno Temático.

- TREIMER, S. E.; FENG, J.; SCHOLTEN, M. D.; JOHNSON, D. C.; DAVENPORT, A. J. Comparison of Voltammetric Responses of Toluene and Xylenes at Iron(III)-Doped, Bismuth(V)-Doped, and Undoped beta-Lead Dioxide Film Electrodes in 0.50 M H₂SO₄. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 12, p. E459-E463, 2001.
- TRÖSTER, I; FRYDA M.; HERRMANN D.; SCHÄFER L.; HÄNNI W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem[®] electrodes. **Diamond and Related Materials**, v.11, p. 640-645, 2002.
- WEI, L.; MAO, X.; LIN, A.; GAN, F. PbO₂-SnO₂ composite anode with interconnected structure for the electrochemical incineration of phenol. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1394-1398, 2011.
- WEISS, E.; GROENEN-SERRANO, K.; SAVALL, A.; COMNINELLIS, C. A kinetic study of the electrochemical oxidation of maleic acid on boron-doped diamond. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 41-47, 2007.
- WEISS, E.; GROENEN-SERRANO, K.; SAVALL, A. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 329-337, 2008.
- WOLF L. A. TYLLEI J. F. Revised values of integral diffusion coefficients of potassium chloride solutions for calibration of diaphragm cells. **Journal of Physical Chemistry**, v. 71, p. 1962-1963, 1967.
- ZHI, J.F.; WANG, H.B.; NAKASHIMA, T.; RAO, T.N.; FUJISHIMA, A. Electrochemical incineration of organic pollutants on boron-doped diamond electrode. Evidence for direct electrochemical oxidation pathway. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 13389-13395, 2003.
- ZHU, X.; NI, J.;LAI, P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. **Water Research**, v. 43, n. 17, p. 4347-4355, 2009.
- ZHU, X.; NI, J.; WEI, J.; CHEN, P. Scale-up of B-doped diamond anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in batch mode. **Electrochemical Acta**, v.56, p. 9439-9447, 2011.