

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE CARBONO VÍTREO RETICULADO
RECOBERTOS COM FILMES DE PbO_2 PARA A DEGRADAÇÃO DO
CORANTE REATIVO AR 19 E GLIFOSATO**

ROSIMEIRE MARTINS FARINOS

**SÃO CARLOS – SP
2016**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE CARBONO VÍTREO RETICULADO
RECOBERTOS COM FILMES DE PbO_2 PARA A DEGRADAÇÃO DO
CORANTE REATIVO AR 19 E GLIFOSATO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE CARBONO VÍTREO RETICULADO RECOBERTOS COM FILMES DE PbO_2 PARA A DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AR 19 E GLIFOSATO

ROSIMEIRE MARTINS FARINOS

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo

**SÃO CARLOS – SP
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

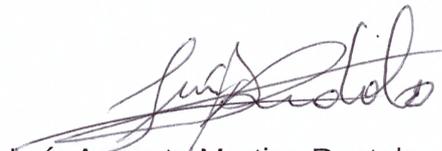
F225p Farinos, Rosimeire Martins
Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos tridimensionais de carbono vòtreo reticulado recobertos com filmes de PbO₂ para a degradação do corante reativo AR 19 e glifosato / Rosimeire Martins Farinos. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
154 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Composto orgênico. 2. Degradação. 3. Chumbo. 4. Tridimensional. 5. Reatores. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE ROSIMEIRE MARTINS FARINOS APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 06 DE MAIO DE 2016.

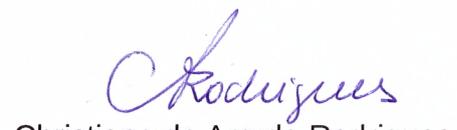
BANCA EXAMINADORA:



Luís Augusto Martins Ruotolo
Orientador, UFSCar



Maria Valnice Boldrin Zanoni
UNESP



Christiane de Arruda Rodrigues
UNIFESP



José Mario de Aquino
UFSCar



Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força espiritual concedida, sem o qual este trabalho não poderia ser executado.

Ao meu marido Fabio Farinos, por compartilhar todos os momentos com imensa paciência, companheirismo e amizade, dando-me incentivo, força, compreensão, carinho e amor, além de sempre me encorajar a tomar as decisões mais difíceis, confiando na minha capacidade.

A minha avó Maria de Pádua Mandelo (*in memoriam*), pelo seu exemplo de caráter, dignidade, determinação e perseverança diante às dificuldades.

Aos meus pais, Roberto e Imelda Martins que mais que amor, carinho e afeto sempre me incentivaram através do respeito à minha autonomia e independência quanto às minhas decisões e escolhas.

Agradeço ao Prof. Luis Augusto pela amizade, pelo profissionalismo e seriedade de sua orientação e pela compreensão e espírito empreendedor diante de todos os fatos difíceis e desafiadores ocorridos durante a realização desta pesquisa. Agradeço ainda pela confiança em mim depositada no decorrer dos trabalhos e pelo respeito constante quanto a ser humano.

A minha irmã Elaine Cristina Martins, por todo incentivo em continuar fazendo o meu melhor e apoio nos momentos mais críticos.

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.

A todos os amigos do LATEA, e à técnica Alyne, pelas trocas de conhecimentos, análise de MEV e acima de tudo pela amizade adquirida.

Aos técnicos da oficina, em especial ao Oscar e Osmar, pela atenção e prestação de serviços nos momentos de imprevistos.

Ao Sr. Paulo S. Moschini pela confecção tão detalhada dos reatores utilizados neste trabalho.

Ao LaPE, em especial ao Prof. Dr. José Mario, pela disponibilização do termoreator para realização das análise de DQO.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelos recursos concedidos para a pesquisa.

À CNPq pela bolsa de estudo e recursos concedidos para a pesquisa.

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

*Eu seguro minha mão na sua,
uno meu coração ao seu,
para que juntos possamos fazer aquilo
que sozinho eu não consigo.
Concedei-me, Senhor, a serenidade necessária
para aceitar as coisas que eu não posso modificar,
Coragem para modificar aquelas que eu posso e
Sabedoria para distinguir uma das outras.
Força! Foco! Fé!*

RESUMO

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE CARBONO VÍTREO RETICULADO RECOBERTOS COM FILMES DE PbO₂ PARA A DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AR 19 E GLIFOSATO

Realizou-se a técnica de eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre o substrato de carbono vítreo reticulado (CVR) com porosidades de 45, 60 e 80 ppi, partindo-se da solução contendo Pb(NO₃)₂, surfactante e HNO₃, a 65°C, em reator de fluxo, investigando-se o efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição sobre a cobertura e uniformidade do filme de PbO₂ formado. Os eletrodos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e varredura linear de potencial. A aplicação de correntes elevadas levou à formação de filmes espessos nas regiões próximas ao contra-eletrodo, comprometendo a aderência do filme, porém, a aplicação de correntes mais baixas garantiram um recobrimento de PbO₂ uniforme e aderente. Os resultados da descoloração do corante AR 19 usando os melhores eletrodos produzidos revelaram um desempenho superior do CVR/PbO₂ em relação ao CV/PbO₂, devido à maior área superficial específica e o aumento da turbulência hidrodinâmica proporcionadas pelo substrato tridimensional, causando um aumento do coeficiente de transporte de massa e, conseqüentemente, uma melhoria do processo de degradação. A condição ótima do CVR/PbO₂ foi obtida utilizando o eletrodo de 60 ppi, sintetizado a 3,5 mA cm⁻² e 30 minutos, resultando um aumento na cinética de descoloração do corante AR 19 de 70%. Realizou-se a degradação eletroquímica do herbicida glifosato em um reator de fluxo e aplicando-se o planejamento Box-Behnken; estudou-se a densidade de corrente, vazão e temperatura sobre as cinéticas de degradação (DQO) e mineralização (COT), eficiência de corrente (ϵ) e consumo energético (η). Os melhores valores de cinética de degradação e mineralização ocorreram para os limites superiores das variáveis estudadas (30 mA cm⁻², 150 mL min⁻¹ e 50 °C). Aumentando-se a vazão de 150 para 1500 mL min⁻¹ houve aumento da eficiência de corrente global (18% para 65%) e diminuição do consumo energético global (72 para 33 kWh kg⁻¹) evidenciando a importância do aumento do coeficiente de transporte de massa. Comparando-se o CVR/PbO₂ com o diamante dopado com boro (DDB) na degradação do glifosato e do fenol, concluiu-se que o CVR/PbO₂ apresentou resultados semelhantes à degradação com DDB, e, considerando que o CVR/PbO₂ possui um custo inferior ao DDB, conclui-se que o eletrodo tridimensional mostra-se promissor para a utilização em degradação de poluentes orgânicos.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF THREE-DIMENSIONAL RETICULATED VITREOUS CARBON ELECTRODES COATED WITH PbO₂ FILMS FOR DEGRADATION OF EFFLUENTS CONTAINING DYE REACTIVE AR 19 E GLYPHOSATE

Electrodeposition of a PbO₂ film was performed onto reticulated vitreous carbon (RVC) substrates with porosities of 45, 60, and 80 ppi, at 65 °C in a flow reactor, starting with a solution containing Pb(NO₃)₂, surfactant, and HNO₃. Investigation was made of the effects of current density and electrodeposition time on the coverage and uniformity of the PbO₂ film formed. The electrodes were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, and linear potential scanning. The use of high currents resulted in the formation of thick films in regions close to the counter-electrode, which compromised film adhesion, while the application of lower currents ensured a uniform and adherent PbO₂ coating. In tests of the decoloration of AR 19 dye using the best electrodes produced, better performance was achieved using RVC/PbO₂, compared to VC/PbO₂, due to the greater specific surface area and increased hydrodynamic turbulence caused by the tridimensional substrate, which increased the mass transport coefficient and therefore enhanced the degradation process. The optimum conditions for use of the RVC/PbO₂ electrode were 3.5 mA cm⁻² and 30 minutes of electrosynthesis. Electrochemical degradation of the herbicide was performed using the 60 ppi RVC/PbO₂ electrode in a flow reactor. Box-Behnken design was used to study the effects of current density, flow, and temperature on the kinetics of degradation (COD) and mineralization (TOC), current efficiency (ϵ), and energy consumption (η). The best degradation and mineralization kinetics values were obtained with the upper limits of the variables studied (30 mA cm⁻², 150 mL min⁻¹, and 50 °C). Increasing the flow rate from 150 to 1500 mL min⁻¹ increased ϵ_G from 18% to 65%, and decreased η_G from 72 to 33 kWh kg⁻¹, reflecting a higher mass transport coefficient. In comparative tests, using degradation of the herbicide and phenol, the performance of the RVC/PbO₂ electrode was slightly lower than that of a boron-doped diamond (BDD) electrode. Considering that the RVC/PbO₂ device is less expensive than DDB electrodes, it can be concluded that this tridimensional electrode is promising for use in the degradation of organic pollutants.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
2.1 – Representação esquemática da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodos de óxidos metálicos: (1) descarga eletroquímica da água, (2) transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, (3) oxidação da molécula orgânica, (4) e (6) reação paralela de desprendimento de oxigênio (RDO), (5) combustão eletroquímica (Comninellis, 1994).....	12
2.2 – Diagrama da atividade das espécies oxidantes de cloro em função do pH a 25°C. (Figura extraída e modificada de Cheng & Kelsall, 2007).....	13
2.3 – Concentração de compostos organoclorados totais (COT) em função da carga aplicada durante a oxidação do fenol na presença de NaCl (85 mmol L ⁻¹).	14
2.4 – Diagrama esquemático da estrutura do eletrodo β -PbO ₂ e a reação de produção de radicais hidroxila. Adaptado de Cong <i>et al.</i> , 2009.....	20
2.5 – Estrutura Molecular do herbicida Glifosato.....	28
2.6 – Eletrodos a) bidimensional e b) tridimensional.....	33
2.7 – Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica.....	34
2.8 – Representação da distribuição de potencial num eletrodo poroso. (a) potenciais das fases sólida e líquida; (b) potencial de eletrodo.....	36
3.1 – Eletrodo de disco rotatório de grafite.....	38
3.2 – (a) Representação esquemática do sistema experimental utilizado para a síntese eletroquímica sobre EDR: 1) computador; 2) potenciostato; 3) célula eletroquímica; 4) banho termostático; (b) foto do sistema experimental e (c) foto do eletrodo de disco rotatório.....	39
3.3 – Foto do CVR de 45 ppi (0,5 cm x 2,5 cm x 2,5 cm).....	42
3.4 – Representação esquemática (a) e foto (b) do sistema operacional: 1) multímetro; 2) fonte de corrente; 3) bomba peristáltica; 4) reator eletroquímico; 5) reservatório de eletrólito e agitador magnético; 6) banho termostático.....	43
3.5 – Representação esquemática (a) e foto (b) do sistema operacional usado para descoloração do corante: 1) computador; 2) espectrofotômetro UV-Vis; 3) bomba peristáltica; 4) reator eletroquímico; 5) reservatório de eletrólito; 6) multímetro; 7) fonte de corrente.....	44
3.6 – Representação esquemática (a) e fotos do reator eletroquímico aberto (b) e fechado (c).....	45
3.7 – Fotografias dos compartimentos do reator eletroquímico: (a) placa central e mantas de vedação; (b) reator eletroquímico aberto.....	45
3.8 – Estrutura do corante azul reativo 19 (AR 19).....	47
3.9 – Representação esquemática da superfície do eletrodo de CVR/PbO ₂ utilizadas nas análises de microscopia eletrônica de varredura.....	49
3.10 – Substratos de CVR: (a) 60 ppi e (b) 80 ppi.....	50

3.11 – Vista lateral do reator eletroquímico usado nos experimentos de eletrodegradação do ZAPP QI 620: (a) representação esquemática e (b) fotografia. (1) entrada de eletrólito; (2) saída de eletrólito; (3) placas laterais com os contra eletrodos embutidos; (4) placa central com o eletrodo de CVR/PbO ₂ , (5) fio de platina e (6) contatos elétricos.....	53
3.12 – Representação esquemática (a) e foto (b) do sistema experimental usado para degradação do ZAPP QI 620 aplicando altas vazões: 1) banho termostático; 2) fonte de corrente; 3) reator eletroquímico; 4) rotâmetro; 5) válvula para controle da vazão; 6) reservatório de eletrólito; 7) bomba centrífuga; 8) válvula de escoamento; 9) multímetro.....	59
3.13 – Reator eletroquímico usado nos experimentos de eletrodegradação do ZAPP QI 620: (a) representação esquemática e (b) fotografia. (1) entrada de eletrólito; (2) placa lateral com cátodo de aço inox; (3) placa central para escoamento do eletrólito; (4) placa lateral com o eletrodo de DDB e (5) saída de eletrólito.....	61
3.14 – (a) Analisador automático de toxicidade por bioluminescência e (b) Representação esquemática da câmara incubadora para análise de toxicidade aguda usando a bactéria <i>Vibrio fischer</i>	63
4.1 – Difratoograma de raios-X do filme de PbO ₂ sobre o EDR de grafite. Eletrodo: $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $w = 20 \text{ rad/s}$	66
4.2 – (a) Diagrama de Pareto dos efeitos e (b) porcentagem de descoloração em função da temperatura e da rotação do eletrodo.....	67
4.3 – Micrografias dos eletrodos obtidos na ausência de LSS(a), na presença de LSS com temperatura de 40°C (b) e na presença de LSS com temperatura de 60°C, com aumentos de 10.000X (c) e 20.000X (d). $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $w = 20 \text{ rad/s}$	68
4.4 – Eletrodos obtidos utilizando-se DBS (a) e Triton [®] (b). $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $w = 20 \text{ rad/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$	69
4.5 – Micrografias dos filmes de PbO ₂ produzidos por eletrodeposição sobre CVR de 45 ppi: (a) e (b) CVR/PbO ₂ -1: $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 20 \text{ mim}$; (c) e (d) CVR/PbO ₂ -2: $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 30 \text{ mim}$; (e) e (f) CVR/PbO ₂ -3: $j = 0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 25 \text{ mim}$	71
4.6 – Representação esquemática dos eletrodos de CVR recobertos com filme de PbO ₂ nas condições experimentais da Figura 4.5.....	72
4.7 – (a) Difratoograma de raios X do eletrodo CVR/PbO ₂ -6; (b) Foto do CVR/PbO ₂ -6; (c) Difratoograma de raios X para o eletrodo CVR/PbO ₂ -2 e (d) Foto do CVR/PbO ₂ -2.....	73
4.8 – Micrografias dos filmes de PbO ₂ produzidos por eletrodeposição sobre CVR de 45 ppi. (a) e (b) CVR/PbO ₂ -5: $j = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 20 \text{ mim}$; (c) e (d) CVR/PbO ₂ -6: $j = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 30 \text{ mim}$	74
4.9 – Representação esquemática da distribuição de potenciais em um eletrodo poroso polarizado anodicamente.....	75
4.10 – (a) Espectros de absorbância UV-Vis e (b) fotos da solução inicial do corante AR 19 e da solução final após a eletrólise aplicando-se diferentes densidades de corrente. Eletrodo: CVR/PbO ₂ -2, $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, eletrólito suporte: Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , vazão: 30 mL min ⁻¹	77
4.11 – Absorbância normalizada em função do tempo (a) e da carga consumida (b) para diferentes densidades de corrente. Eletrodo: CVR/PbO ₂ -2.....	78
4.12 – Constante cinética de descoloração para os diferentes eletrodos e densidades de corrente.....	79

4.13 – Eficiência de descoloração para os diferentes eletrodos e densidades de corrente..	80
4.14 – Absorbância normalizada em função do tempo (a) e da carga aplicada (b) para o eletrodo CVR/PbO ₂ -2 e para o eletrodo plano CV/PbO ₂ . $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$	82
4.15 – Concentração de chumbo na solução após a eletrólise aplicando diferentes densidades de corrente e utilizando-se os diferentes eletrodos de CVR/PbO ₂ -2.....	83
4.16 – Micrografias do filme de PbO ₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 45 ppi (a e b), 60 ppi (c e d) e 80 ppi (e e f). $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$	85
4.17 – Micrografias do filme de PbO ₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 60 ppi (a) e 80 ppi (b). $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$	86
4.18 – Micrografias do filme de PbO ₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 45 ppi (a e b), 60 ppi (c e d) e 80 ppi (e e f). $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$	87
4.19 – Difratoograma de raios-X do eletrodo de PbO ₂ sobre substrato de 60 ppi (a) e 45 ppi (b). $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$	88
4.20 – Fotos dos eletrodos de CVR/PbO ₂ obtidos aplicando-se $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ sobre substratos de 60 ppi (a) e 80 ppi (b).....	90
4.21 – Micrografias do filme de PbO ₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 60 ppi (a e b) e 80 ppi (c, d, e e f). $j = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$	91
4.22 – Representação esquemática do modelo proposta para a distribuição de potencial de eletrodo em função da corrente aplicada e da porosidade do eletrodo.....	92
4.23 – Voltamogramas dos eletrodos de CV, CV/PbO ₂ e CVR. Na ₂ SO ₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	94
4.24 – Voltamogramas dos eletrodos de CVR/PbO ₂ produzidos aplicando-se diferentes densidades de corrente: (a) $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$; (a) $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) (a) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Na ₂ SO ₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	95
4.25 – Absorbância normalizada em função do tempo para a descoloração do AR 19 utilizando os eletrodos de CVR e de CVR/PbO ₂ obtidos nas melhores condições de j . Corrente aplicada na descoloração: $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$	97
4.26 – Constante cinética de descoloração para os eletrodos de CV e CVR com e sem recobrimento com filme de PbO ₂ . $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$	98
4.27 – Concentração de chumbo na solução após a eletrólise utilizando eletrodos de CVR/PbO ₂ com diferentes porosidades.....	99
4.28 – Representação esquemática da distribuição de potenciais em um eletrodo poroso: (a) contra-eletrodo; (b) dois contra-eletrodos.....	100
4.29 – Curvas voltamétricas do CV/PbO ₂ obtidas para soluções na ausência e na presença de glifosato preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial. [Na ₂ SO ₄] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $A = 1,12 \text{ cm}^2$	102
4.30 – Curvas voltamétricas para o DDB obtidas em soluções na ausência e na presença de glifosato preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial. [Na ₂ SO ₄] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 2,5 \text{ cm}^2$	102
4.31 – DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm^{-2} ; (b) 20 mA cm^{-2} , (c) 30 mA cm^{-2} e (d) ponto central: 90 mL min^{-1} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 20 mA cm^{-2} . $\text{DQO}_0 = 544 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$	103
4.32 – COT normalizada em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm^{-2} ; (a) 20 mA cm^{-2} , (c) 30 mA cm^{-2} e (d) ponto central: 90 mL min^{-1} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 20 mA cm^{-2}	104
4.33 – ε_t em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm^{-2} ; (b) 20 mA cm^{-2} , (c) 30 mA cm^{-2} e (d) ponto central: 90 mL min^{-1} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 20 mA cm^{-2}	105

4.34 – η_I em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm^{-2} ; (b) 20 mA cm^{-2} , (c) 30 mA cm^{-2} e (d) ponto central: 90 mL min^{-1} , 40 °C e 20 mA cm^{-2}	106
4.35 – Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para DQO e COT para as condições experimentais mostradas na Tabela 4.3.....	107
4.36 – Diagramas de Pareto dos efeitos para (a) k_{DQO} e (b) k_{COT}	109
4.37 – Superfícies de resposta para k_{DQO} (a, b e c) e k_{COT} (d, e e f) em função de i , q e T . $DQO_0 = 540$ ppm, $COT_0 = 200$ ppm. Observação: o valor da terceira variável em cada superfície de resposta está em seu nível intermediário.....	111
4.38 – Representação esquemática do efeito de i sobre a cinética de degradação. MO = molécula orgânica, I_1 = intermediário da reação de oxidação de MO, I_2 = intermediário mais oxidado que I_1 e δ = camada limite hidrodinâmica.....	112
4.39 – Diagramas de Pareto dos efeitos sobre (a) ε_G e (b) η_G	114
4.40 – Superfícies de resposta para ε_G (a) e η_G (b) em função de q e T . $DQO_0 = 540$ ppm, $COT_0 = 200$ ppm e $i = 20$ mA cm^{-2}	115
4.41 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função do tempo e k_{DQO} (c) e k_{COT} (d) em função de i . $q = 90$ mL min^{-1} , $DQO_0 = 540$ mg L^{-1} , $COT_0 = 200$ mg L^{-1} e $T = 30^\circ\text{C}$	117
4.42 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função da carga, ε_I (c) e ε_G (d) para o processo de degradação do ZAPP QI 620 para diferentes valores de i	118
4.43 – (a) η_I em função da DQO normalizada e (b) η_G em função de i para o processo de degradação do ZAPP QI 620.....	118
4.44 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função do tempo e k_{DQO} (c) e k_{COT} (d) em função de q . $i = 30$ mA cm^{-2} , $DQO_0 = 359$ mg L^{-1} , $COT_0 = 137$ mg L^{-1} e $T = 30^\circ\text{C}$	120
4.45 – ε_I (a) e η_I (c) em função da DQO normalizada para o processo de degradação do ZAPP QI 620 para diferentes valores de q . ε_G (b) e η_G (d) em função de q	121
4.46 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função do tempo; (c) k_{DQO} e k_{COT} para os eletrodos CVR/PbO ₂ e DDB. $DQO_0 = 378$ mg L^{-1} , $COT_0 = 139$ mg L^{-1} , 30 mA cm^{-2} ; $u = 0,6$ m s^{-1} , Área/Volume = 6,25 cm^2 mL^{-1} , 30°C.....	123
4.47 – (a) ε_I em função da DQO normalizada e (b) ε_G e η_G para os eletrodos CVR/PbO ₂ e DDB. $DQO_0 = 378$ mg L^{-1} , $COT_0 = 139$ mg L^{-1} , 30 mA cm^{-2} , $u = 0,6$ m s^{-1} , Área/Volume = 6,25 cm^2 mL^{-1} , 30°C.....	124
4.48 – COT normalizada em função do tempo. $COT_0 = 214$ mg L^{-1} , 30 mA cm^{-2} , $u = 0,6$ m s^{-1} , Área/Volume = 6,25 cm^2 mL^{-1} , 30°C.....	125
4.49 – Fotos do coletor de corrente utilizados nos experimentos de 48 horas: (a) vista frontal e (b) vista lateral.....	126
4.50 – Potencial de célula em função do tempo para o eletrodo de CVR/PbO ₂ 60 ppi. Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L^{-1} , 30 mA cm^{-2} , 1500 mL/min.....	127
4.51 – Concentração de chumbo na solução em função do tempo: (a) 24 horas e (b) 48 horas. Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L^{-1} ; $i = 30$ mA cm^{-2}	128
4.52 – COT normalizada em função do tempo para a degradação do herbicida ZAPP QI 620 empregando o eletrodo de CVR/PbO ₂ 60 ppi. $COT_0 = (142$ mg $\text{L}^{-1})$. Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L^{-1} , 30 mA cm^{-2} , 1500 mL min^{-1}	129

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
2.1 – Poder oxidante de vários tipos de eletrodos (Kapalka <i>et al.</i> , 2008).....	16
2.2 – Propriedades físico-químicas do glifosato (Mensink, 1994).....	29
3.1 – Planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{4-1}	41
3.2 – Condições experimentais utilizadas.....	46
3.3 – Valores da área superficial específica do CVR fornecidos pelo fabricante (Electrosynthesis Company – USA).....	51
3.4 – Densidades de correntes; correntes utilizadas e respectivas porosidades.....	51
3.5 – Codificação do planejamento Box-Behnken para três fatores. O asterisco indica as variáveis estão em sua forma codificada.....	55
3.6 – Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.....	55
4.1 – <i>AEA</i> dos eletrodos de CVR e CVR/PbO ₂ de 45 ppi.....	81
4.2 – <i>AEA</i> dos eletrodos de CVR e CVR/PbO ₂ de diferentes porosidades.....	96
4.3 – Características das soluções contendo glifosato.....	101
4.4 – Valores k_{DQO} , k_{COT} , R_{DQO} , R_{COT} , $E_{cel,m}$, ε_G e η_G	108
4.5 – Constantes cinéticas e potencial de célula dos experimentos mostrados na Figura 4.52.....	129
4.6 – Valores de EC ₅₀ para amostras selecionadas.....	130

ÍNDICE DE QUADROS

	Pág.
2.1 – Classificação de agrotóxicos quanto à periculosidade (Barbosa, 2004).....	26

NOMENCLATURA

AEA – Área eletroquimicamente ativa do eletrodo (cm^2);

A_e – Área (m^2);

A/A_0 – Absorbância normalizada;

a_s – Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$);

C – Concentração (mg L^{-1});

C^* – concentração das espécies eletroativas (mol cm^{-3});

C_0 – Concentração inicial (mg L^{-1});

D_0 – coeficiente de difusão da espécie oxidada ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

E – Potencial elétrico (V);

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

E_{cel} – Potencial de célula (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_t – Corrente em um determinado tempo;

I_{lim} – Corrente limite (A);

j – Densidade de corrente em função da área superficial específica (mA cm^{-2});

k – constante cinética (min^{-3});

k – condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$);

k_d – Constante cinética de descoloração do AR 19 (min^{-1});

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

k_m – Coeficiente de transporte de massa (m s^{-1});

L – Distância entre os eletrodos (mm);

n – Numero de elétrons

Q – Carga consumida (k A h m^{-3});

q – Vazão (mL min^{-1});

R_{DQO} – Porcentagem de degradação (%);

R_{COT} – Porcentagem de mineralização (%);

t – Tempo (min);

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$);

u – Velocidade escoamento (m s^{-1})

V_s – Volume de eletrólito (L);

V_R – Volume do reator (m^3);

w – velocidade de rotação (rad s^{-1});

Letras gregas

β – Constante de célula (m^{-2});

– Rendimento espaço-tempo ($\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$);

– Espessura da camada limite hidrodinâmica (m);

ΔU – Potencial de célula (V);

– Porosidade (ppi);

– Eficiência de corrente (%);

G – Eficiência de corrente global (%);

I – Eficiência de corrente instantânea (%);

D – Eficiência de descoloração;

ϕ_s – potencial elétrico da fase sólida (V);

ϕ_l – potencial elétrico da fase líquida (V);

η – sobrepotencial elétrico (V);

– Consumo energético (kWh m^{-3});

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

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

σ – Condutividade da solução (mS/cm);

λ – Comprimento de onda (nm);

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

ABREVIATURAS

ADE – Anodos Dimensionalmente Estáveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AR 19 – Corante Azul Reativo 19

CC – Coletor de corrente

CE – Contra-eletrodo

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

COT – Carbono orgânico total

CV – Carbono Vítreo

CVR – Carbono Vítreo Reticulado

DBS – Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio

DDB – Diamante dopado com boro

DQO – Demanda química de oxigênio

DRX – Difração de Raios-X

EDR – Eletrodo de disco rotatório

E_d – Potencial de eletrodeposição

EPA – Agência de Proteção Ambiental

EP – Eletrodo Poroso

LSS – Lauril Sulfato de Sódio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

POA – Processos oxidativos avançados

ppi – Poros por polegada

ppm – Parte por milhão

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

S – Separador

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

	Pág.
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Tratamento de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos.....	5
2.2 Tratamento eletroquímico de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos....	6
2.2.1 Materiais de eletrodos	6
2.2.1.1 Bons eletrocatalisadores para a RDO.....	7
2.2.1.2 Pobres eletrocatalisadores para a RDO.....	7
2.2.2 Mecanismos de oxidação eletroquímica.....	10
2.2.2.1 Mecanismo de oxidação em eletrodos de óxidos metálicos.....	10
2.2.2.2 Oxidação indireta em meios contendo cloreto.....	12
2.2.3 Principais eletrodos usados para eletrooxidação.....	15
2.3 O eletrodo de PbO ₂ para degradação eletroquímica de poluentes orgânicos.....	19
2.3.1 O óxido de chumbo (IV).....	19
2.3.2 Eletrodos planos.....	22
2.3.3 Eletrodos Porosos.....	23
2.4 Tratamento de efluentes contendo defensivos agrícolas.....	25
2.4.1 Principais defensivos agrícolas usados nas culturas do Estado de São Paulo	26
2.4.1.1 Glifosato.....	28
2.4.2 Degradação eletroquímica de efluentes contendo Glifosato.....	30
2.5 Aspectos gerais da Engenharia Eletroquímica.....	31
2.5.1 Reatores eletroquímicos.....	32
2.5.2 Eletrodos tridimensionais.....	34
2.6 Objetivos.....	36
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Eletrossíntese do filme de PbO ₂ sobre eletrodo de disco rotatório.....	37
3.1.1 Materiais.....	37

a) Reagentes.....	37
b) Eletrodos.....	37
c) Equipamentos.....	38
3.1.2 Procedimentos experimentais.....	40
a) Eletrodeposição do filme de PbO ₂	40
b) Determinação da atividade eletrocatalítica.....	40
3.1.3 Planejamento fatorial de experimentos para o EDR.....	40
3.1.4 Caracterização dos filmes de PbO ₂ sobre o EDR.....	41
3.2 Eletrossíntese dos filmes PbO ₂ sobre carbono vítreo reticulado.....	41
3.2.1 Materiais.....	41
a) Reagentes.....	41
b) Eletrodos.....	42
3.2.2 Equipamentos utilizados na síntese eletroquímica do CVR/PbO ₂	42
a) Sistema experimental para preparação do eletrodo CVR/PbO ₂	42
b) sistema experimental para descoloração do AR 19 usando o eletrodo CVR/PbO ₂	43
c) Reator eletroquímico usado para preparação do eletrodo de CVR/PbO ₂	44
d) Reator eletroquímico usado para descoloração do corante AR 19 usando o eletrodo CVR/PbO ₂	45
3.2.3 Procedimentos experimentais para eletrossíntese do filme de PbO ₂ sobre CVR 45 ppi.....	46
a) Eletrossíntese do filme de PbO ₂ sobre o CVR 45 ppi.....	46
b) Descoloração do corante AR 19 usando eletrodo CVR/PbO ₂ 45 ppi.....	47
3.2.4 Caracterização do eletrodo CVR/PbO ₂	49
3.3 Eletrodeposição de filmes de PbO ₂ sobre CVR com porosidades de 60 e 80 ppi..	50
3.3.1 Materiais e equipamentos.....	50
3.3.2 Procedimentos experimentais para o CVR/PbO ₂ com diferentes porosidades.....	51
a) Eletrodeposição do filme de PbO ₂ sobre o CVR 45, 60 e 80 ppi.....	51

b) Descoloração do corante AR 19 usando eletrodos CVR/PbO ₂ com diferentes porosidades.....	52
3.3.3 Caracterizações dos eletrodos CVR/PbO ₂ com diferentes porosidades.....	52
3.4 Degradação Eletroquímica do Defensivo Agrícola ZAPP QI 620.....	52
3.4.1 Sistema Experimental e Reator Eletroquímico.....	53
3.4.2 Procedimentos experimentais para Degradação do ZAPP QI 620.....	53
3.4.3 Procedimentos analíticos.....	56
A) Análise de DQO.....	56
B) Análise de COT.....	56
C) Análise de Espectrofotometria de absorção atômica (EAA).....	56
3.4.4 Tratamento dos dados experimentais.....	56
3.5 Influência da densidade de corrente e da vazão no processo de degradação e mineralização do ZAPP QI 620.....	58
3.5.1 Efeito da densidade de corrente.....	58
3.5.2 Efeito da vazão.....	58
3.6 Comparação da degradação do ZAPP QI 620 empregando diferentes eletrodos...	60
3.6.1 Eletrodos.....	60
3.6.2 Reator Eletroquímico e Sistema Experimental.....	61
3.6.3 Procedimentos experimentais para Degradação do ZAPP QI 620 empregando os diferentes eletrodos.....	61
3.7 Ensaios de Toxicidade Aguda com a Bactéria Marinha <i>Vibrio fischeri</i>	62
3.7.1 Procedimento experimental.....	64
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1 Estudo das condições operacionais e do tipo de surfactante sobre a eletrodeposição de filmes de PbO ₂ sobre eletrodo de disco rotatório.....	66
4.2 Eletrodeposição de filmes de PbO ₂ sobre CVR de 45 ppi.....	70
4.2.1 Caracterizações.....	70
4.2.2 Descoloração do corante AR 19.....	76
4.3 Eletrodeposição de filmes de PbO ₂ sobre CVR de 60 e 80 ppi.....	84
4.3.1 Influência da densidade de corrente no recobrimento do substrato.....	84

4.3.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos CVR/PbO ₂ com diferentes porosidades.....	93
4.3.3 Descoloração do corante AR 19 usando CVR/PbO ₂ com diferentes porosidades.....	96
4.4 Degradação eletroquímica do herbicida ZAPP QI 620.....	100
4.4.1 Caracterização do herbicida ZAPP QI 620.....	100
4.4.2 Degradação eletroquímica do herbicida ZAPP QI 620 usando o eletrodo de CVR/PbO ₂ de 60 ppi.....	103
4.4.3 Cinéticas de degradação e mineralização.....	108
4.4.4 Eficiência de corrente e consumo energético globais.....	113
4.4.5 Influência da densidade de corrente sobre o processo de degradação e mineralização do ZAPP QI 620.....	116
4.4.6 Influência da vazão sobre o processo de degradação e mineralização do ZAPP QI 620.....	119
4.5 Comparação da degradação do ZAPP QI 620 empregando diferentes eletrodos.....	122
4.6 Estabilidade do Eletrodo CVR/PbO ₂	126
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137
APÊNDICE A.....	149
APÊNDICE B.....	153

CAPÍTULO 1**INTRODUÇÃO**

Atualmente existem diversas categorias de poluentes orgânicos gerados pelas atividades do homem moderno. Muitos destes poluentes são não biodegradáveis, necessitando, portanto, de tratamentos físico-químicos para sua degradação completa a CO₂ e H₂O ou então para sua conversão em compostos orgânicos que sejam biodegradáveis.

Dentre os poluentes orgânicos intensivamente utilizados, os pesticidas ou defensivos agrícolas têm posição de destaque devido ao fato do Brasil ser um grande produtor de bens agrícolas, com o conseqüente consumo elevado destes tipos de compostos. As águas residuárias geradas tanto nos processos industriais de produção dos pesticidas quanto no processamento agrícola e manuseio de embalagens se constituem resíduos altamente tóxicos e devem ser adequadamente tratados para evitar a contaminação ambiental (Appenzeller, 2012).

Entre os processos utilizados para o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais consistem na geração de radical hidroxila (HO[•]), para oxidação dos compostos orgânicos (Maldonato *et al.*, 2007; Wojnárovits *et al.*, 2014). Apesar de em muitos casos esses processos mostrarem-se eficientes para a oxidação de defensivos agrícolas, 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. Nesse contexto, a busca por novos processos para o tratamento de efluentes contendo pesticidas tem se intensificado impulsionada muitas vezes pela necessidade de reuso da água dentro do próprio processo ou então para cumprir os padrões de emissão estabelecidos pela legislação ambiental vigente (Muneeer, 2005).

A tecnologia de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos oferece uma alternativa bastante versátil para o tratamento de efluentes aquosos contendo pesticidas uma vez que não envolve a utilização de produtos químicos, é de fácil manutenção e operação e o aumento de escala é bastante simples. Além de todos esses aspectos apontados, a tecnologia eletroquímica também se mostra ambientalmente compatível, uma vez que o principal reagente utilizado é o elétron (Jüttner *et al.*, 2000; Sirés *et al.*, 2014).

Dentre os ânodos que fornecem excelentes resultados em termos de oxidação de moléculas orgânicas encontram-se aqueles que possuem um elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Segundo Panizza e Cerisola (2009), ânodos de diamante dopado com boro (DDB), SnO₂-Sb e PbO₂ satisfazem esses critérios, porém o

INTRODUÇÃO

eletrodo de DDB, apesar de sua estabilidade química e ótimos resultados na degradação de compostos orgânicos, ainda possui um custo muito elevado (Iniesta, 2001; Scialdone *et al.*, 2008; Aquino *et al.*, 2012), enquanto o eletrodo de SnO₂-Sb desativa após algum tempo de uso (Montilla *et al.*, 2004). Por outro lado, o eletrodo de PbO₂, além de ser facilmente preparado por eletrodeposição, apresenta um baixo custo de produção e uma boa atividade eletroquímica, sendo estáveis em elevados potenciais aplicados e em meios com diferentes pHs (Panizza e Cerisola, 2009; Li *et al.*, 2011; Costa *et al.*, 2012).

Apesar de todas as vantagens da tecnologia eletroquímica, sua principal desvantagem muitas vezes se deve ao elevado consumo de energia decorrente das baixas eficiências de corrente (Rajkumar *et al.*, 2005; Kapalka, 2008), as quais, por sua vez, são consequência direta de restrições de transporte de massa ocasionadas pela baixa concentração do composto orgânico no efluente (Polcaro *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2010; Aquino *et al.*, 2014). Em aplicações de remoção eletroquímica de íons metálicos presentes em soluções aquosas diluídas este problema é contornado pela utilização de cátodos tridimensionais (Britto-Costa e Ruotolo, 2009) que, além de uma elevada área superficial específica, proporcionam também altos valores de velocidade intersticial que geram turbulência e aumentam significativamente o coeficiente de transporte de massa. No entanto, para sistemas de tratamento eletroquímico de compostos orgânicos, a utilização de eletrodos tridimensionais é muitas vezes limitada pela escolha do material do substrato poroso a ser utilizado, o qual deve ser resistente à corrosão, e também à dificuldade de deposição do material eletroativo sobre sua superfície.

Recio *et al.* (2011) relataram a preparação de eletrodos de carbono vítreo reticulado (CVR) recoberto com filmes de PbO₂, abrindo novas perspectivas para a aplicação de ânodos tridimensionais em tratamento de efluentes. Neste caso, a percolação do eletrólito através de um eletrodo poroso permite que a reação ocorra sob altas taxas de transferência de massa em uma grande área superficial específica. O carbono vítreo reticulado é um material que se destaca como eletrodo tridimensional, sendo um excelente substrato para a eletrodeposição de um filme de PbO₂, uma vez que apresenta áreas superficiais que podem atingir valores de até 6600 m² m⁻³, com perda de carga desprezível, já que apresenta aproximadamente 97% de vazios, além de apresentar excelente inércia química e condutividade elétrica (Wang *et al.*, 1983; Friedrich, 2004; Brito-Costa, 2010). Apesar dos resultados promissores apresentados por Recio *et al.* (2011) ainda existe a necessidade de otimização das variáveis operacionais e da tecnologia necessária para a realização da eletrossíntese do PbO₂ sobre CVR.

INTRODUÇÃO

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar o desempenho de um eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂ no tratamento de efluentes aquosos contendo o herbicida comercial ZAPP QI 620, cujo princípio ativo é o glifosato, empregando a tecnologia eletroquímica como uma alternativa eficiente, de fácil operação e manutenção, de baixo custo e compatível ambientalmente. Esse estudo foi dividido em cinco etapas.

A primeira etapa consistiu em se verificar como algumas condições de síntese do PbO₂ poderiam influenciar na formação do filme de PbO₂ sobre o substrato de EDR. Primeiramente, estudou-se o efeito hidrodinâmico nas propriedades do filme utilizando-se um eletrodo de disco rotatório (EDR). Utilizando-se um planejamento fatorial, estudou-se os efeitos da densidade de corrente aplicada, da velocidade de rotação do eletrodo, do tempo de síntese e da temperatura do eletrólito, na presença de diferentes surfactantes.

Na segunda etapa estudou-se a eletrossíntese dos filmes de PbO₂ sobre o substrato tridimensional de CVR com diferentes porosidades, utilizando um reator de fluxo. A finalidade dessa etapa foi investigar o efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição, analisando-se a qualidade e uniformidade do filme formado, além da sua atividade eletrocatalítica.

Na terceira etapa, dentre os eletrodos estudados, o que apresentou os melhores resultados de recobrimento, área superficial eletroativa e atividade eletrocatalítica, foi escolhido para a degradação do defensivo agrícola comercial a base de glifosato denominado ZAPP QI 620. Realizou-se um estudo sistemático das variáveis que afetam a degradação de compostos orgânicos empregando-se a técnica de planejamento fatorial Box-Behnken visando determinar e otimizar as variáveis com efeitos mais significativos sobre o processo. As variáveis estudadas foram a densidade de corrente, velocidade de escoamento (diretamente relacionada ao transporte de massa) e temperatura. O processo de degradação foi monitorado medindo-se a demanda química de oxigênio (DQO) e o carbono orgânico total (COT). A partir destas curvas, avaliou-se a eficiência de corrente e o consumo energético do processo.

Na quarta etapa comparou-se a eficiência de corrente e o consumo energético do processo de degradação do ZAPP QI 620 empregando-se os eletrodos de CVR/PbO₂, CV/PbO₂ e diamante dopado com boro.

Finalmente, em uma quinta etapa, avaliou-se a estabilidade do eletrodo de CVR/PbO₂ após os experimentos de oxidação eletroquímica. Análises de absorção atômica foram efetuadas para verificar a presença de chumbo na solução ao longo da eletrólise.

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

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 e equipamentos, além da 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, são apresentadas as principais conclusões acerca dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 2**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA****2.1 Tratamento de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos**

O crescente aumento da contaminação do meio ambiente por compostos orgânicos poluentes tem gerado grandes preocupações, principalmente no que tange à qualidade da água, fazendo então com que surjam diversas alternativas para o tratamento de efluentes industriais contendo esses compostos.

Atualmente, os tratamentos mais utilizados são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são tratamentos baseados na geração de radical hidroxila, substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, obtendo-se como produtos CO_2 e H_2O , ou então resultando em produtos mais biodegradáveis (Maldonado *et al.*, 2007 ; Wojnárovits e Takács, 2014). Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir da utilização do peróxido de hidrogênio e íons ferro (II) (processo Fenton) (Fenton, 1894), peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (UV), ozônio e luz UV, fotocatalise com semicondutores ou fotólise da água com luz UV. Além do seu extraordinário poder oxidante, os radicais hidroxila também são caracterizados pela não seletividade no ataque à molécula orgânica (Malato *et al.*, 2002). Dentre as principais desvantagens dos POAs estão à necessidade de transporte e armazenagem de produtos químicos perigosos e o elevado custo do processo (Panizza & Cerisola, 2009).

Um processo relativamente recente e eficiente para a geração de radicais hidroxila baseia-se na tecnologia eletroquímica, através de sua geração na superfície de um eletrodo. Além de sua versatilidade, facilidade de operação e eficácia, a tecnologia eletroquímica tem a vantagem de utilizar como reagente o elétron, sendo então considerada por muitos como uma tecnologia limpa quando comparada a outros métodos (Jüttner *et al.*, 2000; Sirés *et al.*, 2014).

Adicionalmente, o uso da tecnologia eletroquímica leva a uma menor necessidade de mão-de-obra devido à facilidade de automatização do processo e também à eliminação da necessidade de transporte e armazenagem de produtos químicos perigosos (Rajeshwar *et al.*, 1994).

Um dos principais desafios no emprego da tecnologia eletroquímica nos processos de tratamento de compostos orgânicos implica que o processo eletroquímico é sensível às limitações de transferência de massa da espécie a oxidar ou reduzir para a

superfície do eletrodo. Uma das maneiras para solucionar as limitações de transferência de massa, é a escolha da fluidodinâmica das células eletroquímicas, conseguindo melhorar os coeficientes de transferência de massa das espécies a oxidar ou reduzir, e incrementar as eficiências do processo. A outra maneira é mais complexa, pois a correta seleção do material eletródico é um fator crítico para determinar a viabilidade de um processo, devido à influência tanto na seletividade como no consumo específico de energia (Kapalka, 2008). Durante as últimas décadas tem-se registrado um grande avanço neste campo, devido ao desenvolvimento de diferentes materiais eletródicos adequados para aplicação em diferentes tecnologias eletroquímicas.

2.2 Tratamento eletroquímico de efluentes contendo poluentes orgânicos

O processo de tratamento eletroquímico envolvendo oxidação de poluentes orgânicos pode ser dividido em basicamente três formas: oxidação direta, oxidação indireta mediada por radicais hidroxila (HO^\bullet) e oxidação indireta mediada por outras espécies oxidantes advindas de sais inorgânicos, por exemplo, ácido hipoclorito, ácido hipocloroso e persulfato. No processo direto, os compostos orgânicos são adsorvidos e oxidados na superfície do eletrodo (ânodo) por meio da transferência direta de elétrons. Na oxidação indireta, espécies oxidantes de oxigênio, do tipo HO^\bullet são produzidos em sítios ativos do material do ânodo; estes radicais podem reagir com os poluentes orgânicos, ou serem decompostos, e certamente o material de eletrodo é um dos principais parâmetros na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos. Outros requisitos importantes do material de ânodo são alta resistência à corrosão e estabilidade física e química sob condições de potenciais altamente positivos (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

2.2.1 Materiais de eletrodos

A natureza do material anódico influencia na eficiência do processo eletroquímico para oxidação de compostos orgânicos e por isso, na literatura, muitos ânodos têm sido testados a fim de se encontrar o mais eficiente.

Bock e MacDougall (2000) propuseram a classificação da seguinte forma:

1) bons eletrocatalisadores da reação de desprendimento de oxigênio (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 DDB.

2.2.1.1 Bons eletrocatalisadores para a RDO

Esta 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.

Diversos autores investigaram os eletrodos recobertos por óxidos de metais para degradação de compostos orgânicos. Os estudos mostraram que esses eletrodos apresentam excelentes propriedades catalíticas, mecânicas, resistência à corrosão, grande área eletroquimicamente ativa, baixo custo de manutenção e baixo consumo de energia (Pelegri *et al.*, 1999), porém a oxidação de compostos orgânicos utilizando esta classe de ânodos não tem se mostrado adequada por apresentar baixas eficiências e um alto consumo energético.

Os eletrodos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]), introduzidos por Beer em 1966, têm sido estudados e desenvolvidos desde 1969. Esses eletrodos são constituídos por um substrato metálico (geralmente titânio) sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metal de transição. Segundo Trasatti (2000), esta mistura de óxidos pode ser formada por óxidos eletrocataliticamente ativos como RuO₂, IrO₂ e Co₃O₄, e um ou mais óxidos semicondutores adicionados para melhorar a seletividade e a estabilidade como por exemplo TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂.

Moreira *et al.* (2010), revelaram que mediante o uso de eletrodos do tipo ADE[®] torna-se possível remover mais de 90% da cor de uma solução de vermelho de alizarina S usando-se o tratamento eletroquímico. Entretanto, muito embora se tenha obtido altas remoções de cor, a remoção de matéria orgânica não apresenta grande eficiência. Para melhoria do material, foram adicionados, óxidos como o SnO₂, TiO₂, Ta₂O₅ e PbO₂, proporcionando características eletródicas mais eficientes, relacionadas ao tempo de vida, estabilidade mecânica, e atividade catalítica desses materiais.

2.2.1.2 Pobres eletrocatalisadores para a RDO

Os eletrocatalisadores desta categoria apresentam alto sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio, o que leva as espécies orgânicas a serem oxidadas por radicais hidroxila formados na superfície do eletrodo, podendo então alcançar mineralização completa. Diante disso, esses ânodos podem ser considerados como os mais adequados para a oxidação de compostos orgânicos por apresentarem as melhores eficiências. Para os óxidos dessa classe de eletrocatalisadores prevalece o mecanismo da oxidação indireta, destacando-se

o diamante dopado com boro (DDB), dióxido de estanho dopado com antimônio ($\text{SnO}_2\text{-Sb}$) e o dióxido de chumbo (PbO_2).

Panizza & Cerisola (2007) desenvolveram um estudo comparativo utilizando eletrodos de DDB, óxido ternário Ti-Ru-Sn, platina e dióxido de chumbo para a oxidação do corante vermelho de metila. Os resultados de voltametria cíclica mostraram que na região de estabilidade do eletrólito suporte são formados na superfície dos eletrodos materiais poliméricos, resultando na desativação dos mesmos. Para os eletrodos de óxido ternário Ti-Ru-Sn e de platina não foi possível restaurar a sua atividade eletroquímica inicial enquanto que para o dióxido de chumbo e DDB a atividade eletroquímica original pode ser restaurada por meio de eletrólises na região de potencial de decomposição do eletrólito devido à eletrogeração de radicais hidroxila. A eletrólise mostrou que a completa remoção de cor e do carbono orgânico dissolvido (COD) só foi obtida utilizando os eletrodos de dióxido de chumbo e de DDB, enquanto os eletrodos de Ti-Ru-Sn e de platina só permitiram uma oxidação parcial do corante vermelho de metila.

Andrade *et al.* (2009) compararam o desempenho de eletrodos de Ti-Pt/ β - PbO_2 , e de DDB na eletrooxidação de efluentes simulados contendo 85 mg L^{-1} do corante Reativo Alaranjado 16, utilizando um reator tipo filtro-prensa aplicando-se diferentes densidades de correntes ($10\text{-}70 \text{ mA cm}^{-2}$) e na ausência e presença de íons cloreto. Estes autores observaram que na ausência de Cl^- , independentemente do eletrodo usado, obtinha-se a descoloração total do efluente. O desempenho do eletrodo de DDB foi melhor em relação ao eletrodo de Ti-Pt/ β - PbO_2 , sendo que a descoloração total foi obtida após a aplicação de $1,0 \text{ Ah L}^{-1}$ utilizando-se o DDB contra $2,0 \text{ Ah L}^{-1}$ para o eletrodo de Ti-Pt/ β - PbO_2 . Na presença de NaCl, a eletrogeração de cloro ativo fez com que o tempo total necessário para remoção de cor fosse significativamente diminuído. Por outro lado, a mineralização total do corante na presença de NaCl foi obtida apenas quando se utilizou o eletrodo DDB (para $1,0 \text{ Ah L}^{-1}$), enquanto que para o eletrodo Ti-Pt/ β - PbO_2 , a mineralização máxima atingida foi de 85% (para $2,0 \text{ Ah L}^{-1}$). Para a descoloração total do efluente contendo o corante, o consumo energético foi de $4,4 \text{ kWh kg}^{-1}$ e $1,9 \text{ kWh kg}^{-1}$, usando os eletrodos Ti-Pt / β - PbO_2 e DDB, respectivamente. Os resultados obtidos por esses pesquisadores mostraram que o eletrodo DDB provou ser um melhor ânodo para degradação eletrooxidativa do corante, tanto na presença como na ausência de íons cloreto.

Hamza *et al.* (2009), realizaram um estudo comparativo utilizando ânodos de DDB e de platina na degradação eletroquímica do corante violeta de metila (VM) em soluções aquosas ácidas e neutras em uma célula eletroquímica operando sob condições

galvanostáticas. As soluções dos corantes são completamente descolorizados e mineralizados usando o DDB, mas ambos os processos se tornam muito mais lentos quando se utiliza a platina. A taxa de descoloração segue uma cinética de pseudo-primeira ordem e aumenta com o aumento da densidade de corrente. Os principais intermediários identificados foram ácidos carboxílicos (maleico, fumárico, fórmico, oxálico e oxâmico).

Os ânodos de óxidos de estanho são considerados ótimos eletrodos para degradação eletrooxidativa de compostos orgânicos e é classificado como um material com alto poder oxidante, porém apresentam um tempo de vida útil baixo, perdendo rapidamente sua atividade. Um problema atribuído ao SnO_2 é a desativação devido à incorporação de oxigênio à camada de óxido, quando submetido a potenciais anódicos (Montilla, 2004).

Segundo Cardoso (2010), o dióxido de estanho apresenta problemas de passivação. Uma forma de contornar esse problema é adicionar ao dióxido de estanho, pentóxido de antimônio, o que levaria a um melhor desempenho na oxidação de compostos fenólicos em termos de eficiência, tempo de processo, consumo energético e alto sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (Kötz *et al.*, 1991). Vicent *et al.* (1998) estudaram eletrodos de óxidos de estanho dopados com 1% de antimônio e 2,1% de platina, e observaram que o tempo de vida do eletrodo aumenta conforme o aumento da espessura da camada de óxido. Esses autores também observaram que a introdução de platina também promove um aumento da vida útil dos eletrodos. Li *et al.* (2005) realizaram um estudo comparativo da eletroxidação de fenol em meio ácido utilizando eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, Ti/RuO_2 , aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} . Os melhores resultados foram obtidos com o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, tanto na mineralização da matéria orgânica, quanto na degradação do fenol.

O PbO_2 , é classificado como um eletrodo com médio poder oxidante, porém tem se mostrado bastante versátil para aplicação em diferentes campos de pesquisa, principalmente na degradação de poluentes orgânicos.

O desempenho eletroquímico e a estabilidade dos filmes de PbO_2 são influenciados pela presença de espécies dopantes, condições de eletrodeposição e a preparação do substrato, essas influências têm sido estudadas por diversos pesquisadores, tais como Tahar e Savall (1999), que investigaram os processos eletroquímicos para a degradação de compostos orgânicos usando ânodos de PbO_2 puro e ânodos de PbO_2 dopados com bismuto. Esses autores verificaram que a degradação do composto orgânico é mais eficiente usando PbO_2 dopado com bismuto do que utilizando PbO_2 puro.

Martinez-Huitle *et al.* (2004), constataram que o eletrodo de β -PbO₂ apresentou um maior rendimento que o de DDB na remoção do ácido oxálico (AO), que é um dos subprodutos gerados do tratamento eletroquímico de compostos contendo anéis aromáticos. Isto se deve ao fato do AO ser pouco suscetível à oxidação mediada por radicais HO[•], portanto a interação do AO com o material de eletrodo, é o passo determinante para sua rápida oxidação.

Mais adiante serão discutidos mais detalhadamente o eletrodo de PbO₂ e sua utilização no tratamento de poluentes orgânicos.

2.2.2 Mecanismos de oxidação eletroquímica

Considerando-se que o desempenho de um processo eletroquímico na oxidação de compostos orgânicos é totalmente dependente do tipo de ânodo a ser utilizado, e da composição do eletrólito suporte, o processo de degradação eletroquímica de moléculas orgânicas pode ser dividido em dois tipos, a oxidação direta e a oxidação indireta (Panizza & Cerisola, 2009).

Na oxidação direta os compostos são primeiramente adsorvidos sobre a superfície do ânodo e então destruídos pela reação anódica de transferência de elétron. A oxidação direta ocorre sobre eletrodos eletrocatalíticos, como a platina. Por outro lado, a oxidação eletroquímica indireta ocorre *via* mediadores que são fortes agentes oxidantes como cloro/hipoclorito e ozônio, os quais são gerados *in situ* eletroquimicamente e usados imediatamente para a oxidação da molécula orgânica.

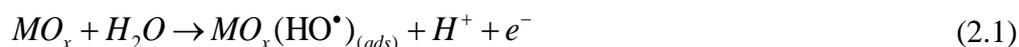
É importante considerar na oxidação indireta o caso em que íons cloreto estão presentes na solução, principalmente pelo fato de que estes são usualmente encontrados em águas residuárias. A oxidação indireta mediada por cloro/hipoclorito (geralmente denominado de “cloro ativo”) tem sido aplicada para muitos efluentes industriais por vários pesquisadores (Palmas *et al.*, 2007, Oliveira *et al.*, 2007).

2.2.2.1 Mecanismo de oxidação em eletrodos de óxidos metálicos

Simond e Comninellis publicaram em 1997 dois artigos sobre o uso de ânodos de óxidos metálicos na oxidação de compostos orgânicos, abrindo caminho para a investigação de novos materiais de eletrodo. Nesses trabalhos investigou-se o uso de eletrodos de titânio recobertos com óxido de irídio ou de estanho na degradação de alcoóis alifáticos, como o isopropanol, resultando em um mecanismo teórico de oxidação de compostos orgânicos para eletrodos de óxidos metálicos. Esse mecanismo é amplamente aceito até os

dias de hoje e consiste na geração de superóxidos que, paralelo à eletrólise da água, propicia a formação do radical hidroxila, agente fortemente oxidante. Outra informação interessante que se obteve foi que a reação de oxidação do composto orgânico compete com a de liberação de oxigênio. Portanto, a eficiência do processo de oxidação de matéria orgânica pode ser medida de forma indireta pela liberação de oxigênio no ânodo da célula eletroquímica.

Na oxidação usando ânodos de óxidos metálicos, proposto por Cominellis (1994), o primeiro passo consiste na descarga da água, conforme a Equação 2.1, formando radicais hidroxila (HO^\bullet) adsorvidos sobre a superfície do eletrodo.



A eletrogeração de radicais (HO^\bullet) é seguida da incorporação do oxigênio do radical para o óxido, levando à formação de óxidos superiores (MO_{x+1}), ou seja, neste caso ocorre uma ligação química entre o oxigênio proveniente da água e o substrato, de acordo com a Equação 2.2.



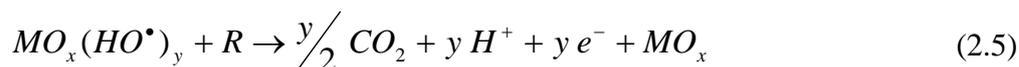
Estes óxidos superiores também oxidam a matéria orgânica, mas somente levando à formação de produtos de oxidação (RO) (Equação 2.3).



A espécie MO_{x+1} também será responsável pela formação de oxigênio, num processo competitivo (Equação 2.4).



Um segundo caminho para a reação (Equação 2.5), em que o composto orgânico é mineralizado, deve também ser considerado e é mais provável que ocorra em condições de altos sobrepotenciais para a reação de desprendimento de oxigênio em superfícies de PbO_2 , SnO_2 -Sb e DDB.



Nestas condições, também será formado oxigênio (Equação 2.6).



Durante a eletrooxidação de moléculas orgânicas, é provável que todas as reações exerçam influência sobre o processo total.

A Figura 2.1 resume, esquematicamente, todos os passos mecanísticos apresentados nas Equações 2.1 a 2.6.

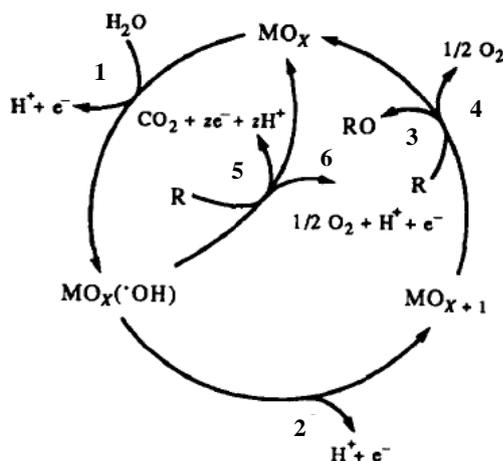


Figura 2.1 – Representação esquemática da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodos de óxidos metálicos: (1) descarga eletroquímica da água, (2) transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, (3) oxidação da molécula orgânica, (4) e (6) reação paralela de desprendimento de oxigênio (RDO), (5) combustão eletroquímica (Comninellis, 1994).

Iniesta *et al.* (2001) e Panizza *et al.* (2008) investigaram o uso de DDB na eletrooxidação de fenol e compostos fenólicos. Nesses trabalhos foi testada a validade do mecanismo de reação para a degradação de fenol proposto por Comninellis (1991). A partir dos resultados experimentais obtidos em ambos os trabalhos, foi confirmada a validade desse mecanismo de reação.

Santos *et al.* (2002), estudaram rotas de oxidação catalítica do fenol em meio aquoso utilizando um catalisador de cobre e altas temperaturas (140 a 160°C). Embora seus estudos não fossem de eletrooxidação, esses autores utilizaram como base de seus estudos o mecanismo de reação proposto por Simond e Comninellis (1997) obtendo conclusões concordantes; em ambos os trabalhos obteve-se como produtos intermediários da oxidação, hidroquinonas e benzoquinas, e como produtos finais ácidos orgânicos de cadeia curta e CO₂. Outro ponto de convergência é que o aumento da temperatura favorece a formação de compostos poliméricos na superfície do ânodo, sejam polímeros ou oligômeros, os quais conferiam à solução uma coloração marrom amarelada.

2.2.2.2 Oxidação indireta em meios contendo cloreto

A oxidação eletroquímica indireta de poluentes orgânicos ocorre via eletrogeração *in situ* de espécies catalíticas que apresentam elevado poder oxidante. Embora um grande número de oxidantes eletrogerados possa ser usado, o cloro ativo é o oxidante mais

frequentemente empregado no tratamento de efluentes aquosos, e tem sido estudado por diversos autores como Andrade *et al.* (2009), Mascia *et al.* (2010) e Saylor *et al.* (2012). A formação das espécies (Cl_2 , HOCl e OCl^-) pode ser iniciado pela oxidação do íon Cl^- diretamente na superfície do eletrodo, gerando gás cloro, mostrado nas reações abaixo:



Após a formação do cloro gasoso adsorvido, este se difunde para o seio da solução, podendo sofrer hidrólise, resultando na formação de ácido hipocloroso ou íon hipoclorito (Polcaro *et al.*, 2009).

A presença das espécies Cl_2 , HClO e ClO^- são dependentes do pH e da temperatura. Todas essas espécies de cloro são referidas como cloro ativo (Cheng e Kelsall, 2007).

A Figura 2.2 mostra o diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo em função do pH, mostrando a região de predominância de cada uma dessas espécies oxidantes:

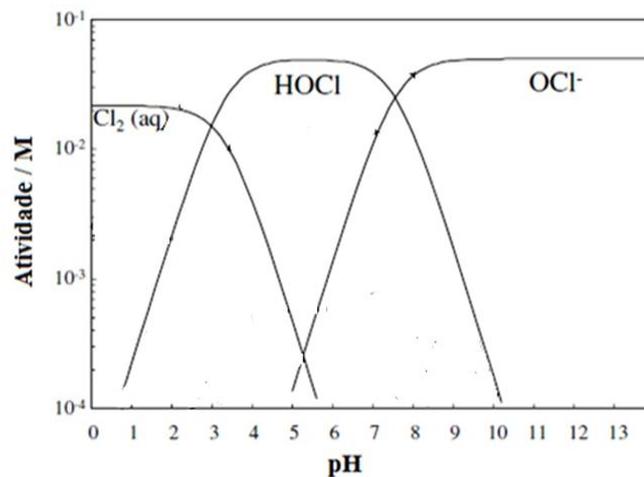


Figura 2.2 – Diagrama da atividade das espécies oxidantes de cloro em função do pH a 25°C. (Figura extraída e modificada de Cheng & Kelsall, 2007).

A geração das espécies oxidantes de cloro também pode ser obtida mediante a reação com espécies HO^\bullet , gerando clorito, clorato e perclorato, respectivamente (Bergmann e Rollin, 2007):



Um dos grandes problemas da oxidação de compostos orgânicos em meios contendo cloreto é a formação de compostos organoclorados. A presença de uma ligação Cl-C afeta as propriedades químicas de um composto orgânico e conseqüentemente seu comportamento toxicológico. A introdução de um átomo de cloro em uma molécula orgânica eleva a reatividade química e biológica, aumentando consideravelmente a toxicidade destas substâncias (Polcaro *et al.*, 2009). Por apresentar elevada reatividade, os compostos desta classe geralmente têm sua lipofilicidade bastante aumentada, favorecendo assim sua interação com enzimas, podendo promover, por exemplo biotransformações. Acrescenta-se ainda o fato de os compostos organoclorados produzirem diversos efeitos genotóxicos, que variam com a estrutura química do composto gerado. Alguns trabalhos na literatura também mostram que esses compostos são responsáveis por diferentes efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Henschler, 1994).

Comninellis e Nerini (1995), estudaram a oxidação eletroquímica do fenol em presença de NaCl, utilizando ânodos de Ti/SnO₂ e Ti/IrO₂ e comprovaram que apesar das espécies oxidantes de cloro muitas vezes auxiliarem na oxidação de compostos orgânicos, principalmente em ânodos de Ti/IrO₂, um grande problema do processo de oxidação eletroquímica é a formação de compostos organoclorados, muitas vezes mais tóxicos e nocivos à saúde humana.

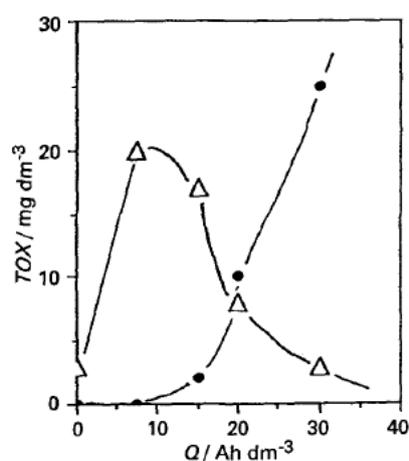


Figura 2.3 – Concentração de compostos organoclorados totais (COT) em função da carga aplicada durante a oxidação do fenol na presença de NaCl (85 mmol L⁻¹). (Δ)COT na fase líquida e (●) COT na fase gasosa. Condições: T = 50°C, pH 12,2, concentração inicial de fenol = 10 mmol L⁻¹ e *i* = 0,18 A cm⁻². (Comninellis e Nerini, 1995).

Na Figura 2.3 é mostrada a formação de compostos organoclorados durante a eletrólise do fenol na presença de NaCl. Os resultados mostram que a concentração de compostos organoclorados no início da eletrólise aumenta até atingir um máximo e em seguida são oxidados formando compostos clorados gasosos, constituídos principalmente por clorofórmio, chegando a concentrações muito baixas.

Em 2002, Donaldson *et al.*, estudaram a oxidação anódica de diferentes corantes em solução contendo $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto. Os intermediários foram identificados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massas, revelando a presença de compostos orgânicos com substituintes clorados durante a eletrooxidação do corante azul de metileno.

Szpyrkowicz *et al.* (2007), usando a técnica de infravermelho, constataram a formação de triclorometano como um dos produtos finais da eletrooxidação do corante reativo vermelho procion utilizando anodo de Ti-Pt-Ir na presença de NaCl.

Costa *et al.* (2010), observaram que a concentração dos compostos organoclorados é dependente do pH, sendo que a maior concentração (medida por meio da técnica de halogênicos adsorvidos – sigla AOX do nome em Inglês) é observada em soluções ácidas, permanecendo em torno de 100 mgL^{-1} ; entretanto, a concentração desses compostos decai próximo a zero ao final da eletrólise. As espécies organocloradas foram observadas durante a eletrooxidação do corante Preto Ácido 210 (500 mg L^{-1}) com ânodo de Si/DDB, na presença de NaCl 0,1 M.

2.2.3 Principais eletrodos usados para eletrooxidação

É conhecido que a eletrooxidação de compostos orgânicos via radical hidroxila e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) competem entre si. A reatividade dos radicais hidroxilas está diretamente ligada a sua interação com a superfície do eletrodo. Uma fraca interação resulta em uma baixa atividade eletroquímica para a RDO e maior atividade química para oxidação de orgânicos. Por outro lado, o baixo poder de oxidação de alguns ânodos é caracterizado pela forte interação entre o radical hidroxila e o eletrodo, resultando em uma alta atividade eletroquímica para a RDO e baixa atividade química para oxidação de orgânicos (Kapalka *et al.*, 2008). A Tabela 2.1 mostra que o potencial de oxidação de um ânodo, está diretamente ligado ao potencial de desprendimento de oxigênio e com a entalpia de adsorção dos radicais hidroxila na superfície do ânodo. Para um dado material anódico,

quanto maior o potencial de desprendimento de oxigênio, maior o seu poder de oxidação (Moreira, 2011).

Tabela 2.1 – Poder oxidante de vários tipos de eletrodos (Kapalka *et al.*, 2008).

Eletrodo	Potencial de Oxidação/V	Sobrepotencial de desprendimento de O ₂	Força de Adsorção M-OH	Poder de Oxidação do Ânodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4 - 1,7	0,18	Quimissorção do OH	
IrO ₂ -TaO ₅ (DSA-O ₂)	1,5 - 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 - 1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8 - 2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 - 2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2 - 2,6	1,3	Fisissorção do OH	

Analisando-se a Tabela 2.1 é possível verificar que a interação entre os radicais HO[•] e o material do ânodo determinam o poder oxidante do eletrodo. Como regra geral, quanto menor a interação entre o radical HO[•] e o material do ânodo, mais favorável será a reação de oxidação dos compostos orgânicos em detrimento da reação parasita de desprendimento de oxigênio (RDO), como é o caso do DDB (alto poder oxidante). Por outro lado, quanto maior a interação entre o radical HO[•] e o material de ânodo, mais favorecida será a RDO, como é o caso do ânodo de RuO₂, que possui um baixo poder oxidante (Kapalka *et al.*, 2008). Portanto, diante do que foi discutido, os melhores eletrodos e mais comumente estudados para a degradação de compostos orgânicos são os ânodos de DDB, SnO₂ dopado com antimônio e o PbO₂. Cada um desses eletrodos apresentam vantagens e desvantagens que serão discutidas a seguir.

O DDB tem sido apontado como a alternativa mais promissora de material de ânodo em termos de estabilidade e cinética de reação por se tratar de um material bastante inerte e quimicamente resistente, capaz de oxidar de maneira bastante efetiva as moléculas orgânicas até sua completa mineralização devido à formação de radicais hidroxila fracamente adsorvidos (Tröster *et al.*, 2002; Polcaro *et al.*, 2003; Marselli *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005). No entanto, o elevado custo deste material ainda consiste em um grande empecilho para sua efetiva utilização.

O desprendimento e a desativação do filme de DDB de substratos de nióbio também foi constatada em estudos anteriores realizados por Aquino *et al.* (2011). Esses

autores realizaram análises de eletrooxidação de um efluente têxtil real utilizando um ânodo de Nb/DDB, devido ao seu maior poder oxidante, o qual se mostrou mais eficaz que o de Ti-Pt/ β -PbO₂ para remoção de cor e DQO, resultando em maiores eficiências de corrente e baixo consumo energético. Entretanto, em algumas condições de eletrólise contendo NaCl, este ânodo apresentou desprendimento do filme de DDB e desativação.

Diversos autores dedicaram seus estudos somente à comparação dos diferentes materiais de ânodo. 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.

Aquino (2010) investigou a oxidação eletroquímica de diferentes poluentes orgânicos (corantes), na ausência e presença de NaCl, sobre ânodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e Si/DDB em reator filtro-prensa. Os resultados mostraram que a remoção da cor foi eficaz em soluções ácidas, na presença de NaCl, enquanto que a remoção de DQO foi mais eficaz em soluções neutras a básicas. Em relação aos eletrodos, apesar do Si/DDB apresentar um maior rendimento para a mineralização, o anodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ pode ser uma alternativa viável para a descoloração de corantes.

Apesar do melhor desempenho na oxidação de compostos fenólicos em termos de eficiência, tempo de processo e consumo energético (Kötz *et al.*, 1991), alguns autores apontaram problemas para a aplicação efetiva do SnO₂-Sb em processos industriais (Polcaro *et al.*, 1999; Lia *et al.*, 2005). Montilla *et al.* (2004) revelaram, em uma série de estudos, a desativação do eletrodo após um curto período de tempo, devido principalmente à formação de uma camada passivante de hidróxido na interface externa do óxido.

O PbO₂ tem se mostrado versátil para a aplicação em diferentes campos de pesquisa devido à sua versatilidade, boa resistência a corrosão, longo tempo de vida, baixo custo, alta condutividade eletrônica, elevada área superficial e boa estabilidade química em diferentes meios. A utilização do eletrodo de PbO₂, apesar de apresentar ótimos resultados na

eletroxidação de compostos orgânicos, muitas vezes similares aos obtidos com SnO₂-Sb, muitas vezes é criticado devido à possível dissolução do óxido de chumbo que contaminaria a solução. Ciríaco *et al.* (2009) estudaram a degradação de ibuprofeno, utilizando eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂, e demonstraram por medida de absorção atômica, que a quantidade de Pb na solução após a eletrólise estava abaixo do limite de detecção da técnica (0,2 ppm). Andrade *et al.* (2006) realizaram alguns testes com eletrodo de PbO₂ para oxidação de corantes e verificaram, por espectrofotometria de absorção atômica, que uma pequena concentração de chumbo foi para a solução e que a concentração caiu a praticamente zero no final da eletrólise, devido provavelmente à eletrodeposição de chumbo no cátodo. Assim sendo, a contaminação por chumbo não seria um fator limitante para a utilização do eletrodo de PbO₂, além do que muitos autores se dedicaram ao estudo de sua dopagem visando aumentar sua estabilidade (Amadelli *et al.*, 1999; Mohd e Pletcher, 2005).

Uma questão importante na oxidação eletroquímica diz respeito ao tipo de intermediários formados durante o processo de oxidação e em função do tipo de ânodo utilizado. Na literatura é possível encontrar inúmeros trabalhos que tratam sobre o tipo de intermediários formados na oxidação eletroquímica do fenol e compostos fenólicos, em função do tipo de ânodo. O fenol é um composto orgânico modelo utilizado para avaliar o poder oxidante de diversos ânodos. Por exemplo, a oxidação anódica do fenol produz predominantemente hidroquinona e benzoquinona sobre ânodo de Ti/IrO₂ e dióxido de carbono sobre ânodo de Ti/SnO₂-Sb (Simond *et al.*, 1997).

Borras *et al.* (2007), estudaram a eletrooxidação de compostos fenólicos utilizando o eletrodo de Sb-SnO₂. Esses autores verificaram que a redução da concentração inicial dos compostos avaliados diminuiu o efeito da adsorção dos produtos intermediários das reações de oxidação. Outra importante constatação foi o surgimento de coloração amarela na solução, efeito esse devido à formação de quinonas, como a benzoquinona.

Diante do que foi apresentado, fica evidente a necessidade de uma escolha criteriosa do material anódico a ser utilizado na célula eletroquímica, devido à importância para determinar a taxa com que a reação irá ocorrer, a eficiência de corrente, o consumo energético e o tipo de intermediários formados.

2.3 O eletrodo de PbO₂ para degradação eletroquímica de poluentes orgânicos

2.3.1 O dióxido de chumbo (IV)

Aliada ao baixo custo, à facilidade, à rapidez da preparação, à boa estabilidade química em altos valores de potenciais aplicados e à grande área superficial ativa, o PbO₂ mostra ser um dos melhores candidatos a material eletródico visando a eletrooxidação de orgânicos presentes em água residuárias por apresentar um grande poder oxidante devido à geração de radicais hidroxila, cuja evidência experimental foi obtida por vários pesquisadores como Cong *et al.* (2007), Wu *et al.* (2007) e Martinez *et al.* (2004).

De acordo com Zhu *et al.* (2008), a produção de HO• no eletrodo β-PbO₂ é maior do que em anodos de DDB, embora este último apresente maior poder oxidante. Esta aparente contradição tem explicação na diferente natureza da interação entre o radical e o substrato, o que torna evidente a escolha do PbO₂ como ânodo para ser utilizado neste trabalho.

O desempenho eletroquímico e a estabilidade dos filmes de PbO₂ são influenciados por diversos fatores, como a presença de espécies dopantes, condições de eletrodeposição e o tipo e a preparação do substrato (Shen e Wei, 2003).

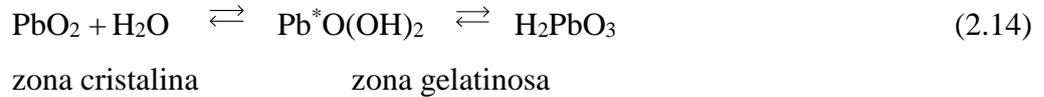
O PbO₂ apresenta duas formas condutoras, a fase α ortorrômbica, formada predominantemente em soluções básicas, e a fase β tetragonal, formada predominantemente em soluções ácidas, porém, a forma alotrópica do tipo β-PbO₂ apresenta um sobrepotencial maior para a RDO, demonstrando que este eletrodo é mais adequado para oxidação de poluentes orgânicos, tais como fenol (Cestarolli, 2003), herbicidas e pesticidas (Martinez-Huitle *et al.*, 2008). Do ponto de vista experimental tem-se que a eletrodeposição do PbO₂ efetuada em meio ácido origina preferencialmente a forma “beta”, enquanto que a forma “alfa” é prevalente em soluções básicas. Os eletrodos de PbO₂ obtidos por eletrodeposição são caracterizados por sua forma compacta e de coloração cinza-escuro (Pohl e Ricket, 1981).

Abaci *et al.* (2005) realizaram estudos de degradação de soluções ácidas de fenol sobre eletrodos de PbO₂ de estruturas do tipo alfa e beta sobre discos de platina. Foi verificado que eletrodos do tipo β-PbO₂ apresentam melhores desempenhos quando comparados aos do tipo alfa em função da maior cristalinidade encontrada no primeiro.

Pavlov *et al.* (1996), estudando o mecanismo eletroquímico para RDO sobre β-PbO₂, propuseram que a camada de óxido pode ser segmentada em duas partes: uma zona cristalina e uma zona gelatinosa, esta última composta por β-PbO₂ hidratado do tipo Pb(OH)₂,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

que forma cadeias lineares proporcionando mobilidade de elétrons e prótons, como pode ser visto na Figura 2.4. Estas espécies estão em equilíbrio.



A camada hidratada é a responsável pela troca de cátions, ânions e moléculas de água com a solução, sendo assim, um sítio ativo. Durante a polarização anódica, os elétrons do ânion OH^- (espécie $\text{Pb}^*\text{O}(\text{OH})_2$) passam pela cadeia linear da zona gelatinosa até atingir a zona cristalina.

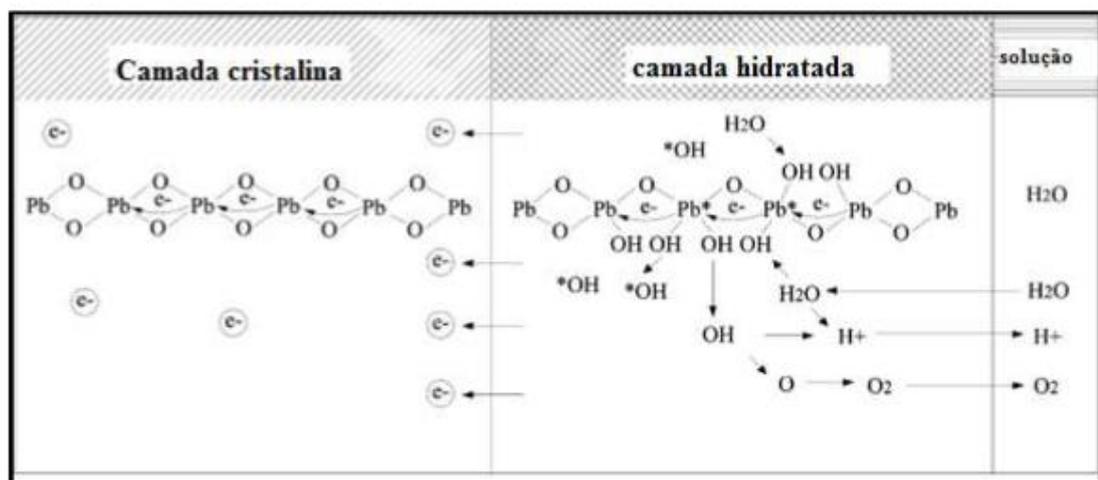
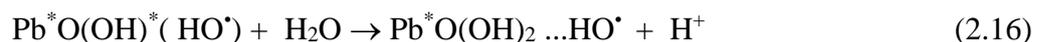


Figura 2.4 – Diagrama esquemático da estrutura do eletrodo $\beta\text{-PbO}_2$ e a reação de produção de radicais hidroxila. Adaptado de Cong *et al.*, 2007.

Desse modo os sítios ativos ficam carregados positivamente, conforme a seguinte reação:



A carga elétrica dos sítios ativos é neutralizada pela reação com H_2O :



O pontilhado (...) nesta equação representa a ligação entre o radical HO^\bullet e o centro contendo íons de Pb^{4+} . Os radicais HO^\bullet se encontram adsorvidos na zona gelatinosa, podendo se desprender deste sítio e reagir com os poluentes orgânicos presentes na solução a ser tratada, ou podem produzir átomos de oxigênio parcialmente ativos que se difundem ao substrato por migração podendo levar a oxidação de Pb^{+3} a Pb^{4+} ocupando gradualmente as

vacâncias de oxigênio como doadores de elétrons livres, o que leva conseqüentemente a diminuição da atividade do eletrodo (Pavlov *et al.*, 1996):



Devilliers *et al.* (2003) prepararam eletrodos de óxido de chumbo aplicando potenciais de 1,8 V *vs* Hg/HgSO₄/H₂SO₄ em H₂SO₄ 3M. Os estudos voltamétricos do eletrodo mostraram a formação de PbSO₄ dependendo do potencial a ser aplicado. Esse eletrodo foi preparado para a oxidação do Cr(III) a Cr(VI) utilizados nas indústrias, como agente oxidante. O eletrodo de β-PbO₂ mostrou eficiência no processo devido a conversão de 78% do reagente em produto.

Martínez-Huitle *et al.* (2004) realizaram um estudo comparativo entre os eletrodos β-PbO₂ e DDB. Os pesquisadores constataram que o eletrodo de β-PbO₂ apresentou um maior rendimento em relação ao DDB na remoção do ácido oxálico (AO). Esta ocorrência foi possível devido ao fato do AO ser pouco suscetível à oxidação mediada por radicais HO[•]. Assim, a interação AO com o material de eletrodo, ou seja a adsorção, é o passo determinante para a rápida oxidação.

Em 2010, Aquino *et al.*, relataram sobre a degradação eletroquímica do corante Vermelho Reativo 141, utilizando reator filtro-prensa com ânodo de β-PbO₂. Utilizaram a carga requerida para 90% de descoloração (Q^{90}) e a remoção da demanda química de oxigênio após 30 min de eletrólise (COD^{30}) para modelar o sistema, investigando as variáveis densidade de corrente, pH, concentração de NaCl e temperatura. Os autores concluíram que em condições ácidas (pH 1-3) e em altas concentrações de NaCl (1,0 - 2,0 g L⁻¹) obtinham valores baixos de Q^{90} , considerando a presença de espécies oxidantes como o Cl₂ e HOCl, enquanto os melhores valores para COD^{30} foram obtidos com altas densidades de corrente e em condições de pH ácido a neutro; entretanto, o consumo energético resultante torna o processo economicamente não viável. Valores reduzidos de consumo de energia foram obtidos para soluções extremamente ácidas, relacionado ao Q^{90} , em torno de 0,79 kW h m⁻³.

Em relação à estabilidade, Aquino *et al.* (2010), realizando uma comparação entre eletrodos de β-PbO₂ eletrodepositado sobre diferentes substratos na degradação do corante Amarelo Direto 86, aplicando testes acelerados em meio ácido, demonstraram que a quantidade de chumbo na solução após a eletrolise era de 3,5 e 1,9 ppm para os eletrodos Ti-

Pt ou Ti/ β -PbO₂, respectivamente, indicando que o substrato apresenta importante influência na estabilidade de eletrodos β -PbO₂.

2.3.2 Eletrodos planos

A deposição do filme de PbO₂ sobre diferentes substratos tem gerado uma série de investigações para definir qual o melhor substrato a ser utilizado no processo de degradação de poluentes orgânicos. Muitos pesquisadores utilizaram como substratos platina, ouro, titânio, fibra de carbono, grafite, carbono vítreo, entre outros (Cong *et al.*(2007); Wu *et al.*(2007); Ciríaco *et al.*(2009)).

Souza *et al.* (1993) produziram filmes de β -PbO₂ crescidos sobre substrato de chumbo a partir de uma solução de H₂SO₄ a temperatura de 25°C. A aplicação dos eletrodos de Pb/ β -PbO₂ na oxidação galvanostática de uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de íons Cr³⁺ apresentou uma eficiência de conversão de 78% na oxidação destes íons.

Shen e Wei (2003) realizaram um estudo morfológico do dióxido de chumbo formado eletroquimicamente sobre substrato de platina. Vários métodos eletroquímicos com diferentes condições foram utilizados para preparar o PbO₂. A observação dos pesquisadores revelou que a morfologia de PbO₂ depositado pode ser controlada simplesmente alterando os parâmetros de deposição. Sob a condição de evolução de oxigênio, que domina o processo de eletrodo, distribuído uniformemente foi formada uma estrutura altamente granular de PbO₂. Os resultados indicaram que a grande densidade de corrente elevada ou potencial de polarização deve ser um dos fatores mais importantes e necessárias para a formação de uma elevada área superficial no depósito de PbO₂.

Sirés, *et al.* (2010) compararam a eletrodeposição do PbO₂ utilizando metanossulfonato de chumbo em ácido metassulfônico e nitrato de chumbo em ácido nítrico, variando a temperatura (10 a 60°C) e a densidade de corrente (5 e 50 mA cm⁻²). O substrato utilizado para o preparo deste eletrodo foi uma placa de carbono. Verificou-se que em correntes maiores a espessura dos filmes aumenta. Difrátogramas de raios X foram apresentados evidenciando que a temperatura de 60°C define melhor a formação da fase β -PbO₂ para ambos os eletrodos. Os eletrodos preparados com o nitrato de chumbo mostraram a formação predominante da fase beta. Para os eletrodos preparados a partir do metanossulfonato de chumbo era composto de uma mistura das fases, mas que não comprometeu o desempenho do eletrodo.

Muitos foram os estudos sobre a aplicação e eficiência de filmes de β -PbO₂, demonstrando que a fase beta é realmente a que apresenta melhores resultados para a

degradação de poluentes orgânicos. Resultados da literatura também mostram que é possível melhorar a estabilidade e a eficiência de degradação de eletrodos β -PbO₂ através da dopagem do filme por dopagem e da escolha do substrato. Andrade *et al.* (2007), investigaram a dopagem do PbO₂ com íons Fe³⁺ e F⁻ e sua performance na eletrooxidação do corante Azul Reativo 19. Esses autores concluíram que a dopagem visa introduzir defeitos em sítios ativos superficiais da matriz do β -PbO₂ de modo a aumentar o sobrepotencial para RDO, sendo assim que os maiores índices de mineralização ocorreram quando a dopagem foi efetuada com os dois íons simultaneamente.

Zhao *et al.* (2010), investigando a oxidação eletroquímica do ácido 2,4-diclorofenoxiacético, obtiveram índices de oxidação e eficiências de correntes superiores aos de eletrodo de DDB, quando a eletrodeposição do β -PbO₂ foi conduzida em um substrato de nanotubos de TiO₂, tendo uma resina à base de flúor no banho de eletrodeposição, o que acarretou uma diminuição do grau de molhabilidade do filme de β -PbO₂. Além disso, houve um aumento significativo no potencial da RDO, que ficou acima daquele para o eletrodo de DDB, confirmando que a utilização de sais ou resinas à base de flúor melhora a aderência do filme e aumenta o sobrepotencial da RDO.

Monahov *et al.* (2000) estudaram a influência da Ag em eletrodos de PbO₂. A prata foi introduzida como elemento de liga até o ponto eutético (2,5%) para, a seguir, amostras da liga serem anodizadas. Os eletrodos com diferentes concentrações de Ag foram testados nas temperaturas de 20, 30, 60 e 70°C em ensaios de voltametria cíclica, de 1,1 a 1,4 V vs Hg/Hg₂SO₄ a 1 e 100 mV s⁻¹, por 3h, sendo que a temperatura de 70°C e a concentração de 0,56% mostrou melhor estabilidade.

Cong e Wu (2007) investigaram a dopagem de PbO₂ com F⁻ sobre titânio e a sua atividade electrocatalítica para tratamento de efluentes e constataram que o eletrodo modificado pode melhorar a estabilidade e o tempo de vida do eletrodo, mostrando alta estabilidade química e atividade catalítica para a remoção de 4-clorofenol que foi completamente oxidado a gás carbônico e água.

2.3.3 Eletrodos Porosos

Vários pesquisadores tem estudado uma alternativa para melhorar os processos de degradação de compostos orgânicos, usando eletrodos tridimensionais, devido a sua grande área superficial, que entra em contato com os meios a serem tratados.

Costa e Da Silva (2012) prepararam eletrodos de PbO₂, utilizando tecidos de grafite, sobre os quais o filme de PbO₂ foi obtido a partir de uma solução de 0,1 M de

$\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ + 0,001 M de HNO_3 , na temperatura de 50°C por 8,4 minutos a densidade de corrente constante de 40 mA cm^{-2} . A obtenção da fase β foi predominante segundo análises de raios X.

Em 1993, Tissot e Fragnère prepararam eletrodos de CVR recoberto com o PbO_2 para oxidação de compostos cianídricos. Um pré-tratamento do substrato antes da deposição do filme foi realizado, o qual, foram aplicados 100 A m^{-2} por 3 minutos em solução de 10% NaOH em temperatura ambiente. A fase β - PbO_2 foi obtida via deposição anódica a 100 A m^{-2} por 75 minutos. O eletrólito era constituído de 0,25 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,041 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e 1 M HNO_3 . O processo foi eficiente para a oxidação do CN^- .

Czerwinski e Zelazowska (1997) estudaram processos eletroquímicos em eletrodos de carbono vítreo reticulado com filmes de PbO_2 . Os autores depositaram o filme de PbO_2 , utilizando soluções de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 60°C por 20 e 30 minutos à densidade de corrente de $1,5$ e 2 mA cm^{-2} , e para caracterizar os filmes formados foi realizada difratometria de raios X. Dois eletrodos foram preparados para este estudo: CVR/ PbO_2 e CVR/ Pt . Os ensaios foram realizados via voltametrias cíclicas em diferentes eletrólitos (NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_2SO_4) e os potenciais de oxidação e redução foram encontrados para os diferentes eletrodos.

Recio *et al.* (2011) depositaram filme de PbO_2 em CVR utilizando como fonte de Pb o $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ e $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. As concentrações de 1 e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a solução foi preparada para o processo de deposição que ocorreu a corrente de 2,5 A por 30 minutos a 60°C . A boa aderência e qualidade do filme foram testadas na oxidação do corante metil-laranja removendo a cor na primeira hora e 45% da carga orgânica em 2h.

A utilização dos eletrodos porosos possui um limitante, devido a alguns fatores. Segundo Lanza e Bertazzoli (2000) há uma espessura limite dos eletrodos porosos devido à profundidade da penetração da corrente. A densidade de corrente varia ao longo do campo elétrico e depende da porosidade do material. Este fato implica que a atividade eletroquímica em eletrodos poroso não será uniforme. Ainda assim, é inegável a vantagem da utilização de um eletrodo tridimensional pela área maior de reação que ele propicia. Pelo que pôde ser observado através da análise da literatura disponível sobre o assunto, observa-se que o filme de β - PbO_2 é eficiente em processos de eletro-oxidação de compostos orgânicos, sendo comparável ao desempenho do filme de diamante dopado com boro. No entanto, é muito mais barato que o DDB, de fácil preparação, seja por deposição anódica ou por anodização, e ainda permite a sua utilização em eletrodos tridimensionais.

Diante do que foi apresentado, sugere-se que eletrodos tridimensionais recobertos com filme de β -PbO₂ poderiam apresentar bons resultados na degradação de poluentes orgânicos.

2.4 Tratamento de efluentes contendo defensivos agrícolas

Na agricultura moderna, os defensivos agrícolas têm sido utilizados de forma intensiva, visando equacionar os problemas proporcionados por pragas. Embora esses produtos sejam de fácil aplicabilidade e apresentem resultados imediatistas, o seu emprego contínuo e, na maioria das vezes de forma errônea, têm acarretado impactos severamente negativos para o homem, os animais e o ambiente (Costa *et al.*, 2007).

O grande problema na utilização de defensivos agrícolas está relacionado à questão ambiental, pois, pelo fato da maioria apresentar baixa adsorção em solo, chegam a apresentar altos potenciais de lixiviação e alta toxicidade, o que os conduzem a serem grandes contaminantes de águas superficiais e subterrâneas (Amarante *et al.*, 2002).

Segundo Lagaly (2001), defensivos agrícolas e fertilizantes químicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento, devido à aplicação de doses elevadas e muitas vezes desnecessárias destes compostos sobre plantas e solo, e também devido ao cultivo em locais próximos a mananciais ou em áreas de recarga do lençol freático.

Águas residuais contendo defensivos agrícolas se constituem em um desafio para o tratamento de efluente. Atualmente são geradas grandes quantidades de efluentes tóxicos que devem ser adequadamente tratados antes de seu descarte em mananciais ou redes de esgoto. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental.

A classificação dos defensivos agrícolas quanto ao perigo para quem o manuseia e/ou tem contato de forma direta ou indireta é feita em classes de acordo com a toxicidade dos princípios ativos de cada produto: classe I- extremamente tóxico (faixa vermelha); classe II - altamente tóxica (faixa amarela); classe III - moderadamente tóxica (faixa azul) e classe IV - pouco tóxica (faixa verde) (Barbosa, 2004).

Essa toxicidade para o homem, geralmente, é expressa na forma da dose média letal (DL₅₀), por via oral e dérmica, representada por miligramas do produto tóxico por quilo

de peso vivo, necessários para matar 50% de ratos e outros animais utilizados como testes, conforme apresentado no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Classificação de agrotóxicos quanto à periculosidade (Barbosa, 2004).

Classe	Classificação	DL ₅₀ (mg/kg)			
		Oral		Dérmica	
		Formulações		Formulações	
		Líquidas	Sólidas	Líquidas	Sólidas
I	Extremamente tóxico (vermelha)	< 5	< 20	< 10	< 40
II	Altamente tóxico (amarela)	5 a 50	20 a 200	10 a 100	0 a 400
III	Moderadamente tóxico (azul)	50 a 500	20 a 2000	100 a 1000	400 a 4000
IV	Levemente tóxico (verde)	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

Uma classificação, realizada pela EPA (*Environmental Protection Agency* - EUA), agrupa os defensivos agrícolas em duas classes de uso: restrito e irrestrito. Os primeiros podem ser adquiridos e aplicados apenas por indivíduos que tenham recebido treinamento específico para este fim, por apresentarem alta periculosidade para os seres humanos, como os compostos carcinogênicos e mutagênicos. Nesta categoria estão incluídos, os compostos com alto potencial para causar danos ao meio ambiente, como os que são tóxicos para peixes, abelhas, organismos aquáticos, etc. (Barbosa, 2004).

De acordo com essa descrição, as águas residuárias geradas tanto nos processos industriais de produção dos agrotóxicos quanto no processamento agrícola e manuseio de embalagens se constituem rejeitos altamente tóxicos e devem ser adequadamente tratados para evitar a contaminação ambiental (Muneer *et al.*, 2005).

2.4.1 Principais defensivos agrícolas usados nas culturas do Estado de São Paulo

O uso indiscriminado de defensivos agrícolas, principalmente no estado de São Paulo, tem provocado o acúmulo de resíduos de compostos químicos nocivos na água, no solo e no ar (FUNDECITRUS, 2013).

Em função do grupo de organismos-alvo envolvido no uso de defensivos agrícolas, eles podem ser agrupados em várias classes: inseticidas (insetos), acaricidas (ácaros), herbicidas (plantas), fungicidas (fungos), raticidas (ratos), nematicidas (nematóides),

bactericidas (bactérias), cupinidas (cupins), formicidas (formigas) e moluscocidas (moluscos) (BRASÍLIA VIRTUAL INFO, 2007).

De acordo com a ANVISA (2013), a citricultura é considerada uma das maiores lavouras do estado de São Paulo e todas as classes citadas anteriormente são liberadas para uso, por legislação, com exceção dos raticidas e moluscocidas, acrescidas ainda de reguladores do crescimento, ferormônios e inseticidas biológicos.

Um levantamento da produção agrícola no Brasil realizado pelo Sistema de Recuperação Automática do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, em janeiro de 2013, mostrou que o estado de São Paulo lidera a produção agrícola nacional, tendo consumido 4,3 vezes o consumo de Mato Grosso, segundo com maior produção agrícola do país (AGROFIT/ SIDRA/IBGE, 2013).

Quanto ao tipo de defensivo agrícola, o mais utilizado é o herbicida, por conta de sua larga utilização nas lavouras de laranja, cana-de-açúcar, soja, milho e algodão, bem como nas pastagens (SINDAG, 2009). Dentre os herbicidas mais utilizados no Estado de São Paulo, o glifosato merece destaque dentro dos compostos do grupo da glicina devido à modalidade bioquímica de ação que apresenta, é considerado de baixa toxicidade; no entanto, pode atuar inibindo a ação de determinadas enzimas em animais. Esses defensivos agrícolas geram muitos riscos relacionados à intoxicação, sendo que existem dois tipos de efeitos toxicológicos na saúde humana: por meio direto, quando há intoxicação do agricultor, e por meio indireto, quando o consumidor ingere um alimento cujo nível residual é prejudicial à saúde (Soares *et al.*, 2007).

Segundo Stumm *et al.* (2010), existem tanto efeitos agudos quanto crônicos relacionados à intoxicação por agrotóxicos, sendo os efeitos agudos aqueles que aparecem primariamente (espasmos musculares, convulsões, náuseas, desmaios, vômitos, diarréias e dificuldades respiratórias), enquanto os crônicos desenvolvem-se tardiamente após semanas, meses ou até mesmo anos.

Os defensivos agrícolas representam um importante risco à saúde das populações humanas e ao ambiente devendo, ser utilizada sob restrita orientação de especialistas e em casos em que sejam absolutamente imprescindíveis. O modo e a extensão com que esses produtos vêm sendo empregados no estado de São Paulo têm trazido efeitos deletérios muito maiores que qualquer benefício, tanto do ponto de vista ambiental quanto da saúde humana.

2.4.1.1 Glifosato

O glifosato é um herbicida, pós-emergente, altamente efetivo, não seletivo e largamente utilizado na agricultura mundial, apresentando elevada solubilidade em água (12 g L⁻¹ a 25°C), e seu controle ocorre principalmente em plantas daninhas anuais. O glifosato foi sintetizado pela primeira vez em 1950 por Henri Martin que trabalhava para a *Cilag Company* na Suíça. Vinte anos depois, em 1970, J. E. Franz (*Monsanto Agricultural*) descobriu a propriedade herbicida desta molécula derivada diretamente do ácido aminometilfosfônico laranja (Amarante Júnior *et al.*, 2002).

Atualmente, o glifosato é utilizado em mais de 30 culturas, sendo o seu maior emprego no Brasil no plantio de café, soja, milho, cana-de-açúcar, algodão e cítricos (Amarante Júnior *et al.*, 2002). O glifosato é o nome primário de um ácido orgânico fraco que consiste em metade glicina e outra metade fosfonometil. O seu nome químico é N-(fosfonometil) glicina, a fórmula empírica é C₃H₈NO₅P e a estrutural está representada na Figura 2.5.

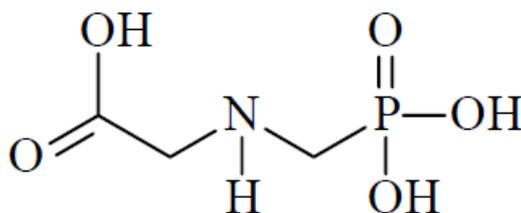


Figura 2.5 – Estrutura Molecular do herbicida Glifosato.

O glifosato é comercializado na forma de sal isopropilamina, sal de potássio e sal de amônio. No Brasil, são diversas as formulações comerciais que utilizam o glifosato como princípio ativo, sendo as mais comercializadas, o Roundup[®] da empresa Monsanto, Trop[®] da empresa Milenia, Zapp[®] Q1-620 da empresa Syngenta, Glifosato[®] da empresa Fersol, entre outros. De acordo com dados dos fabricantes, o glifosato apresenta classificação de periculosidade ambiental classe III. As formulações encontradas no mercado geralmente contêm surfactantes, cuja finalidade é impedir a formação de gotas e o alcance de áreas além das folhas que foram pulverizadas. Os compostos desse grupo de surfactantes são significativamente mais tóxicos que o glifosato, causando irritações nos olhos, sistema respiratório e pele, devidas ao potencial irritante e tóxico destas substâncias (Amarante Júnior *et al.*, 2002). A tabela 2.2 apresenta as propriedades físicas e químicas do glifosato.

Tabela 2.2 – Propriedades físico-químicas do glifosato (Mensink, 1994).

		Observações
Estado físico	Pó cristalino	
Cor	Branco	
Odor	-----	
Ponto de fusão	184,5°C	Decomposição a 187°C
Gravidade específica (densidade)	1,704	20°C
Pressão de vapor	$< 7 \times 10^{-5}$	25°C
Solubilidade em água	10-100 mg/l	20°C
Tensão superficial	0,072 N/m	0,5% (w/v) a ~ 25°C
Absortividade molar	0,086 l/mol cm ⁻¹	Em 295 nm
Inflamabilidade	Não inflamável	
Capacidade de explodir	Não explosivo	
pH	2,5	1 % solução

O modo de ação do glifosato consiste na alteração de diferentes processos bioquímicos vitais nas plantas, como a biossíntese de aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos (Amarante Júnior *et al.*, 2002).

O herbicida é absorvido pelo tecido vivo e transcolado, via floema, através da planta para as raízes e rizomas, e sua ação inibe enzimas específicas como a enolpiruvil shikimato-3-fosfato sintase (EPSP) suspendendo a síntese de aminoácidos aromáticos que são precursores de outras substâncias como alcalóides, flavonóides e ligninas plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas, e devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive (Coutinho *et al.*, 2007).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabeleceu o limite de 700 µg L⁻¹ de glifosato em água potável, como limite considerado saudável (EPA, 2014). A Comunidade Econômica Européia (EEC) estabeleceu como limite máximo individual de pesticidas 0,1 µg L⁻¹, desde que a concentração total destas substâncias não ultrapasse 5 µg L⁻¹ (Amarante Júnior, 2002). No Brasil, segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) – Portaria n° 518/2004 – o valor máximo permitido de glifosato em água potável é de 500 µg L⁻¹ (ANVISA, 2002). O CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) – resolução n°357/2005 – estabeleceu um limite máximo de glifosato em águas de superfície de 65 µg L⁻¹ para águas classe 1 ou 2 e de 180 µg L⁻¹ para águas classe 3. (Classificação das águas – classe 1 : abastecimento público após tratamento simples, recreação, irrigação de hortaliças e frutas e criação de espécies de consumo humano; - classe 2: difere da classe 1 pelo primeiro item: abastecimento público após tratamento convencional, irrigação de culturas arbóreas, cereais e forragens e dessedentação de animais; classe 3: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após

tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário.

2.4.2 Degradação de efluentes contendo glifosato

As transformações químicas em um defensivo agrícola resultam em alterações em sua estrutura química. Um ou mais produtos químicos podem ser produzidos, e o original desaparece. Estes novos produtos podem ser moléculas ou íons orgânicos ou inorgânicos.

Do ponto de vista ambiental o destino ideal para um defensivo agrícola é a transformação em espécies inorgânicas, como água, dióxido de carbono, etc. Infelizmente, em muitos casos, os produtos resultantes são intermediários com elevado tempo de meia vida, que podem ter um impacto negativo no meio ambiente. As transformações químicas podem ser mediadas por meios químicos, físicos e biológicos (Larson *et al.*, 1997; Ritter *et al.*, 2000).

Na literatura são encontrados poucos trabalhos que investigam a degradação puramente eletroquímica de defensivos agrícolas, na maioria dos estudos utiliza-se a reação de Fenton (na presença de íons Fe^{2+}) e de métodos fotoquímicos vinculados (Oturán *et al.*, 2010).

Speth *et al.* (1993) investigaram diferentes processos para remoção do glifosato em água potável. Foi avaliada a adsorção em carvão ativado em vários valores de pH além da eficiência de diferentes oxidantes na degradação do herbicida. A quantidade inicial de herbicida tratado foi de $1,75 \text{ mg L}^{-1}$. A adsorção do herbicida em carvão ativado mostrou-se bastante elevada. Os resultados do tratamento com coagulação sedimentação, e filtração com areia mostraram uma eficiência de remoção de apenas 7%. Os resultados de degradação com cloro apresentaram maior eficiência, com remoção praticamente completa do contaminante.

Barret *et al.* (2005) avaliaram a degradação oxidativa do glifosato em óxido de manganês. Neste trabalho não foi observada degradação significativa do herbicida (10 mg L^{-1}), além do fato de que grande parte do herbicida foi adsorvida no óxido de manganês.

Shifu *et al.* (2007) estudaram a degradação fotocatalítica do glifosato utilizando TiO_2 como foto-catalisador e uma lâmpada de mercúrio de 375 W, com a concentração do herbicida mantida em 42 mg L^{-1} . Os resultados mostraram que 92% do herbicida foi mineralizado após 3,5 h de iluminação.

Chen *et al.* (2007) investigaram, a fotodegradação do herbicida glifosato em um sistema de ferrioxalato. Utilizaram uma lâmpada de 250 W de haleto metálico, com a concentração do glifosato mantida em 5 mg L^{-1} . A eficiência de mineralização para o glifosato alcançou valores na ordem de 60%.

Aquino Neto (2009), estudou oxidação eletroquímica do herbicida glifosato e analisaram o efeito da composição do ADE, na presença de cloreto, pH da solução e densidade de corrente aplicada. Observaram que a composição do eletrodo levou a diferenças significativas apenas na ausência de Cl^- em solução. Na ausência destes íons foram obtidas baixíssimas eficiências de corrente, obtendo-se apenas 35 e 24% de eficiência de remoção de glifosato e de COT, respectivamente, para o melhor anodo ($\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$) utilizando 50 mA cm^2 e pH 3 por 4 horas de eletrólise. No entanto, normalizando a remoção de glifosato pela carga faradaica, o eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ apresentou mesmo desempenho que o eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Em relação ao pH da solução, encontraram que baixos valores de pH favorecem a degradação devido ao menor desprendimento de O_2 em detrimento da degradação do pesticida. Já na presença de Cl^- , observaram altas eficiências para a remoção da molécula de glifosato, sendo maior em concentração elevada de Cl^- ($3,0 \text{ g L}^{-1}$). Para concentrações maiores, observou-se uma diminuição na eficiência de remoção do glifosato, porém, independentemente do eletrodo utilizado, a mineralização foi quase total.

Lan *et al.* (2013) compararam a remoção de glifosato em meio aquoso utilizando os processos de oxidação com MnO_2 . Foram estudados os efeitos da quantidade de MnO_2 , da densidade de corrente e do pH da solução sobre a remoção de glifosato e a liberação de Mn^{2+} para a solução. Os resultados mostraram que a remoção de glifosato via oxidação por MnO_2 é favorecida em condições de soluções ácidas e que uma grande quantidade de íons Mn^{2+} é liberada em solução. No processo de oxidação via MnO_2 a glicina foi posteriormente transformada em ácido glicólico e NH_3 enquanto que no processo eletro- MnO_2 a glicina foi oxidada formando ácido oxâmico, ácido glicólico e intermediários contendo nitrogênio, os quais, por sua vez, foram oxidados a ácido acético, NH_3 e NO_3^- no final do processo.

2.5 Aspectos gerais da Engenharia Eletroquímica

Segundo Pletcher e Walsh (1990), a relação existente, tanto de modo direto como indireto, entre processos industriais e o conhecimento de Eletroquímica perfaz a Engenharia Eletroquímica. Em geral, pode-se considerar que a Engenharia Eletroquímica

proporciona métodos para o projeto e operação otimizados de processos eletroquímicos industriais de tamanho suficiente para combinar demanda de mercado sob condições razoáveis de economia e retorno de investimento, usando conhecimento científico e tecnológico de muitos campos relacionados.

O projeto, caracterização e operação de unidades e processos eletrolíticos são os principais objetivos da Engenharia Eletroquímica. Este campo pode ser considerado como um ramo relativamente novo da Engenharia Química; entretanto, inerentemente ele está relacionado a muitas outras áreas, incluindo Tecnologia de Materiais e Ciência de Superfícies. A Engenharia Eletroquímica deve, em geral, considerar aspectos de Eletroquímica Fundamental, Eletroquímica de escala industrial e a essencial ligação entre ambas, a qual se denomina Tecnologia Eletroquímica (Ruotolo, 2003).

A reação eletroquímica é um processo unitário que ocorre no eletrodo de trabalho, onde oxidação e redução podem ocorrer. A eletricidade efetua a oxidação-redução. O fato de que a eletricidade é um reagente "limpo" faz com que seu uso em processos industriais seja cada vez mais desejado do ponto de vista da proteção ambiental.

2.5.1 Reatores eletroquímicos

A grande maioria dos processos eletroquímicos de interesse industrial utilizam eletrodos planos ou bidimensionais. Nas indústrias de cloro-soda, alumínio e o eletrorrefino de metais, o eletrodo plano é bastante conveniente uma vez que as espécies eletroativas estão presentes em concentrações muito elevadas (Britto-Costa, 2010).

A principal vantagem da célula bidimensional recai em sua simplicidade de construção e operação, porém apresenta naturalmente uma limitação de área de eletrodo disponível para a reação de interesse. No entanto, um campo mais recente da engenharia eletroquímica está relacionado à sua aplicação em processos de tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos. Neste caso, as concentrações típicas são bastantes baixas e o emprego de ânodos bidimensionais apresenta limitações de transferência de massa e de área que fazem com que a eficiência do processo seja bastante baixa e que vai diminuindo ao longo do processo. Uma possibilidade de se superar as desvantagens dos eletrodos planos para tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos seria o emprego de eletrodos porosos ou tridimensionais (Figura 2.6-b). Eletrodos tridimensionais têm sido utilizados para a eletrodeposição de metais presentes em soluções aquosas diluídas e têm sido considerados

promissores devidos principalmente à sua grande área superficial específica e às altas taxas de transferência de massa (Ruotolo, 2003).

A Figura 2.6 mostra esquematicamente a diferença entre eletrodos bi e tridimensionais. Enquanto os eletrodos bidimensionais apresentam pequena área geométrica, tornando a reação eletroquímica pouco eficiente para soluções diluídas, nos eletrodos tridimensionais a reação ocorre na área proporcionada pelo volume poroso do eletrodo. Nestes eletrodos é possível obter altas taxas de transferência de massa decorrente da diminuição da espessura da camada limite com relação ao processo no eletrodo plano, fazendo da matriz porosa condutora uma ótima escolha para sua utilização como eletrodo em meios pouco concentrados.

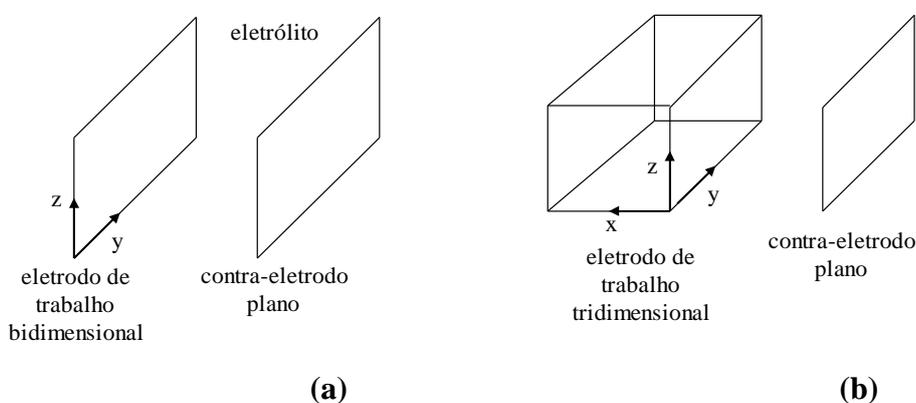


Figura 2.6 – Eletrodos a) bidimensional e b) tridimensional

Os principais tipos de reatores eletroquímicos podem ser classificados primeiramente com relação ao tipo de eletrodo, ou seja, bi ou tridimensional. A outra classificação diz respeito ao movimento do material eletroativo com relação a um referencial fixo. Neste caso, os eletrodos podem ser classificados como estáticos ou móveis. A Figura 2.7 apresenta as principais classes desses eletrodos, de acordo com sua geometria e fluidodinâmica (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

Os reatores eletroquímicos podem ser operados de duas maneiras distintas: 1) galvanostaticamente, ou seja, a corrente aplicada é mantida constante, ou não 2) potenciostaticamente, em que o processo opera a potencial constante. O modo galvanostático torna o processamento mais rápido; entretanto, quando a concentração atinge baixos valores ocorre uma diminuição da eficiência de corrente e um conseqüente aumento do consumo energético devido principalmente ao desvio de uma parcela da corrente para reações paralelas, como as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio. No modo potenciostático, a

eficiência de corrente permanece num patamar constante, contudo o tempo de processamento pode tornar-se demasiadamente grande (Stankovic *et al.*, 1995).

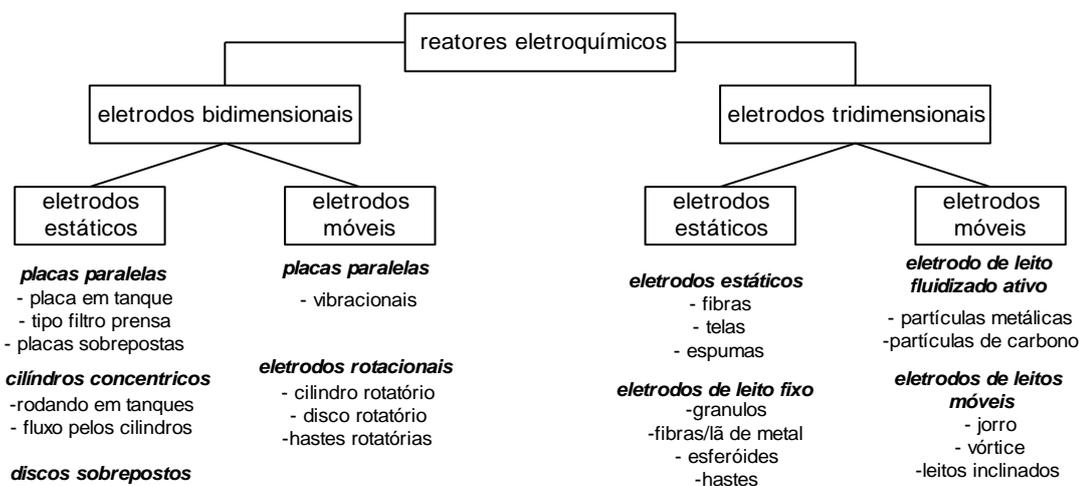


Figura 2.7 – Classificação de reatores eletroquímicos em função da geometria do eletrodo e da fluidodinâmica (Rajeshwar e Ibañez, 1997)

Dentre os principais parâmetros quantitativos utilizados para avaliação do desempenho de um reator eletroquímico pode-se destacar a eficiência de corrente (ϵ), o consumo energético (η) e o rendimento espaço-tempo (γ). Enquanto 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.

2.5.2 Eletrodos tridimensionais

Com relação ao aspecto construtivo, os eletrodos tridimensionais podem apresentar duas configurações diferentes com relação às direções de fluxo de eletrólito e corrente. O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos (*flow-through electrode*) é frequentemente conveniente em estudos de laboratório, pois a espessura do leito é limitada pela distribuição irregular de potencial e corrente, que concentra a maior parte da reação em uma pequena região próxima ao contra-eletrodo, dificultando, principalmente, o aumento de escala.

A configuração mais interessante em um processo real é a de fluxos de corrente e eletrólito perpendiculares (*flow-by electrode*), por proporcionar maiores tempos de residência, maiores conversões por passo e possuir uma distribuição de potencial/corrente mais uniforme do que a configuração paralela (Ruotolo, 2003).

Eletrodos tridimensionais geralmente apresentam maiores problemas com distribuição de potencial e corrente do que os eletrodos bidimensionais; isto se deve principalmente à anisotropia dos eletrodos porosos e de leitos particulados com relação à condutividade do eletrodo, fluxo de eletrólito e concentração das espécies eletroativas.

Diante disto, o conhecimento da distribuição de potencial elétrico no interior de um eletrodo poroso é de fundamental importância para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem neste tipo de eletrodo e, conseqüentemente, é importante para o projeto adequado do eletrodo poroso (Britto Costa, 2009).

Distribuição de potenciais em eletrodos tridimensionais

Existem diversos trabalhos que se dedicaram à modelagem e medição do perfil de potencial em eletrodos tridimensionais (*Olive e Lacoste (1980)*, *Sun et al. (1995)*, *Doherty et al. (1996)* e *Gubulin (em Freire e Silveira, 1998)*).

Embora os modelos matemáticos sejam bastante completos (e muitas vezes complexos), sua utilização de maneira quantitativa é bastante restrita devido à necessidade do conhecimento de diversos parâmetros que muitas vezes não são de fácil obtenção.

Parâmetros elétricos, tais como a condutividade efetiva da solução eletrolítica e do eletrodo, e parâmetros hidrodinâmicos como a tortuosidade do meio poroso, muitas vezes são de difícil determinação, fazendo com que os perfis de potencial obtidos através de modelos sejam utilizados principalmente para uma análise qualitativa dos processos que ocorrem no interior do eletrodo.

Os modelos existentes levam em consideração o perfil de potencial elétrico na fase líquida e na fase sólida conforme mostrado na Figura 2.8(a). O potencial de eletrodo (E) consiste na diferença entre o potencial da fase sólida (ϕ_s) e o potencial da fase líquida (ϕ_l). Como a taxa de reação é uma função do sobrepotencial (η), existem, portanto, zonas com diferentes atividades eletroquímicas no interior de um eletrodo poroso, ao longo da direção do campo elétrico.

De maneira geral, o perfil típico obtido em eletrodos de leito fixo tem comportamento similar ao mostrado na Figura 2.8(b), em que se observa uma maior atividade eletroquímica na região próxima ao contra-eletrodo (Britto-Costa; 2010).

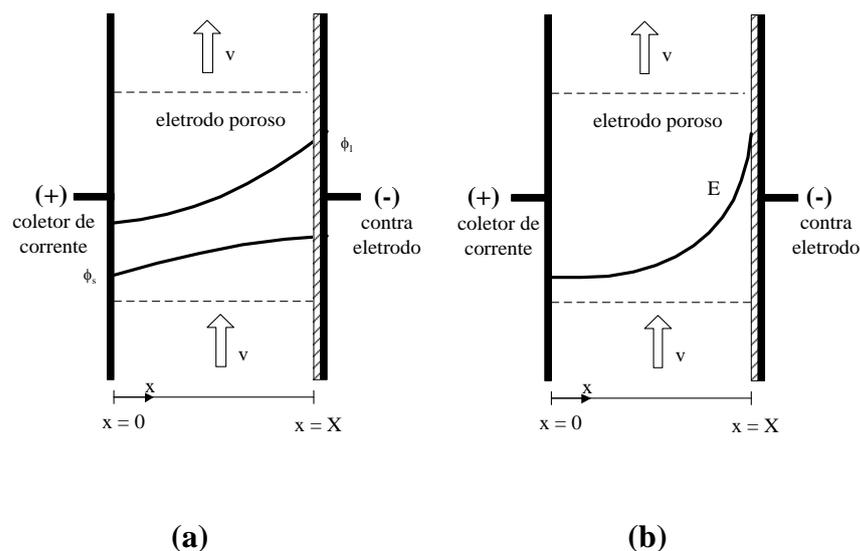


Figura 2.8 – Representação da distribuição de potencial num eletrodo poroso com eletrodo de trabalho polarizado anodicamente. (a) potenciais das fases sólida e líquida; (b) potencial de eletrodo.

2.6 Objetivo

Tendo em vista a grande preocupação ambiental frente à utilização intensiva dos defensivos agrícolas e à ausência na literatura sobre a implementação de um eletrodo tridimensional de PbO_2 para degradação de efluentes contendo poluentes orgânicos, o objetivo principal deste tese foi desenvolver um eletrodo tridimensional de CVR/ PbO_2 e aplica-lo para a degradação de compostos orgânicos. A fim de que este objetivo fosse alcançado, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparar, caracterizar e avaliar o desempenho do eletrodo tridimensional de CVR/ PbO_2 em um reator de fluxo, através da descoloração do corante AR 19.
- Estudar e investigar o processo de degradação eletroquímica do efluente contendo o herbicida comercial ZAPP QI 620, empregando o eletrodo CVR/ PbO_2 com melhor resultado em termos de recobrimento, área superficial eletroativa e atividade eletrocatalítica.
- Investigar e otimizar a influência da densidade de corrente, velocidade de escoamento e temperatura na degradação do herbicida, avaliando o processo através da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT).
- Comparar o desempenho dos eletrodos CVR/ PbO_2 , CV e DDB no processo de degradação eletroquímica do ZAPP QI 620.

Como resultado final, espera-se a definição de um sistema reacional simples e de baixo custo que possa oferecer às indústrias de um modo geral uma nova alternativa de processo e equipamento para o tratamento de seus efluentes contendo compostos orgânicos.

CAPÍTULO 3**MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados neste trabalho, destacando-se a preparação e caracterização do filme de PbO_2 sobre o substrato tridimensional de CVR, o reator eletroquímico e seus aspectos construtivos, degradação eletroquímica, procedimentos experimentais e tratamento de dados.

3.1 Eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre eletrodo de disco rotatório**3.1.1 Materiais****a) Reagentes**

As soluções para a síntese eletroquímica foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada. Na produção de filmes de PbO_2 sobre os diferentes substratos foi utilizada uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 (Synth)(Andrade *et al.*, 2007). Três diferentes surfactantes foram adicionados ao eletrólito: lauril sulfato de sódio (LSS) (Vetec), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS) (Sigma-Aldrich) e Triton[®] (Sigma-Aldrich), em todos os casos foi adicionado $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de surfactante. Para avaliação da atividade electrocatalítica foi utilizada uma solução contendo 30 mg L^{-1} do corante azul reativo 19 (AR 19) (Sigma-Aldrich) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (Qhemis).

b) Eletrodos

Com a finalidade de se estudar o efeito da hidrodinâmica sobre as propriedades do filme utilizou-se um eletrodo de disco rotatório (EDR) (Metrohm - Autolab). Os filmes de PbO_2 foram sintetizados galvanostaticamente sobre a superfície de um disco de grafite de $4,0 \text{ mm}$ de diâmetro. A Figura 3.1 mostra o eletrodo utilizado.

Para a eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre o grafite foi utilizado como contra-eletrodo uma placa de platina. O contra eletrodo foi sempre colocado paralelamente ao eletrodo de trabalho de forma que as linhas de corrente fossem homogeneamente distribuídas por toda a superfície do eletrodo.



Figura 3.1 – Eletrodo de disco rotatório de grafite.

c) Equipamentos

A célula eletroquímica utilizada na preparação e caracterização dos filmes de PbO_2 consistiu em uma célula de vidro termostaticada, com capacidade de 50 mL e entrada para três eletrodos (eletrodo de trabalho: grafite, eletrodo de referência (Ag/AgCl) em KCl 3,0 mol L^{-1} e contra-eletrodo (platina). A célula eletroquímica estava acoplada a um banho termostático para manter a temperatura do eletrólito constante. A representação esquemática do sistema experimental é mostrada na Figura 3.2(a).

O método consiste em se utilizar um disco inserido na base de um cilindro rotativo conforme apresentados nas Figuras 3.2 (b) e (c). O eletrodo de disco rotatório apresenta um sistema de rotação preciso e está acoplado a um potenciostato/galvanostato da Autolab[®] (modelo PGSTAT 302), interfaciado a um microcomputador e gerenciado pelo software Autolab[®] NOVA 1.10.

A descoloração do corante AR 19 foi acompanhada através da medida de absorvância no comprimento de onda de 600 nm utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (Amersham Pharmacia, modelo Ultrospec 2100 *pro*).

Para caracterização morfológica dos filmes utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30 FEG). Para a determinação da estrutura cristalina dos filmes, utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D5005. A velocidade de varredura foi de 2° min^{-1} num intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

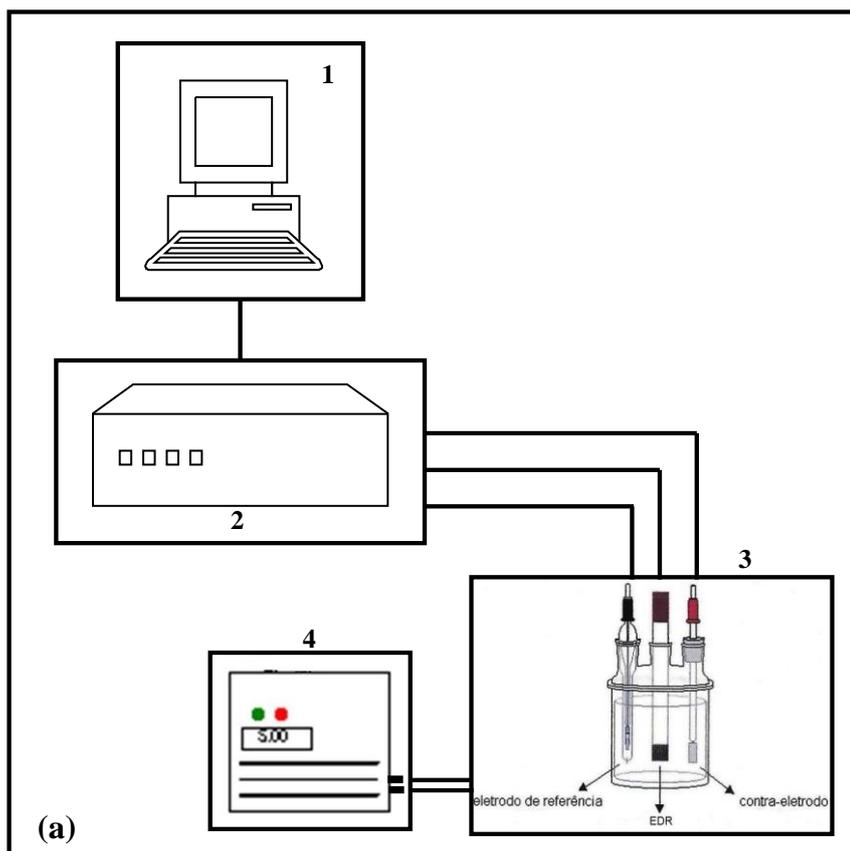


Figura 3.2 – (a) Representação esquemática do sistema experimental utilizado para a síntese eletroquímica sobre EDR: 1) computador; 2) potenciostato; 3) célula eletroquímica; 4) banho termostático; (b) foto do sistema experimental e (c) foto do eletrodo de disco rotatório.

3.1.2 Procedimentos experimentais

a) Eletrodeposição do filme de PbO₂

Inicialmente foi preparado o eletrólito para síntese eletroquímica seguindo a metodologia proposta por Andrade *et al.* (2007). Em seguida foi realizada a montagem do sistema operacional, o qual consistia do acoplamento do eletrodo de disco rotatório contendo o eletrodo de grafite ao potenciostato. Após a preparação do banho de síntese, era estabelecida a temperatura do processo e esperava-se atingir o estado estacionário. O volume de eletrólito usado na célula eletroquímica foi de 50 mL. Os valores da densidade de corrente, velocidade de rotação e tempo de síntese, foram ajustados no software Autolab[®] NOVA (versão 1.10). Em todos os casos foi adicionado 0,5 mg L⁻¹ de surfactante (Triton, dodecilbenzeno e lauril sulfato de sódio) para verificar sua influência sobre a morfologia e atividade eletrocatalítica do eletrodo. Ao final de cada eletrodeposição, o eletrodo era retirado e colocado em água a 60°C e deixava-se esfriar até a temperatura ambiente, com o objetivo de evitar o choque térmico e conseqüentemente o desprendimento do filme. Em seguida era lavado com água deionizada.

b) Determinação da atividade eletrocatalítica

A atividade eletrocatalítica do filme de PbO₂ foi avaliada através do estudo da reação de descoloração do corante azul reativo 19 (AR 19). Nestes experimentos foi utilizado um volume de 50 mL de solução 30 mg L⁻¹ de AR 19. As eletrólises foram realizadas aplicando-se uma densidade de corrente constante de 50 mA cm⁻² durante 30 minutos e transcorrido este tempo, procedia-se então à análise de absorbância.

3.1.3 Planejamento fatorial de experimentos para o EDR

Estudou-se o efeito da densidade de corrente aplicada (i), da velocidade de rotação do eletrodo (w), do tempo de síntese (t) e da temperatura do eletrólito (T) sobre as propriedades morfológicas e eletrocatalíticas dos filmes obtidos na presença dos diferentes surfactantes. Os efeitos destas quatro variáveis foram estudados segundo um planejamento fatorial de experimentos fracionário do tipo 2⁴⁻¹, totalizando oito experimentos e três pontos centrais. A Tabela 3.1 mostra os níveis das variáveis, com suas codificações entre parênteses.

Tabela 3.1 – Planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{4-1} .

Exp	$i / \text{mA cm}^{-2}$	$w / \text{rad s}^{-1}$	t / min	$T / ^\circ\text{C}$.
1	10 (-1)	20 (-1)	5 (-1)	40 (-1)
2	30 (+1)	20 (-1)	5 (-1)	60 (+1)
3	10 (-1)	200 (+1)	5 (-1)	60 (+1)
4	30 (+1)	200 (+1)	15 (-1)	40 (-1)
5	10 (-1)	20 (-1)	15 (+1)	60 (+1)
6	30 (+1)	20 (-1)	15 (+1)	40 (-1)
7	10 (-1)	200 (+1)	15 (+1)	40 (-1)
8	30(+1)	200 (+1)	15 (+1)	60 (+1)
9	20 (0)	110 (0)	10 (0)	50 (0)
10	20 (0)	110 (0)	10 (0)	50 (0)
11	20(0)	110 (0)	10 (0)	50 (0)

3.1.4 Caracterização dos filmes de PbO_2 sobre o EDR

A caracterização morfológica dos filmes obtidos, foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes no óxido, de acordo com o banco de dados do *Joint Committee of Diffraction Standards* – JCPDS.

3.2 Eletrodeposição dos filmes PbO_2 sobre carbono vítreo reticulado

3.2.1 Materiais

a) Reagentes

Na produção do filme de PbO_2 sobre o substrato de CVR foram utilizados 0,1 mol L^{-1} $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich), 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 (Synth) e como surfactante foi usado 0,5 mg L^{-1} de LSS. A temperatura utilizada foi de 65°C (Andrade *et al.*, 2007). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada.

Para o processo de descoloração, foi utilizado 30 mg L^{-1} do corante Azul Reativo 19 (AR 19) (Sigma-Aldrich) e como eletrólito suporte 0,5 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (Qhemis).

b) Eletrodos

O substrato tridimensional utilizado para deposição do filme de PbO_2 foi o carbono vítreo reticulado (CVR) (Electrosynthesis Company – EUA) com porosidade de 45 ppi (poros por polegada) e dimensões de 0,5 cm (espessura) x 2,5 cm (largura) x 2,5 cm (comprimento) (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Foto do CVR de 45 ppi (0,5 cm x 2,5 cm x 2,5 cm).

Tanto para a produção dos filmes de PbO_2 quanto para os experimentos de descoloração do AR 19 foi utilizado um ânodo dimensionalmente estável (ADE) de $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ (De Nora do Brasil), como coletor de corrente e como contra-eletródo utilizou-se uma placa de aço inoxidável AISI 316, ambos com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm.

3.2.2 Equipamentos utilizados na síntese eletroquímica do CVR/ PbO_2 **a) Sistema experimental para preparação do eletródo CVR/ PbO_2**

Os experimentos de eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre CVR foram realizados no sistema operacional apresentado na Figura 3.4(a). O eletrólito circulava pelo reator eletroquímico em um sistema fechado através de uma bomba peristáltica da marca Tecnopon, modelo BP 200 D. Uma fonte alimentadora de corrente (Minipa, modelo 3003 D) foi utilizada para fornecimento de uma corrente elétrica constante ao reator. Dois multímetros digitais foram conectados simultaneamente para a leitura da corrente elétrica aplicada e do potencial de célula. O banho ultratermostático (Solab SL 152) foi conectado à camisa do reservatório de eletrólito para manter a temperatura constante. O agitador magnético foi utilizado para garantir a homogeneização da solução eletrolítica durante todo o procedimento.

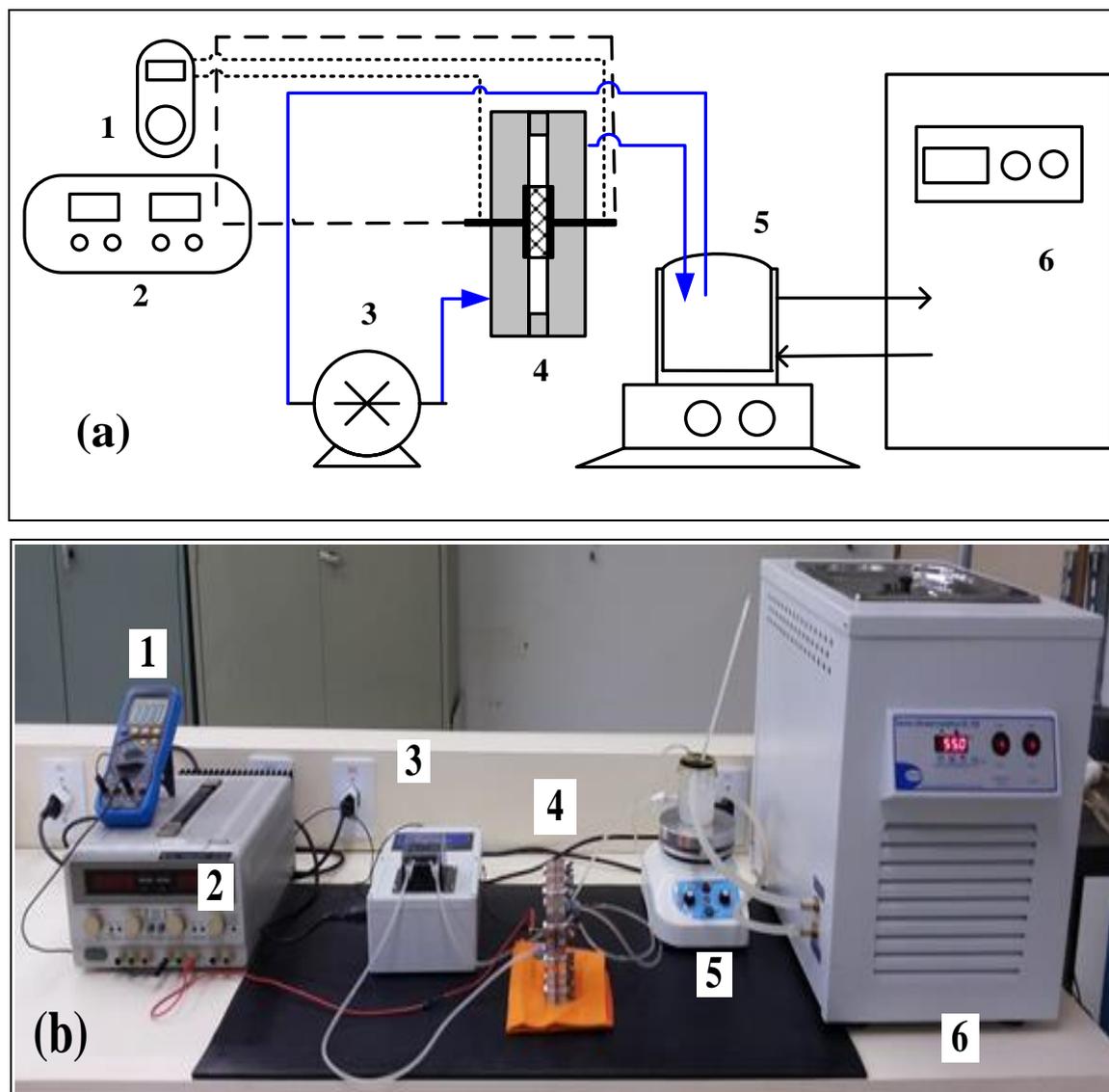


Figura 3.4 – Representação esquemática (a) e foto (b) do sistema operacional: 1) multímetro; 2) fonte de corrente; 3) bomba peristáltica; 4) reator eletroquímico; 5) reservatório de eletrólito e agitador magnético; 6) banho termostático.

b) Sistema experimental para descoloração do AR 19 usando o eletrodo CVR/PbO₂

No estudo da descoloração do corante AR 19 foi utilizado o mesmo reator eletroquímico, porém o eletrodo CVR/PbO₂ apresentava dimensões de 2,5 cm x 1,0 cm x 0,5 cm. O sistema experimental era constituído pelos componentes mostrados na Figura 3.5(a) e (b), e a solução de corante circulava por uma cubeta de quartzo acoplada ao espectrofotômetro UV/Vis para realização de medidas de absorvância em comprimento de onda de 600 nm.

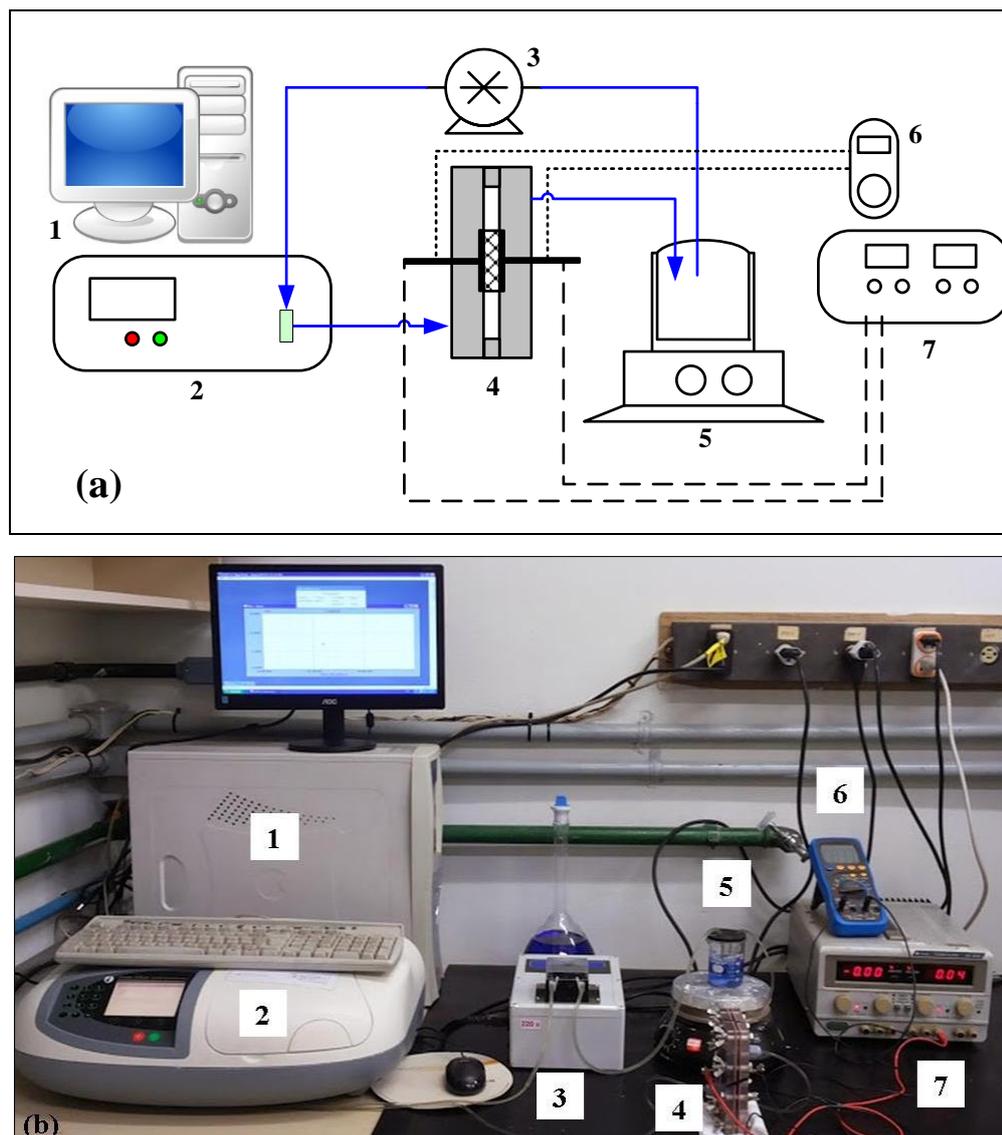


Figura 3.5 – Representação esquemática (a) e foto (b) do sistema operacional usado para descoloração do corante: 1) computador; 2) espectrofotômetro UV-Vis; 3) bomba peristáltica; 4) reator eletroquímico; 5) reservatório de eletrólito; 6) multímetro; 7) fonte de corrente.

c) Reator eletroquímico usado para preparação do eletrodo de CVR/PbO₂

A Figura 3.6(a) mostra uma visão mais detalhada do reator de fluxo usado para a preparação do CVR/PbO₂. O reator era formado por placas retangulares de acrílico justapostas, vedadas por meio de mantas de silicone e fixadas por meio de porcas e parafusos. À placa da esquerda da Figura 3.6(a) estava embutido o contato elétrico (1) de ADE Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ (De Nora do Brasil). O contra-eletrodo era revestido por uma tela de polietileno recoberta com tecido de poliamida (5) para evitar o curto circuito do sistema. À placa mais à direita da Figura 3.6(a) estava embutido o contra-eletrodo (6) de aço inox AISI 316. O CVR usado na síntese tinha dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,5 cm.

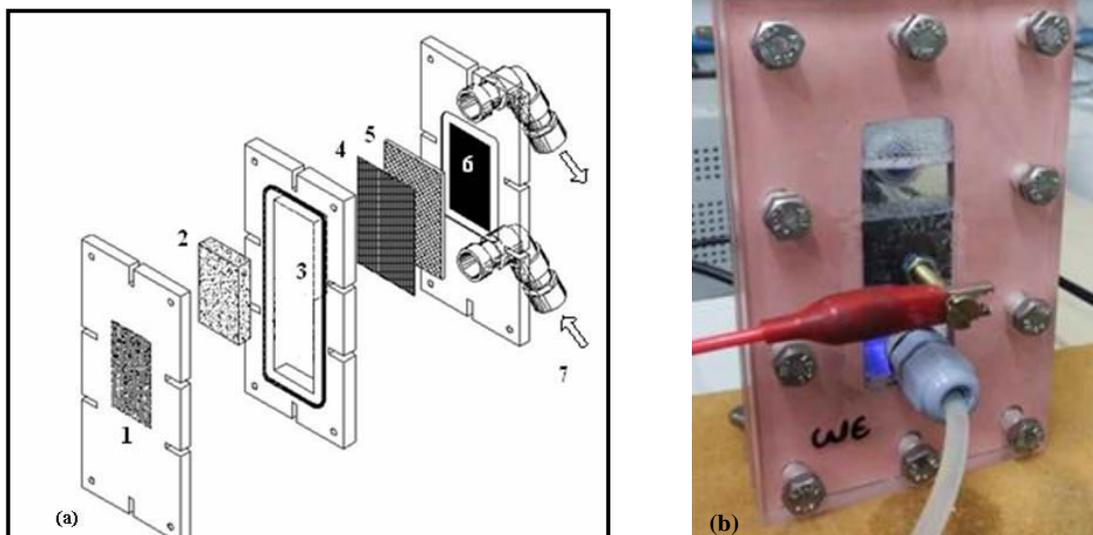


Figura 3.6 – Representação esquemática (a) e foto do reator eletroquímico (b). 1) coletor de corrente, 2) eletrodo tridimensional, 3) canal de passagem do eletrólito, 4) tela de poliamida, 5) tela de polietileno, 6) contra-eletródo e 7) entrada do eletrólito.

d) Reator eletroquímico usado para descoloração do corante AR 19 usando o eletrodo CVR/PbO₂

O reator eletroquímico usado para a descoloração do corante AR 19 apresentava as mesmas características do reator usado na síntese eletroquímica, porém a placa central tinha uma área menor para acomodar um eletrodo com dimensões de 2,5 cm x 1,0 cm x 0,5 cm. Na Figura 3.7 são mostradas fotografias da placa central e do reator usados nos experimentos de descoloração.

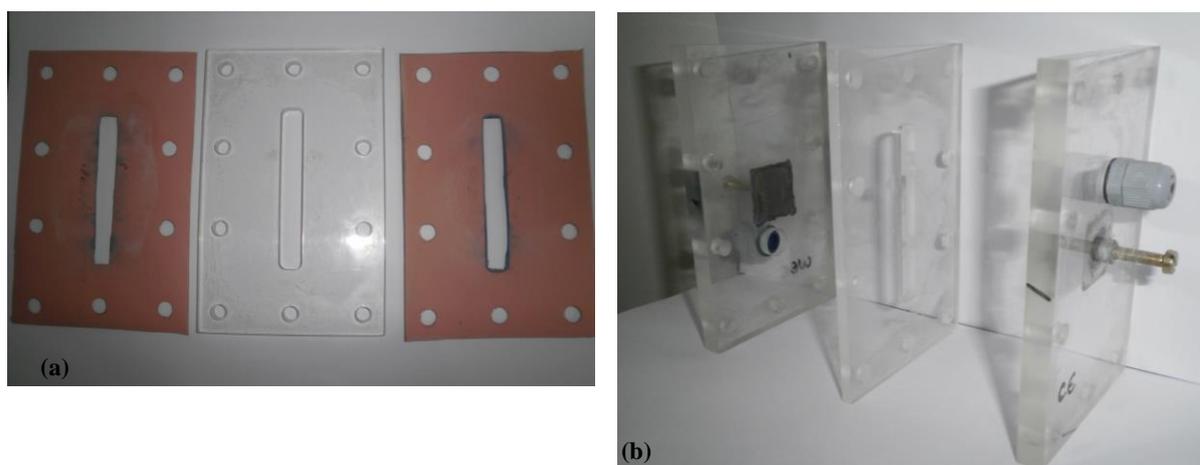


Figura 3.7 – Fotografias dos compartimentos do reator eletroquímico utilizado na descoloração do AR 19: (a) placa central e mantas de vedação; (b) reator eletroquímico aberto.

3.2.3 Procedimentos experimentais para eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre CVR 45 ppi

a) Eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre o CVR 45 ppi

Primeiramente os substratos foram submetidos a um pré-tratamento em que o CVR de 45 ppi era imerso em uma solução contendo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio 3:1 durante 10 minutos. Esse pré-tratamento foi utilizado para deixar a superfície do CVR mais hidrofílica (Tramontina, 2003). Após o pré-tratamento, os eletrodos eram lavados abundantemente com água deionizada e secos a temperatura ambiente.

Os filmes produzidos sobre o CVR (Figura 3.3) foram obtidos sob diferentes condições operacionais, com o objetivo de determinar a melhor condição para obter o recobrimento do CVR. A porosidade do CVR utilizado era de 45 ppi (poros por polegada) e suas dimensões de 0,5 cm (espessura) x 2,5 cm (largura) x 2,5 cm (comprimento) e as correntes elétricas aplicadas (*I*) foram calculadas utilizando-se a Equação 3.1, fornecida pelo fabricante do CVR (Electrosynthesis Company – EUA).

$$a_s (\text{m}^2 \text{ m}^{-3}) = 0,674 \cdot \xi (\text{ppi}) - 1,823 \quad (3.1)$$

O CVR, antes de ser acondicionado no interior da placa central, era mergulhado na solução de síntese por aproximadamente 1 hora. O processo de eletrodeposição foi feito em fluxo, utilizando o reator e o sistema mostrado na Figura 3.6. O procedimento experimental consistia em se depositar o PbO₂ galvanostaticamente, seguindo as condições experimentais apresentadas na Tabela 3.2

Tabela 3.2 – Condições experimentais utilizadas para eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre o CVR de 45ppi

Eletrodo	$j (\text{mA cm}^{-2}) / I(\text{mA})$	$t (\text{min})$
CVR/PbO ₂ -1	0,7 / 62	20
CVR/PbO ₂ -2	0,7 / 62	30
CVR/PbO ₂ -3	0,9 / 80	25
CVR/PbO ₂ -4	0,9 / 80	25
CVR/PbO ₂ -5	1,1 / 98	20
CVR/PbO ₂ -6	1,1 / 98	30

A densidade de corrente aplicada (j) indicada na tabela, representa os valores aplicados para a formação dos filmes de PbO_2 nos eletrodos tridimensionais. Os pontos centrais, assim como seus respectivos valores estão representados pelas variáveis CVR/ PbO_2 -3 e CVR/ PbO_2 -4.

O banho termostático foi usado para manter a temperatura do eletrólito a uma temperatura constante de 65°C . A vazão foi mantida constante em 25 mL min^{-1} . O volume de eletrólito utilizado foi de 80 mL e circulava por todo o sistema através da bomba peristáltica entrando pela base do reator e retornava ao reservatório através do topo. Após o tempo de síntese pré-estabelecido, a posição do CVR no reator era invertida para garantir o recobrimento nas duas faces do eletrodo.

b) Descoloração do corante AR 19 usando eletrodo CVR/ PbO_2 45ppi

Neste trabalho, o poder eletrocatalítico dos eletrodos foi avaliado através da descoloração do corante azul reativo 19 (AR 19). Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos e diferentes tecnologias de aplicação. São compostos aromáticos e heterocíclicos sendo que a maioria é de difícil mineralização. Estruturalmente, as moléculas do corante podem ser divididas em três partes: 1) o grupo cromóforo, responsável pela cor, 2) os auxocromos, substituintes doadores ou receptores de elétrons que causam ou intensificam a cor dos cromóforos e 3) a estrutura responsável pela fixação à fibra (Santos *et al.*, 2007). A Figura 3.8 ilustra a estrutura do corante AR 19, um corante do grupo antraquinona, além da função de cada parte da estrutura molecular deste composto.

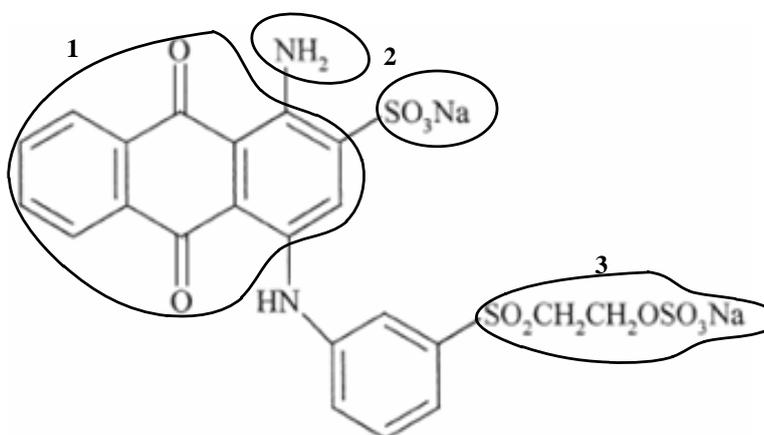


Figura 3.8 – Estrutura do corante azul reativo 19 (AR 19).

Os experimentos de descoloração do AR 19 foram realizados no reator mostrado na Figura 3.7. O eletrodo CVR/PbO₂ tinha dimensões de 0,5 cm (espessura) x 1,0 cm (largura) x 2,5 cm (altura). A vazão foi mantida constante em 25 mL min⁻¹. Estudou-se o efeito da densidade de corrente, sendo aplicados valores de 5, 10, 15 e 20 mA cm⁻².

Neste estudo também foram realizadas medidas de espectroscopia de UV-vis ao longo da descoloração do corante AR 19. A montagem experimental era similar à utilizada para síntese, porém com o acoplamento do espectrofotômetro UV-vis. A Figura 3.5(b) mostra uma foto do sistema experimental utilizado para a descoloração. O procedimento experimental consistia em se circular o eletrólito contendo o corante pelo reator eletroquímico aplicando-se uma densidade de corrente constante. O eletrólito entrava pela base e saía pelo topo do reator com conexão direta a uma cubeta de quartzo localizada dentro do espectrofotômetro.

A absorbância da solução era medida *online* no espectrofotômetro em um comprimento de onda de 600 nm e seus valores registrados a cada 30 segundos. Através dessas medidas foi possível determinar a cinética de descoloração do corante AR 19.

As curvas de absorbância normalizada (A/A_0) em função do tempo t foram ajustadas segundo um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 3.2) e os valores das constantes cinéticas (k_d) foram determinados através de regressão exponencial utilizando o método de Levenberg-Marquardt.

$$\frac{A}{A_0} = e^{-k_d t} \quad (3.2)$$

3.2.4 Caracterização do eletrodo CVR/PbO₂

A análise do recobrimento dos substratos de CVR pelo eletrodeposição de PbO₂ foi feita utilizando o microscópio eletrônico de varredura descrito no item 3.1.1(c). A Figura 3.9 mostra esquematicamente a seção transversal do eletrodo que foi utilizada para análise no microscópio.

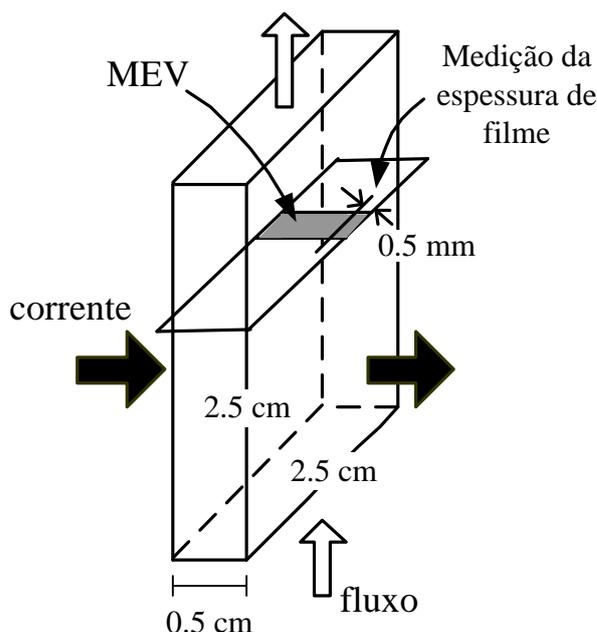


Figura 3.9 – Representação esquemática da superfície do eletrodo de CVR/PbO₂ utilizada nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Para a determinação da estrutura cristalina dos filmes de PbO₂ produzidos, os eletrodos de CVR/PbO₂ foram triturados e analisados em um difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D5005. A velocidade de varredura foi de 2° min⁻¹ em um intervalo de 20° ≤ 2θ ≤ 80°.

A área eletroquimicamente ativa foi determinada aplicando-se a equação de Cottrell, Equação 3.3, que descreve o comportamento da corrente elétrica quando um degrau de potencial é aplicado ao eletrodo na região de controle da reação por transporte de massa (Bard e Faulkner, 1980).

$$I_t = \frac{n.F.AEA.C^* \sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi t}} = B\sqrt{t} \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3, I_t é a corrente (em A) num determinado tempo t , n é o número de elétrons trocados na reação de oxidação ou redução, F é a constante de Faraday (96485 As), AEA é a área eletroquimicamente ativa do eletrodo em cm², C^* é a concentração das espécies eletroativas (no caso [Fe₃(CN)₆]⁻³ na concentração 1,0 x 10⁻⁶ mol cm⁻³) e D_0 é o coeficiente de difusão da espécie oxidada (3,93 x 10⁻⁵ cm² s⁻¹) (Bard e Faulkner, 1980).

A AEA do CVR de 45 ppi e dos eletrodos de CVR/PbO₂-2, CVR/PbO₂-3 e CVR/PbO₂-5 foram analisadas através da imersão de um volume de 0,5 cm³ (1,0 cm x 1,0 cm x 0,5 cm) do eletrodo em uma solução contendo ferricianeto de potássio e 0,1 mol L⁻¹ de

cloreto de potássio com pH ajustado em 3. Como contra eletrodo foi utilizada uma placa de platina (2,5 cm²). Para cada eletrodo foi realizado um experimento de cronoamperometria em um intervalo de 50 segundos. Os primeiros 15 segundos desta análise foram reservados para a formação da dupla camada elétrica através da aplicação de um potencial de 0,0 V vs Ag/AgCl. Posteriormente, foi aplicado um potencial de 1,0 V vs Ag/AgC, que foi monitorado até o final do período estabelecido. Este procedimento foi repetido cinco vezes.

Os resultados mostraram um decaimento exponencial da corrente em função do tempo. Esses resultados foram então linearizados tomando-se como base a Equação 3.3. Assim, através dos coeficientes angulares (*B*) dos gráficos de I_t em função de $t^{1/2}$ foi possível determinar a *AEA*.

3.3 Eletrodeposição de filmes de PbO₂ sobre CVR com porosidades de 60 e 80 ppi

3.3.1 Materiais e equipamentos

Para a deposição de filmes de PbO₂ sobre CVR com diferentes porosidades foram utilizados os mesmos reagentes químicos descritos no item 3.2.1.(a). Foram feitos experimentos de recobrimento do filme de PbO₂ utilizando diferentes porosidades de CVR: 60 ppi e 80 ppi, ilustrados na Figura 3.10.

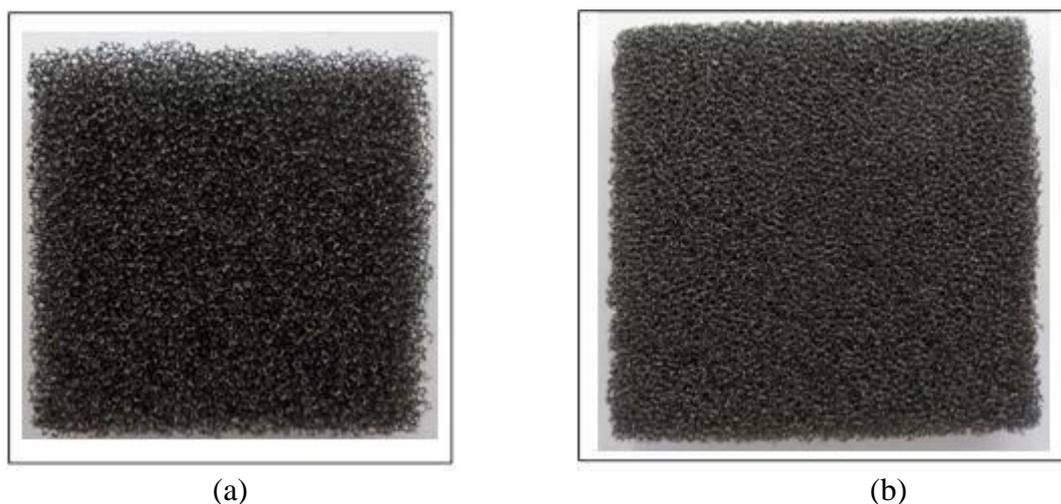


Figura 3.10 – Substratos de CVR: (a) 60 ppi e (b) 80 ppi.

As dimensões do CVR utilizados em todos os experimentos de eletrodeposição foram de 0,5 cm (espessura) x 2,5 cm (largura) x 2,5 cm (comprimento). A Tabela 3.3 mostra os valores de área superficial específica dos substratos de CVR.

Tabela 3.3 – Valores da área superficial específica do CVR fornecidos pelo fabricante (Electrosynthesis Company – USA).

CVR	a_s (m ² m ⁻³)
45 ppi	28,507
60 ppi	38,617
80 ppi	52,097

Para a descoloração do corante AR 19 foi usado o mesmo sistema experimental mostrado na Figura 3.5.

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos CVR/PbO₂, foi usada a técnica de voltametria linear empregando um potenciostato Autolab[®] (modelo PGSTAT 30), gerenciado pelo software Autolab[®] NOVA versão 1.10.

As caracterizações morfológica e estrutural dos eletrodos foram feitas através de MEV e DRX, utilizando os mesmos equipamentos citados anteriormente.

3.3.2 Procedimentos experimentais para o CVR/PbO₂ com diferentes porosidades

a) Eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre o CVR 45, 60 e 80 ppi

O processo de eletrodeposição foi feito em fluxo, utilizando o reator e sistema mostrados na Figura 3.4. O procedimento experimental adotado foi o mesmo descrito no item 3.2.3. (a), porém, para efeito comparativo das distintas porosidades variou-se a densidade de corrente conforme apresentado na Tabela 3.4. As densidades de corrente (j) foram calculadas considerando a área superficial do CVR.

Tabela 3.4 – Densidades de correntes; correntes utilizadas e respectivas porosidades.

CVR (ppi)	j (mA cm ⁻²) / I (mA)		
45	0,7 / 62	3,5 / 312	-
60	0,7 / 85	3,5 / 422	5,0 / 603
80	0,7 / 114	3,5 / 570	5,0 / 814

b) Descoloração do corante AR 19 usando eletrodos CVR/PbO₂ com diferentes porosidades

No estudo da descoloração do corante AR 19 foi adotado o mesmo procedimento apresentado no item 3.2.3 (b), porém para avaliar o melhor eletrodo em função da porosidade, alguns parâmetros foram fixados nos seguintes valores: concentração do corante AR 19 de 30 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, área geométrica do eletrodo CVR/PbO₂ de 2,5 cm², vazão de eletrólito de 25 mL min⁻¹ e a densidade de corrente de 10 mA cm⁻².

3.3.3 Caracterizações dos eletrodos CVR/PbO₂ com diferentes porosidades

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente através de varreduras lineares de potencial no intervalo de 0,5 a 1,8 V vs Ag/AgCl com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em um eletrólito de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 25°C. As medidas foram realizadas utilizando-se o mesmo reator ilustrado na Figura 3.7, porém na placa à esquerda foi inserido um capilar de Luggin acoplado a um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3,0 mol L⁻¹.

A morfologia e a estrutura foram analisadas por MEV e DRX, respectivamente, nos mesmos equipamentos mencionados anteriormente. As fases cristalográficas do filme de PbO₂ foram avaliadas no intervalo de 20° ≤ 2θ ≤ 80°. Os difratogramas foram comparados aos padrões das fases α e β, segundo as fichas JCPDS 41-1492 e JCPDS 45-1416, respectivamente.

A área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de CVR de 60 e 80 ppi sem e com recobrimento de PbO₂ foi determinada seguindo-se o mesmo procedimento descrito na seção 3.2.4.

3.4 Degradação Eletroquímica do Defensivo Agrícola ZAPP QI 620

Nesta etapa foi investigada a degradação do herbicida agrícola glifosato, utilizando a formulação comercial ZAPP QI 620 (Syngenta), empregando o eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂. O filme de PbO₂ foi depositado sobre o substrato de CVR de 60 ppi com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,5 cm e sintetizado com a densidade de 3,5 mA cm⁻², vazão de 25 mL min⁻¹ e temperatura constante de 65°C por um período de 30 minutos.

3.4.1 Sistema Experimental e Reator Eletroquímico

O processo de degradação do herbicida foi feito em fluxo, utilizando o mesmo sistema mostrado na Figura 3.4. O reator eletroquímico utilizado é mostrado na Figura 3.11 e era constituído por duas placas laterais de acrílico onde estavam embutidos os contra-eletrodos (aço inox AISI 316). Na placa central está o eletrodo de trabalho de CVR/PbO₂ cujo contato elétrico com a fonte de corrente era feito através de um fio de platina fixado ao CVR com cimento de carbono condutivo (OK-SPI). A placa central abrigava o eletrodo tridimensional e também funcionava como canal de escoamento do eletrólito. Entre a placa central e as placas laterais de acrílico eram inseridas mantas de borracha para a vedação do reator.

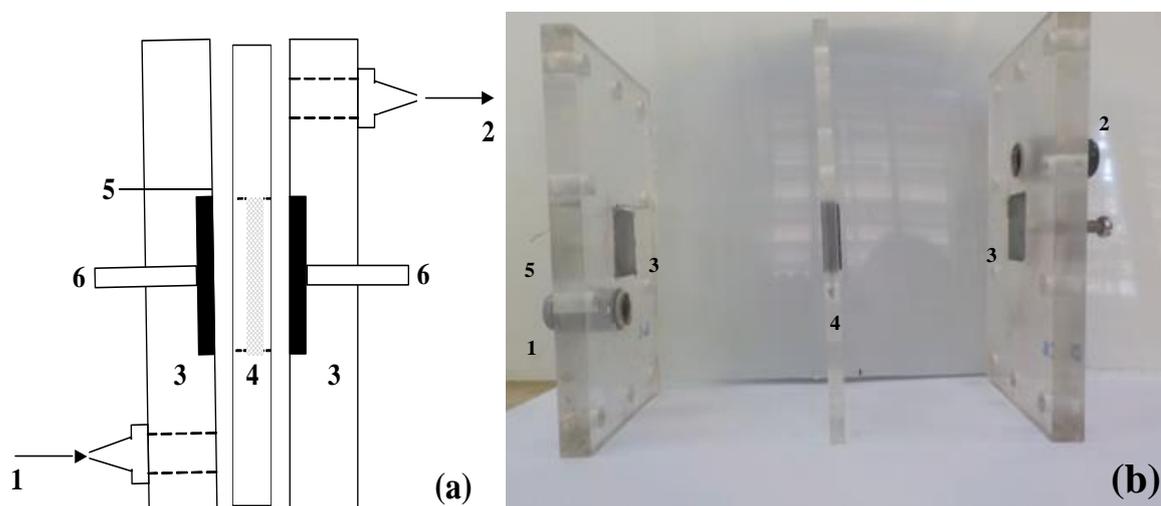


Figura 3.11 – Vista lateral do reator eletroquímico usado nos experimentos de eletrodegradação do ZAPP QI 620: (a) representação esquemática e (b) fotografia. (1) entrada de eletrólito; (2) saída de eletrólito; (3) placas laterais com os contra eletrodos embutidos; (4) placa central com o eletrodo de CVR/PbO₂, (5) fio de platina e (6) contatos elétricos.

Para a montagem do reator todas as peças eram justapostas e presas por porcas e parafusos. O eletrólito era admitido ao reator pela base e saía pelo topo, retornando ao reservatório, em um circuito fechado.

3.4.2 Procedimentos experimentais para Degradação do ZAPP QI 620

Primeiramente foi preparada a solução contendo o herbicida ZAPP QI 620. Para tanto, visando-se obter uma solução com concentração mais próxima possível daquela obtida em uma situação real, seguiu-se então o mesmo procedimento sugerido pelo fabricante

MATERIAIS E MÉTODOS

para a lavagem dos frascos do herbicida após o seu uso. Assim, a embalagem contendo o herbicida foi submetida a um processo de tríplice lavagem, imediatamente após o seu esvaziamento, mantendo-a na posição vertical durante 30 segundos. Adicionou-se água limpa à embalagem até $\frac{1}{4}$ do seu volume, tampou-se a embalagem e agitou-se por 30 segundos. Realizou-se esse procedimento por três vezes. A água resultante da terceira lavagem foi analisada, obtendo-se as concentrações de 213 ppm de COT e 540 ppm de DQO. Para os experimentos de eletroxidação foi então estipulada uma concentração inicial de ZAPP QI 620 (1514 μL herbicida por litro de solução), a qual corresponde a 200 ppm de COT. Adicionou-se também à solução sulfato de sódio até uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para atuar como eletrólito suporte.

Para uma investigação inicial do processo de degradação utilizou-se um planejamento fatorial de experimentos para estudar o efeito da densidade de corrente, vazão e temperatura sobre o processo.

A densidade de corrente e a vazão foram escolhidos porque têm efeito direto sobre os processos de transferência de carga e de massa, respectivamente. A temperatura foi escolhida pois poderia ter efeito sobre o sobrepotencial de oxidação, deslocando-o para valores menos positivos.

O planejamento fatorial escolhido para a análise das três variáveis independentes foi o Box-Behnken $2^3 + 3$ pontos centrais, totalizando 15 experimentos (Box e Behnken, 1960). Na Tabela 3.5 é apresentada a codificação das três variáveis estudadas e na Tabela 3.6 estão os valores assumidos pelas variáveis codificadas.

O procedimento experimental de degradação consistiu em adicionar 80 mL de solução contendo ZAPP QI 620 ao sistema experimental da Figura 3.4. Em seguida, fazia-se o ajuste da vazão no valor desejado e esperava-se a temperatura da solução atingir o valor pré-estabelecido no planejamento fatorial.

Uma vez atingida a temperatura desejada, acionava-se então a fonte de corrente e iniciava-se o processo de eletroxidação. Considerando que o volume de amostra necessário para a análise de COT era elevado (40 mL), a eletrólise não pode ser realizada de maneira contínua, com retirada de amostras ao longo do processo. Neste caso, como o volume de eletrólito não poderia ser aumentado devido à pequena dimensão do eletrodo, o que levaria a um tempo demasiadamente longo de eletrólise, a curva cinética foi obtida realizando-se eletrólises por intervalos de tempo distintos. Assim, para a mesma condição experimental, foram realizadas eletrólises por 1, 2, 3, 5, 6, 7 ou 8 horas e ao final de cada experimento a solução era então analisada em termos de DQO e COT.

Tabela 3.5 – Codificação do planejamento Box-Behnken para três fatores. O asterisco indica as variáveis estão em sua forma codificada.

Experimento	i^*	q^*	T^*
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Tabela 3.6 – Valores assumidos pelas variáveis no planejamento Box-Behnken.

Variável	-1	0	+1
i (mA cm⁻²)	10	20	30
q (mL min⁻¹)	30	90	150
T (°C)	30	40	50

3.4.3 Procedimentos analíticos

A) Análise de DQO

A análise da DQO baseou-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.

B) Análise de COT

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o analisador de carbono orgânico total Sievers InnovOx 900 (GE Analytical Instruments) usando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio ácido. O aparelho foi calibrado usando-se soluções padrão de biftalato de potássio previamente seco em estufa a 110 °C até peso constante.

C) Análise de Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

As análises de chumbo foram feitas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo SpectrAA100.

3.4.4 Tratamento dos dados experimentais

Os dados experimentais de DQO e COT em função do tempo para condição do planejamento fatorial foram analisados à luz de uma cinética de pseudo-primeira ordem, Equações 3.4 e 3.5, em que o comportamento exponencial da curva foi ajustado utilizando-se a metodologia de Marquadt-Levenberg para a determinação das constantes cinéticas k_{DQO} e k_{COT} , respectivamente. Os resultados de DQO e de potencial de célula em função do tempo também foram utilizados para a determinação das eficiências de corrente instantânea

MATERIAIS E MÉTODOS

(Equação 3.6) e global (Equação 3.7) e dos consumos energéticos instantâneo (Equação 3.8) e global (Equação 3.9) do processo de oxidação eletroquímica.

$$\frac{DQO}{DQO_0} = \exp(-k_{DQO} \cdot t) \quad (3.4)$$

$$\frac{COT}{COT_0} = \exp(-k_{COT} \cdot t) \quad (3.5)$$

$$\mathcal{E}_I = \frac{F V_s}{8 i A_e} \frac{d(DQO)}{dt} \quad (3.6)$$

$$\mathcal{E}_G = \frac{F V_s}{8 i A_e} \frac{\int_0^t (dDQO/dt) dt}{\int_0^t dt} \quad (3.7)$$

$$\eta_I = \frac{2,78 \times 10^{-4} F E_{cel}}{8 \mathcal{E}_I} \quad (3.8)$$

$$\eta_G = \frac{2,78 \times 10^{-4} F E_{cel, médio}}{8 \mathcal{E}_G} \quad (3.9)$$

Nestas equações a DQO é expressa em (g L⁻¹), V_s é o volume de eletrólito (L), F a constante de Faraday (96.485 A s mol⁻¹), i a densidade de corrente elétrica aplicada (A m⁻²), A_e a área a projetada do eletrodo (m²). O consumo energético é expresso em kWh kg⁻¹ e E_{cel} é o potencial de célula (V). A constante 8 corresponde ao peso equivalente do oxigênio (g mol⁻¹) e a constante 2,78 x 10⁻⁴ é um fator de conversão que tem unidade de h s⁻¹.

A eficiência de corrente (ε) 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). Por outro lado, o consumo energético (η) expressa a quantidade de energia consumida no processo para degradar uma unidade de massa da molécula orgânica. Enquanto 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.

3.5 Influência da densidade de corrente e da vazão no processo de degradação e mineralização do ZAPP QI 620

3.5.1 Efeito da densidade de corrente

Com o objetivo de avaliar mais detalhadamente a influência da densidade de corrente na cinética e na eficiência do processo eletroquímico foram realizados experimentos variando a densidade de corrente aplicada para valores além daqueles utilizados no planejamento fatorial, ou seja, além dos valores de i de 10, 20 e 30 mA cm⁻², também foram estudados o processo de degradação aplicando-se 40 e 50 mA cm⁻². O processo de degradação do herbicida foi feito em fluxo, utilizando o mesmo sistema mostrado na Figura 3.4, fixando-se a vazão em 90 mL min⁻¹ e a temperatura em 30 °C. O reator eletroquímico utilizado foi o mesmo mostrado na Figura 3.11.

Os experimentos de degradação para as diferentes densidades de correntes foram realizados seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.4.2. As análises realizadas foram de DQO e COT e os resultados foram analisados com relação à cinética de degradação (DQO, Equação 3.4), cinética de mineralização (COT, Equação 3.5), eficiência de corrente (Equações 3.6 e 3.7) e consumo energético (Equações 3.8 e 3.9).

3.5.2 Efeito da vazão

O reator eletroquímico utilizado nestes experimentos foi o mesmo mostrado na Figura 3.11, porém o sistema experimental foi reformulado de maneira a permitir a aplicação de valores de vazão de 1500, 3000 e 4500 mL min⁻¹, ou seja, valores de vazão mais de dez vezes maiores do que o maior valor de vazão utilizado anteriormente.

O sistema experimental utilizado é mostrado na Figura 3.12 e consistiu fundamentalmente na substituição da bomba peristáltica por uma bomba centrífuga com impulsão magnética (Little Giant, modelo 2 MD) que permitia o uso de vazões mais elevadas. O eletrólito circulava pelo reator eletroquímico em um sistema fechado, sendo a vazão mediada através de um rotâmetro e ajustada através de uma válvula tipo globo com baixa perda de carga. Neste caso, o volume de eletrólito teve que ser aumentado para 1,0 L, o que permitiu então que o experimento ocorresse por oito horas ininterruptas, com retirada de amostras (30 mL) a cada 2,0 horas para análise de DQO e COT. A aplicação da corrente

MATERIAIS E MÉTODOS

elétrica e a medida de potencial de célula foram realizadas utilizando os mesmos equipamentos já descritos anteriormente. A temperatura do processo foi mantida a 30 °C por meio de um banho termostático (Solab SL 152). A densidade de corrente aplicada em todos os experimentos foi de 30 mA cm⁻².

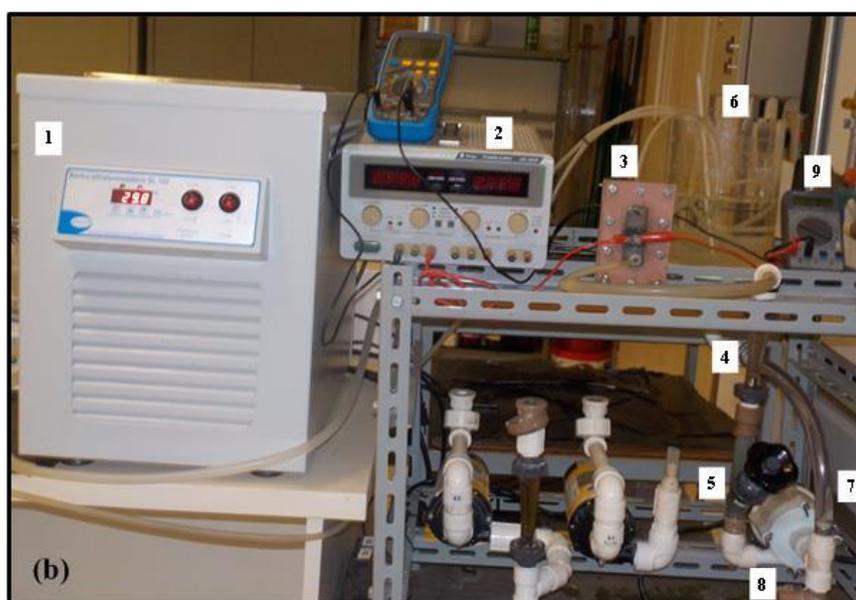
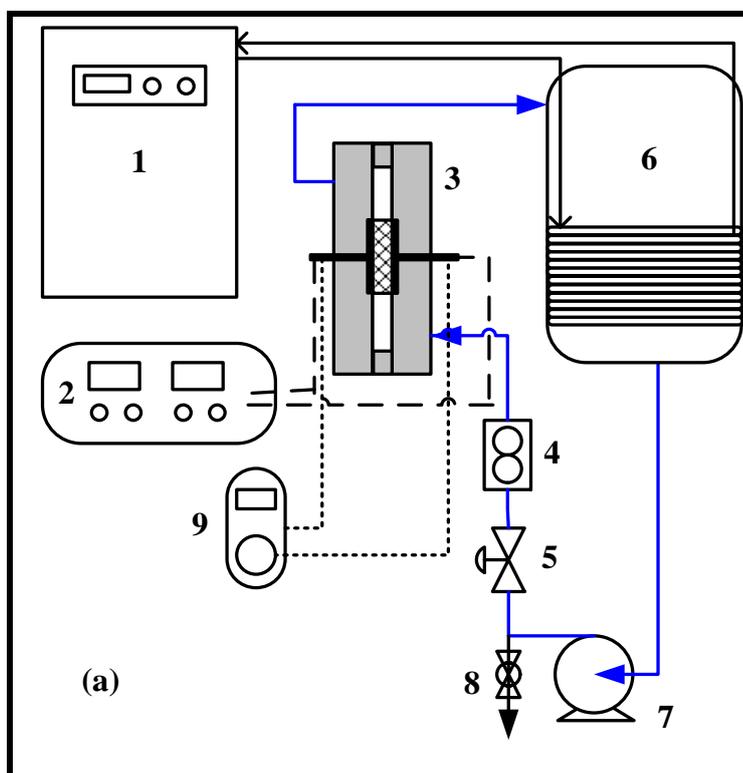


Figura 3.12 – Representação esquemática (a) e foto (b) do sistema experimental usado para degradação do ZAPP QI 620 aplicando altas vazões: 1) banho termostático; 2) fonte de corrente; 3) reator eletroquímico; 4) rotâmetro; 5) válvula para controle da vazão; 6) reservatório de eletrólito; 7) bomba centrífuga; 8) válvula de escoamento; 9) multímetro.

O procedimento para a preparação da solução contendo o herbicida ZAPP QI 620 foi o mesmo apresentado no item 3.4.2, porém com o objetivo de se trabalhar na região controlada por transporte de massa, optou-se por utilizar concentrações menores do herbicida, sendo estipulada então uma concentração inicial de ZAPP QI 620 (757 μL herbicida/L), a qual corresponde a 139 mg L^{-1} de COT e 378 mg L^{-1} de DQO. Como eletrólito suporte foi adicionado à solução 0,1 mol L^{-1} de sulfato de sódio.

3.6 Comparação da degradação do ZAPP QI 620 empregando diferentes eletrodos

O objetivo dessa etapa foi avaliar o desempenho eletroquímico dos eletrodos CV/PbO₂, CVR/PbO₂ e DDB para a degradação e mineralização do herbicida ZAPP QI 620.

3.6.1 Eletrodos

O filme de PbO₂ foi depositado sobre o substrato de CV com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm aplicando-se uma densidade de 20 mA cm^{-2} . A eletrodeposição foi feita em fluxo (25 mL min^{-1}) utilizando o mesmo reator mostrado na Figura 3.6. A temperatura do eletrólito foi mantida constante em 65 °C por um período de 20 minutos (Andrade *et al.*, 2007).

No caso do substrato de CVR, o filme de PbO₂ foi depositado sobre um substrato de 60 ppi com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,5 cm. A eletrodeposição ocorreu aplicando-se um valor de $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$. A vazão e temperatura foram mantidas constantes nos mesmos valores utilizados na preparação do eletrodo de CV. O tempo de eletrodeposição foi de 30 minutos e o volume de eletrólito foi de 80 mL.

O eletrodo de diamante utilizado foi fornecido pela EUT GmbH (Einlenburg, Alemanha) com dopagem de boro de 4500 ppm e uma resistência ôhmica de 20 $\text{m}\Omega \text{ cm}$. 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% e dimensão de 4,0 cm x 4,0 cm.

3.6.2 Reator Eletroquímico e Sistema Experimental

O reator eletroquímico utilizado nas eletroxidações utilizando os eletrodos de CV/PbO₂, e CVR/PbO₂ era similar ao mostrado na Figura 3.11. No caso dos experimentos usando o CV/PbO₂ utilizou-se uma placa central de escoamento do eletrólito com largura de 2,5 cm.

No caso das eletroxidações usando o DDB, foi utilizado o reator eletroquímico mostrado na Figura 3.13. Esse reator era constituído basicamente por duas placas laterais de teflon onde estavam embutidos o contra-eletrodo (cátodo de aço inox) e o eletrodo de trabalho (DDB). A placa central era vazada para permitir o escoamento do eletrólito.

O sistema hidráulico e elétrico usado nestes experimentos foi o mesmo mostrado na Figura 3.12.

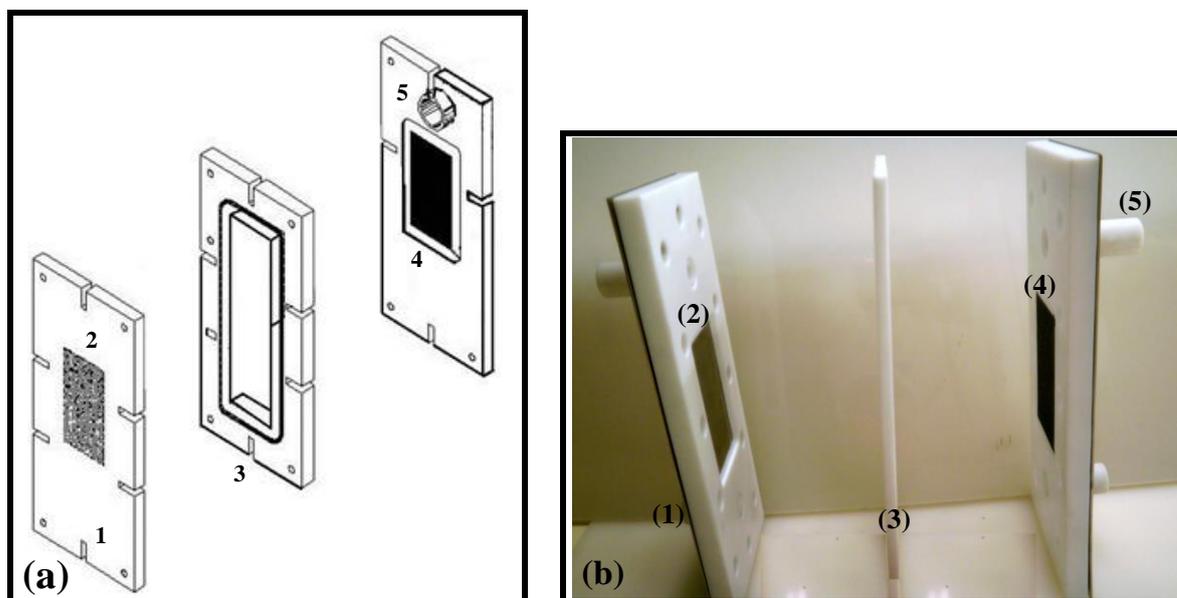


Figura 3.13 – Reator eletroquímico usado nos experimentos de eletrodegradação do ZAPP QI 620: (a) representação esquemática e (b) fotografia. (1) entrada de eletrólito; (2) placa lateral com cátodo de aço inox; (3) placa central para escoamento do eletrólito; (4) placa lateral com o eletrodo de DDB e (5) saída de eletrólito.

3.6.3 Procedimentos experimentais para Degradação do ZAPP QI 620 empregando os diferentes eletrodos

O procedimento experimental foi o mesmo já descrito para os experimentos empregando o eletrodo de CVR/PbO₂ (seção 3.4), e a concentração inicial de DQO e COT nestes experimentos foram de 378 e 139 mg L⁻¹, respectivamente. Novamente, Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi utilizado como eletrólito suporte.

A fim de que as comparações entre os diferentes eletrodos pudessem ser feitas com exatidão e em condições iguais, a condição hidrodinâmica e a relação área volume foram mantidas constantes. Assim, escolheu-se como padrão a vazão de 1500 mL min⁻¹ utilizada nos experimentos de oxidação usando o CVR/PbO₂. Nestas condições, a velocidade de escoamento no reator da Figura 3.11 era de 0,2 m s⁻¹ (área de seção transversal = 1,25 cm²). Como o eletrodo de CV/PbO₂ possui a mesma área do CVR/PbO (área projetada = 1,25 cm²) e o canal de escoamento tem as mesmas dimensões, a vazão neste caso foi mantida em 1500 mL min⁻¹, porém, no caso do reator utilizado nas oxidações usando o DDB (área de seção transversal = 2,26 cm²), a vazão foi ajustada para 2832 mL min⁻¹ a fim de que a velocidade de escoamento fosse a mesma. Nestas condições, os três eletrodos puderam ser comparados em uma mesma condição hidrodinâmica.

Em uma segunda comparação com o DDB, com o objetivo de verificar o efeito da velocidade de escoamento sobre o processo de degradação, aumentou-se a vazão do sistema com o eletrodo de CVR/PbO₂ em três vezes (4500 mL min⁻¹), resultando em uma velocidade de escoamento de 0,6 m s⁻¹.

Nos experimentos usando os eletrodos de CV/PbO₂ e CVR/PbO₂ utilizou-se um volume de eletrólito de 1,0 L, o que fornecia uma relação área/volume de 6,25 cm² mL⁻¹. No caso do CVR/PbO₂ empregou-se nos cálculos a sua área projetada, ou seja, 6,25 cm². A fim de que essa relação fosse mantida para o DDB com dimensões de 16 cm², utilizou-se então um volume de 2,56 L. As demais condições de eletrólise foram mantidas constantes: 30 mA cm⁻² e 30°C.

3.7 Ensaios de Toxicidade Aguda com a Bactéria Marinha *Vibrio fischeri*

As análises de toxicidade do herbicida Zapp 620 QI foram realizadas através da utilização do microorganismo *Vibrio fischeri*, conhecida como *Photobacterium phosphoreum*, NRRL número B-11177, em ensaios de toxicidade aguda utilizando o sistema Microtox[®].

Vibrio fischeri são bactérias marinhas luminescentes que vivem no intestino e em órgãos luminosos de lulas (*Euprymna scolopes*), peixes e outros animais marinhos, onde estabelecem uma relação de simbiose muito importante para ambas as espécies (Caetano & Antunes, 2003). Em 1979, Bulich desenvolveu o ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*, sendo o método patenteado comercialmente pela Beckman Instruments Inc., em 1982, como Sistema Microtox[®].

MATERIAIS E MÉTODOS

O Sistema Microtox[®] vem sendo amplamente aplicado no monitoramento de substâncias tóxicas ambientais em muitos países, devido à elevada sensibilidade das bactérias utilizadas a esses compostos, mesmo em baixas concentrações (CETESB, 1987), além de ser um teste simples e rápido na obtenção de resultados. Os períodos de incubação da bactéria com a amostra mais comumente utilizada são 5, 15 e 30 minutos e isto torna possível completar toda a análise dentro de 1 hora (Martins *et al.*, 1987).

Para o teste de toxicidade deste trabalho, foram selecionadas 3 amostras, o eletrólito suporte Na₂SO₄ 0,1M (Qhemis), a solução contendo o herbicida ZAPP-620 Q1 (Syngenta) na concentração (468 mgL⁻¹) antes do início da degradação eletroquímica e a amostra final do herbicida comercial após 8 horas de degradação empregando o eletrodo de CVR/PbO₂.

O ensaio com a bactéria *Vibrio fischeri* foi realizado no Sistema Microtox[®] Acute Toxicity, modelo M-500 da marca MODER WATER apresentado na Figura 3.14 (a). Utilizou-se o protocolo para o teste básico 81,9%, indicado para amostras com média toxicidade.

O método consiste em determinar a toxicidade de uma determinada amostra através da sua exposição à bactéria luminescente *Vibrio fischeri*. Após serem confrontadas com uma amostra de toxicidade desconhecida, a quantidade de luz emitida pelas bactérias luminescentes é medida e comparada com a emissão de luz do controle.

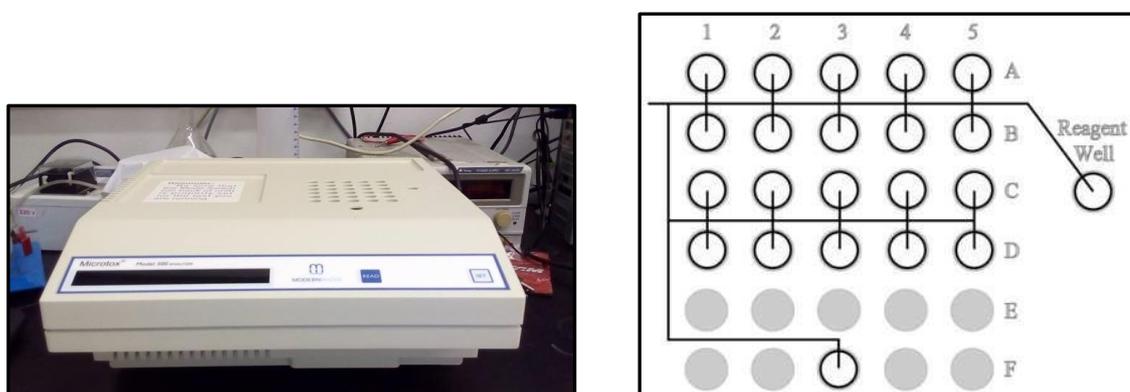


Figura 3.14 – (a) Analisador automático de toxicidade por bioluminescência e (b) Representação esquemática da câmara incubadora para análise de toxicidade aguda usando a bactéria *Vibrio fischeri*

A diferença de luz emitida pelas bactérias no ensaio em branco (controle) e na amostra é atribuída ao efeito desta sobre as bactérias, o que indica a existência de inibição metabólica nos organismos e, conseqüentemente, o grau de toxicidade da amostra. Daqui pode-se obter a concentração efetiva da amostra que causa uma redução de 50% na quantidade de luz emitida após os períodos de exposição estabelecidos para o teste (5, 15 ou

30 minutos). A não ocorrência de decréscimo na produção de luz, pelo organismo teste, significa a ausência de efeito tóxico (Rodrigues, 2005).

A resposta do teste é normalmente expressa pela EC_{50} , calculada a partir da redução na quantidade de luz emitida pelo microorganismo teste após sua exposição ao agente tóxico por um período de 15 minutos em condições padronizadas. Essencialmente, todos os reagentes e materiais foram fornecidos pelo fabricante, e a descrição do procedimento foi seguida pela orientação apresentada no manual fornecido pela MODERN WATER. Desta forma, foram garantidas as condições de padronização do ensaio. Fenol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (Sigma-Aldrich), substância referência, foi utilizado para avaliar a técnica bem como validar os testes realizados com as amostras.

3.7.1 Procedimento experimental

Inicialmente realizou-se o protocolo para análise da viabilidade da bactéria, que consistiu em reidratar a bactéria liofilizada e fazer a leitura da intensidade da luminescência inicial (sem contato com substância tóxica ou amostra), seguida de leituras da luminescência após a exposição da bactéria por 15 minutos a uma série de, pelo menos, quatro concentrações da amostra, mais os controles. Posteriormente, foram adicionadas as frações de amostras a cada cubeta, precedidas da leitura de I_0 e I_t . Nas cubetas controles foram acrescentados somente a solução de diluição (reagente específico do sistema) e $10 \mu\text{L}$ da solução reagente que contém a bactéria.

A representação esquemática da distribuição das cubetas na câmara incubadora é apresentada na Figura 3.14 (b).

Inicialmente posicionava-se uma cubeta na câmara de pré-resfriamento indicada "Reagent Well" e adicionava-se $1000 \mu\text{L}$ da solução de reconstituição (MODERWATER). Uma cubeta era colocada na posição indicada F3, e adicionava-se $1500 \mu\text{L}$ de diluente (MODERWATER). Para os ensaios realizados com cada amostra selecionada, foram colocadas cubetas em 20 câmaras incubadoras de A1 a D5, conforme indicado na Figura 3.14(b). Em seguida adicionava-se $1000 \mu\text{L}$ de diluente nas posições A1 a A5 e C1 a C4. Na cubeta C5 adicionava-se $250 \mu\text{L}$ do ajuste osmótico com solução de cloreto de sódio a 2,0% (MODERWATER) e $2500 \mu\text{L}$ da amostra a ser analisada. Seguiu uma série de diluições, transferindo-se $1000 \mu\text{L}$ da cubeta C5 a C4, C4 a C3, C3 a C2, C2 a C1, C1 a A5, A5 a A4, A4 a A3, A3 a A2 e A2 ao descarte.

MATERIAIS E MÉTODOS

As concentrações das amostras empregadas no teste foram: 0,32%; 0,64%; 1,28%; 2,56%; 5,12%; 10,24%; 20,48%; 40,95% e 81,90%. Estas concentrações derivam do fator de diluição 1. Portanto, em cada ensaio utilizou-se quatro conjuntos de cubetas, dois para a diluição das amostras e outros dois para a leitura da intensidade de luz inicial (sem contato com a substância tóxica).

Após 5 minutos, procedia-se então a reconstituição da bactéria, retirando-a do freezer e transferindo-se a solução de reconstituição (1000 μ L) contida na cubeta previamente colocada na câmara de pré-resfriamento. Homogeneizava-se a mistura, agitando a ampola durante 3 a 4 s. A suspensão bacteriana era então vertida na cubeta e colocada na câmara de pré-resfriamento. Imediatamente, com auxílio de uma pipeta de aspiração, misturavam-se cuidadosamente as bactérias na solução, repetindo-se o procedimento pelo menos em 10 vezes. Este procedimento era necessário para garantir que uma suspensão de bactérias fosse usada no ensaio. É fundamental que faça esse procedimento para não aumentar a variabilidade do teste. Após a reconstituição da bactéria, a mesma apresentava o tempo máximo de 3 horas para apresentar a mesma confiabilidade.

CAPÍTULO 4**RESULTADOS E DISCUSSÃO****4.1 Estudo das condições operacionais e do tipo de surfactante sobre a eletrodeposição de filmes de PbO₂ sobre eletrodo de disco rotatório**

Neste item serão apresentados os resultados dos experimentos de deposição do filme de PbO₂ sobre a superfície de um eletrodo de disco rotatório (EDR) de grafite cujo objetivo foi verificar como algumas condições de síntese do PbO₂ poderiam influenciar na formação do filme sobre o substrato dimensional.

Inicialmente estudou-se o efeito das variáveis de síntese sobre a atividade electrocatalítica do eletrodo obtido empregando somente o surfactante LSS.

A análise de raios X do filme de PbO₂ sobre o EDR (Figura 4.1) mostra que os picos de difração em valores de 2θ de 25,4° e 31,9° (picos mais intensos), confirmam a presença de PbO₂ na fase beta, o que é desejável considerando-se que esta é a fase mais ativa para aplicações em eletroxidação de compostos orgânicos.

Os demais picos observados no difratograma foram atribuídos ao grafite utilizado como substrato.

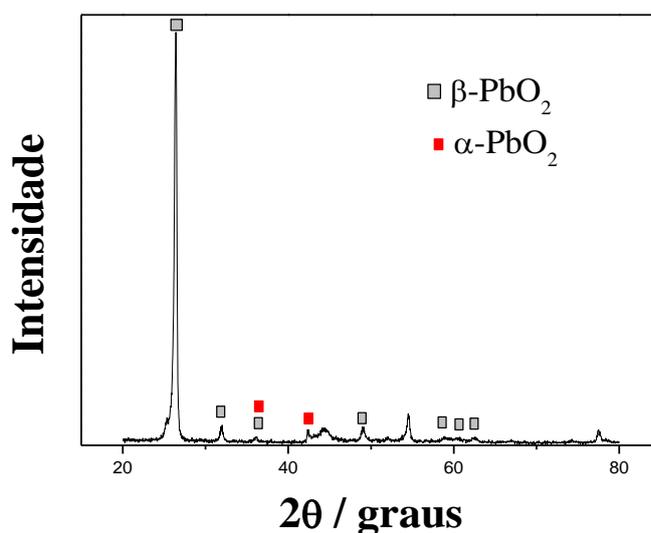


Figura 4.1 – Difratograma de raios X do filme de PbO₂ sobre o EDR de grafite. Condições: $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $w = 20 \text{ rad/s}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.2 mostra o resultado da análise estatística para os testes electrocatalíticos de descoloração do AR 19. O único efeito significativo sobre a porcentagem de descoloração do AR 19 (%Descoloração), de acordo com o diagrama de Pareto da Figura 4.2(a), foi a temperatura de síntese. Assim sendo, de acordo com Figura 4.2(b), uma temperatura de síntese elevada deve ser garantida de maneira a obter um eletrodo com elevada eletroxidação.

A rotação do eletrodo não foi um fator determinante devido ao fato da concentração de Pb^{2+} na solução ser elevada, assim sendo, problemas com transferência de massa não limitam o crescimento do filme de PbO_2 .

No caso da densidade de corrente e do tempo de síntese, acredita-se que eles não tiveram influência porque os valores mínimos de densidade de corrente e de tempo de síntese já seriam suficientes para a formação de um filme uniforme sobre a superfície do grafite. O uso de correntes e tempos maiores levaria apenas a um crescimento da espessura do filme. Como a reação electroquímica ocorre apenas na superfície externa do filme de PbO_2 , o aumento da espessura do filme não levou a nenhuma melhoria no processo de descoloração.

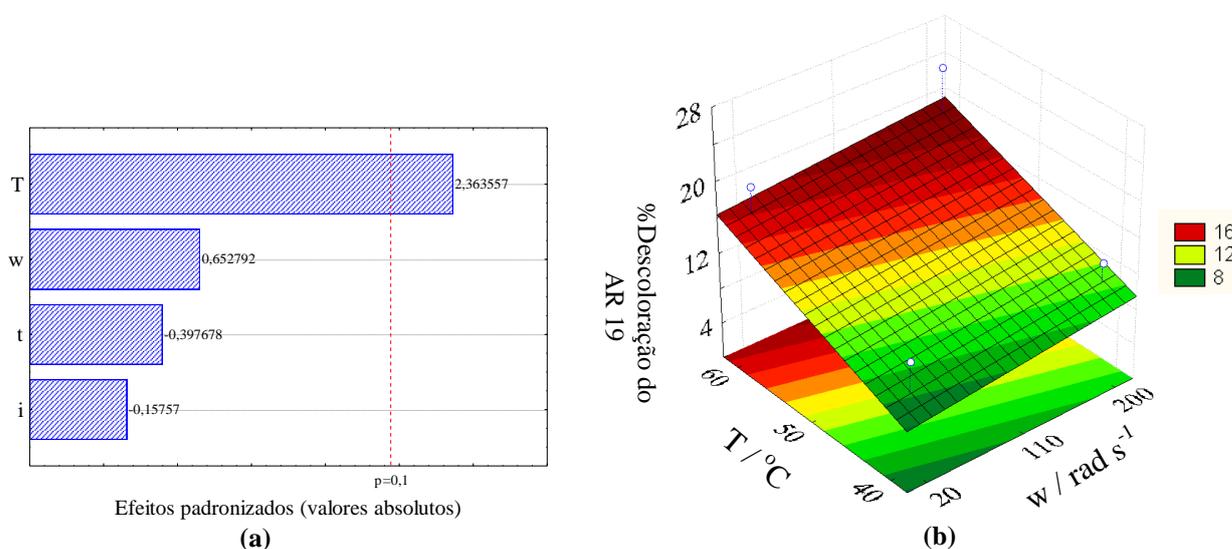


Figura 4.2 – (a) Diagrama de Pareto dos efeitos e (b) porcentagem de descoloração em função da temperatura e da rotação do eletrodo.

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura para se obter informações sobre as morfologias dos eletrodos obtidos em meio de LSS. A Figura 4.3 mostra que a morfologia do depósito obtido depende bastante das condições de síntese e também da presença ou não do surfactante. Na ausência de surfactante, Figura 4.3(a), praticamente não se observa a presença do filme de PbO_2 sobre a superfície do grafite, porém detectou-se a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

presença de PbO_2 na forma de flocos no fundo da célula eletroquímica, indicando que houve a formação do óxido, porém ele não permaneceu aderido ao substrato. Por outro lado, quando se adicionou o LSS ao meio de síntese, houve a formação do filme de PbO_2 , no entanto, o depósito só ocorreu na temperatura de 60°C , independentemente da velocidade de rotação utilizada. O filme obtido na temperatura de 60°C era bastante uniforme, com um recobrimento completo do substrato e apresentava a morfologia típica do $\beta\text{-PbO}_2$, na forma de prismas (Figura 4.3(c)). A espessura do filme formado era de aproximadamente $4\ \mu\text{m}$.

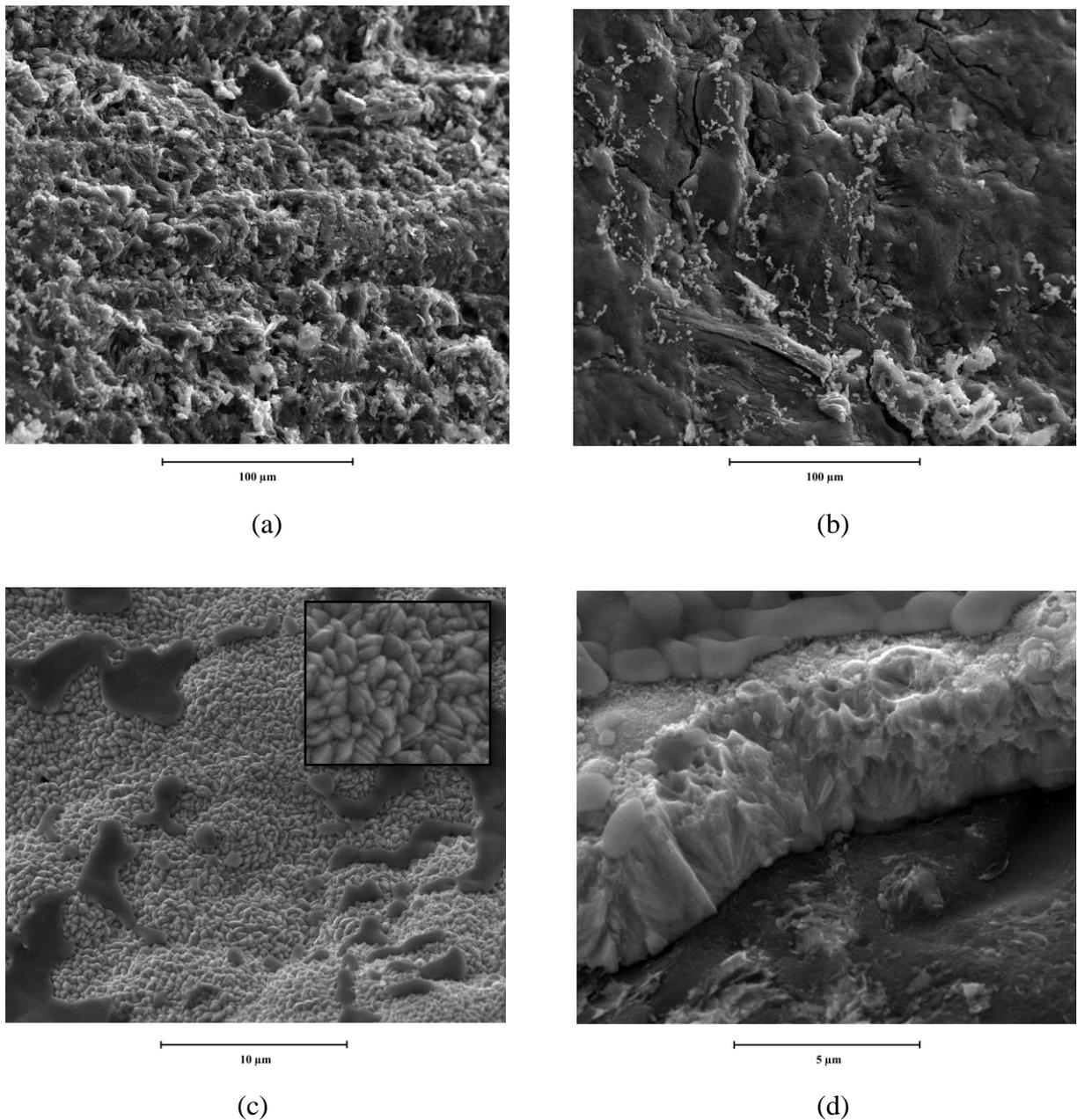


Figura 4.3 – Imagens MEV dos eletrodos obtidos na ausência de LSS (a), na presença de LSS com temperatura de 40°C (b) e na presença de LSS com temperatura de 60°C , $i = 30\ \text{mA cm}^{-2}$; $w = 20\ \text{rad/s}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Outros surfactantes também foram testados, como o DBS e o Triton[®]. As imagens dos eletrodos obtidos para estes surfactantes são mostrados na Figura 4.4.

No caso do DBS (Figura 4.4(a)), foi observado o mesmo comportamento verificado quando na ausência de surfactante, ou seja, detectou-se a presença de PbO₂ na forma de flocos no fundo da célula eletroquímica.

No entanto, utilizando-se o Triton[®], que é um surfactante líquido, observou-se a formação de PbO₂ utilizando-se uma temperatura de 40°C, porém verifica-se que o substrato não está totalmente recoberto pelo óxido.

Utilizando-se o surfactante Triton[®] observou-se uma mudança interessante no recobrimento do substrato uma vez que o depósito de PbO₂ se apresentava na forma de uma teia em que porções do substrato podiam ser observadas.

Especula-se que esta morfologia possa ser interessante para o processo de eletroxidação uma vez que o substrato de carbono poderia agir como sítios de adsorção da molécula orgânica que seriam então oxidadas pelos radicais hidroxila formados sobre o PbO₂ nas adjacências.

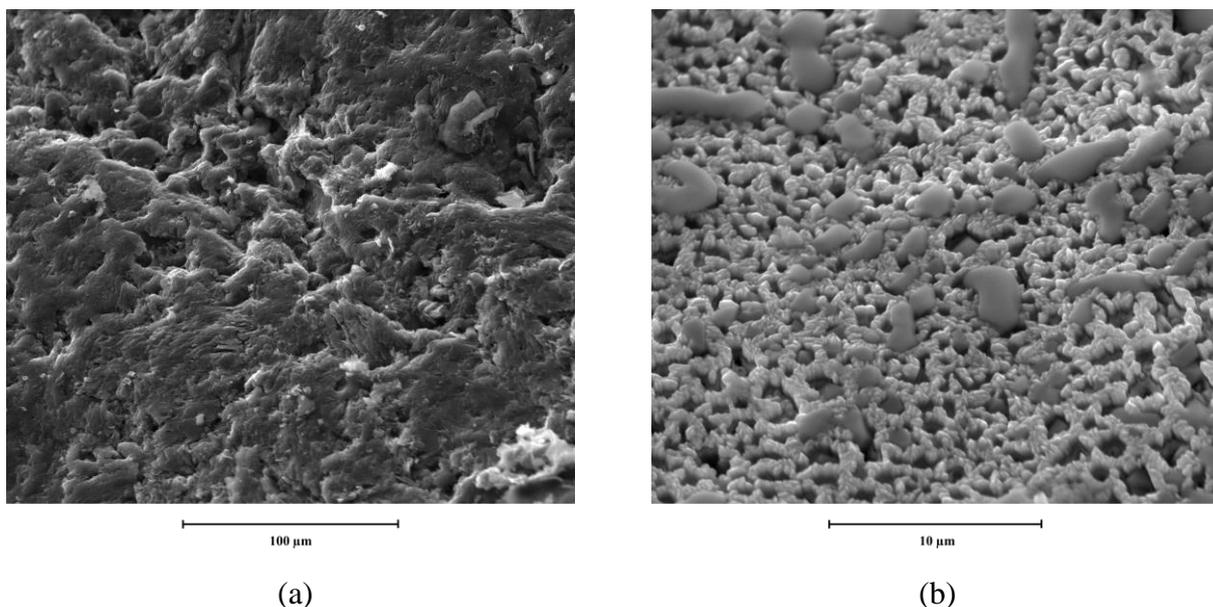


Figura 4.4 – Eletrodos obtidos utilizando-se DBS (a) e Triton[®] (b). $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $w = 20 \text{ rad/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$.

O principal objetivo desta etapa foi verificar como algumas condições de síntese do PbO₂ poderiam influenciar na sua eletrodeposição sobre substrato tridimensional em reator eletroquímico de fluxo.

Neste sentido, verificou-se que a corrente e o tempo de síntese devem ser suficientes apenas para a formação de um filme que recubra toda a superfície do eletrodo, uma vez que a espessura do filme não é importante e filmes mais espessos poderiam levar ao desprendimento do óxido.

Não se observou a influência da hidrodinâmica (rotação do eletrodo) sobre o filme de PbO_2 , o que é um resultado importante uma vez que o reator eletroquímico de fluxo pode operar em condições de altas velocidades de escoamento evitando assim grandes gradientes de concentração no sentido do escoamento.

Com relação ao surfactante, observou-se que o tipo e a sua presença no eletrólito são fundamentais para a obtenção de um depósito de PbO_2 uniforme e aderente. Apesar dos resultados interessantes obtidos com o Triton[®], a eletrodeposição do PbO_2 utilizando o LSS em temperatura mais elevada foi escolhida para os experimentos posteriores por obter-se um filme de PbO_2 uniforme e aderente.

4.2 Eletrodeposição de filmes de PbO_2 sobre CVR de 45 ppi

Nesta etapa estudou-se a eletrodeposição do PbO_2 sobre o substrato tridimensional de carbono vítreo reticulado. Primeiramente o CVR de 45 ppi foi utilizado para se investigar o efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição com o objetivo de se verificar a qualidade do depósito e do recobrimento do substrato, assim como sua atividade eletrocatalítica.

4.2.1 Caracterizações

Após a síntese dos eletrodos, os mesmos foram analisados por MEV. As imagens para os eletrodos obtidos aplicando-se as densidades de correntes de 0,7 e 0,9 mA cm^{-2} são mostradas na Figura 4.5.

Observa-se que a morfologia do depósito obtido quando aplicadas densidades de correntes de 0,7 mA cm^{-2} e 0,9 mA cm^{-2} é típica do $\beta\text{-PbO}_2$ e que o recobrimento depende da corrente e do tempo de síntese. Na Figura 4.6 é mostrado esquematicamente o recobrimento dos eletrodos nas condições mostradas na Figura 4.5.

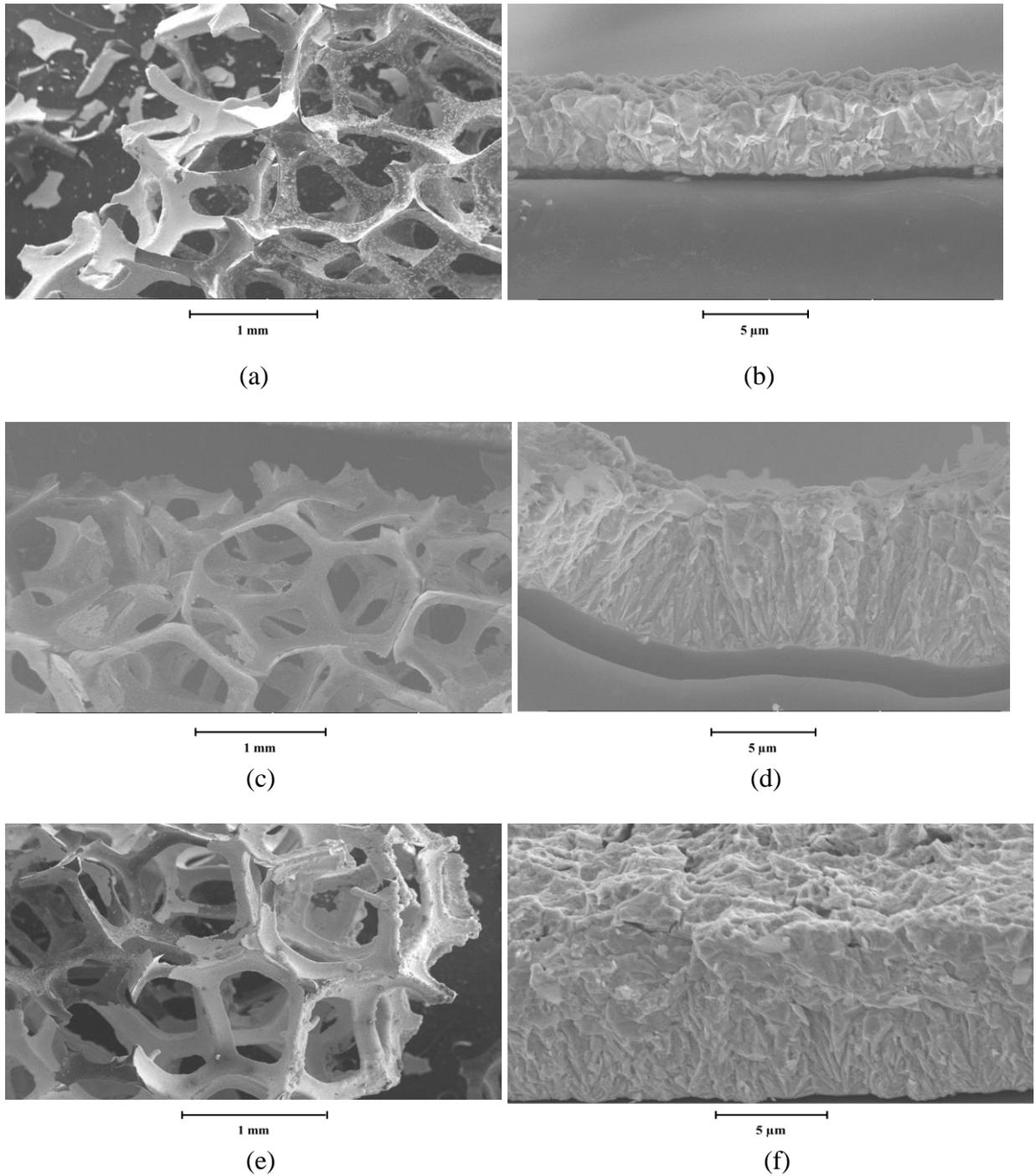


Figura 4.5 – Micrografias dos filmes de PbO₂ produzidos por eletrodeposição sobre CVR de 45 ppi: (a) e (b) CVR/PbO₂-1: $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 20 \text{ min}$; (c) e (d) CVR/PbO₂-2: $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 30 \text{ min}$; (e) e (f) CVR/PbO₂-3: $j = 0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 25 \text{ min}$.

Na Figura 4.6, as linhas mais finas indicam o substrato, enquanto o aumento da espessura das linhas indicam que houve deposição do filme de PbO_2 , sendo a espessura do filme proporcional à espessura da linha.

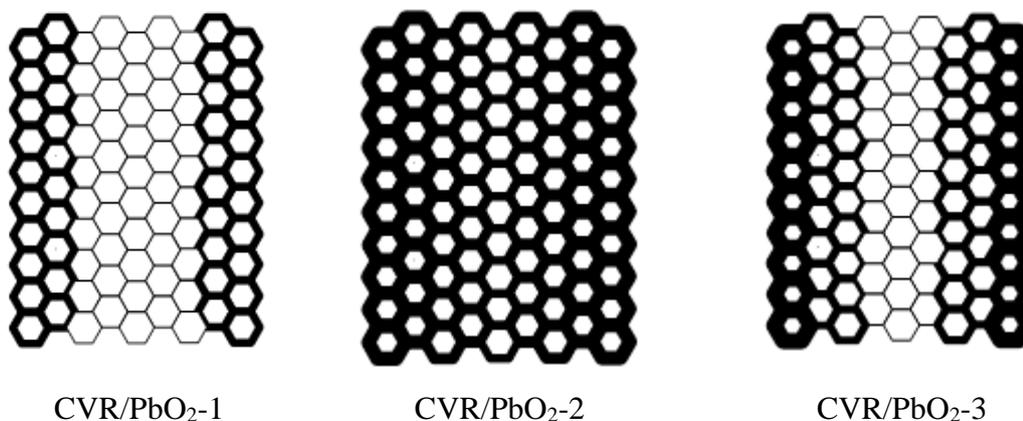


Figura 4.6 – Representação esquemática dos eletrodos de CVR recobertos com filme de PbO_2 nas condições experimentais da Figura 4.5. CVR / PbO_2 – 1: $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 20 \text{ min}$; CVR / PbO_2 – 2: $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$; CVR / PbO_2 – 3 : $j = 0,9 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 25 \text{ min}$.

Analisando a micrografia do CVR/ PbO_2 -1, observa-se que houve um recobrimento preferencial em uma região estreita nas extremidades do eletrodo próximas ao contra-eletrodo, enquanto na região central não houve formação do filme de PbO_2 . Quando se manteve a densidade de corrente constante e aumentou-se o tempo de deposição, notou-se que o recobrimento do eletrodo foi total (CVR/ PbO_2 -2), porém a espessura estimada do filme de PbO_2 nas extremidades do substrato aumentou de $\sim 3,8 \mu\text{m}$ para $\sim 7,5 \mu\text{m}$, formando assim um filme um pouco mais espesso nas regiões próximas ao contra-eletrodo. Quando se aplicou $0,9 \text{ mA cm}^{-2}$, o efeito do aumento da espessura foi intensificado ($\sim 8,8 \mu\text{m}$), porém o tempo de deposição não foi suficiente para garantir o recobrimento total dos eletrodos CVR/ PbO_2 -3 e CVR/ PbO_2 -4.

Quando a densidade de corrente de $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ foi aplicada, observou-se sobre uma das superfícies externas do eletrodo a formação de depósito de coloração amarelo claro na região próxima ao coletor de corrente (Figura 4.7(b)), diferente da coloração cinza escura típica do filme de PbO_2 (Figura 4.7(d)). Uma possível explicação para o surgimento do depósito amarelo, identificado posteriormente como PbO , seria o fato de que o filme de PbO_2 formado na região mais anódica do eletrodo, próxima ao contra-eletrodo, teria sido reduzido a PbO quando a posição do eletrodo foi invertida, estando então essa mesma região sujeita a potenciais menos anódicos, na região próxima ao coletor de corrente.

Na Figura 4.7(a), observa-se a formação de uma pequena quantidade de β -PbO (Figura 4.7(b)), porém, o óxido e a fase predominante é a desejada, ou seja, o β -PbO₂, que é a fase eletroquimicamente mais ativa para a aplicação na oxidação de compostos orgânicos. A análise de DRX para o eletrodo CVR/PbO₂-2 revelou a presença somente da fase β -PbO₂ (Figura 4.7(c)).

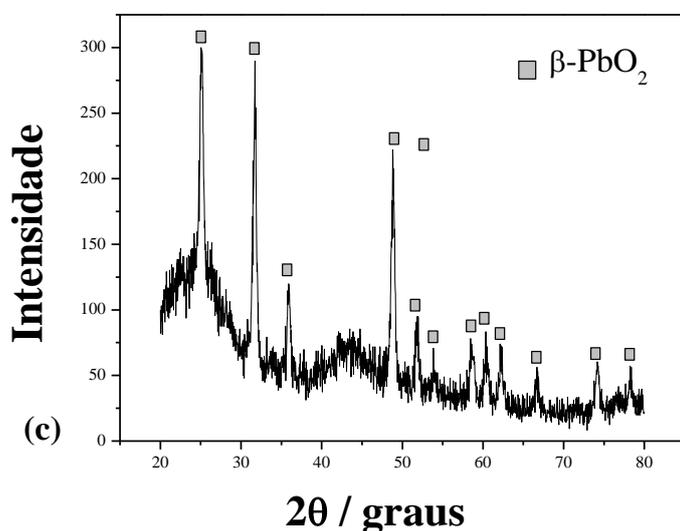
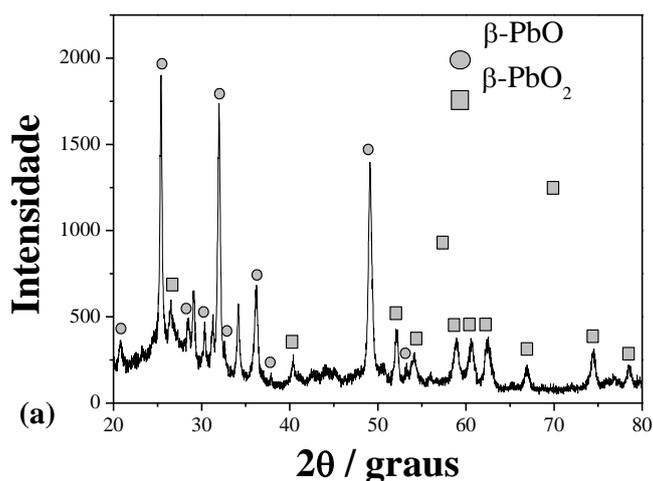


Figura 4.7 – (a) Difratoograma de raios X do eletrodo CVR/PbO₂-6; (b) Foto do CVR/PbO₂-6; (c) Difratoograma de raios X para o eletrodo CVR/PbO₂-2 e (d) Foto do CVR/PbO₂-2.

A Figura 4.8 mostra as micrografias obtidas para os eletrodos preparados aplicando-se a densidade de corrente de 1,1 mA cm⁻². Observa-se na Figura 4.8 (a e b) que quando se aplica uma densidade de corrente maior (CVR/PbO₂-5) ocorre a formação de um

RESULTADOS E DISCUSSÃO

filme de PbO_2 com espessura de $\sim 7,7 \mu\text{m}$ nas extremidades do substrato de CVR, porém uma grande parte do substrato ainda se apresentava sem recobrimento, o que poderia ser atribuído ao tempo curto de deposição. No entanto, mesmo aumentando-se o tempo de eletrodeposição de 20 para 30 minutos, o que se observou foi uma deposição ainda mais intensa de PbO_2 nas extremidades do substrato (Figura 4.8 c e d), com filme de espessura de $\sim 24 \mu\text{m}$, enquanto que na região central ainda era possível verificar a superfície do CVR sem recobrimento. É importante salientar que os valores de espessura apresentados são valores aproximados e tomados como referência uma posição de aproximadamente 1,0 mm a partir da borda externa do eletrodo. Em suma, o aumento da densidade de corrente intensificou o efeito do aumento da espessura do filme nas extremidades do substrato, porém não garantiu o recobrimento total e uniforme do eletrodo.

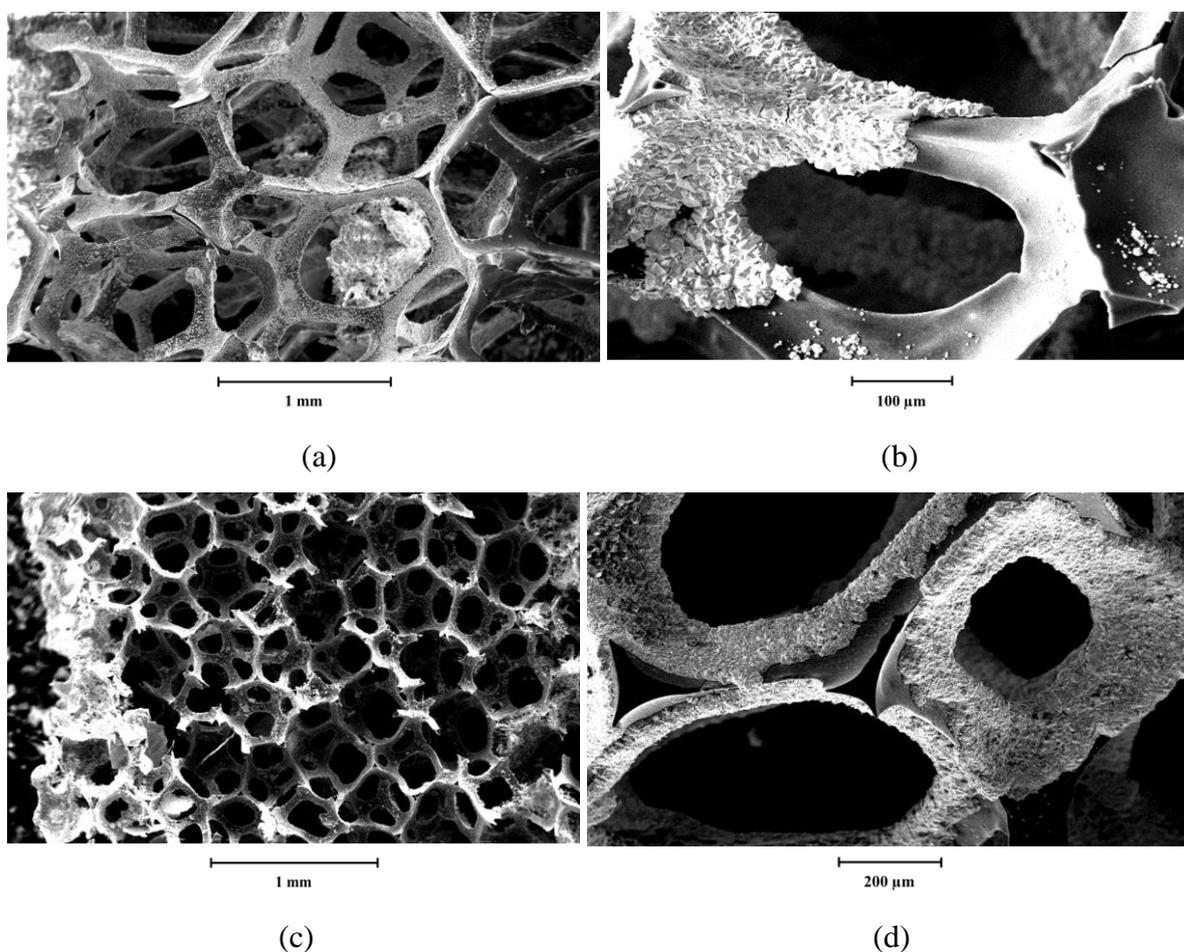


Figura 4.8 – Micrografia dos filmes de PbO_2 produzidos por eletrodeposição sobre CVR de 45 ppi. (a) e (b) CVR/ PbO_2 -5: $j = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 20 \text{ min}$; (c) e (d) CVR/ PbO_2 -6: $j = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 30 \text{ min}$.

Estes resultados podem ser explicados pela distribuição irregular de potencial e corrente em eletrodos porosos (Newman,1991; Ruotolo e Gubulin, 2002, 2005^{a,b} e 2011; Martins *et al.*, 2012). Ruotolo e Gubulin (2005^{a,b}) observaram efeito semelhante da densidade de corrente sobre a eletrodeposição de polianilina sobre substratos de CVR. Da mesma forma como ocorreu com os filmes de PbO₂, a densidade de corrente deve ser otimizada de maneira a se obter um recobrimento completo do eletrodo, porém um filme com espessura uniforme sobre todo o substrato é impraticável uma vez que, em eletrodos porosos, potenciais mais positivos irão ocorrer na regiões próximas ao contra-eletrodo, fazendo com que a espessura dos eletrodepósitos nesta região também seja maior.

Tomando-se como base resultados experimentais de medida de potencial (Ruotolo e Gubulin, 2005^a e 2011), a Figura 4.9 mostra esquematicamente o efeito do aumento da corrente sobre o potencial de eletrodo.

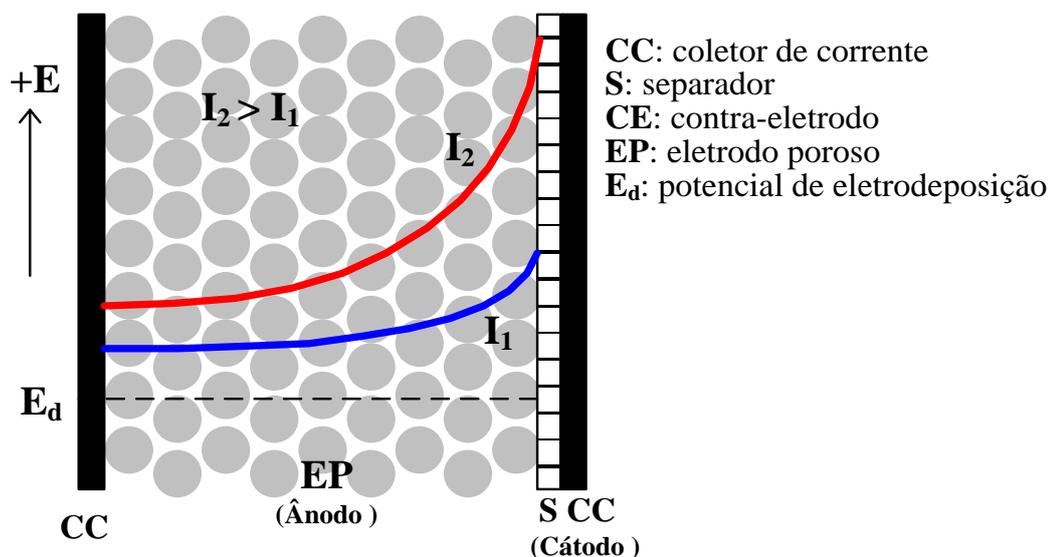


Figura 4.9 – Representação esquemática da distribuição de potenciais em um eletrodo poroso polarizado anodicamente.

O aumento da corrente aplicada causa um aumento desproporcional do potencial de eletrodo nas regiões próximas ao CC e CE, sendo que este se torna mais positivo na região próxima ao CE, fazendo então com que o filme se torne mais espesso nesta região e mais fino e com recobrimento irregular próximo ao CC, estando então de acordo com o que foi observado experimentalmente.

O aumento do tempo de eletrodeposição leva a um melhor recobrimento na região próxima ao CC, porém o efeito do campo intenso próximo ao CE leva a uma deposição massiva de PbO₂ nesta região que poderia levar ao desprendimento do filme.

Portanto, o uso de correntes menores ($0,7 \text{ mA cm}^{-2}$) parece ser mais adequado, pois evita a ocorrência de potenciais muito anódicos próximos ao CE, evitando assim filmes muito espessos nesta região.

Para garantir o recobrimento completo do eletrodo, um tempo maior de eletrodeposição deve ser utilizado, conforme constatado experimentalmente.

A influência das condições de preparação do eletrodo ou, mais indiretamente, a influência do recobrimento do substrato nas propriedades eletrocatalíticas do eletrodo foram avaliadas através da reação de descoloração do corante Azul Reativo 19 (AR 19).

4.2.2 Descoloração do corante AR 19

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos com eletrodos de CVR/PbO₂ na descoloração do corante Azul Reativo 19 (AR 19), avaliada através da absorbância da solução em função do tempo.

Neste estudo foram investigados os efeitos de quatro densidades de corrente diferentes, mantendo-se constantes os demais parâmetros: concentração inicial do corante de 30 mg L^{-1} , dimensões do eletrodo $0,5 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$, eletrólito suporte de Na₂SO₄ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, vazão de 30 mL min^{-1} e temperatura ambiente (23°C).

Na Figura 4.10 são mostrados alguns espectros de absorbância típicos da solução contendo o corante AR 19 antes e após o processo de descoloração usando o eletrodo CVR/PbO₂-2, que foi o eletrodo que apresentou o melhor recobrimento.

Analisando-se o espectro da solução inicial é possível observar três bandas de absorbância, sendo uma em 600 nm , atribuída ao grupo cromóforo responsável pela cor do corante, e as outras em aproximadamente 230 e 300 nm , referentes às transições aromáticas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos (Andrade, 2007).

A análise desses espectros permite observar que a banda na região de $\sim 600 \text{ nm}$ (visível) referente à quebra do grupo cromóforo antraquinona do corante AR 19 foi diminuindo com o aumento da densidade de corrente, enquanto as bandas localizadas na região de $230 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$, foram diminuindo sensivelmente, indicando que uma pequena fração pode estar sendo degradada a ácidos alifáticos e até mesmo a CO₂, conforme o que foi observado também por Andrade *et al.* (2007).

A remoção da cor das soluções é comprovada através da foto da Figura 4.10(b). Os espectros das soluções finais após a eletrólise mostram que houve o decaimento

da absorbância nos diferentes comprimentos de onda em função da densidade de corrente aplicada.

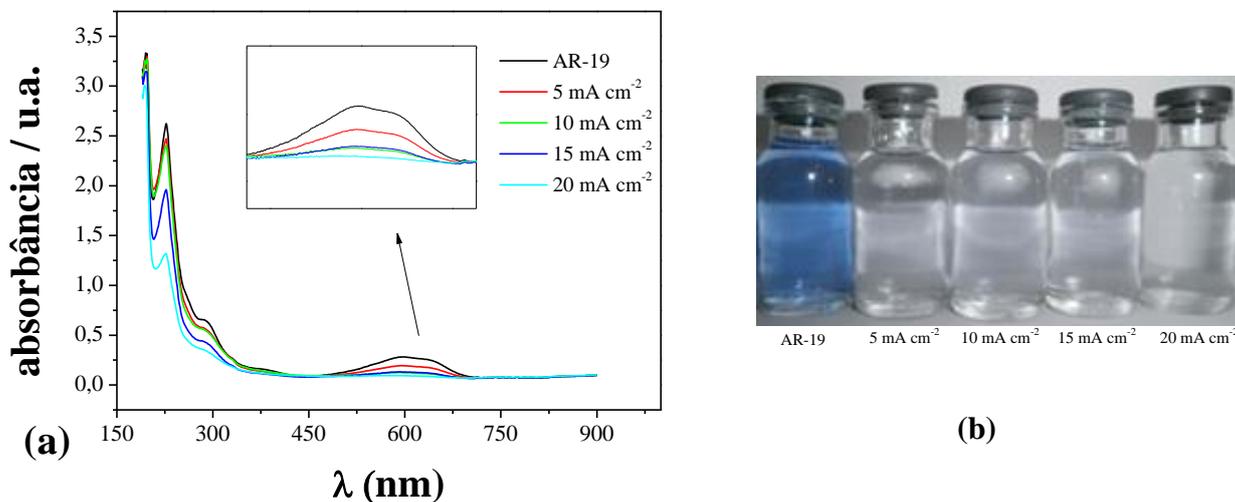


Figura 4.10 – (a) Espectros de absorbância UV-Vis e (b) fotos da solução inicial do corante AR 19 e da solução final após a eletrólise aplicando-se diferentes densidades de corrente. Eletrodo: CVR/PbO₂-2, C₀ = 30 mg L⁻¹, eletrólito suporte: Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, vazão: 30 mL min⁻¹.

O processo de descoloração foi acompanhado ao longo do tempo de eletrólise medindo-se a absorbância da solução de corante ao longo do tempo no comprimento de onda de 600 nm, que corresponde à coloração azul.

As Figuras 4.11 (a) e (b) mostram, respectivamente, algumas curvas típicas de descoloração em função do tempo e da carga aplicada para diferentes densidades de corrente, expressas por meio da absorbância normalizada (A/A_0).

Em todos os casos, a cinética de descoloração foi de pseudo-primeira ordem, com decaimento exponencial da absorbância em função do tempo.

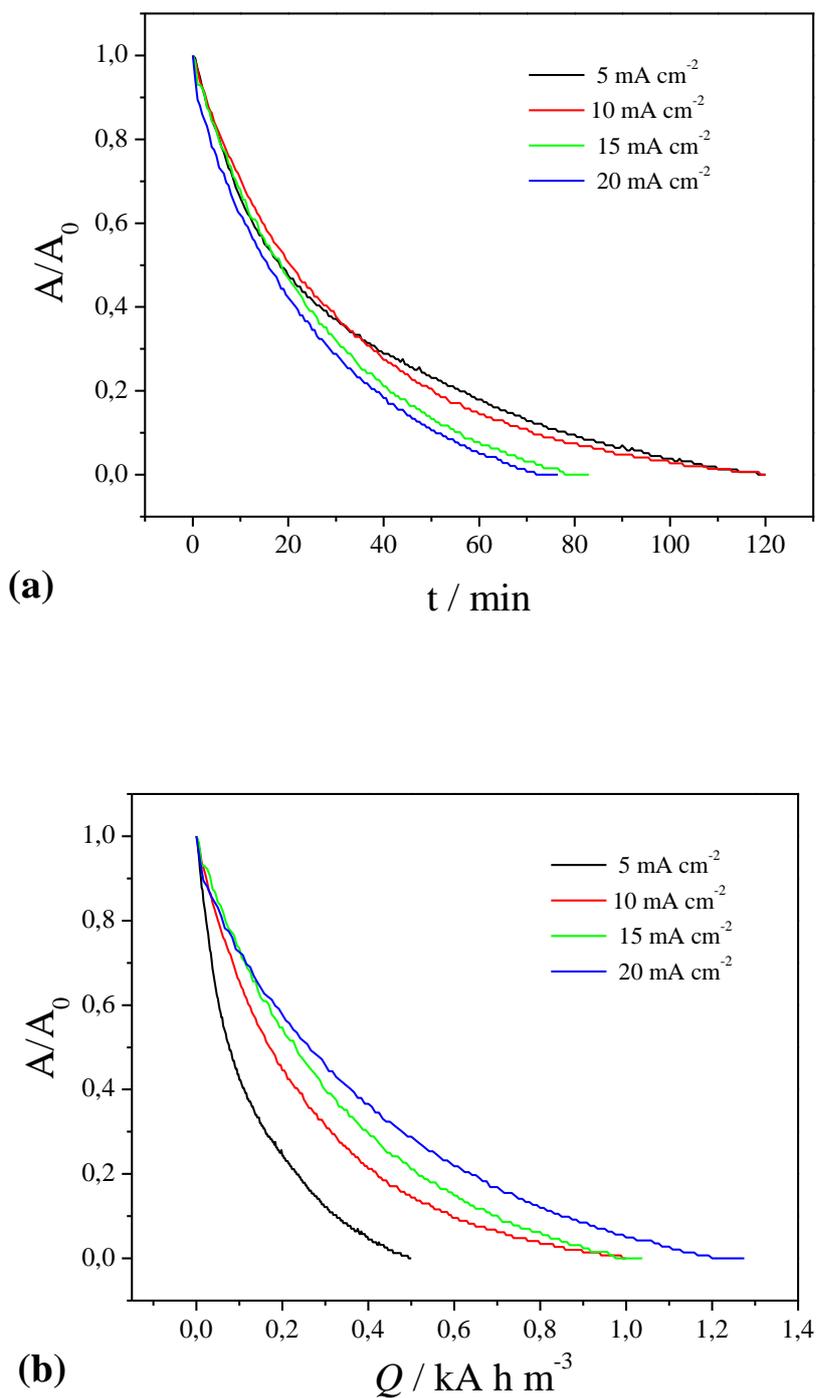


Figura 4.11 – Absorbância normalizada em função do tempo (a) e da carga consumida (b) para diferentes densidades de corrente. Eletrodo: CVR/PbO₂-2.

Com a finalidade de se comparar a cinética do processo para todos os eletrodos sob as diferentes condições de densidade de corrente estudadas, as curvas de descoloração em função do tempo foram ajustadas segundo a Equação (3.2) para a determinação da constante cinética de descoloração, k_d . Os resultados são mostrados na Figura 4.12.

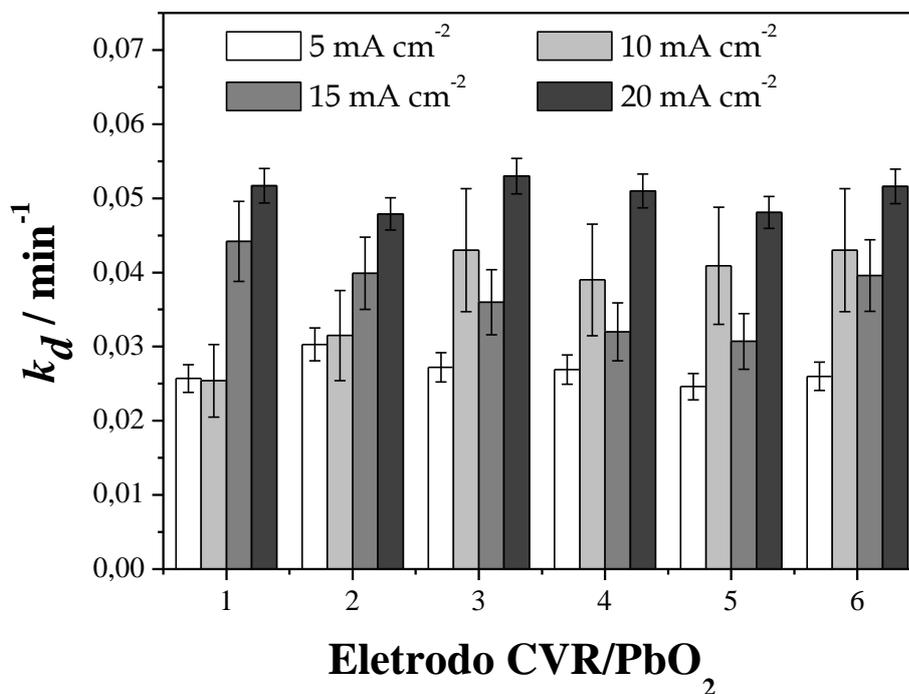


Figura 4.12 – Constante cinética de descoloração para os diferentes eletrodos e densidades de corrente.

Os valores de k_d foram analisados estatisticamente usando o software Statistica 7.0 considerando-se um grau de significância de 5% e os resultados indicaram que a única variável que teve correlação estatística foi a densidade de corrente aplicada na descoloração. Assim, um aumento de i , como esperado, causou um aumento de k_d , uma vez que mais carga foi fornecida ao processo. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 4.13, o aumento da cinética de descoloração não foi acompanhado por um aumento da eficiência de descoloração, indicando então que o processo se torna menos eficiente quando se aumenta a densidade de corrente e que uma grande parcela da carga fornecida estava sendo desviada para reações paralelas (evolução de O₂), levando então a uma diminuição da eficiência de corrente e, conseqüentemente, um aumento do consumo energético.

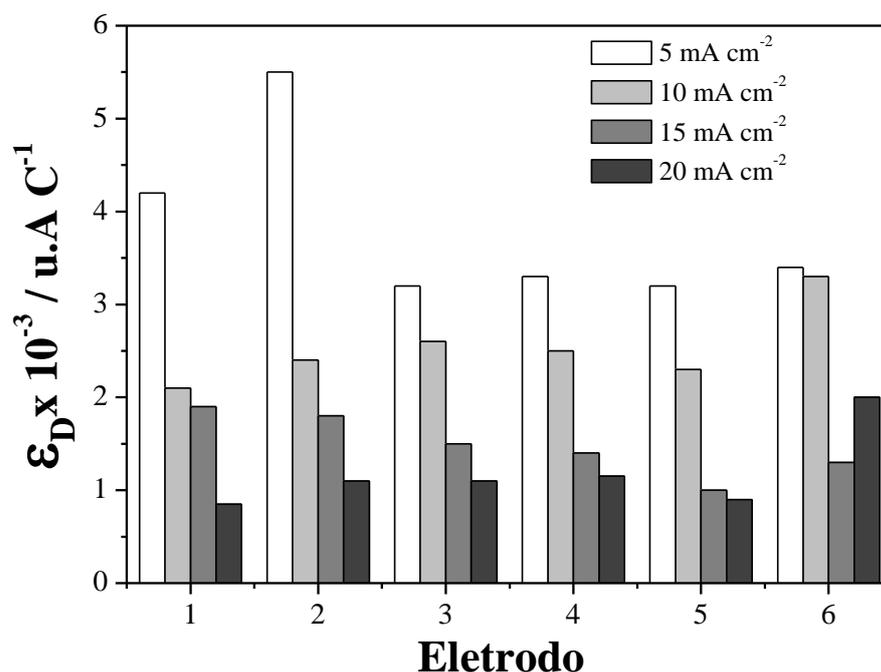


Figura 4.13 – Eficiência de descoloração para os diferentes eletrodos e densidades de corrente.

Contudo, o fato mais surpreendente foi a ausência de efeito das variáveis de síntese (j e t) sobre o processo de descoloração, o que significa que, para o mesmo valor de i , os eletrodos apresentaram, estatisticamente, o mesmo resultado de cinética de descoloração e as pequenas variações observadas podem ser atribuídas à variância ou desvio experimental. Duas conclusões importantes podem ser extraídas desta observação: 1) a reação eletroquímica ocorre somente na superfície externa do eletrodo, na região próxima ao CE e 2) a espessura do filme de PbO_2 não exerce influência sobre o processo de eletroxidação. A primeira conclusão pode ser facilmente constatada analisando-se, por exemplo, os eletrodos CVR/ PbO_2 -1 e CVR/ PbO_2 -2 (Figura 4.5), pois enquanto o primeiro apresentava um recobrimento com filme de PbO_2 apenas nas extremidades do substrato, o segundo estava totalmente recoberto, sugerindo assim que este deveria apresentar um melhor desempenho na descoloração. Porém, este fato não foi constatado experimentalmente e pode ser explicado novamente pela distribuição irregular de potencial e corrente no eletrodo poroso (Figura 4.9). Assim, o mesmo mecanismo que faz com que o filme de PbO_2 cresça preferencialmente nas extremidades do eletrodo próximas ao CE também faz com que a reação de descoloração ocorra mais intensamente nesta região e então uma grande parte do eletrodo permanece pouco

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ativa ou então praticamente inativa para a reação eletroquímica. Assim, constata-se que o fato do eletrodo não estar totalmente recoberto não foi determinante na cinética da reação.

Corroboram também o fato de que os eletrodos possuem a mesma atividade eletrocatalítica, os resultados de *AEA* são mostrados na Tabela 4.1. Constata-se que a presença do filme de PbO_2 causa um aumento de aproximadamente 7 a 8 vezes da *AEA*, porém nenhuma diferença significativa pode ser observada entre os eletrodos total ou parcialmente recobertos, especialmente levando em consideração o desvio padrão das amostras. A grande variabilidade observada para o eletrodo CVR/ PbO_2 -5 pode ser atribuída à morfologia mais complexa do filme presente neste eletrodo e também devido à presença de outros óxidos em sua superfície. De qualquer maneira, esses resultados levam novamente à conclusão de que apenas uma região do eletrodo é eletroativa, ou seja, a região próxima ao contra-eletrodo.

Tabela 4.1 – *AEA* dos eletrodos de CVR e CVR/ PbO_2 de 45 ppi.

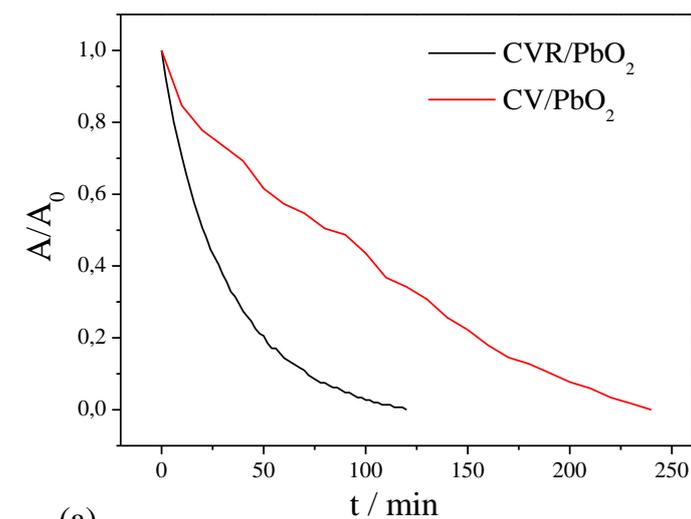
Eletrodo	<i>AEA</i> / cm^2
CVR	$1,03 \pm 0,21$
CVR/ PbO_2 -2	$7,91 \pm 0,41$
CVR/ PbO_2 -3	$6,59 \pm 1,03$
CVR/ PbO_2 -5	$7,33 \pm 4,97$

Com relação à segunda conclusão, quando se comparam, por exemplo, os eletrodos CVR/ PbO_2 -3 e CVR/ PbO_2 -6 (Figuras 4.5 e 4.7) verifica-se que ambos não estão totalmente recobertos e que as espessuras dos filmes de PbO_2 na região próxima à extremidade externa do substrato são bastante distintas (8,8 e 24 μm para os eletrodos CVR/ PbO_2 -3 e CVR/ PbO_2 -6, respectivamente), porém os resultados de cinética de descoloração foram praticamente os mesmos, mostrando que a espessura do filme não tem efeito sobre k_d e indicando que a reação eletroquímica ocorre somente na superfície do filme de PbO_2 . De fato, analisando-se as micrografias dos filmes de PbO_2 , verifica-se que os filmes são bastante compactos, o que evitaria que a solução permeie pelo filme e fazendo com que a principal área eletroativa seja somente aquela correspondente à superfície externa em contato direto com o eletrólito (Figura 4.5), praticamente não havendo reação no interior do filme de PbO_2 .

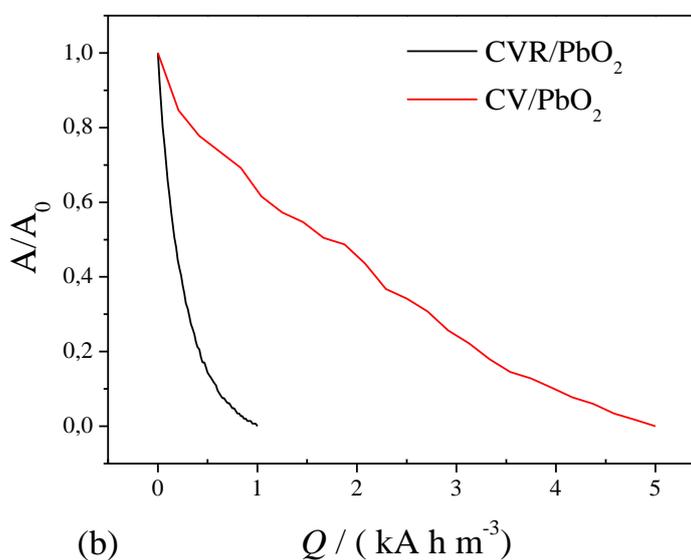
Apesar do eletrodo tridimensional de CVR/ PbO_2 apresentar uma região eletroativa pequena comparada à área total do substrato, quando se compara a descoloração

RESULTADOS E DISCUSSÃO

obtida com o CVR/PbO₂ com aquela obtida usando um eletrodo plano de PbO₂ (CV/PbO₂), Figura 4.14), verifica-se que a descoloração ocorre muito mais rapidamente, em praticamente metade do tempo, empregando-se o eletrodo poroso, o que indica que o efeito da área e da geração de turbulência pela matriz tridimensional leva a uma grande melhoria do processo.



(a)



(b)

Figura 4.14 – Absorvância normalizada em função (a) do tempo e (b) da carga aplicada para o eletrodo CVR/PbO₂ e para o eletrodo plano CV/PbO₂. $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Com relação à presença de chumbo em solução, a análise da solução final após a eletrólise mostrou que havia a presença de uma pequena concentração deste metal, conforme pode ser verificado na Figura 4.15.

Para os eletrodos produzidos a uma densidade de corrente menor, os valores de concentração de chumbo foram menores que 2 mg L^{-1} , porém, para os eletrodos 5 e 6, preparados aplicando-se uma densidade de corrente maior, os valores de concentração de íons Pb^{2+} foram maiores, o que poderia ser decorrente da morfologia do filme de PbO_2 produzido nestas condições, mais poroso e com uma maior área superficial.

Apesar deste resultado, a pequena quantidade de chumbo observada pode estar associada não à instabilidade do eletrodo, mas sim à remoção de íons residuais provenientes do processo de Eletrodeposição do filme. Estudos mais detalhados sobre a estabilidade do filme serão apresentados e discutidos posteriormente.

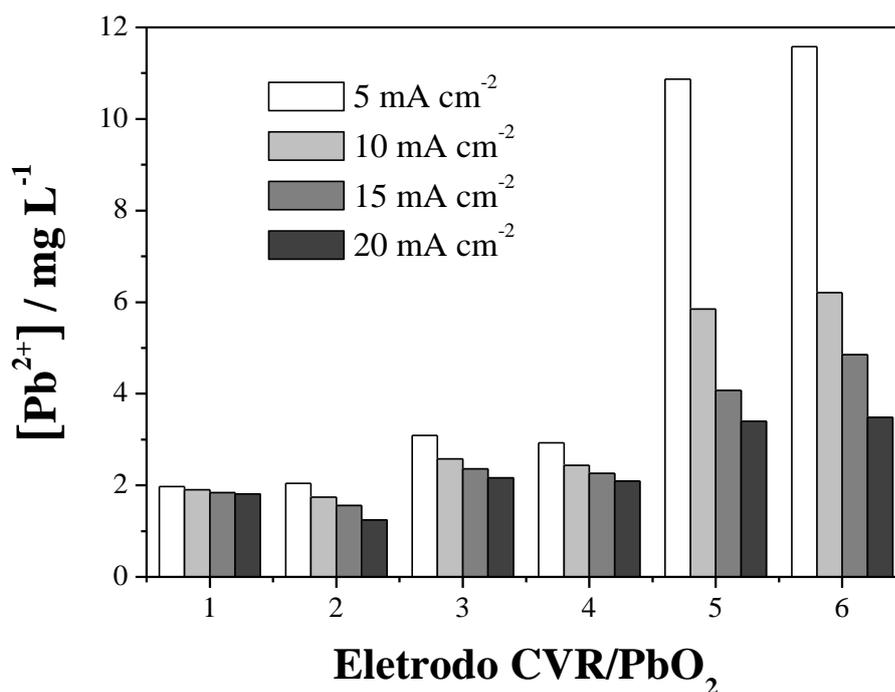


Figura 4.15 – Concentração de chumbo na solução após a eletrólise aplicando diferentes densidades de corrente e utilizando-se os diferentes eletrodos de CVR/ PbO_2 .

4.3 Eletrodeposição de filmes de PbO₂ sobre CVR de 60 e 80 ppi

Neste item serão apresentados os resultados da eletrodeposição de filmes de PbO₂ sobre o substrato de CVR com porosidades de 60 e 80 ppi. O objetivo desta etapa foi obter um eletrodo com maior área superficial eletroativa, o que proporcionaria um aumento da taxa de eletroxidação.

4.3.1 Influência da densidade de corrente no recobrimento do substrato

Com o objetivo de verificar qual densidade de corrente seria ideal para a formação de um filme uniforme de PbO₂ sobre os substratos de CVR com diferentes porosidades, realizou-se um estudo sistemático, aplicando-se diferentes densidades de correntes e mantendo-se constante a vazão (25 mL min⁻¹) e a temperatura de síntese (65°C). O tempo de eletrodeposição foi mantido constante em 30 minutos, que foi o melhor tempo de eletrodeposição determinado para o eletrodo de 45 ppi.

Inicialmente aplicou-se uma densidade de corrente de 0,7 mA cm⁻² com base nos resultados obtidos para o eletrodo de 45 ppi, pois foi com esse valor de j que se obteve os melhores recobrimentos.

Na Figura 4.16 (a e b), (c e d) e (e e f) são mostradas as micrografias MEV dos eletrodos obtidos após a eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre os substratos com porosidades de 45, 60 e 80 ppi, respectivamente.

A micrografia para o eletrodo de PbO₂ sobre substrato de 45 ppi é mostrada novamente para fins de comparação. Constatou-se que a aplicação da densidade de corrente de 0,7 mA cm⁻² não foi suficiente para o recobrimento completo dos substratos de 60 e 80 ppi, tendo sido este recobrimento menos eficiente para o eletrodo de 80 ppi.

Observou-se também que houve uma mudança da morfologia do filme quando se utilizou os eletrodos de menor porosidade. Enquanto o filme de PbO₂ formado sobre o substrato de 45 ppi possui uma morfologia compacta e com uma espessura de ~10 μm (Figura 4.16(b)), o filme depositado sobre o substrato de 60 ppi possui uma espessura de filme menor (~1,4 μm) e com cristalitos de tamanhos maiores (Figura 4.16(d)).

No eletrodo de 80 ppi não se observou exatamente a formação do filme, mas apenas pequenas partículas esparsas de PbO₂ no centro do eletrodo (Figura 4.16(e)), enquanto que nas suas extremidades, devido ao efeito da distribuição irregular de potencial, houve a formação de aglomerados com morfologia do tipo agulha (Figura 4.16(f)).

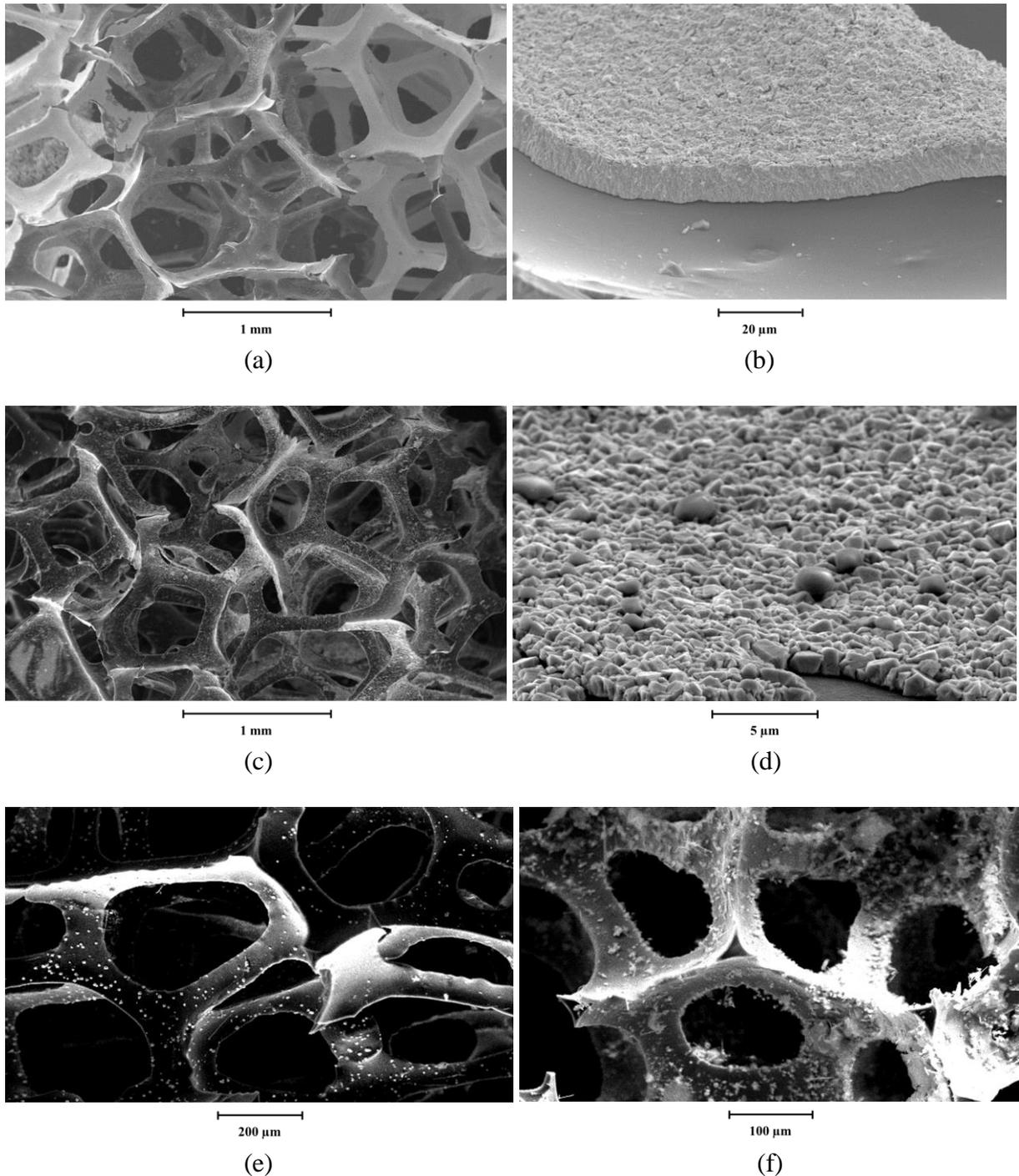


Figura 4.16 – Imagens MEV do filme de PbO₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 45 ppi (a e b), 60 ppi (c e d) e 80 ppi (e e f) . $j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

Uma vez que não houve o recobrimento dos substratos de 60 e 80 ppi com o filme de PbO₂, decidiu-se então aumentar a densidade de corrente aplicada para $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Os resultados obtidos aplicando-se esta densidade de corrente são mostrados na Figura 4.17, para os eletrodos de 60 e 80 ppi. Novamente, apesar de ter havido uma melhoria no recobrimento do eletrodo de 60 ppi, observou-se que esta densidade de corrente não foi

RESULTADOS E DISCUSSÃO

suficiente para o recobrimento completo tanto do substrato de 60 ppi quanto do substrato de 80 ppi. Diante deste resultado, resolveu-se então aumentar novamente o valor de j aplicado para um valor de $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

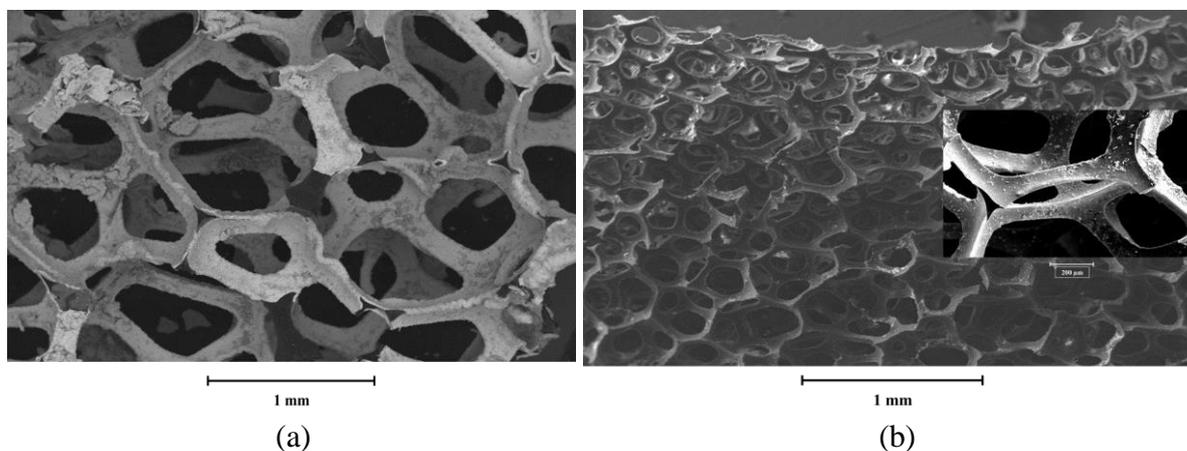


Figura 4.17 – Imagens do filme de PbO_2 eletrodepositado sobre substratos de CVR de 60 ppi (a) e 80 ppi (b). $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na Figura 4.18 são mostrados os resultados obtidos aplicando-se a densidade de corrente de $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Para fins de comparação, também foi feita a eletrodeposição sobre o substrato de 45 ppi e pode-se observar um resultado semelhante ao mostrado na Figura 4.8(d), em que houve uma deposição do filme com maior espessura nas extremidades do eletrodo, porém sem o recobrimento completo do substrato na região central. Por outro lado, a aplicação de $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ foi suficiente para o recobrimento completo do substrato de 60 ppi, porém para o substrato de 80 ppi, praticamente não houve a formação do filme de PbO_2 , podendo ser observados somente alguns núcleos de deposição no centro do eletrodo e aglomerados nas regiões próximas ao contra-eletrodo, de maneira semelhante ao ocorrido quando na aplicação das densidades de corrente de $0,7$ e $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Estes resultados mostram que a densidade de corrente a ser aplicada no processo de eletrodeposição do filme deve ser otimizada para cada substrato com diferentes porosidades a fim de se obter um recobrimento completo, compacto e mais homogêneo de sua superfície. Mais uma vez observou-se também um recobrimento não uniforme com relação à espessura do filme ao longo do campo elétrico aplicado, o que é explicado pelo efeito de penetração do campo que leva a uma distribuição não uniforme de corrente e potencial no eletrodo, conforme já discutido anteriormente.

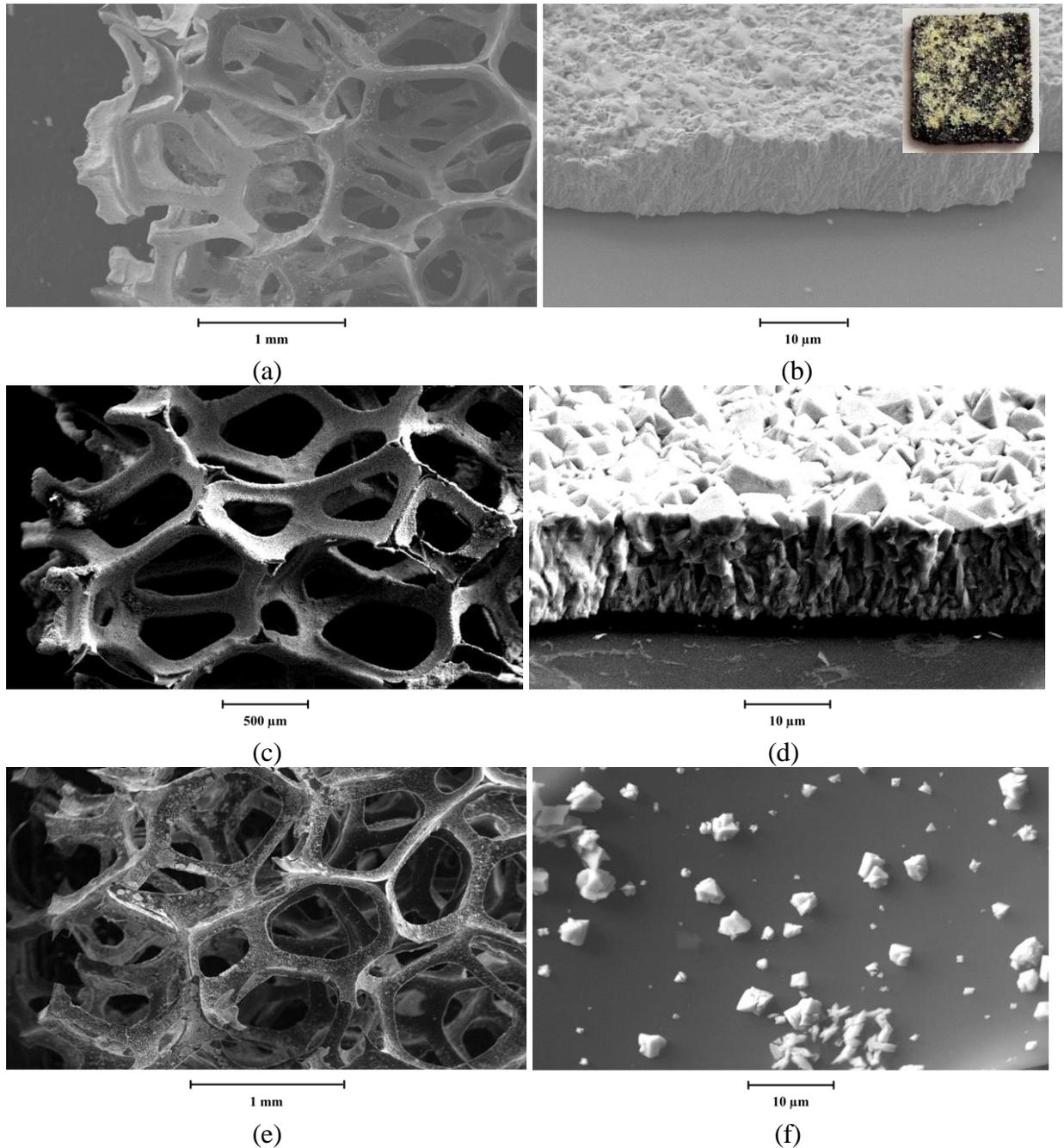


Figura 4.18 – Imagens MEV do filme de PbO_2 eletrodepositado sobre substratos de CVR de 45 ppi (a e b), 60 ppi (c e d) e 80 ppi (e e f). $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Uma vez que a densidade de corrente de $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ se mostrou como a melhor condição para o recobrimento do substrato de 60 ppi, resolveu-se então realizar uma análise de raios X para caracterizar o filme formado. O difratograma obtido é mostrado na Figura 4.19(a), que é comparado com o difratograma obtido para o filme de PbO_2 depositado sobre substrato de 45 ppi, Figura 4.19(b).

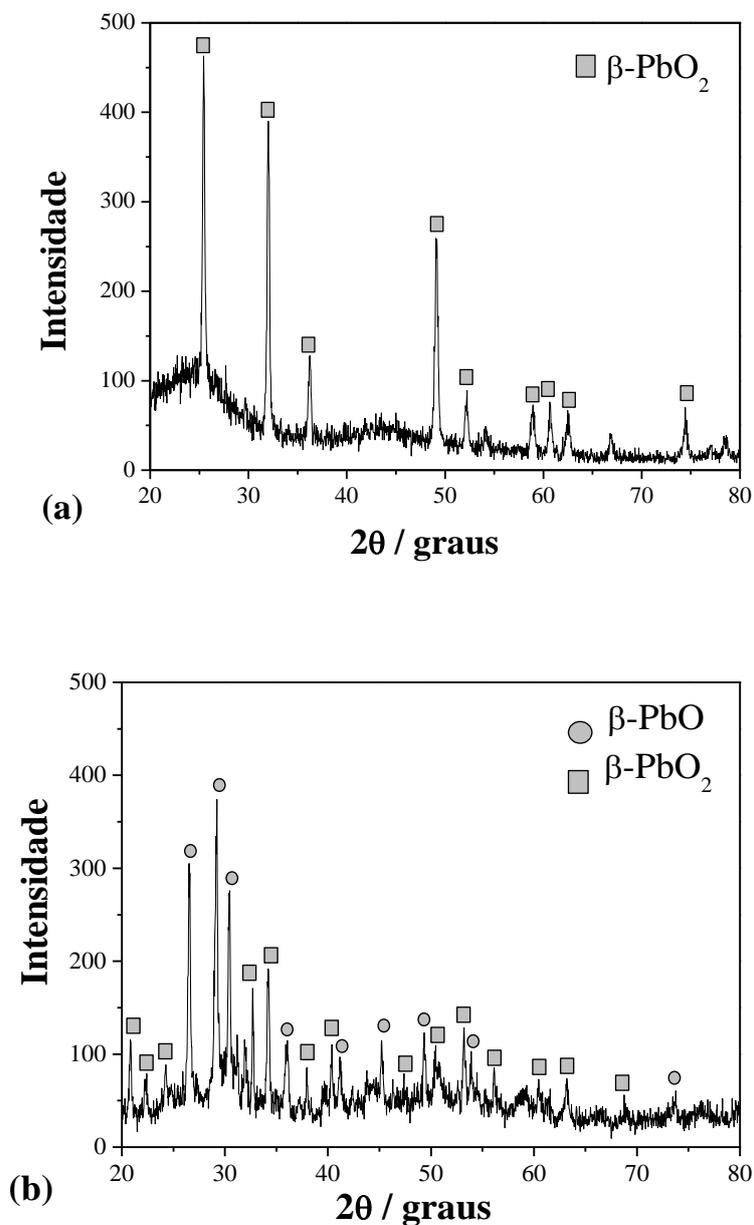


Figura 4.19 – Difratoograma de raio X do eletrodo de PbO_2 sobre substrato de 60 ppi (a) e 45 ppi (b). $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Para o eletrodo de 60 ppi, é possível observar picos em valores de 2θ que correspondem apenas à presença da fase β - PbO_2 , segundo a ficha cristalográfica do JCPDS 41-1492. Essa fase é a desejada por ser a mais eletroativa para a degradação de compostos orgânicos. Esses resultados estão em concordância com os relatados por Bemelmans *et al.* (1996), que mostraram que a adição do aditivo LSS ao eletrólito ácido a 65°C utilizado no preparo de filmes de PbO_2 inibe o crescimento da fase α e favorece a formação da fase β . Por

RESULTADOS E DISCUSSÃO

outro lado, o difratograma do eletrodo de 45 ppi revela a presença de picos de β -PbO mais intensos do que os observados na Figura 4.7(a), além de novos outros picos que podem corresponder a outras fases de PbO e PbO₂, indicando que a eletrodeposição de óxido de chumbo em condições de densidade de corrente muito elevada pode levar à formação de óxidos ou fases não desejadas. De fato, observando-se o eletrodo após o processo de síntese (enxerto da Figura 4.18(b)), verifica-se que houve a formação de um filme amarelado sobre a superfície do CVR próxima ao coletor de corrente, conforme já discutido anteriormente, sendo a formação deste filme mais pronunciada quando comparada ao eletrodo mostrado na Figura 4.7(a).

Com o intuito de se encontrar a condição ótima também para o eletrodo de 80 ppi, foram feitas eletrodeposições de filmes de PbO₂ aplicando-se 5,0 mA cm⁻². A eletrodeposição sobre o substrato de 60 ppi também foi feita para fins de comparação.

Ao final da eletrodeposição aplicando-se 5,0 mA cm⁻², observou-se, como pode ser constatado nas fotos mostradas na Figura 4.20, que para o eletrodo CVR/PbO₂ 60 ppi houve a formação de uma pequena quantidade de um depósito semelhante ao observado para os eletrodos CVR/PbO₂ 45 ppi obtidos aplicando-se 1,1 e 3,5 mA cm⁻².

Esse resultado indica novamente que a existência de sobrepotenciais muito positivos decorrentes das elevadas densidades de corrente aplicadas e da distribuição irregular de corrente no eletrodo poroso leva à formação de outros compostos de chumbo não desejados. A formação deste tipo de eletrodepósito amarelado ocorreu ainda com mais intensidade quando se utilizou o substrato de 80 ppi (Figura 4.20(b)). A formação de um novo composto também fica evidente pela mudança de morfologia que pode ser observada na micrografia da Figura 4.21(d).

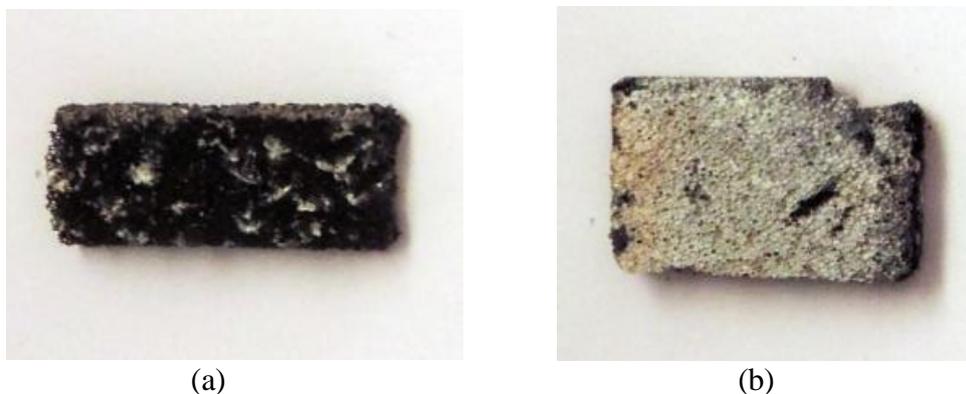


Figura 4.20 – Fotos dos eletrodos de CVR/PbO₂ obtidos aplicando-se 5,0 mA cm⁻² sobre substratos de 60 ppi (a) e 80 ppi (b).

A Figura 4.21(a) mostra a micrografia da seção transversal do eletrodo de 60 ppi. O eletrodepósito obtido apresentou uma espessura $\sim 22 \mu\text{m}$, estimada a partir da Figura 4.21(b), na região distante aproximadamente 1,0 mm da extremidade do eletrodo. Aparentemente houve um recobrimento completo do substrato, porém devido ao valor elevado da espessura do filme, verificou-se que houve um fácil desprendimento do PbO_2 da superfície do eletrodo quando no corte do eletrodo para colocá-lo no porta-amostra, pois é possível verificar na Figura 4.21(a), regiões do substrato que estão expostas, não devido à falta de recobrimento, mas devido à ruptura e desprendimento do filme.

O desprendimento do filme também ocorreu na caracterização eletroquímica, quando foi possível observar que, após as voltametrias, havia pedaços do filme no fundo da célula eletroquímica. Diante destas observações, a aplicação de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ não é aconselhada para a deposição de PbO_2 sobre substrato de 60 ppi. Por outro lado, para o substrato de 80 ppi, além de não ter havido o recobrimento completo da superfície do substrato, houve também a deterioração do substrato de CVR, como pode ser constatado na Figura 4.21(e), em que é possível observar rachaduras na superfície do substrato. Ao remover o eletrodo de 80 ppi do reator, verificou-se que o mesmo esfarelava.

Adicionalmente, observou-se que houve uma mudança de morfologia que pode ser atribuída à formação de um depósito amarelado sobre a superfície externa do CVR próxima ao coletor de corrente, o que pode ser atribuído à formação de PbO , conforme já discutido anteriormente.

Em uma última tentativa de se obter um depósito uniforme de PbO_2 sobre o substrato de 80 ppi, diminui-se a densidade de corrente aplicada para $4,0 \text{ mA cm}^{-2}$, porém, foram obtidos resultados semelhantes ao mostrado na Figura 4.18. Uma outra opção para se obter o recobrimento do substrato de 80 ppi seria aumentar o tempo de eletrodeposição aplicando-se $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, no entanto, diante do observado nos experimentos anteriores, o aumento do tempo poderia até mesmo levar ao recobrimento completo, mas também proporcionaria um aumento excessivo da espessura do filme nas extremidades do substrato, o que poderia causar a instabilidade mecânica do filme, causando seu desprendimento durante a eletrólise. Assim sendo, decidiu-se por não utilizar o substrato de 80 ppi.

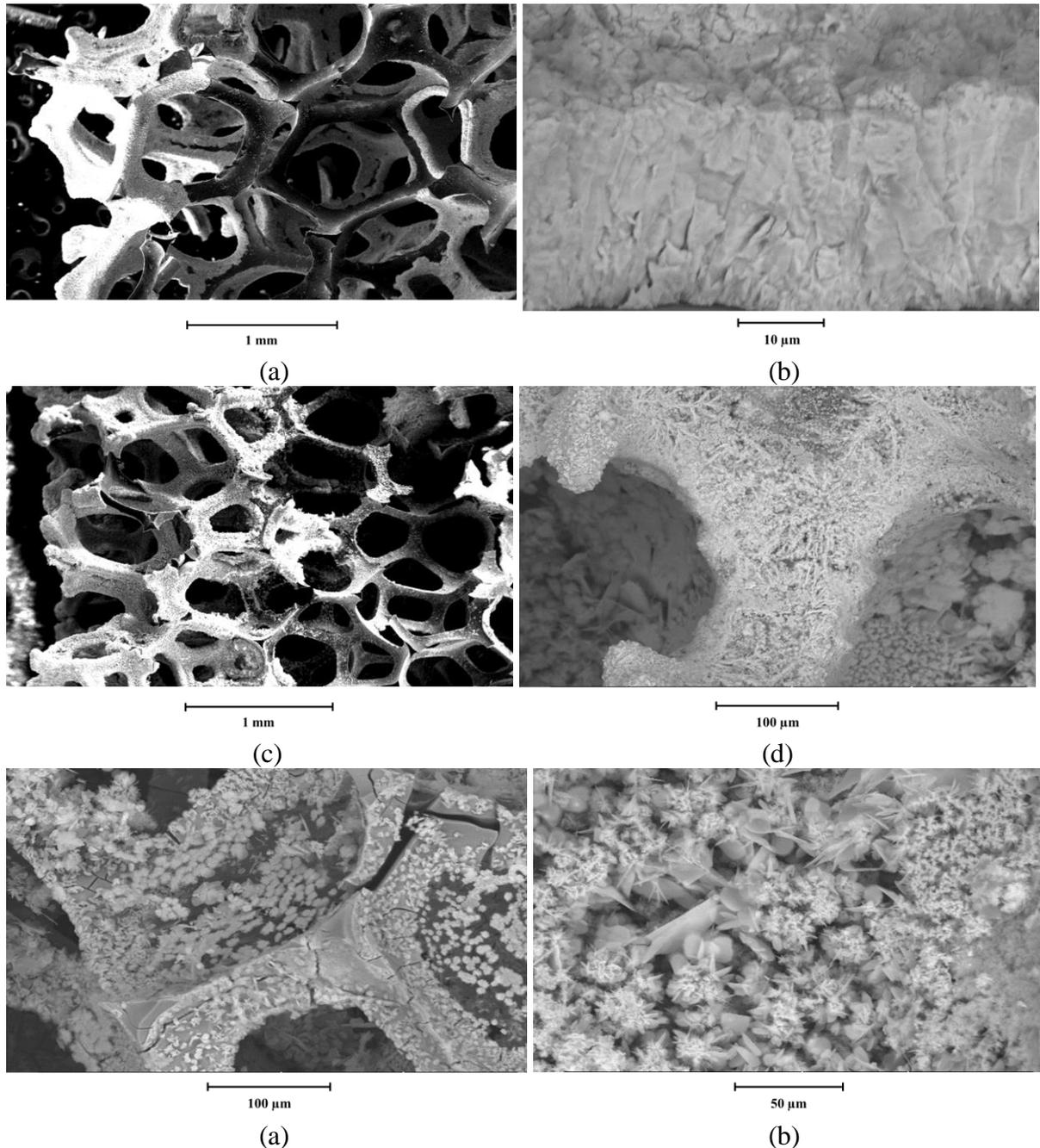


Figura 4.21 – Imagens MEV do filme de PbO_2 eletrodepositado sobre substratos de CVR de 60 ppi (a e b) e 80 ppi (c, d, e e f) . $j = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

A análise do conjunto de todos os resultados apresentados nos itens 4.2 e 4.3 para a eletrodeposição de filmes de PbO_2 sobre substratos de CVR com porosidades de 45, 60 e 80 ppi sugerem que a diminuição da porosidade do eletrodo, ou seja, o aumento do número de poros por polegada (ppi), causa uma grande modificação na distribuição de potenciais no interior do eletrodo poroso. Diante do observado, foi proposto o modelo de distribuição de potencial de eletrodo representado esquematicamente na Figura 4.22.

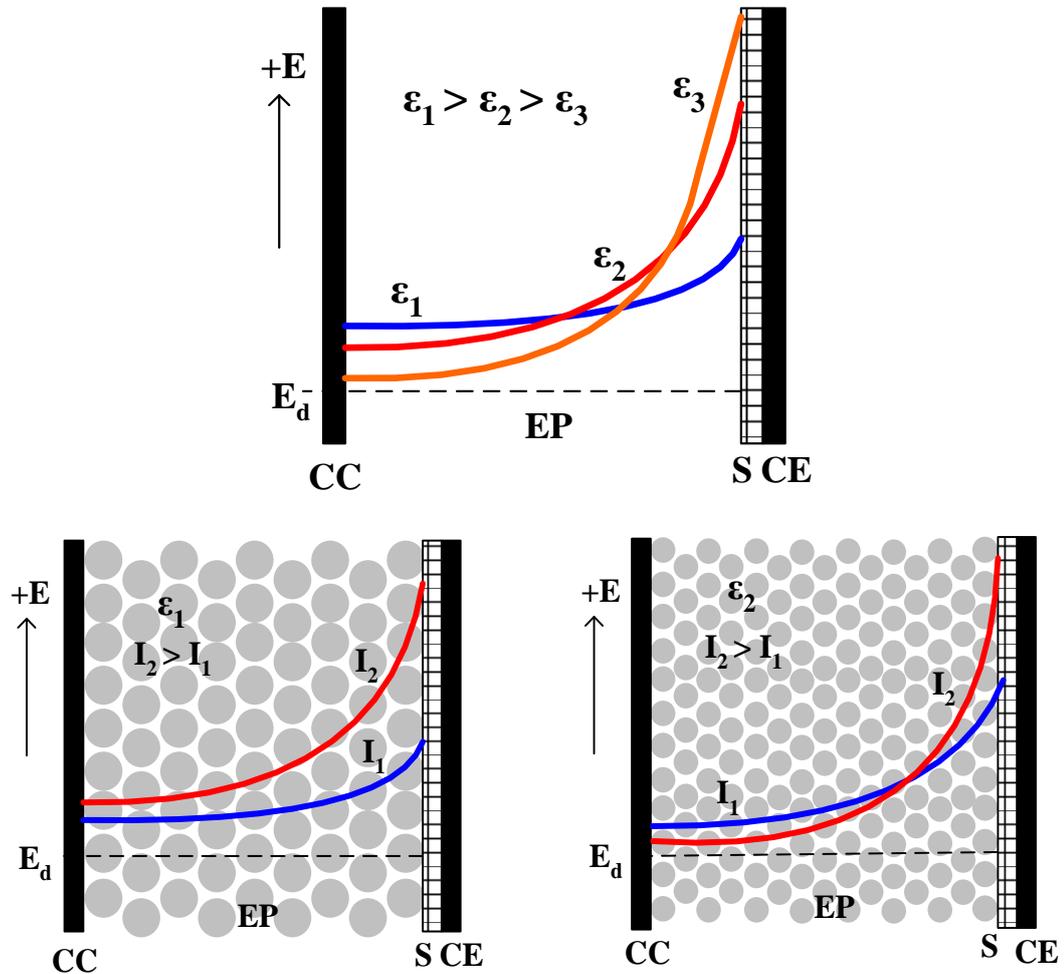


Figura 4.22 – Representação esquemática do modelo proposto para a distribuição de potencial de eletrodo em função da corrente aplicada e da porosidade do eletrodo.

De acordo com esta proposta, a diminuição da porosidade ou o aumento do número de ppi leva ao surgimento de potenciais cada vez mais anódicos na extremidade do eletrodo próxima ao contra-eletrodo e também a perfis de potencial e corrente mais pronunciados. Essa proposição é corroborada pelos resultados experimentais, pois quando se aumentou a densidade de corrente de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para o substrato de 45 ppi, ocorreu a formação de um filme bem mais espesso na extremidade do eletrodo, próximo ao contra-eletrodo e o centro do mesmo ficou sem recobrimento, o que havia sido conseguido quando se aplicou a densidade de corrente menor. O mesmo foi observado para o eletrodo de 60 ppi quando se aumentou o valor de j de $3,5$ para $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$. No entanto, esse modelo proposto fica mais evidente quando se analisa os resultados para o eletrodo de 80 ppi, em que o aumento de j de $3,5$ para $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ causou não só a formação de uma nova fase, mas também uma deterioração do substrato e ainda assim não houve o recobrimento completo, o

que comprova que valores elevados de corrente e potencial anódicos estão presentes na região próxima ao contra-eletrodo.

Em suma, determinou-se que os valores ótimos de densidade de corrente que favorecem a formação de filmes de PbO₂ aderentes e uniformes sobre substratos de 45 ppi e 60 ppi foram de 0,7 e 3,5 mA cm⁻². Infelizmente não se encontrou uma condição de eletrodeposição que permitisse a formação de um filme satisfatório sobre o substrato de 80 ppi. No próximo item são apresentadas as caracterizações eletroquímicas destes eletrodos e em seguida a atividade eletroquímica dos mesmos avaliados para a reação de descoloração do corante AR 19.

4.3.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos CVR/PbO₂ com diferentes porosidades

Na Figura 4.23 são mostradas as voltametrias do eletrodo plano de carbono vítreo (CV), com e sem recobrimento com filme de PbO₂.

Comparando-se os dois voltamogramas observa-se que a presença do filme de PbO₂ desloca o potencial da RDO de ~1,6 V para ~1,1 V; assim, as correntes observadas para o CV/PbO₂ são muito maiores do que aquelas observadas para o CV. Adicionalmente, são mostradas também na Figura 4.23 as voltametrias para os eletrodos de CVR sem recobrimento com PbO₂. Neste caso, as correntes observadas são da mesma ordem de valor daquelas observadas para o CV/PbO₂ uma vez que a área superficial do CVR é maior.

Nota-se que no caso do CVR o potencial da RDO está ligeiramente deslocado para valores mais positivos, ~1,2 V, o que pode ser mais uma vez atribuído à distribuição irregular de potencial e corrente do eletrodo tridimensional.

De fato, como o eletrodo de referência estava localizado próximo ao coletor de corrente, o potencial registrado no voltamograma refere-se ao potencial nesta posição, porém, como o potencial não é uniforme, os potenciais existentes na região do contra-eletrodo provavelmente eram mais positivos que este (Ruotolo e Gubulin, 2011), o que explicaria então o porquê da RDO estar ocorrendo em potenciais inferiores ao medido usando o eletrodo plano.

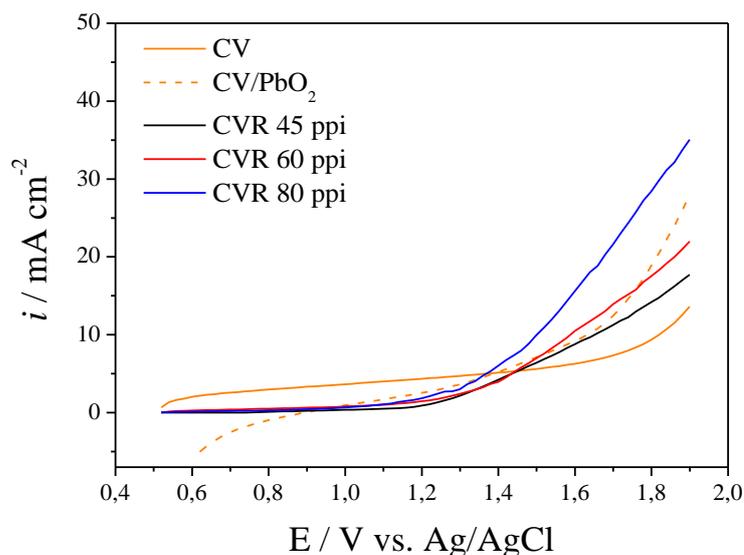


Figura 4.23 – Voltamogramas dos eletrodos de CV, CV/PbO₂ e CVR. Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (3º ciclo).

Após a deposição do filme de PbO₂ sobre os substratos de CVR com diferentes porosidades observou-se (Figura 4.24) que para todos os casos de j aplicados, houve um aumento da corrente e um deslocamento do potencial da RDO, o que pode ser considerada uma medida indireta da eficiência do recobrimento do eletrodo e de sua atividade electrocatalítica. Constata-se também que os resultados dos experimentos voltamétricos estão em total concordância com os resultados de recobrimento mostrados nas imagens de MEV. Assim, para o caso dos eletrodos produzidos aplicando-se $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, o eletrodo CVR/PbO₂ de 45 ppi apresentou valores de i muito superiores àqueles obtidos utilizando os eletrodos de CVR/PbO₂ de 60 e 80 ppi, em que o recobrimento com o filme eletroativo era muito menor (Figura 4.16). Quando se aumentou o valor de j aplicado para $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, Figuras 4.24(b), houve uma redução da corrente para o eletrodo CVR/PbO₂ de 45 ppi que pode ser atribuída à diminuição do recobrimento do substrato e à formação de PbO, observadas na Figura 4.18(a) e (b), respectivamente. Neste caso, como houve um melhor recobrimento do substrato de 60 ppi, houve também um aumento dos valores de i para este eletrodo (Figura 4.24(b)), cujos valores são um pouco menores que aqueles observados para o eletrodo de 80 ppi, que apesar de ter um recobrimento incompleto, apresenta uma área superficial maior. Finalmente, quando se aplicou $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, Figura 4.24(c), houve uma queda drástica da atividade electrocatalítica dos eletrodos de 60 e 80 ppi, o que pode ser atribuído principalmente pela formação de PbO e à perda da estabilidade observadas nas Figuras 4.20 e 4.21.

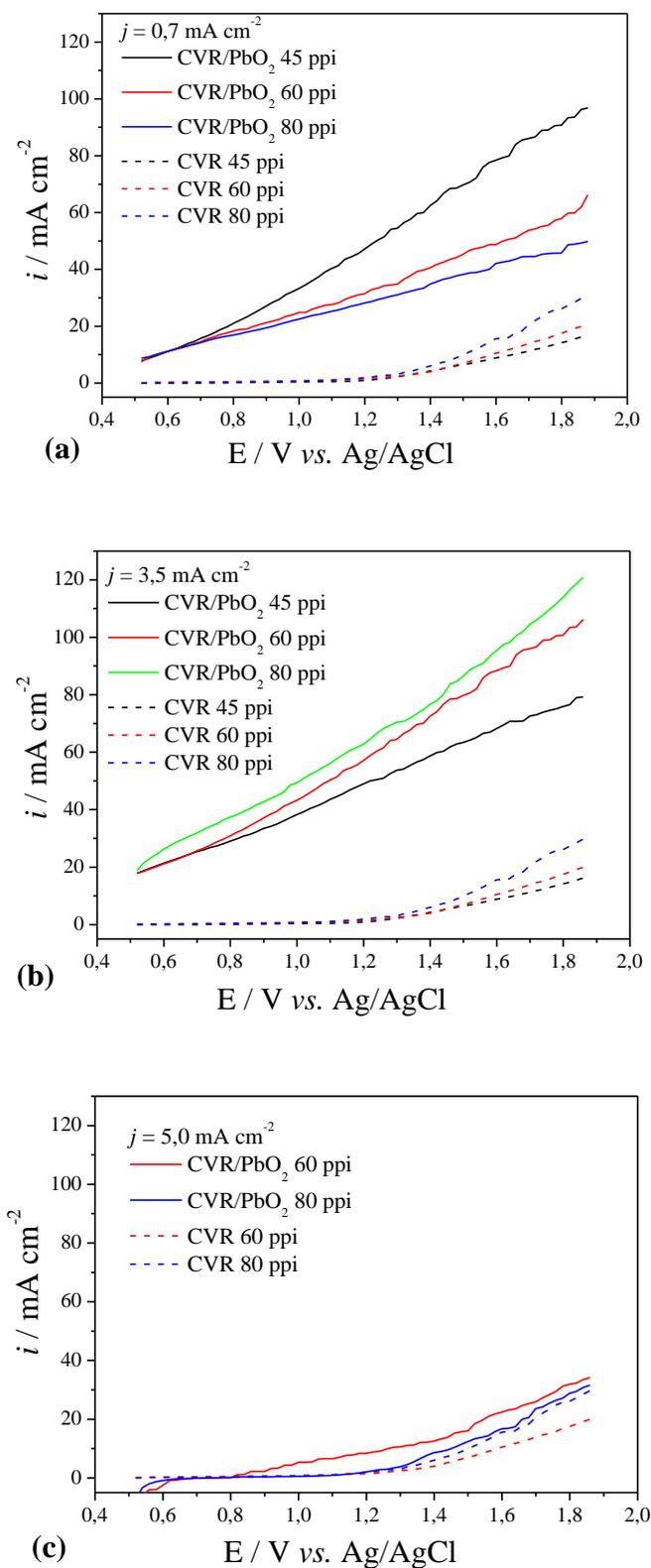


Figura 4.24 – Voltamogramas dos eletrodos de CVR/PbO₂ produzidos aplicando-se diferentes densidades de corrente: (a) 0,7 mA cm^{-2} ; (b) 3,5 mA cm^{-2} e (c) 5,0 mA cm^{-2} . Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (3^a ciclo).

Na Tabela 4.2 são mostradas as áreas eletroativas dos eletrodos de CVR de 45 ppi e 60 ppi sem e com a presença do filme de PbO₂ para os casos em que os substratos foram totalmente recobertos. Para ambos os eletrodos a presença do filme leva a um aumento da AEA, porém esse acréscimo de área é aproximadamente 50% menor no caso do eletrodo de 60 ppi. Nota-se também que em termos de AEA os eletrodos de CVR/PbO₂ de 45 e 60 ppi são praticamente iguais, porém, deve-se considerar também que em aplicações como no caso de eletrólises em fluxo, em que o coeficiente de transporte de massa exerce uma grande influência sobre a cinética e eficiência de corrente do processo, a turbulência hidrodinâmica decorrente do uso do eletrodo com porosidade de 60 ppi poderia causar um grande aumento da eficiência do processo. De fato, como será mostrado na seção 4.3.3, em que se estudou a descoloração do corante AR 19, fica evidente a melhoria do processo quando utilizou-se o eletrodo de 60 ppi.

Tabela 4.2 – AEA dos eletrodos de CVR e CVR/PbO₂ de diferentes porosidades.

Eletrodo	AEA / cm²
CVR 45 ppi	1,03 ± 0,21
CVR 60 ppi	3,54 ± 0,02
CVR/PbO ₂ 45 ppi ($j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$)	7,91 ± 0,41
CVR/PbO ₂ 60 ppi ($j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$)	7,62 ± 3,73

4.3.3 Descoloração do corante AR 19 usando CVR/PbO₂ com diferentes porosidades

Após as sínteses do filme de PbO₂ sobre os substratos com diferentes porosidades, os melhores eletrodos obtidos, em termos de recobrimento, foram utilizados em experimentos de descoloração do corante AR 19 a fim de comparar suas atividades electrocatalíticas. Esses resultados são mostrados na Figura 4.25, em que é possível observar que em todos os casos o recobrimento com o filme de PbO₂ levou a um aumento expressivo da cinética da reação quando comparados com o CVR apenas. A cinética da reação foi de primeira ordem para todos os casos, portanto, as constantes cinéticas foram determinadas através de uma regressão exponencial e os valores de k_d para todos os eletrodos são mostrados na Figura 4.26.

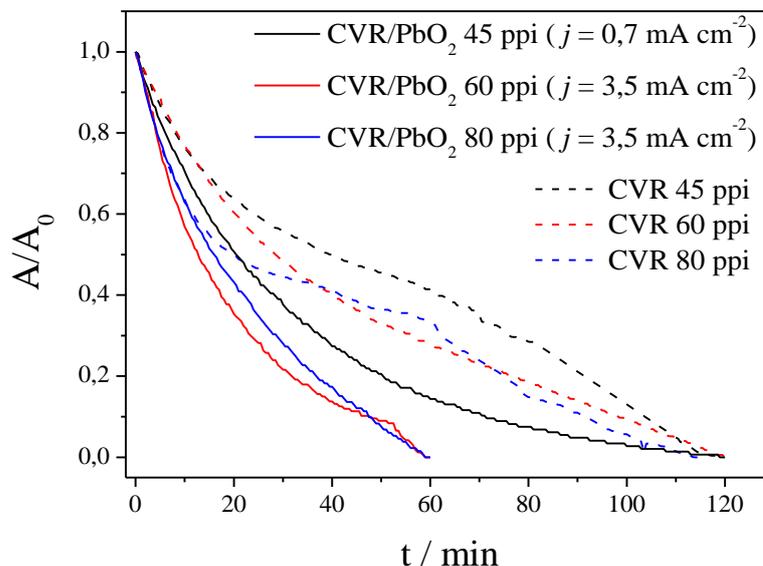


Figura 4.25 – Absorvância normalizada em função do tempo para a descoloração do AR 19 utilizando os eletrodos de CVR e de CVR/PbO₂ obtidos nas melhores condições de j . Corrente aplicada na descoloração: $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Como desejado, o eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂ apresentou um desempenho superior ao eletrodo plano (Figura 4.26), demonstrando mais uma vez que a matriz tridimensional, além de proporcionar maior área superficial específica, também estaria promovendo um aumento da transferência de massa devido ao aumento da turbulência hidrodinâmica.

Conforme esperado, o aumento do número de poros do eletrodo de 45 para 60 ppi (ou seja, a diminuição da porosidade), proporcionou um aumento significativo da cinética (~ 70%), o que pode ser atribuído ao aumento da área superficial e também à diminuição da camada limite hidrodinâmica proporcionada pela maior turbulência e maior velocidade intersticial decorrente do estreitamento dos poros no eletrodo de 60 ppi.

No entanto, comparando-se os eletrodos CVR/PbO₂ de 60 e 80 ppi observa-se que houve uma diminuição do valor de k_d , o que se deve ao recobrimento irregular e não uniforme do substrato de CVR de 80 ppi, que proporciona uma área superficial eletroativa menor que a do eletrodo de CVR/PbO₂ 60 ppi, porém ainda superior à do eletrodo CVR/PbO₂ de 45 ppi.

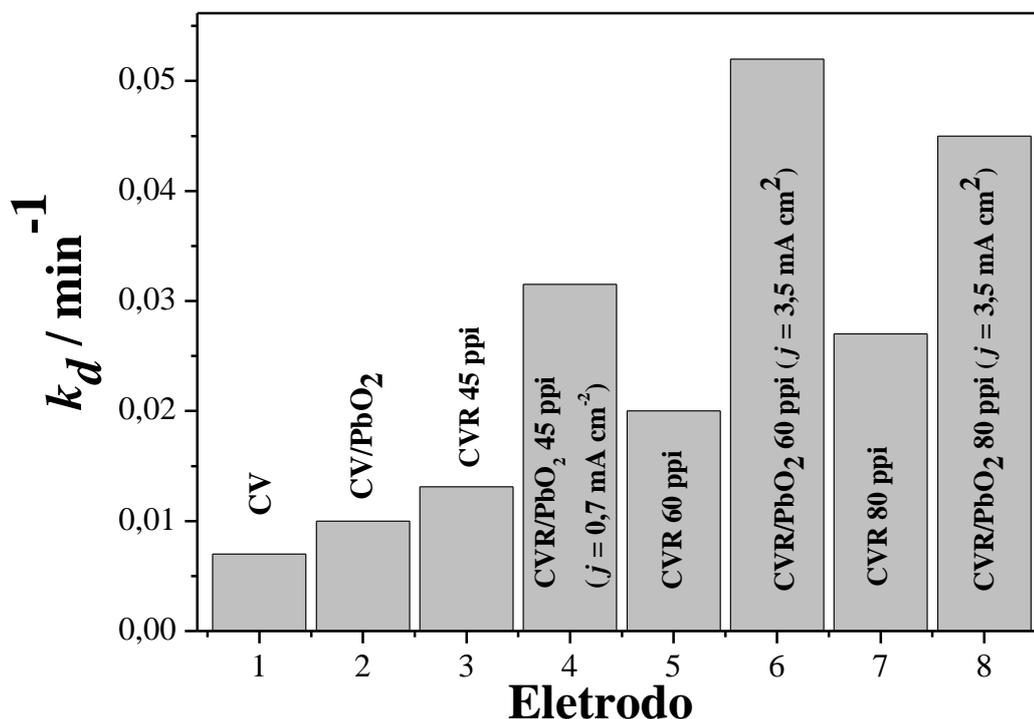


Figura 4.26– Constante cinética de descoloração para os eletrodos de CV e CVR com e sem recobrimento com filme de PbO₂. $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Com relação à concentração de chumbo na solução após as eletrólises, verifica-se na Figura 4.27 que essas dependeram muito da condição de corrente aplicada durante a síntese, o que leva a crer que o chumbo presente na solução seja não proveniente da degradação do filme de PbO₂, mas sim quantidades residuais de Pb²⁺ absorvidas e liberadas durante a eletrólise. Mais uma vez, esses dados de chumbo não são conclusivos sobre a estabilidade do eletrodo e medidas de chumbo ao longo da eletrólise serão realizadas a fim de verificar se há ou não um aumento da concentração de chumbo ao longo do tempo. Caso haja um aumento da concentração, isso seria um indicativo de que o filme de PbO₂ estaria liberando chumbo na solução, porém uma diminuição da concentração levaria à conclusão de que o chumbo presente na solução, e que seria proveniente de resíduos da eletrodeposição, estaria sendo eletrodepositado no cátodo.

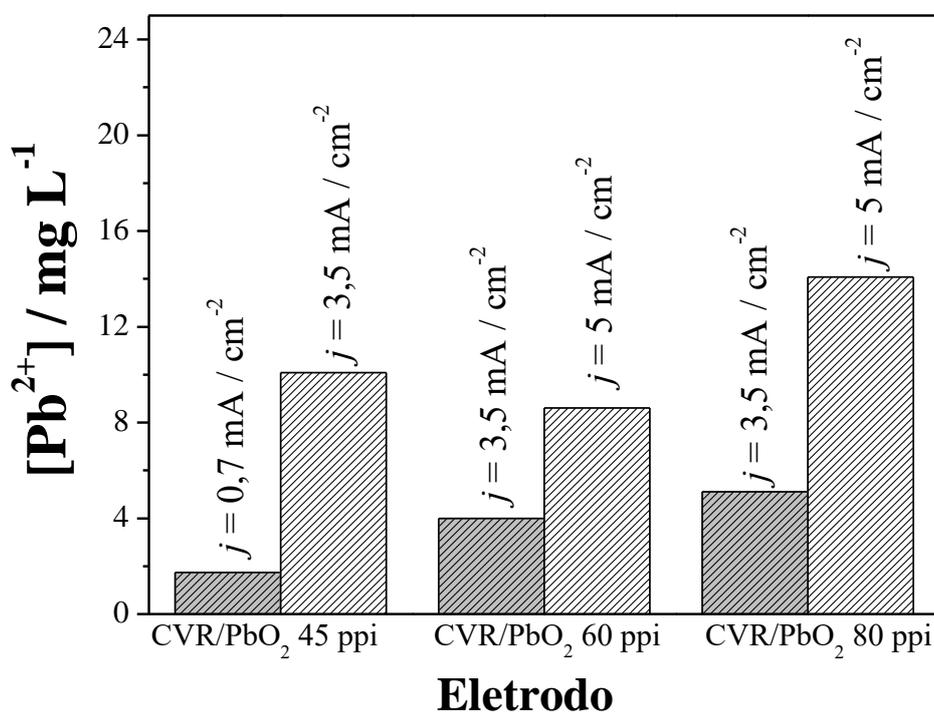


Figura 4.27 – Concentração de chumbo na solução após a eletrólise utilizando eletrodos de CVR/PbO₂ com diferentes porosidades.

Diante do que foi apresentado nas seções 4.2 e 4.3, concluiu-se que o eletrodo de CVR/PbO₂ de 60 ppi preparado aplicando-se 3,5 mA cm⁻² foi o que apresentou os melhores resultados de recobrimento, área superficial eletroativa e atividade electrocatalítica dentre os eletrodos estudados, tendo sido, portanto, escolhido para ser utilizado nos estudos de eletroxidação do defensivo agrícola a base de glifosato, que será apresentado na próxima seção.

Com base também nos resultados de eletrodeposição do filme de PbO₂ e também de degradação do AR-19, em que se constatou o importante efeito do campo elétrico sobre a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, propôs-se então para a continuidade do trabalho uma modificação do reator eletroquímico para uso na degradação do defensivo agrícola visando um melhor aproveitamento da área superficial do eletrodo tridimensional. Assim, diante da constatação de que a região com maior atividade eletroquímica encontra-se na região próxima ao contra-eletrodo, decidiu-se utilizar um reator com duas placas de aço inox (contra-eletrodos) paralelas, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4.28. Desta

forma, o eletrodo tridimensional apresentaria uma maior atividade eletroquímica proporcionada por uma melhor distribuição de potencial e corrente em seu interior.

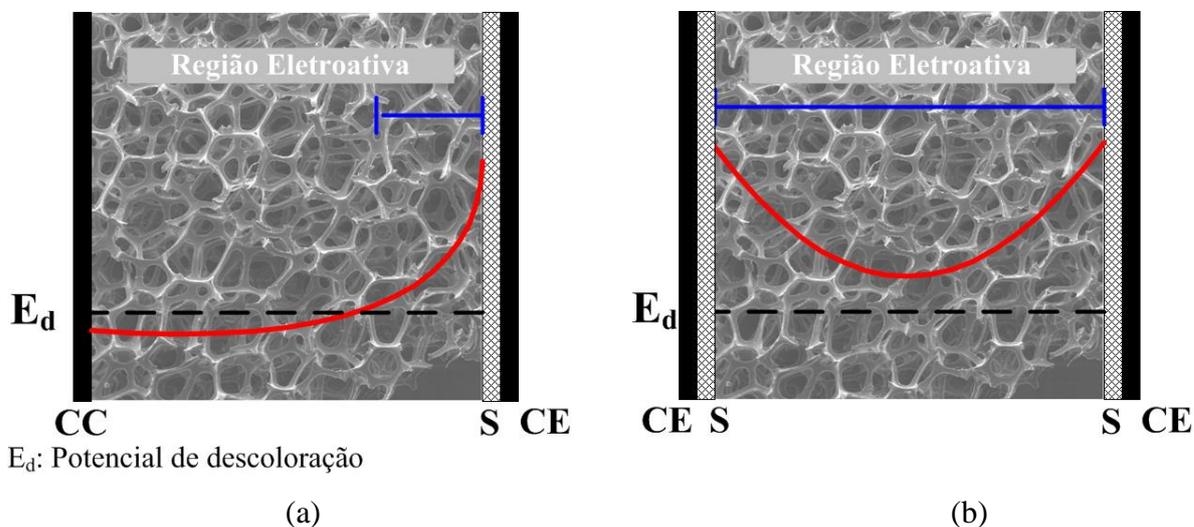


Figura 4.28 – Representação esquemática da distribuição de potenciais em um eletrodo poroso: (a) contra-eletrodo; (b) dois contra-eletrodos.

4.4 Degradação eletroquímica do herbicida ZAPP QI 620

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização da solução de glifosato preparada a partir das formulações padrão e comercial, e os resultados da degradação eletroquímica do defensivo agrícola ZAPP QI 620 usando o eletrodo tridimensional CVR/PbO₂ de 60 ppi escolhido com base no que foi discutido anteriormente. Estudou-se a influência da vazão, temperatura e densidade de corrente sobre o processo de degradação do herbicida, cujo princípio ativo é o glifosato.

4.4.1 Caracterização do herbicida ZAPP QI 620

Antes de se iniciar as eletrólises do herbicida ZAPP QI 620, esta formulação comercial foi analisada e comparada com uma amostra padrão, tendo em vista que o rótulo do produto indica a presença de “compostos inertes”. O objetivo foi verificar até que ponto esses compostos inertes poderiam influenciar nas características da solução. Assim, amostras do herbicida glifosato (468 mg L⁻¹) padrão (Sigma-Aldrich) e comercial ZAPP QI 620, foram avaliadas quanto à carga orgânica e condutividade. A Tabela 4.3 apresenta os valores de DQO, COT e condutividade para as amostras na ausência do eletrólito suporte Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 4.3 – Características das soluções contendo glifosato.

Amostra	DQO / (mg L⁻¹)	COT / (mg L⁻¹)	k / (μS cm⁻¹)
Padrão	226	84	0,45 x 10 ³
Comercial	427	247	1,0 x 10 ³
Água Milli-Q®	-	-	0,74
Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	-	-	14,8 x 10 ³

Os resultados mostram uma grande diferença entre as soluções preparadas usando o glifosato puro e o glifosato comercial, sendo que a amostra comercial apresenta valores de DQO e COT aproximadamente duas e três vezes maiores, respectivamente, que os observados para a amostra padrão. Essa grande diferença deve-se à presença de compostos adjuvantes nas formulações comerciais. Os chamados “ingredientes inertes” que são em maioria carreadores, utilizados para aumentar a eficácia do herbicida e facilitar a sua penetração nos tecidos vegetais. A grande maioria são surfactantes, que tem como principal função aumentar o poder de alcance e penetração dos herbicidas, aumentando o grau de toxicidade para diversos tipos de organismos (Amarante, 2002). Os valores de condutividade apresentados indicam que a solução de glifosato comercial possui alguma espécie iônica inorgânica em concentração apreciável, porém, a formulação do herbicida ZAPP QI 620, assim como outros herbicidas comerciais, está protegida pelo princípio do sigilo e segredo industrial e comercial, não podendo ser identificados. Não foi detectada a presença de íons cloreto na solução.

Comportamento eletroquímico do ZAPP QI 620

Com o objetivo de se determinar o potencial de oxidação das formulações padrão e comercial do herbicida glifosato, voltamogramas lineares foram registrados na presença de um eletrólito de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. A Figura 4.29 mostra os voltamogramas lineares registrados para o eletrodo plano de CV/PbO₂.

Como pode ser observado na Figura 4.29, os voltamogramas para o herbicida padrão e comercial não apresentaram nenhuma onda característica que demonstre claramente a oxidação do glifosato ou dos ingredientes inertes presentes na solução comercial, indicando, portanto, que a oxidação ocorre provavelmente em potenciais em que também ocorre a RDO.

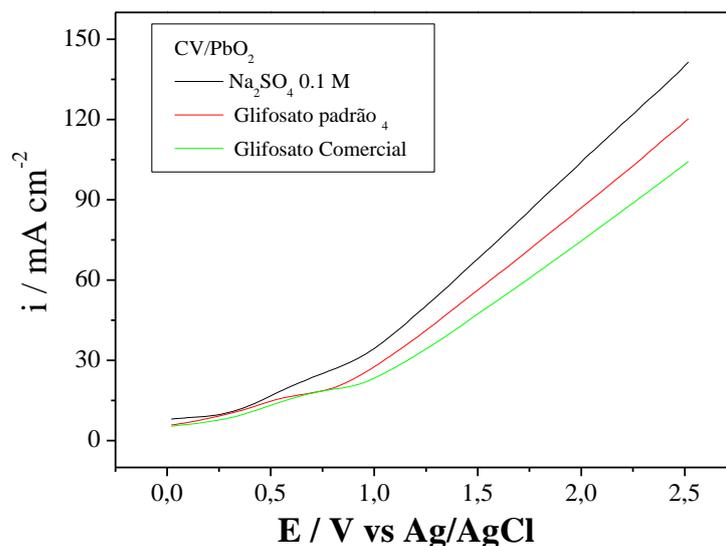


Figura 4.29 – Curvas voltamétricas do CV/PbO₂ obtidas para soluções na ausência e na presença de glifosato preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (3º ciclo). [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 1,12 \text{ cm}^2$.

Voltametrias foram também realizados com um eletrodo de Nb/DDB, uma vez que esse eletrodo apresenta uma ampla janela de potencial em meios aquosos. Os voltamogramas são apresentados na Figura 4.30.

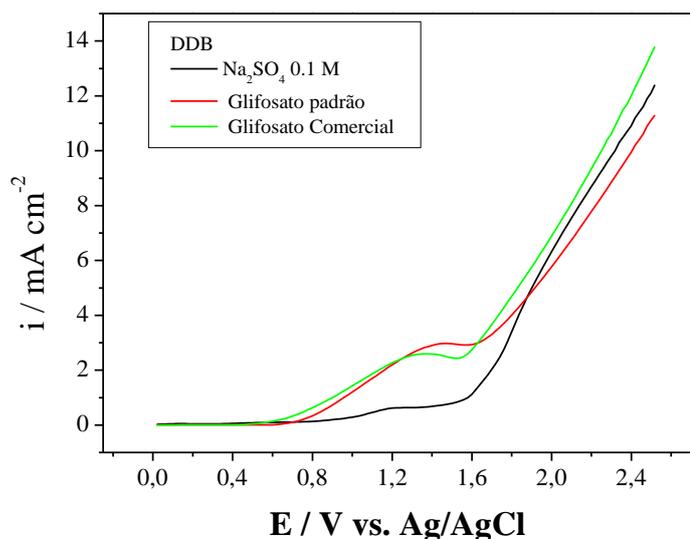


Figura 4.30 – Curvas voltamétricas para o DDB obtidas em soluções na ausência e na presença de glifosato preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (3º ciclo). [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; $A = 2,5 \text{ cm}^2$.

Neste caso, é possível observar que o glifosato sofre oxidação em potencial acima de 0,8 V vs. Ag/AgCl e que, aparentemente, os compostos inertes presentes na formulação comercial não interferem significativamente na oxidação do glifosato.

4.4.2 Degradação eletroquímica do herbicida ZAPP QI 620 usando o eletrodo de CVR/PbO₂ de 60 ppi

A cinética de degradação foi avaliada analisando-se a diminuição da demanda química de oxigênio (DQO) e da concentração de carbono orgânico total (COT) em função do tempo. Na Figura 4.31 são mostrados resultados experimentais típicos de DQO normalizada em função do tempo.

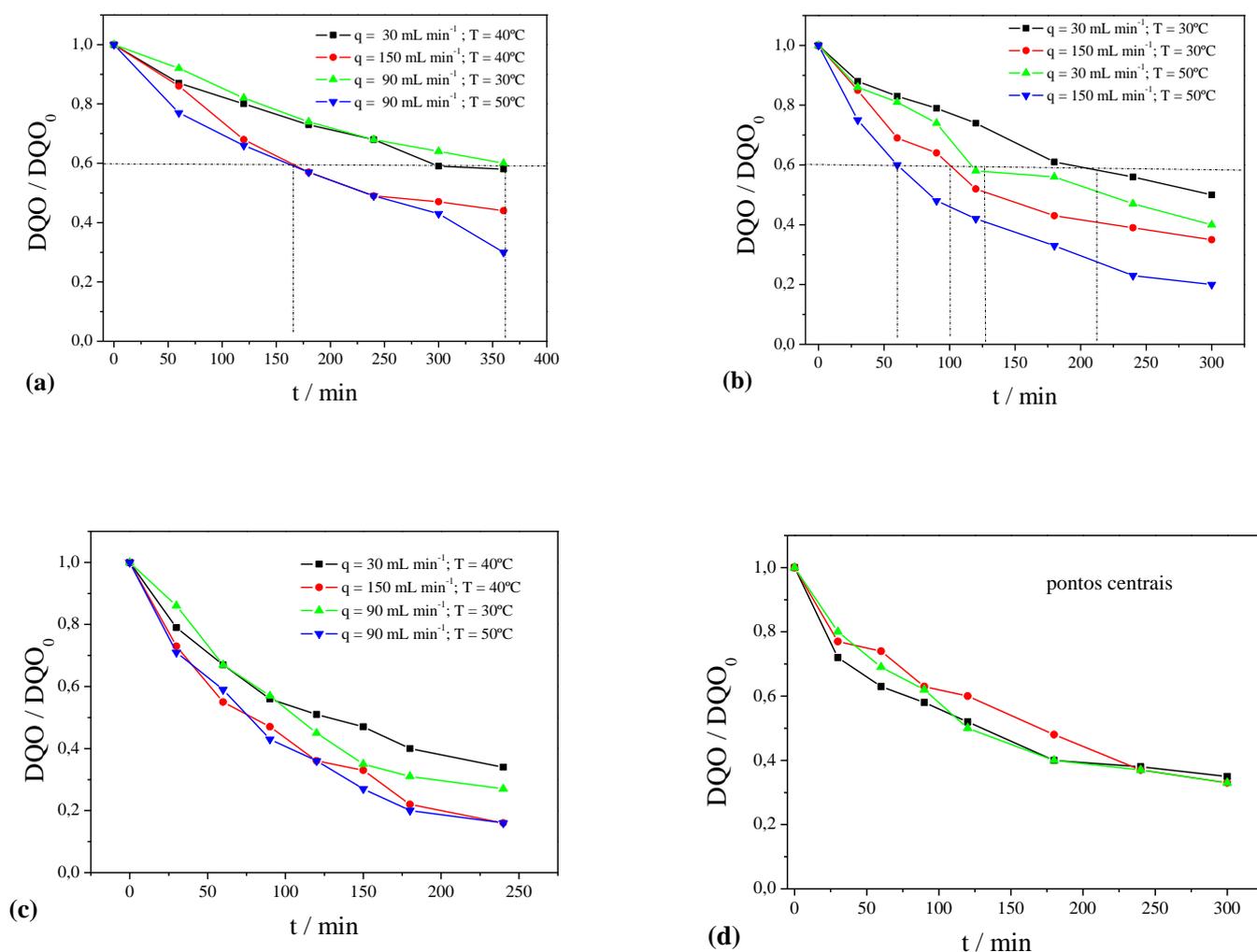


Figura 4.31 – DQO normalizada em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm⁻²; (b) 20 mA cm⁻², (c) 30 mA cm⁻² e (d) ponto central: 90 mL min⁻¹, 40 °C e 20 mA cm⁻². DQO₀ = 544 mg L⁻¹, COT₀ = 200 mg L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das curvas de DQO em função do tempo foram calculados os valores de eficiência de corrente e consumo energético do processo. Os efeitos das variáveis foram analisados por meio de um planejamento fatorial de experimentos do tipo Box-Behnken.

Observa-se que para todas as condições experimentais apresentadas o decaimento da DQO apresentava um comportamento exponencial, indicando uma cinética de pseudo primeira ordem, típica de processos controlados por transporte de massa.

Assim como apresentado na Figura 4.31, observou-se também um comportamento exponencial das curvas de COT em função do tempo, mostradas na Figura 4.32, indicando novamente uma cinética de pseudo primeira ordem também com relação ao COT. As Figuras 4.31(d) e 4.32(d) mostram que os desvios experimentais são pequenos, com desvios padrões médios de $\pm 5,4\%$ e $\pm 3,8\%$ para a DQO e COT, respectivamente.

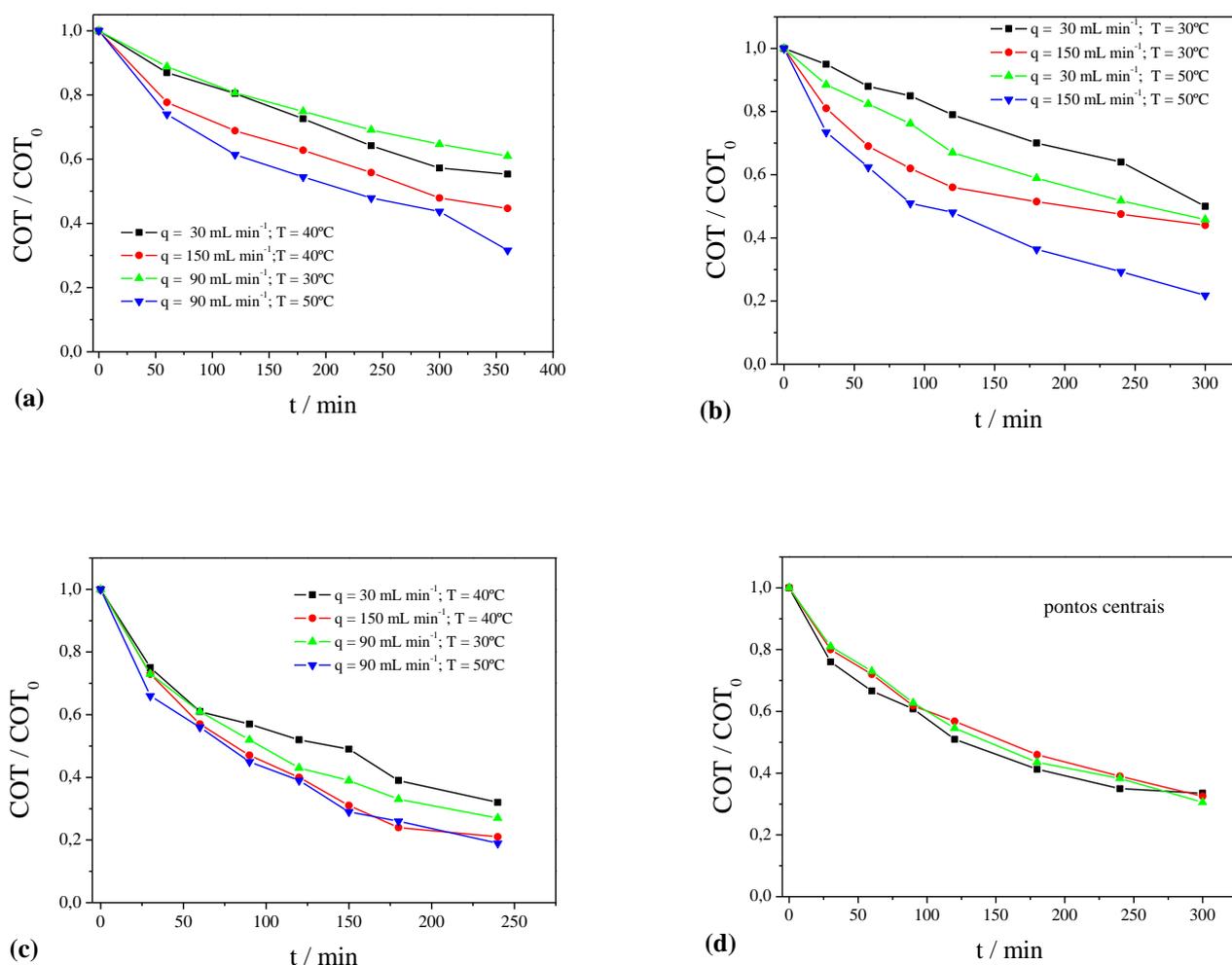


Figura 4.32 - COT normalizada em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm⁻²; (a) 20 mA cm⁻², (c) 30 mA cm⁻² e (d) ponto central: 90 mL min⁻¹, 40 °C e 20 mA cm⁻².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das curvas de DQO normalizada em função do tempo e aplicando-se as Equações 3.6 e 3.8 foram calculados os valores de eficiência de corrente e consumo energético instantâneos mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34 respectivamente. À medida que o tempo de eletrólise aumenta e a concentração do composto orgânico diminui ocorre uma diminuição de ε_I devido às restrições de transporte de massa, daí a razão dos maiores valores de ε_I serem observados quando são utilizadas vazões maiores. A redução da eficiência de corrente é também a principal razão do grande aumento de η_I à medida que a concentração de DQO diminui. Os potenciais de célula variaram pouco ao longo da eletrólise, tendo um efeito menor sobre o valor de η_I . Os valores médios de potencial de célula são mostrados na Tabela 4.4.

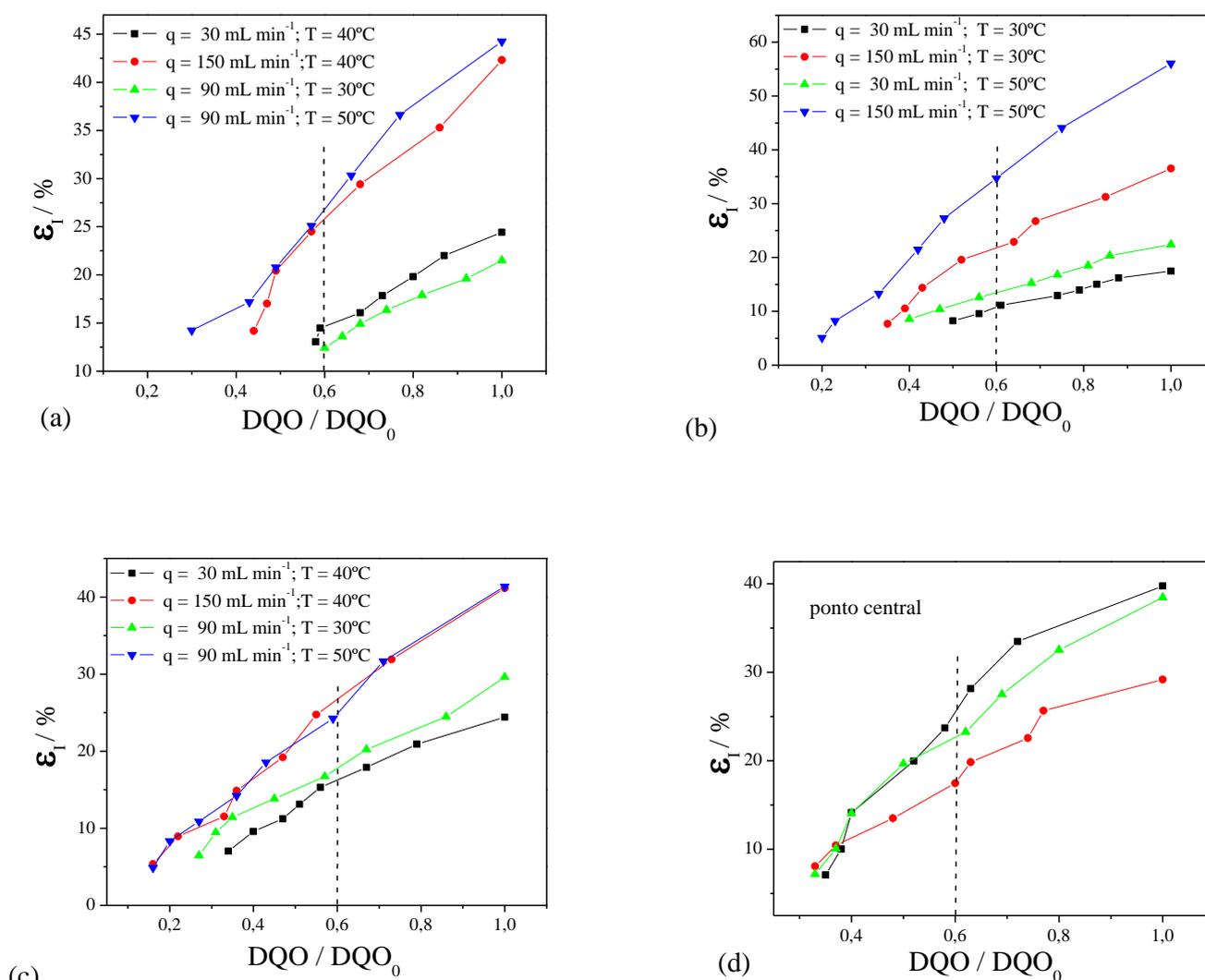


Figura 4.33 – ε_I em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm⁻²; (b) 20 mA cm⁻², (c) 30 mA cm⁻² e (d) ponto central: 90 mL min⁻¹, 40 °C e 20 mA cm⁻².

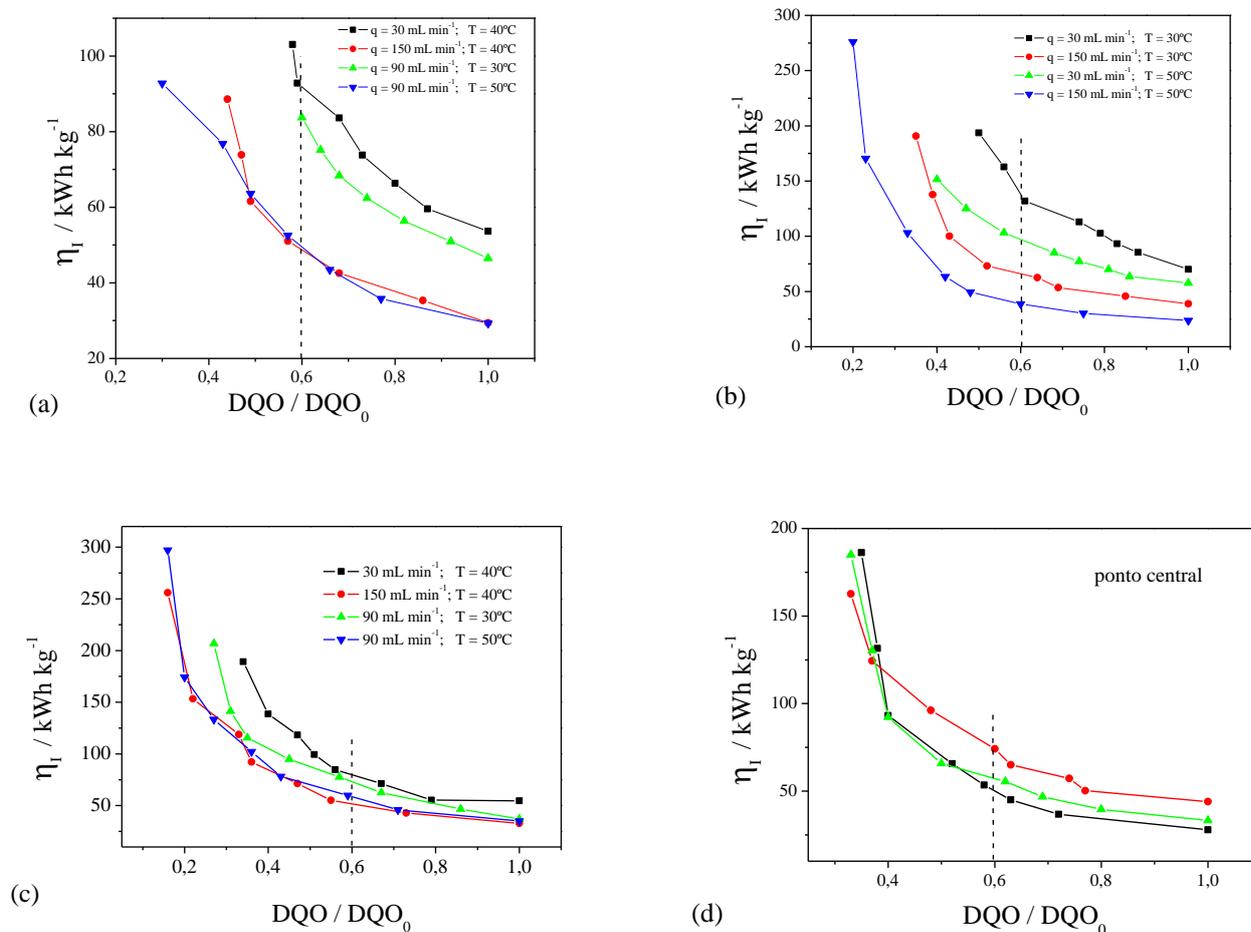


Figura 4.34 – η_I em função do tempo tendo como parâmetros vazão e temperatura. (a) 10 mA cm^{-2} ; (b) 20 mA cm^{-2} , (c) 30 mA cm^{-2} e (d) ponto central: 90 mL min^{-1} , 40°C e 20 mA cm^{-2} .

Ajustando-se as curvas mostradas nas Figuras 4.31 e 4.32 a uma expressão cinética de pseudo primeira ordem (Equação 3.2) determinou-se então as constantes cinéticas k_{DQO} e k_{COT} , respectivamente, mostradas na Figura 4.35.

Analisando-se os valores das constantes cinéticas e levando em consideração as barras de erro associadas à sua determinação, constata-se então que os valores de k_{DQO} e k_{COT} são estatisticamente iguais para uma mesma condição experimental, porém, a cinética foi muito influenciada pelas variáveis investigadas.

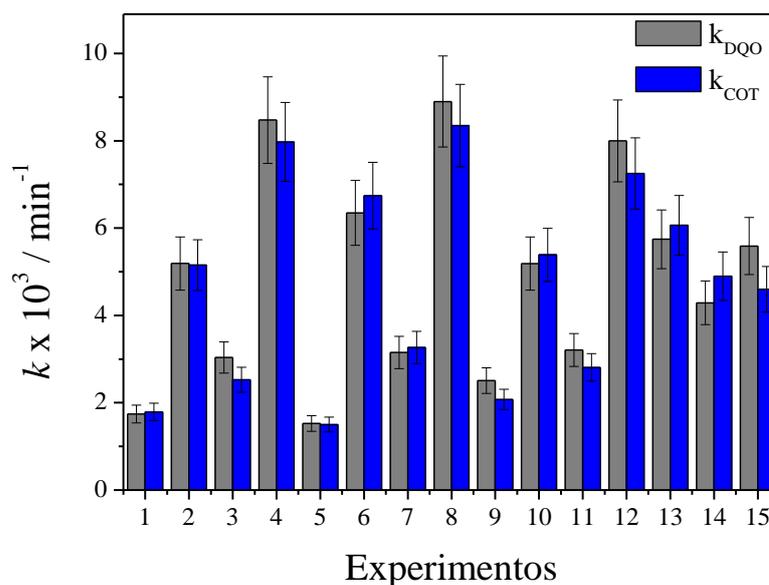


Figura 4.35 – Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para DQO e COT para as condições experimentais mostradas na Tabela 4.3.

Os valores das constantes cinéticas tanto da DQO quanto do COT foram analisados estatisticamente usando o software *Statistica* 8.0 considerando-se um grau de significância de 10% e os resultados indicam que os experimentos realizados com os maiores valores de densidade de corrente e vazão associados a uma temperatura acima de 30°C (experimentos 4, 8 e 12) apresentaram os melhores valores tanto de cinética de degradação quanto de mineralização. Um acréscimo de i causa uma pequena melhoria na cinética, porém, como o processo é controlado por transporte de massa, um aumento da carga fornecida ao processo sem um aumento proporcional da vazão não é efetivo na melhoria do processo, uma vez que as moléculas não estarão disponíveis na superfície do eletrodo para a reação eletroquímica.

As principais respostas analisadas estatisticamente são mostradas na Tabela 4.4. As variáveis independentes estão apresentadas na forma não codificada para permitir melhor visualização das condições experimentais utilizadas. As triplicatas no ponto central foram realizadas para estimar o erro puro.

Tabela 4.4 – Valores k_{DQO} , k_{COT} , R_{DQO} , R_{COT} , $E_{cel,m}$, ε_G e η_G .

EXP	i (mA cm ⁻²)	q (mL min ⁻¹)	T (°C)	k_{DQO} (min ⁻¹)	k_{COT} (min ⁻¹)	R_{DQO} (%)	R_{COT} (%)	$E_{cel,m}$ (V)	ε_G (%)	η_G (kWh kg ⁻¹)
1	10	30	40	0,00174	0,00179	42	45	3,96	19,1	69,4
2	30	30	40	0,00519	0,00515	66	68	4,86	19,1	67,6
3	10	150	40	0,00303	0,00253	56	55	3,73	33,1	37,8
4	30	150	40	0,00847	0,00797	84	79	4,10	32,2	42,5
5	10	90	30	0,00152	0,00150	40	39	3,03	16,8	60,3
6	30	90	30	0,00635	0,00674	72	73	3,77	23,2	54,5
7	10	90	50	0,00315	0,00326	70	68	3,92	34,6	38,0
8	30	90	50	0,00890	0,00835	84	80	4,33	32,4	44,8
9	20	30	30	0,00251	0,00207	50	50	4,30	13,7	105,3
10	20	150	30	0,00519	0,00539	65	56	4,29	28,6	50,3
11	20	30	50	0,00321	0,00281	60	54	3,86	17,6	73,8
12	20	150	50	0,00799	0,00725	80	78	4,06	43,9	31,0
13	20	90	40	0,00574	0,00606	65	67	3,78	31,1	40,8
14	20	90	40	0,00429	0,00489	67	68	3,86	22,9	56,6
15	20	90	40	0,00559	0,00460	67	69	3,86	30,1	43,1

Utilizando-se os valores de DQO determinados através de regressão exponencial foram então calculados os valores instantâneos ε_I e η_I utilizando-se as Equações 3.6 e 3.8, respectivamente. Os valores globais de ε_G foram calculados aplicando-se a Equação 3.7, utilizando-se como limites de integração $t = 0$ ($DQO/DQO_0 = 1$) e o tempo correspondente a uma remoção de 40% da DQO inicial ($t_{40\%} \rightarrow DQO/DQO_0 = 0,6$). Os mesmos limites de integração também foram usados no cálculo de η_G aplicando-se a Equação 3.9, juntamente com os valores médios de E_{cel} . As variáveis dependentes apresentadas na Tabela 4.4 foram analisadas estatisticamente e ajustadas segundo um modelo polinomial que considera, além dos efeitos individuais das variáveis, também seus efeitos quadráticos e de interação.

4.4.3 Cinéticas de degradação e mineralização

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para k_{DQO} e k_{COT} estão mostrados na Tabela A1. Em ambos os casos os valores de F -valor para o modelo foram maiores que os valores de F -distribuição, indicando então a significância estatística do modelo (Montgomery, 1991). Adicionalmente, os valores de F -valor para o erro foram muito inferiores aos valores de F -distribuição, confirmando que os modelos estatísticos obtidos são adequados para representar as variáveis resposta considerando o grau de significância adotado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos diagramas de Pareto das Figuras 4.36(a) e (b) são mostrados os efeitos individuais, quadráticos e de interação das variáveis independentes sobre as cinéticas de degradação (k_{DQO}) e mineralização (k_{COT}), respectivamente.

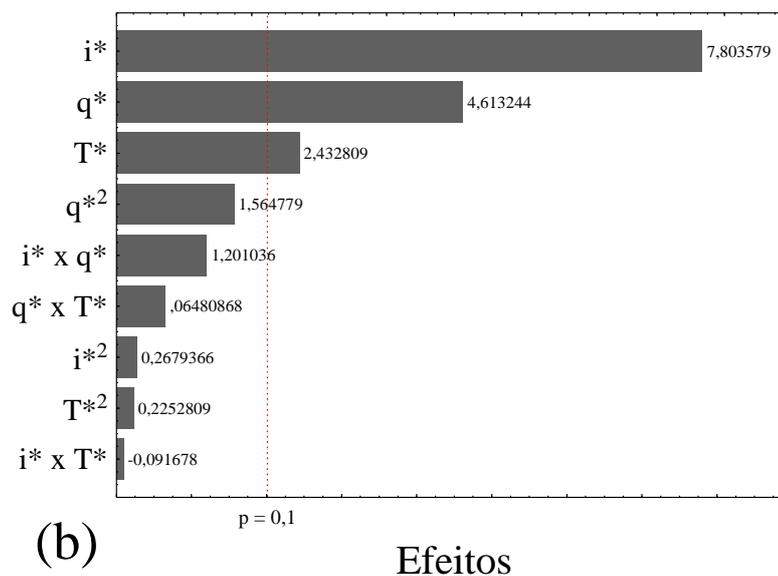
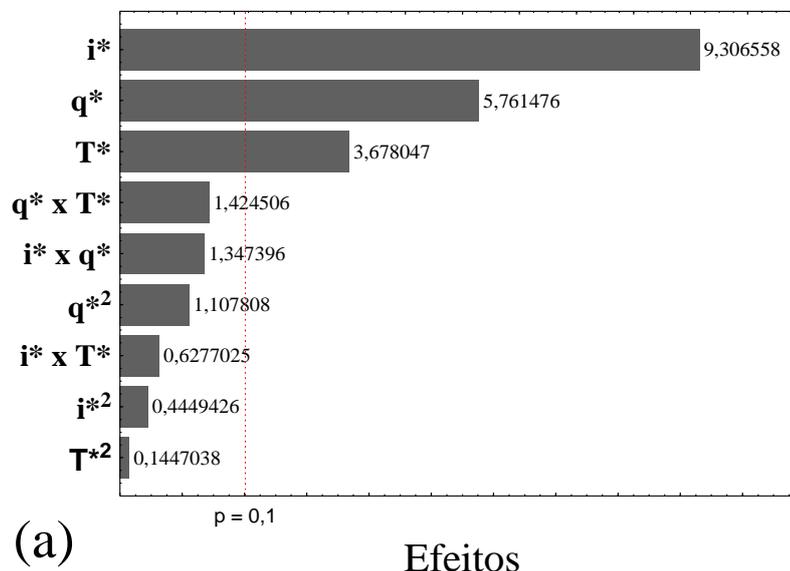


Figura 4.36 – Diagramas de Pareto dos efeitos para (a) k_{DQO} e (b) k_{COT} .

Os efeitos significativos correspondem àqueles que cruzam a linha vermelha correspondente ao valor de $p = 0,1$. Assim, constata-se em ambos os casos que apenas os efeitos individuais das variáveis tiveram influência sobre a cinética do processo, sendo o efeito mais significativo a densidade de corrente, seguido pelo efeito da vazão e da temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Destaca-se o fato de que não houve interação entre as variáveis estudadas, indicando que um aumento de i , independentemente de q e T , sempre leva a um grande aumento da cinética de degradação, o que é esperado, uma vez que mais carga é fornecida ao processo. Contudo, a cinética não fornece informações sobre a seletividade no uso da carga e da energia, ou seja, sobre a eficiência de corrente e o consumo energético, respectivamente.

Considerando-se apenas os efeitos significativos apontados nas Figuras 4.36, obtém-se valores de coeficientes de correlação ao quadrado (R^2) iguais a 0,9264 e 0,9040 para a k_{DQO} e k_{COT} , respectivamente, mostrando que, em ambos os casos mais de 90% dos resultados experimentais podem ser contemplados pelos modelos estatísticos das Equações 4.1 e 4.2. Os valores dos efeitos, do erro e os valores p para todos os fatores sobre k_{DQO} e k_{COT} são mostrados na Tabela A2 e A3, respectivamente.

$$k_{DQO} (x 10^3) = 4,77 + 2,43i^* + 1,51q^* + 0,96T^* \quad (4.1)$$

$$k_{COT} (x 10^3) = 4,32 + 2,39i^* + 1,41q^* + 0,75T^* \quad (4.2)$$

onde i^* , q^* e T^* correspondem, respectivamente, às variáveis densidade de corrente, vazão e temperatura em suas formas codificadas.

Os gráficos de valores preditos e dos resíduos em função dos valores observados mostrados nas Figuras A1 e A2, respectivamente, confirmam também a qualidade do modelo para representar os resultados experimentais. No caso da Figura A2, a aleatoriedade dos resíduos confirma que o modelo polinomial adotado é adequado.

Com base nos modelos estatísticos foram construídas as superfícies de resposta para melhor avaliar o comportamento de k_{DQO} e de k_{COT} em função das variáveis estudadas. Essas superfícies são mostradas na Figura 4.37.

Observa-se que a morfologia das superfícies de resposta tanto para k_{DQO} quanto para k_{COT} são praticamente iguais e que as melhores cinéticas de degradação e mineralização são observadas para os limites superiores das variáveis estudadas, ou seja, 30 mA cm⁻², 150 mL min⁻² e 50 °C. Esses resultados indicam também que a aplicação de valores de i , q e T além do domínio experimental estudado poderiam levar a cinéticas de degradação e mineralização ainda mais rápidas.

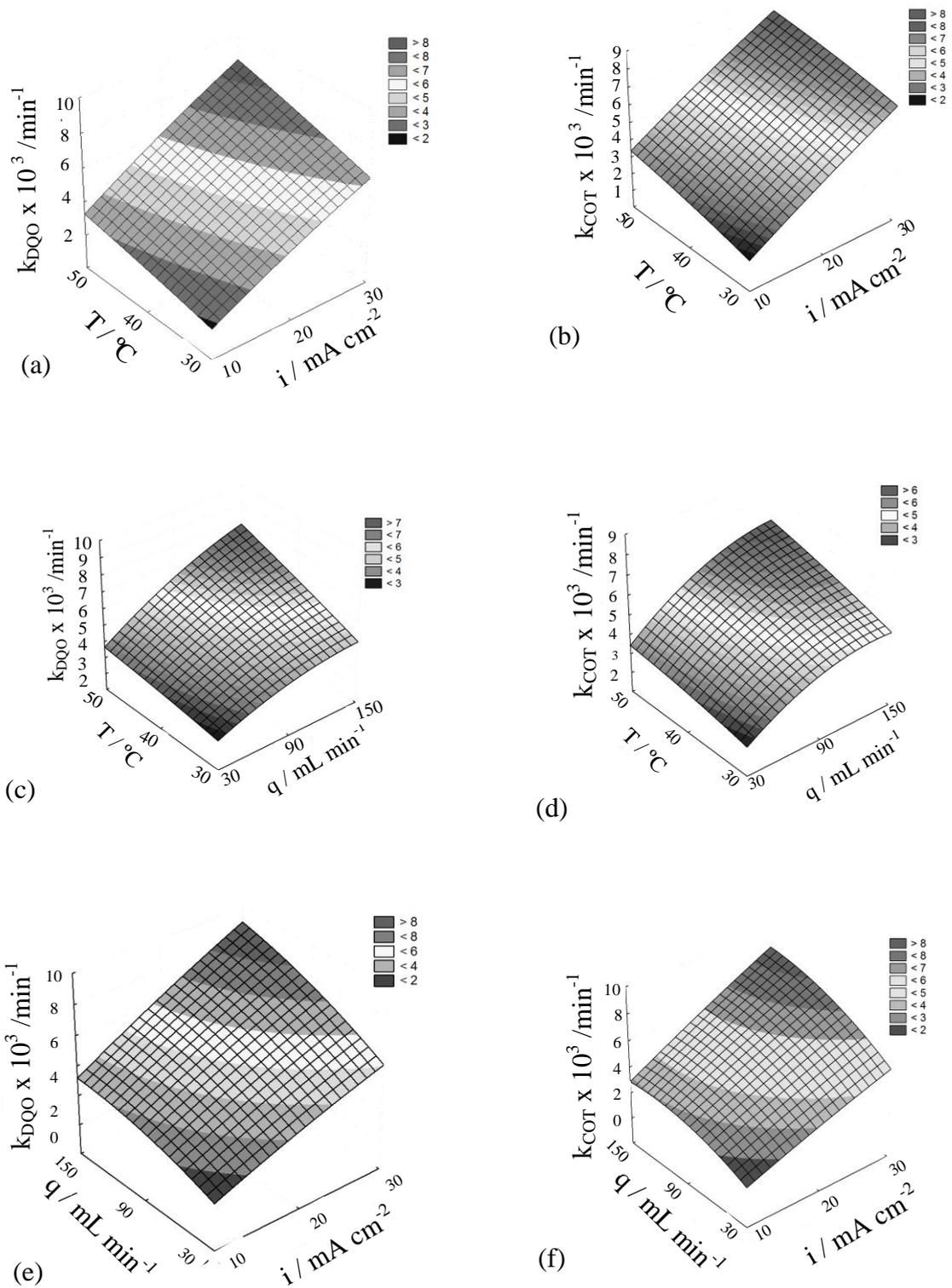


Figura 4.37 – Superfícies de resposta para k_{DQO} (a, b e c) e k_{COT} (d, e e f) em função de i , q e T . $DQO_0 = 540$ ppm, $COT_0 = 200$ ppm. Observação: o valor da terceira variável em cada superfície de resposta está em seu nível intermediário.

O uso de densidades de corrente maiores proporcionou um aumento da taxa de reação que estaria relacionada à produção de mais espécies oxidantes, principalmente radicais hidroxila, indicando que o processo não é totalmente controlado por transporte de massa. Outro fator que poderia contribuir para a melhoria do processo quando a corrente é aumentada seria aquele mostrado esquematicamente na Figura 4.38. Com o aumento de i , uma maior quantidade de HO^\bullet estaria sendo gerada na superfície do eletrodo e seria utilizada então para a oxidação dos intermediários formados, explicando, portanto, o porquê de k_{DGO} e k_{COT} aumentarem em função do aumento de i .

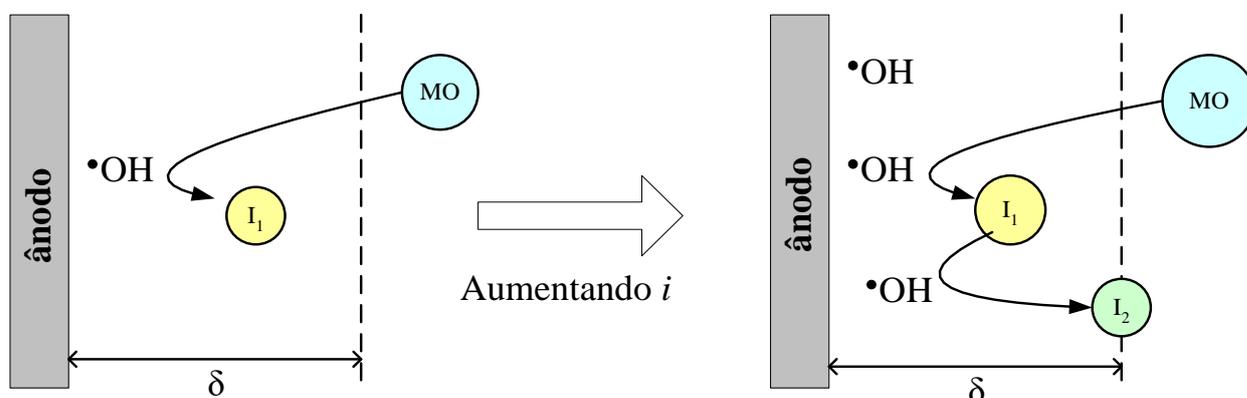


Figura 4.38 – Representação esquemática do efeito de i sobre a cinética de degradação. MO = molécula orgânica, I_1 = intermediário da reação de oxidação de MO, I_2 = intermediário mais oxidado que I_1 e δ = camada limite hidrodinâmica.

Quanto à temperatura, seu efeito sobre a cinética da reação poderia ser interpretada segundo a relação de Arrhenius, em que o aumento da temperatura causa uma diminuição da energia de ativação. No caso de reações eletroquímicas, isso se traduziria em uma diminuição do sobrepotencial de ativação, o que levaria a uma maior produção de OH^\bullet em temperaturas mais elevadas, causando assim um aumento das cinéticas de degradação e mineralização observadas (Santos *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2009). Outro efeito importante da temperatura é que ela também influencia na transferência de massa, uma vez que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura. É importante salientar também que não haviam compostos voláteis na solução que pudessem proporcionar uma diminuição da COT devido à volatilização.

Do ponto de vista prático, este resultado é interessante porque o próprio calor gerado no processo por efeito Joule é capaz de elevar a temperatura da solução para valores entre 40 e 50 °C, dispensando assim a necessidade de uma fonte externa de calor e, conseqüentemente, diminuindo custos.

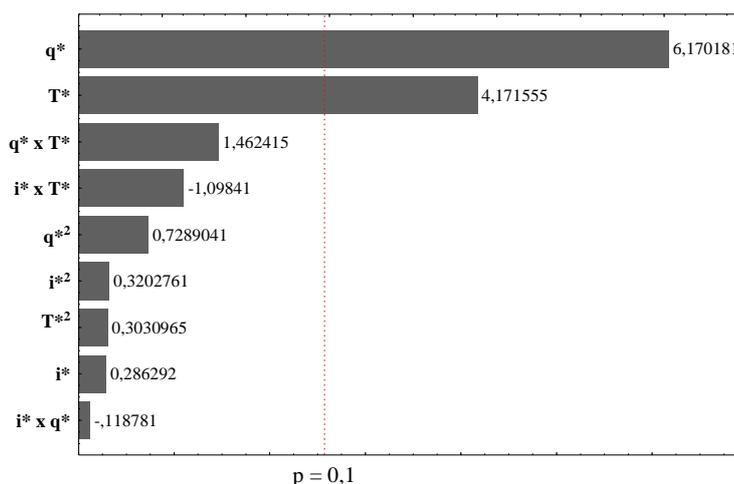
Outra maneira de se aumentar a cinética do processo de eletroxidação seria através do aumento da vazão. Como o processo é controlado por transporte de massa, o aumento da vazão causa um incremento do coeficiente de transporte de massa ($k_m = D/\delta$) através da diminuição da espessura da camada limite (δ). No caso do eletrodo tridimensional, a turbulência proporcionada pela matriz porosa contribuirá significativamente para a diminuição de δ e, conseqüentemente, para o aumento de k_m (Pletcher e Walsh, 1990).

Considerando que as superfícies de resposta da Figura 4.37 indicam que os maiores valores de k_{DQO} e k_{COT} são obtidos aplicando-se os maiores valores de i , q e T , ou seja, valores de i^* , q^* e T^* iguais a +1; utilizando-se esse valor nas Equações 4.1 e 4.2 obtêm-se valores de k_{DQO} e k_{COT} iguais a 0,0097 e 0,0089 min⁻¹, respectivamente. Nestas condições, após 300 minutos de eletrólise, haveria uma remoção de 95% de DQO e 93% de COT.

4.4.4 Eficiência de corrente e consumo energético globais

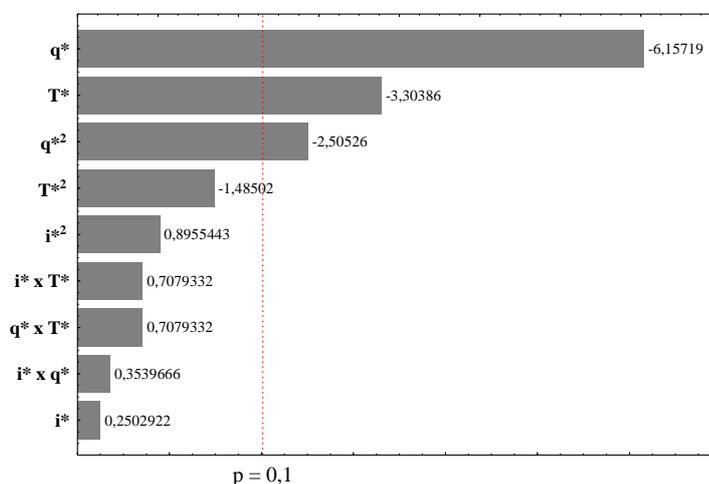
Os resultados da análise de variância (ANOVA) para ε_G e η_G estão mostrados na Tabela A1. Novamente, em ambos os casos, os valores de *F-valor* para o modelo foram maiores que os valores de *F-distribuição*, indicando então a significância estatística do modelo. Adicionalmente, os valores de *F-valor* para o erro foram muito inferiores aos valores de *F-distribuição*, confirmando que os modelos estatísticos obtidos são adequados para representar as variáveis resposta considerando o grau de significância adotado.

Nos diagramas de Pareto dos efeitos mostrados na Figura 4.39 são apresentados todos os efeitos individuais quadráticos e de interação das variáveis sobre ε_G e η_G respectivamente. Verifica-se que, para um grau de significância de 90%, apenas os efeitos da vazão e da temperatura foram significativos sobre ε_G , enquanto para η_G houve também um efeito quadrático da vazão, responsável pela curvatura observada nas superfícies de resposta da Figura 4.40.



(a)

Efeitos



(b)

Efeitos

Figura 4.39 – Diagramas de Pareto dos efeitos sobre (a) ε_G e (b) η_G .

Dentro do intervalo de densidades de corrente estudado não se verificou nenhuma influência desta variável sobre o processo de eletroxidação, porém, por outro lado, e conforme já discutido anteriormente, a vazão exerce uma grande influência uma vez que o processo é também controlado por transporte de massa, ou seja, a melhoria de k_m proporcionada pelo aumento da vazão e da turbulência no interior do eletrodo poroso causa uma grande melhoria de ε_G e η_G . Uma vez aplicado um valor de i , o aumento de k_m promove um aumento da concentração de moléculas na superfície do eletrodo disponíveis para reagir com as espécies oxidantes produzidas (Figura 4.38) e, conseqüentemente, há um melhor aproveitamento da carga elétrica e da energia fornecida e, conseqüentemente, o valor de ε_G aumenta e de η_G diminui, conforme demonstrado nas Figuras 4.40(a) e (b), respectivamente. Com relação à temperatura, o mesmo efeito observado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

para a cinética de eletroxidação também foi observado para ε_G e η_G , ou seja, o aumento da temperatura causa uma melhoria do processo em termos de eficiência e consumo energético (Figura 4.40(b)).

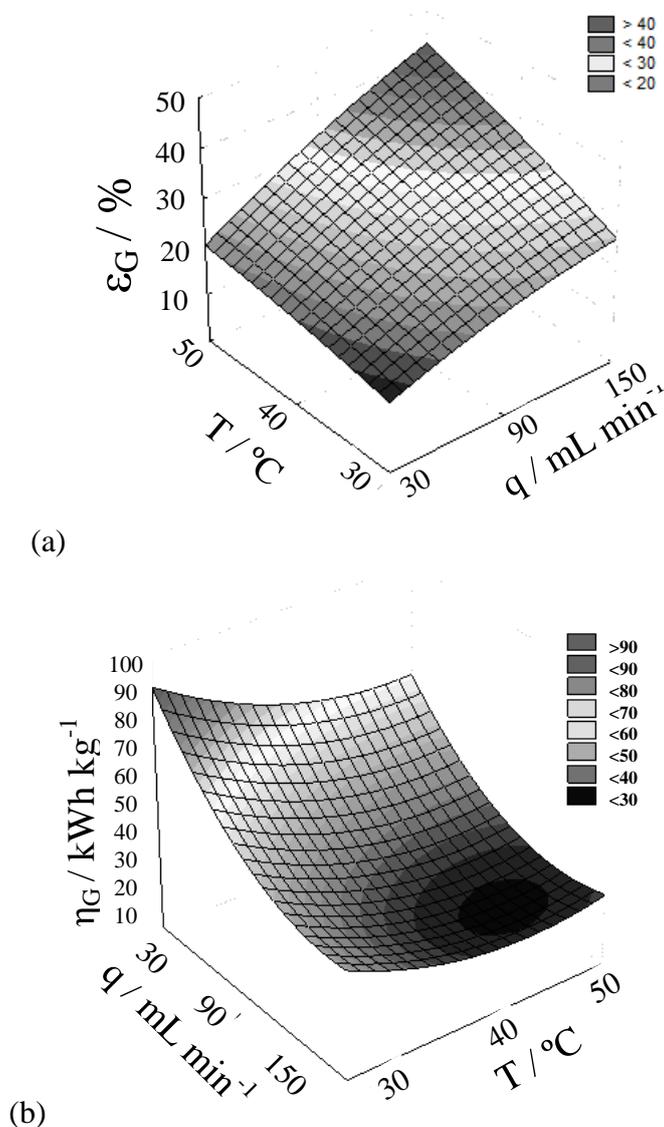


Figura 4.40 – Superfícies de resposta para ε_G (a) e η_G (b) em função de q e T . $DQO_0 = 540 \text{ mg L}^{-1}$, $COT_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ e $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

Considerando-se apenas os efeitos significativos apontados nas Figuras 4.39 obtém-se valores de R^2 iguais a 0,8591 e 0,8552 para ε_G e η_G , mostrando que em ambos os casos mais de 85% dos resultados experimentais podem ser contemplados pelos modelos estatísticos das Equações 4.3 e 4.4, respectivamente. Os valores dos efeitos, do erro e os valores p para todos os fatores sobre ε_G e η_G são mostrados nas Tabelas A4 e A5, respectivamente.

$$\varepsilon_G = 26,2 + 8,54q^* + 5,77T^* \quad (4.3)$$

$$\eta_G = 45,0 - 15,4 q^* - 4,63q^{*2} - 8,27T^* \quad (4.4)$$

Os gráficos de valores preditos e dos resíduos em função dos valores observados mostrados nas Figuras A3 e A4, respectivamente, confirmam a adequabilidade do modelo para representar os resultados experimentais. No caso da Figura A4, a aleatoriedade dos resíduos confirma que o modelo polinomial adotado é adequado.

Utilizando-se as Equações 4.3 e 4.4 para calcular ε_G e η_G para os maiores valores de i e q (i^* e q^* iguais a +1), obtêm-se então os melhores valores destas variáveis dentro do domínio experimental estudado, ou seja, 40,5% de eficiência global e 16,7 kWh kg⁻¹ de consumo energético específico.

Considerando que os resultados do planejamento fatorial apontaram que o aumento de i e q causam um grande aumento da cinética e das eficiências de degradação e mineralização, na seção 4.4.5 e 4.4.6 foram investigados valores destas duas variáveis separadamente, para além daqueles contidos no domínio experimental do planejamento. O objetivo foi verificar se o aumento da corrente e da vazão poderia levar a cinéticas mais rápidas, mantendo-se ou até mesmo melhorando a eficiência de corrente e o consumo energético.

4.4.5 Influência da densidade de corrente sobre o processo de degradação e mineralização do ZAPP QI 620

Nesta seção estudou-se e comparou-se o processo de degradação e mineralização em função de cinco densidades de corrente: 10, 20, 30, 40 e 50 mA cm⁻². Neste caso, estudou-se duas densidades de corrente maiores do que aquelas utilizadas no planejamento.

A Figura 4.41 mostra os resultados de DQO e COT normalizadas em função do tempo e as constantes cinéticas de pseudo primeira ordem k_{DQO} e k_{COT} . Verifica-se que o aumento de i promove uma melhoria da cinética de degradação (Figura 4.41(a)) e mineralização (Figura 4.41(b)), porém, ao final das eletrólises, observou-se que o eletrodo de CVR/PbO₂, ou, mais especificamente, o substrato de CVR, havia perdido sua estabilidade mecânica, tornando-se bastante frágil e quebradiço, indicando então que eletrólises em

RESULTADOS E DISCUSSÃO

densidades de corrente maiores que 40 mA cm^{-2} são proibitivas e talvez se constitua na maior desvantagem do eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂ até o momento. Portanto, a busca por substratos mais estáveis do ponto de vista eletroquímico que possam vir a substituir o CVR possibilitaria a aplicação de densidades de correntes maiores, aumentando a cinética do processo e diminuindo o tempo de tratamento, principalmente em situações em que a concentração do composto orgânico é mais elevada.

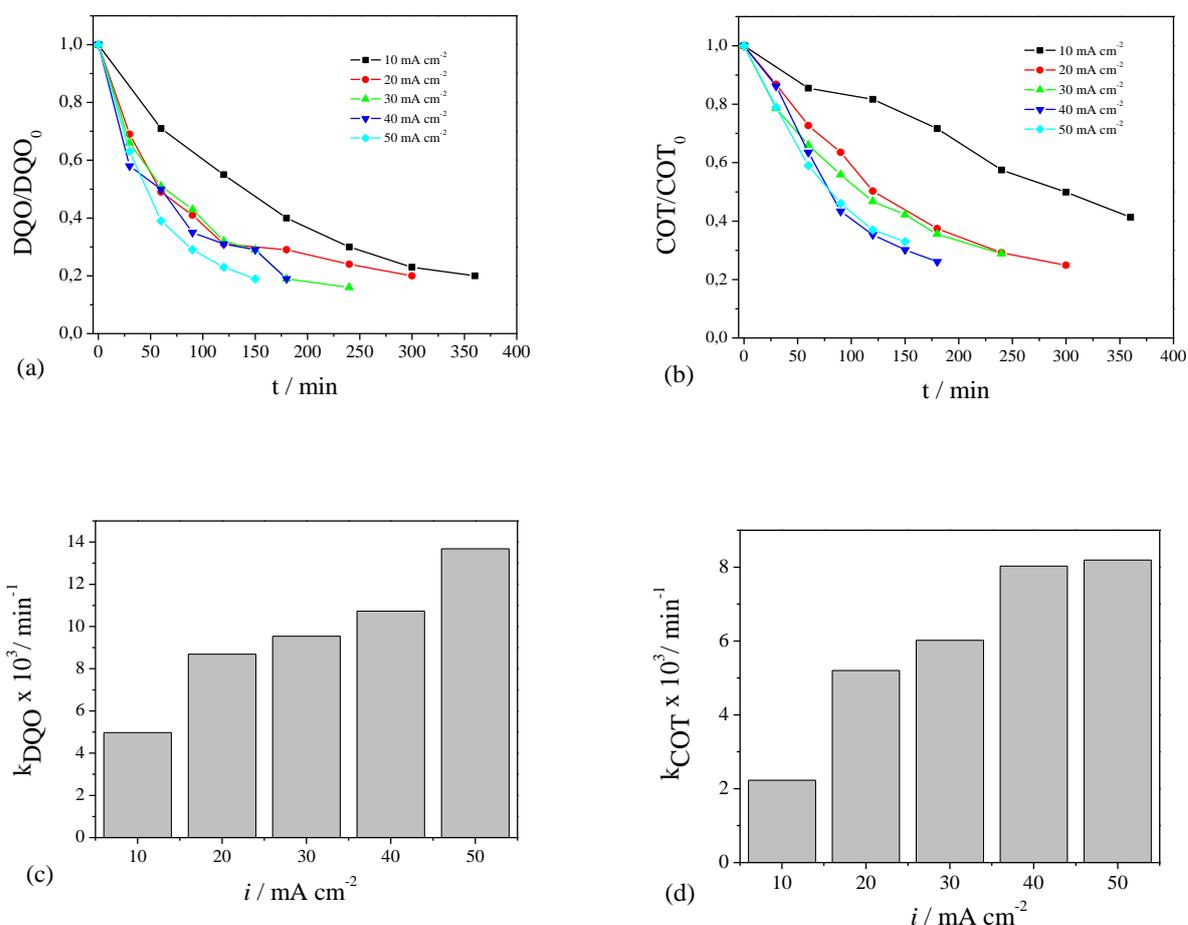


Figura 4.41 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função do tempo e k_{DQO} (c) e k_{COT} (d) em função de i . $q = 90 \text{ mL min}^{-1}$, $DQO_0 = 540 \text{ mg L}^{-1}$, $COT_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$.

Com relação à eficiência do processo, os gráficos da Figura 4.42 mostram que o processo é um pouco mais eficiente quando se aplica 10 e 20 mA cm^{-2} , porém, para os demais valores de i , as eficiências globais são praticamente iguais, o que leva a valores de η_G entre 50 e 60 kWh kg^{-1} (Figura 4.43) para a remoção de 40% da DQO da solução quando se aplica densidades de corrente entre 30 e 50 mA cm^{-2} .

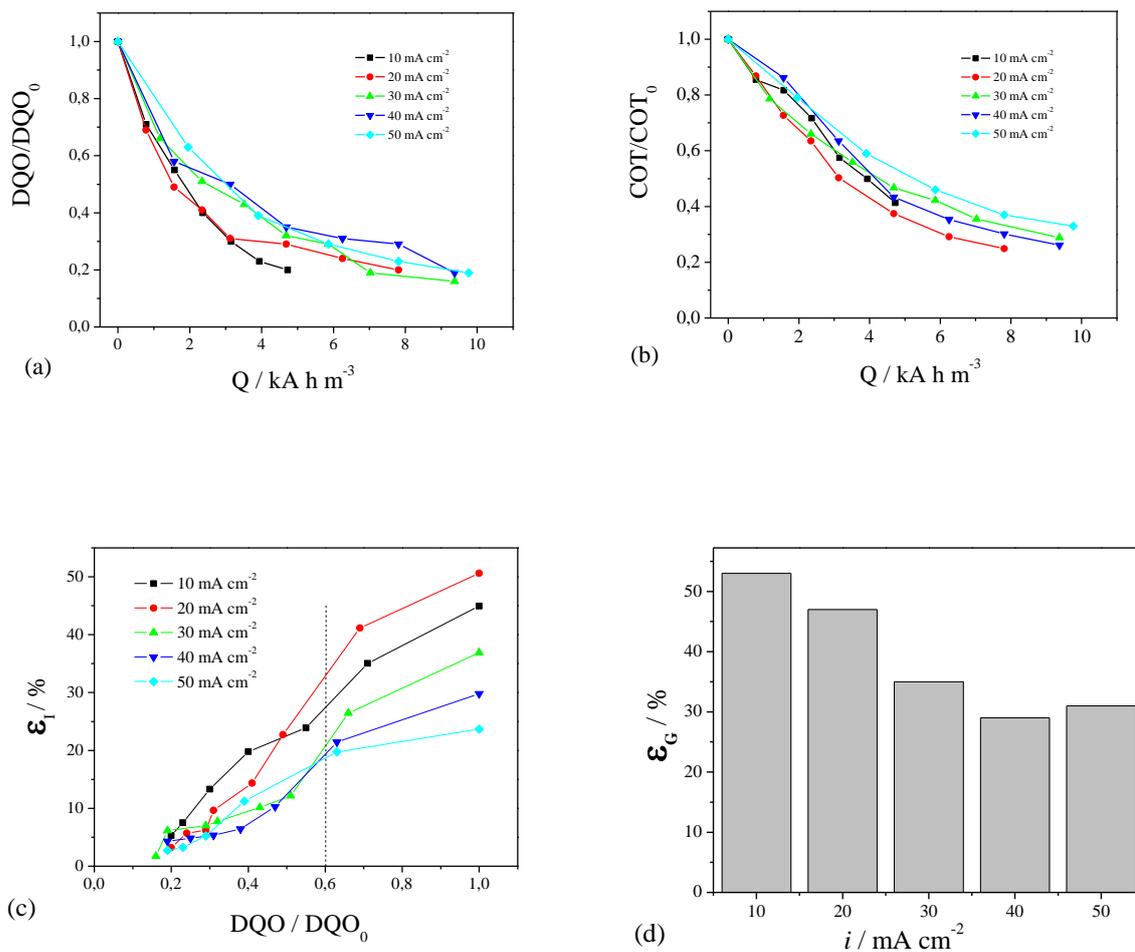


Figura 4.42 – DOQ (a) e COT (b) normalizadas em função da carga, ε_1 (c) e ε_G (d) para o processo de degradação do ZAPP QI 620 para diferentes valores de i .

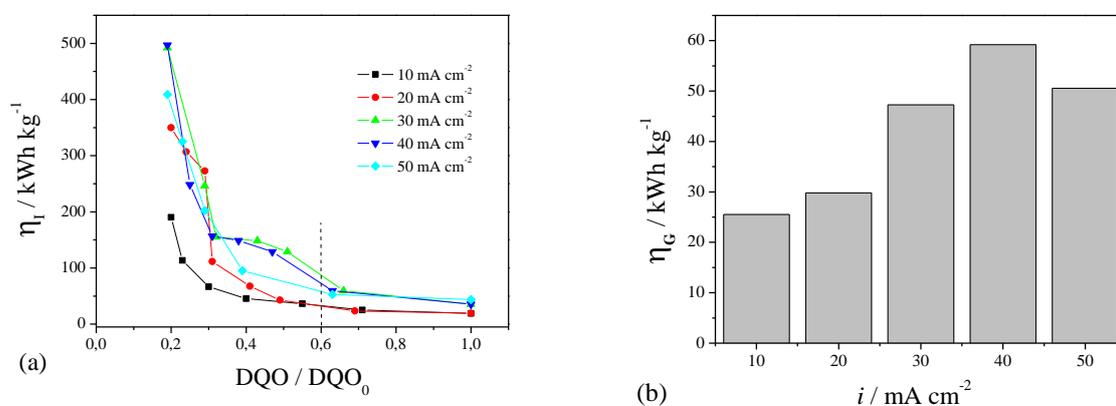


Figura 4.43 – (a) η_1 em função da DQO normalizada e (b) η_G em função de i para o processo de degradação do ZAPP QI 620.

Em suma, apesar da confirmação da tendência apontada anteriormente pelos resultados do planejamento fatorial de que o aumento de i leva a uma melhoria do processo do ponto de vista cinético, sem afetar significativamente ε_G e η_G , verificou-se que o aumento de i para valores maiores que 40 mA cm^{-2} se torna impraticável devido a limitações relativas à estabilidade do substrato de CVR utilizado. Assim, para se garantir a integridade do eletrodo durante a eletrólise em todos os demais experimentos, decidiu-se por utilizar uma densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

4.4.6 Influência da vazão sobre o processo de degradação e mineralização do ZAPP QI 620

De acordo com os resultados do planejamento fatorial, a vazão foi a segunda variável que mais afetou as cinéticas de degradação e mineralização e foi a variável que mais influência teve sobre ε_G e η_G , portanto, nesta seção estudou-se o efeito da vazão para valores além de 150 mL min^{-1} , mantendo-se o valor de i constante em 30 mA cm^{-2} . A temperatura foi mantida em $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma vez que no sistema experimental da Figura 3.4 utilizava-se uma bomba peristáltica, cuja vazão máxima era de 180 mL min^{-1} , ou seja, um valor pouco superior à vazão máxima utilizada no planejamento fatorial, decidiu-se então por substituir o sistema experimental pelo mostrado na Figura 3.12, em que se empregou uma bomba centrífuga que permitiu o uso de vazões acima de 1500 mL min^{-1} .

Considerando-se que a concentração do composto orgânico é baixa e o processo é também controlado por transferência de massa, um aumento da cinética e da eficiência do processo seria esperado.

A Figura 4.44 mostra os resultados de degradação e as constantes cinéticas para as vazões estudadas. O aumento da vazão para valores maiores que 1500 mL min^{-1} não causou uma melhoria significativa da cinética de remoção da DQO, indicando que a espessura da camada limite hidrodinâmica (Figura 4.38) já tendia a zero ($\delta \rightarrow 0$). Por outro lado, o aumento da vazão causou uma melhoria da cinética de mineralização, indicando que as espécies intermediárias na superfície do eletrodo poderiam estar sendo degradadas para intermediários mais oxidados.

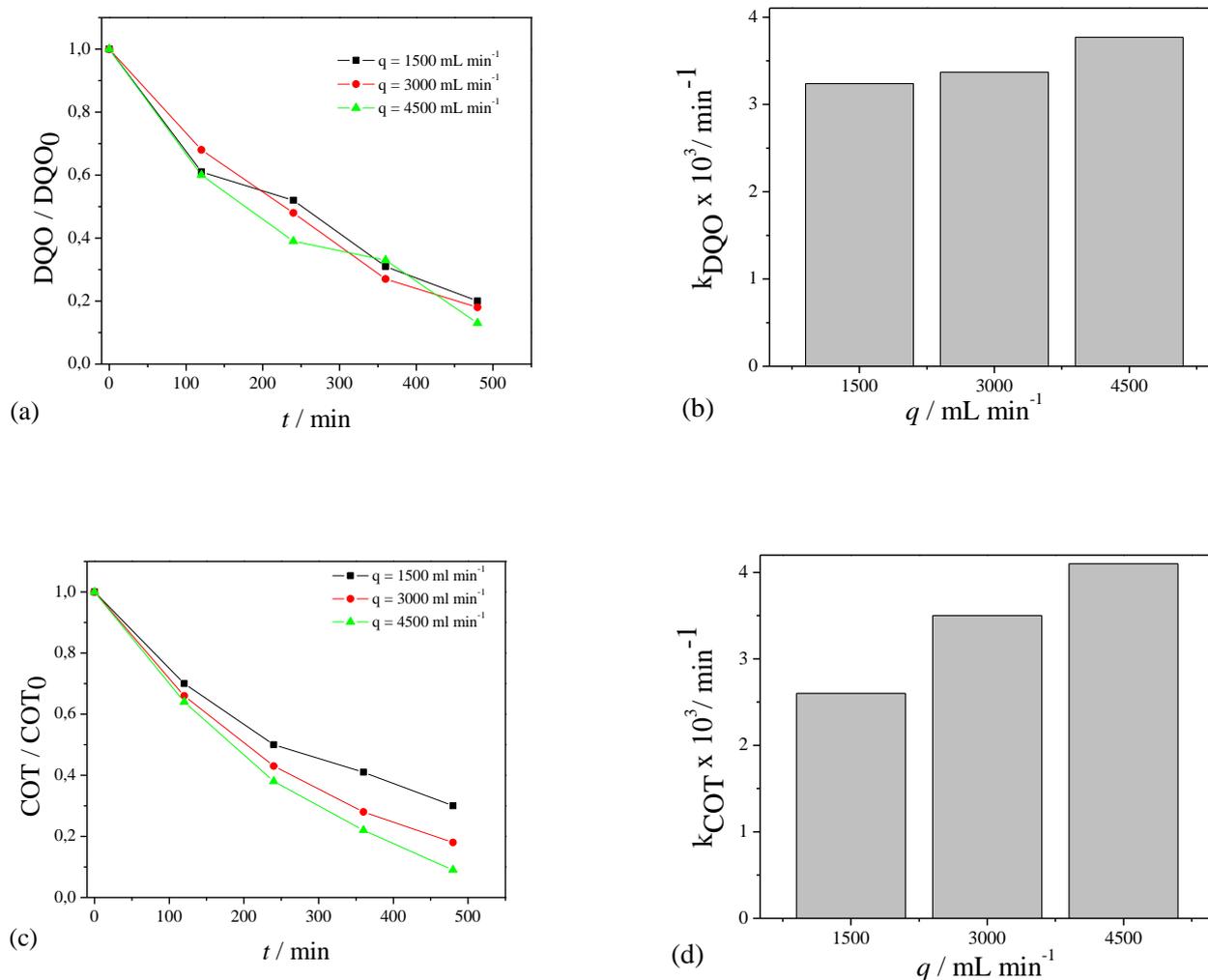


Figura 4.44 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função do tempo e k_{DQO} (c) e k_{COT} (d) em função de q . $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $DQO_0 = 359 \text{ mg L}^{-1}$, $COT_0 = 137 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$.

Comparando-se as Figuras 4.40 e 4.45, constata-se que o aumento da vazão levou a um aumento expressivo de ε_G (de 18% para a vazão de 150 mL min^{-1} para 65% para a vazão de 1500 mL min^{-1}) e, conseqüentemente, a uma diminuição, também expressiva, de η_G (de 72 kWh kg^{-1} para a vazão de 150 mL min^{-1} para 33 kWh kg^{-1} para a vazão de 1500 mL min^{-1}). Cabe informar que, neste caso, os valores de ε_G e η_G foram calculados utilizando-se como limites de integração $t = 0$ ($DQO/DQO_0 = 1$) e o tempo correspondente a uma remoção de 80% da DQO inicial ($t_{80\%} \rightarrow DQO/DQO_0 = 0,2$).

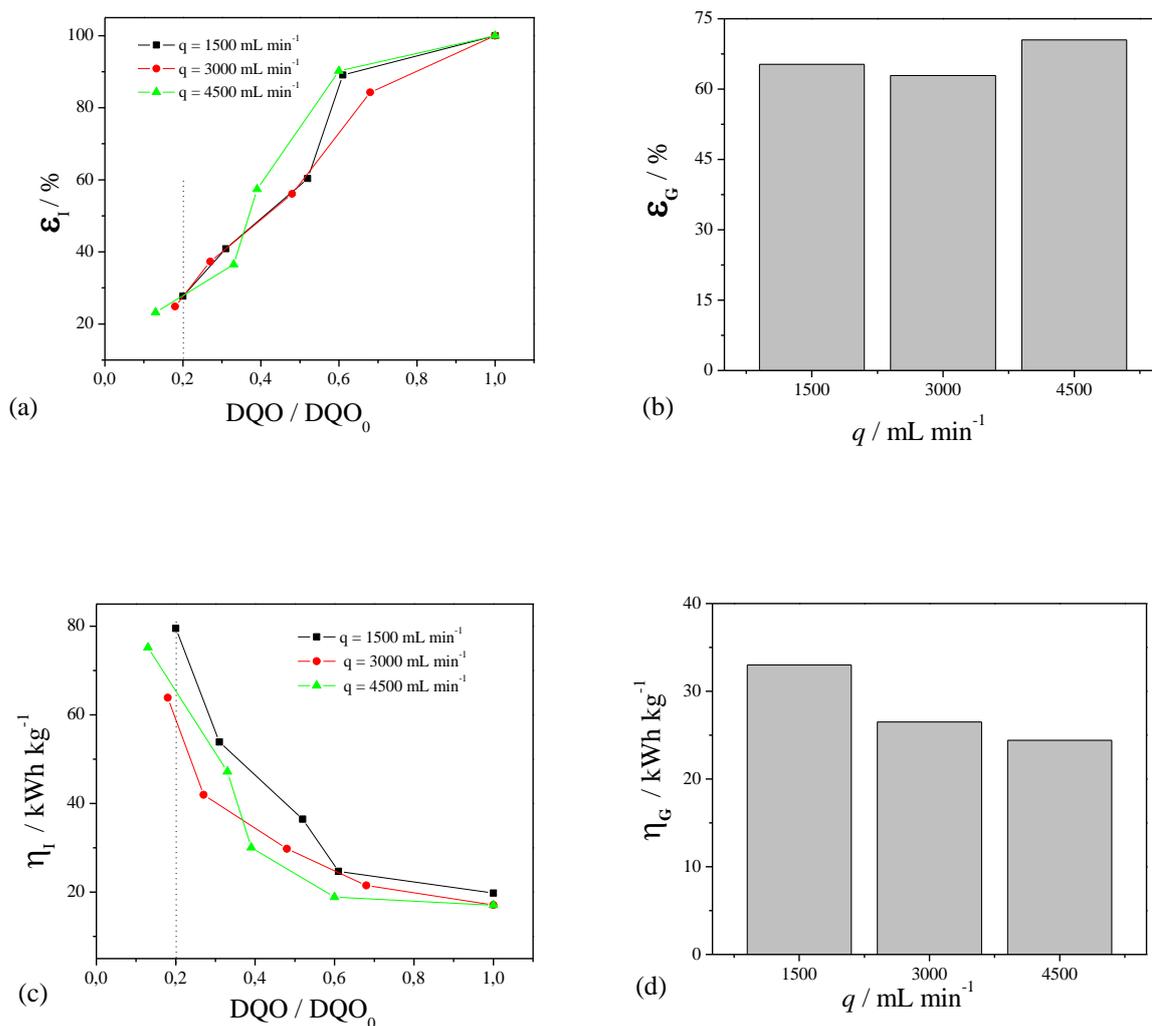


Figura 4.45 – ε_I (a) e η_I (c) em função da DQO normalizada para o processo de degradação do ZAPP QI 620 para diferentes valores de q . ε_G (b) e η_G (d) em função de q . $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $DQO_0 = 359 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$.

Em suma, pode-se inferir que a grande melhoria no processo ocasionada pelo aumento do transporte de massa em função do aumento da vazão poderia compensar a restrição, em termos operacionais, do eletrodo de CVR/PbO $_2$, de poder trabalhar com uma densidade de corrente máxima de 30 mA cm^{-2} , conforme já discutido anteriormente.

4.5 Comparação da degradação do ZAPP QI 620 empregando diferentes eletrodos

Na Figura 4.46 são mostrados os resultados das cinéticas de degradação e mineralização do herbicida ZAPP QI 620 empregando filmes de PbO₂ depositados sobre substrato plano e tridimensional e também os resultados obtidos utilizando o DDB. É importante salientar que os experimentos foram realizados nas mesmas condições hidrodinâmicas, isto é, empregando-se a mesma velocidade de escoamento ($u = 0,2 \text{ m s}^{-1}$) para os três eletrodos e mantendo-se a mesma relação área de eletrodo/volume de eletrólito. Estas condições eram necessárias para permitir uma efetiva comparação entre os eletrodos. Para o CVR/PbO₂ aplicou-se também uma velocidade de escoamento maior ($0,6 \text{ m s}^{-1}$), com o objetivo de verificar a influência dessa variável sobre a cinética de mineralização.

Como esperado, o eletrodo tridimensional apresentou taxas de degradação e mineralização mais rápidas quando comparado ao eletrodo plano, devido às mesmas razões já apresentadas anteriormente para a degradação do corante AR 19, ou seja, o CVR proporcionou uma maior área superficial e uma melhoria do coeficiente de transporte de massa.

No entanto, o resultado mais interessante consiste no fato do CVR/PbO₂ ter apresentado cinética de degradação similar ao DDB (Figura 4.46(a)), que é reconhecidamente na literatura como o melhor ânodo para eletroxidação de compostos orgânicos (Marselli *et al.*, 2003). É possível observar que a cinética de mineralização usando o CVR/PbO₂ foi um pouco menor do que a apresentada para o DDB (Figura 4.46(b)), nas mesmas condições hidrodinâmicas, porém quando aumentou-se a velocidade de escoamento para $0,6 \text{ m s}^{-1}$ observou-se que as cinéticas são praticamente iguais.

Estes resultados mostram que o DDB poderia ser satisfatoriamente substituído pelo CVR/PbO₂ em um processo de tratamento de efluentes. Resultados semelhantes de eficiência de corrente e consumo energético (Figura 4.47) podem ser obtidos para os dois eletrodos apenas aumentando a velocidade de escoamento, proporcionando cinéticas de mineralização parecidas, porém, o custo de investimento no caso do CVR/PbO₂ seria muito menor, considerando o elevado preço do eletrodo de DDB.

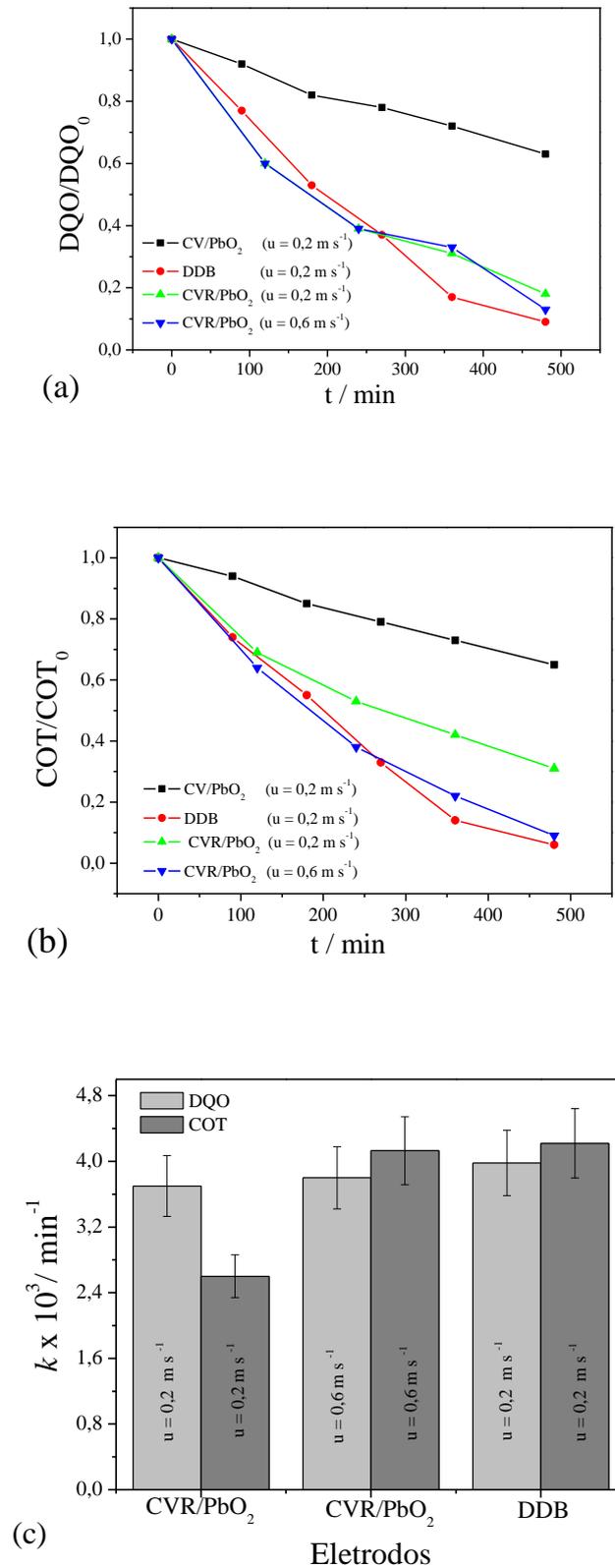


Figura 4.46 – DQO (a) e COT (b) normalizadas em função do tempo; (c) k_{DQO} e k_{COT} para os eletrodos CVR/PbO₂ e DDB. DQO₀ = 378 mg L⁻¹, COT₀ = 139 mg L⁻¹, $i = 30$ mA cm⁻², $T = 30^{\circ}\text{C}$ e Área/Volume = 6,25 cm² mL⁻¹.

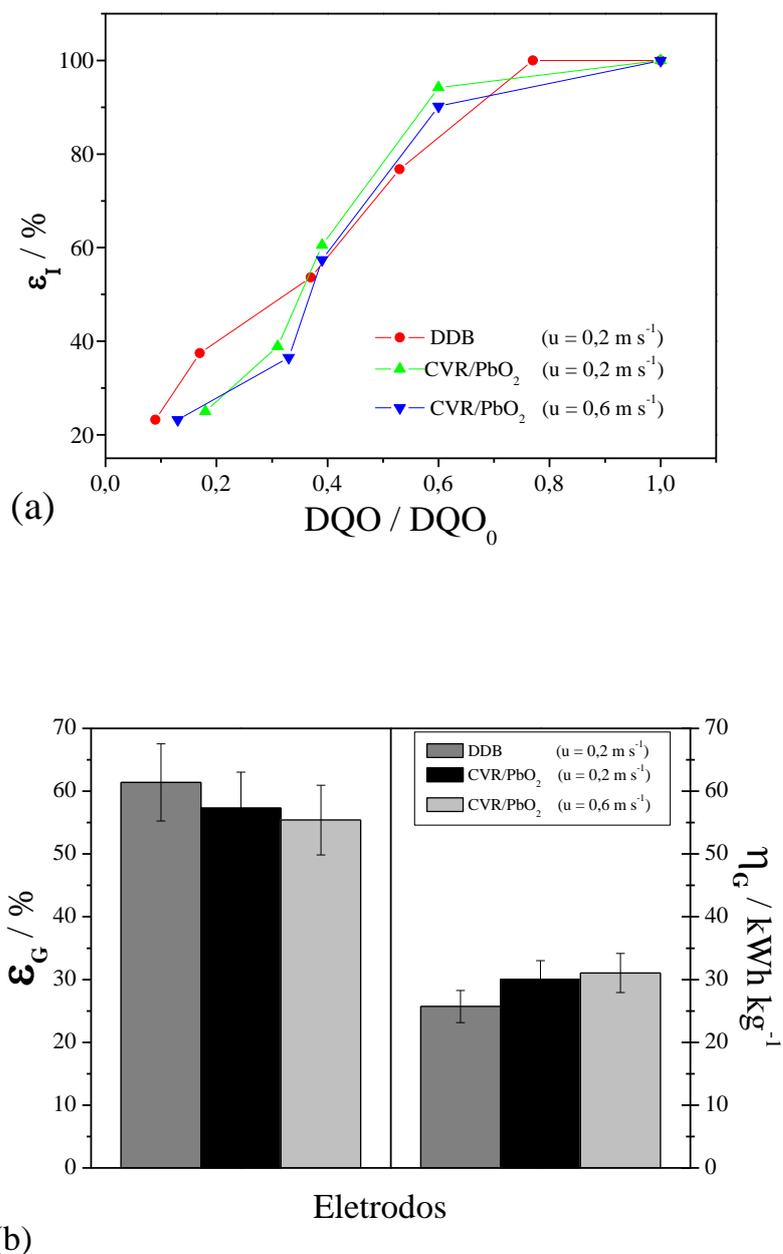


Figura 4.47 – (a) ϵ_I em função da DQO normalizada e (b) ϵ_G e η_G para os eletrodos CVR/PbO₂ e DDB. $DQO_0 = 378 \text{ mg L}^{-1}$, $COT_0 = 139 \text{ mg L}^{-1}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\text{Área/Volume} = 6,25 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$.

Considerando-se os resultados promissores obtidos para a degradação do herbicida, decidiu-se fazer uma comparação entre o eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂ e o DDB frente à degradação eletroquímica de outros compostos orgânicos. O fenol foi

RESULTADOS E DISCUSSÃO

selecionado, pois serve como molécula padrão para estudos de degradação eletroquímica, além de ser um composto presentes em muitos efluentes industriais (Cañizares, 2005).

Na Figura 4.48 é apresentada a cinética de remoção de COT para o CVR/PbO₂ e o DDB, empregando-se novamente a mesma velocidade de escoamento e mantendo-se a mesma relação área de eletrodo / volume de eletrólito utilizadas para a realização dos experimentos mostrados na Figura 4.46.

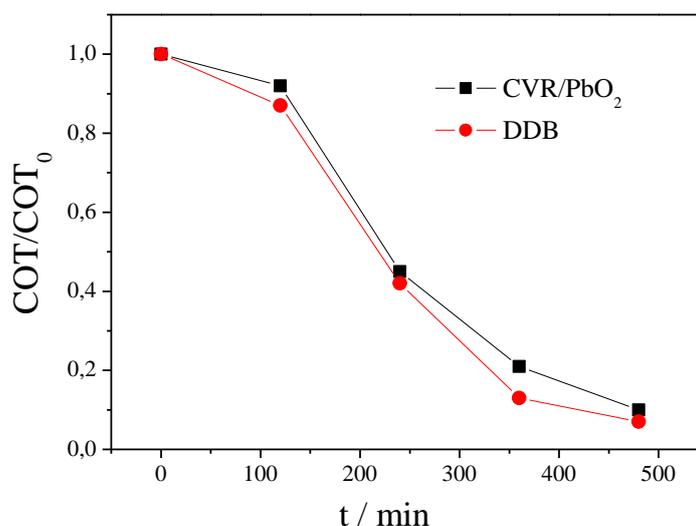


Figura 4.48 – COT normalizada em função do tempo. $COT_0 = 214 \text{ mg L}^{-1}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $u = 0,6 \text{ m s}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\text{Área/Volume} = 6,25 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$.

De acordo com Figura 4.48, as cinéticas de degradação foram muito parecidas para os dois eletrodos, com constantes de pseudo-primeira ordem com valores de $3,3 \times 10^{-3}$ e $3,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o CVR/PbO₂ e DDB, respectivamente. Comparando-se as cinéticas de degradação do fenol e do herbicida, verifica-se que a degradação deste último ocorre de forma mais rápida que o fenol.

Finalmente, esses resultados reafirmam o que já foi discutido anteriormente de que o eletrodo tridimensional poderia levar a resultados de desempenho na eletrooxidação semelhantes ao obtido com o DDB, porém com custos muito menores.

4.6 Estabilidade do Eletrodo CVR/PbO₂

Estudou-se a estabilidade do eletrodo de CVR/PbO₂ de 60 ppi medindo-se a variação do potencial de célula ao longo do tempo. O eletrólito suporte continha apenas Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, mantido a 30°C. A vazão foi mantida constante em 1500 mL min⁻¹ e a densidade de corrente aplicada foi de 30 mA cm⁻². O reator eletroquímico usado para a avaliação da estabilidade do eletrodo foi o mesmo da Figura 3.11, porém com algumas modificações no coletor de corrente.

Para o experimento de 24 horas o contato elétrico com o ânodo de CVR/PbO₂ era feito com um fio de platina fixado com cola de carbono; verificou-se que praticamente não havia resistência entre os contatos elétricos. Para o experimento de 48 horas esse contato foi modificado e utilizou-se placas de um eletrodo dimensionalmente estável (ADE) de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, conforme mostrado na Figura 4.49. A mudança do contato elétrico visava a utilização de algo mais factível do ponto de vista de um reator comercial. Mediu-se também a resistência de contato entre o CVR e o ADE (coletor de corrente) e novamente verificou-se que a resistência era praticamente zero.

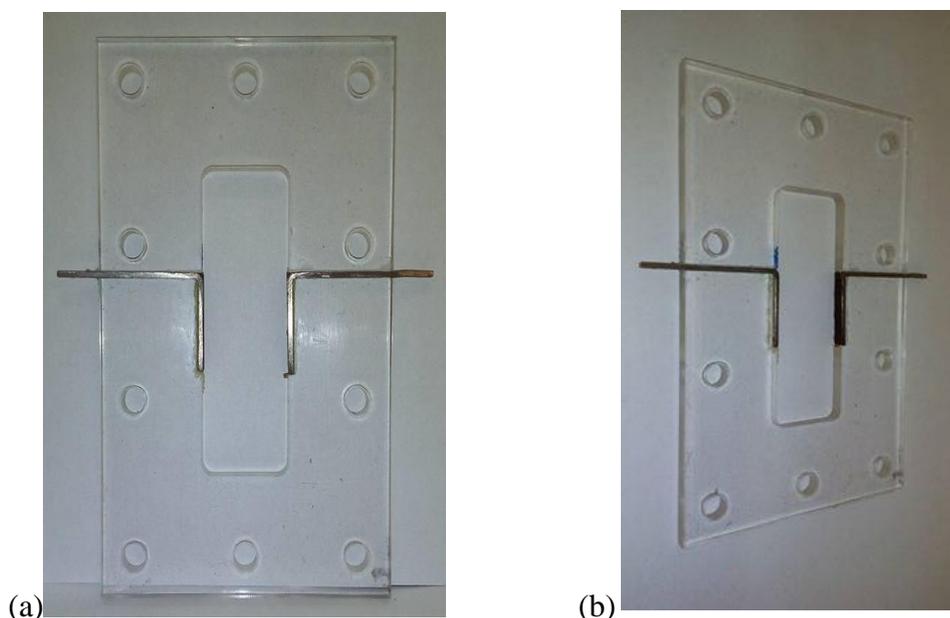


Figura 4.49 – Fotos do coletor de corrente utilizados nos experimentos de 48 horas: (a) vista frontal e (b) vista lateral.

A montagem experimental era similar à utilizada na Figura 3.12, porém com um multímetro digital acoplado a uma CPU para o registro *on line* do potencial de célula a

cada 120 s. A Figura 4.50 mostra a variação de E_{cel} em função do tempo para experimentos realizados por um período de 24 e 48 horas.

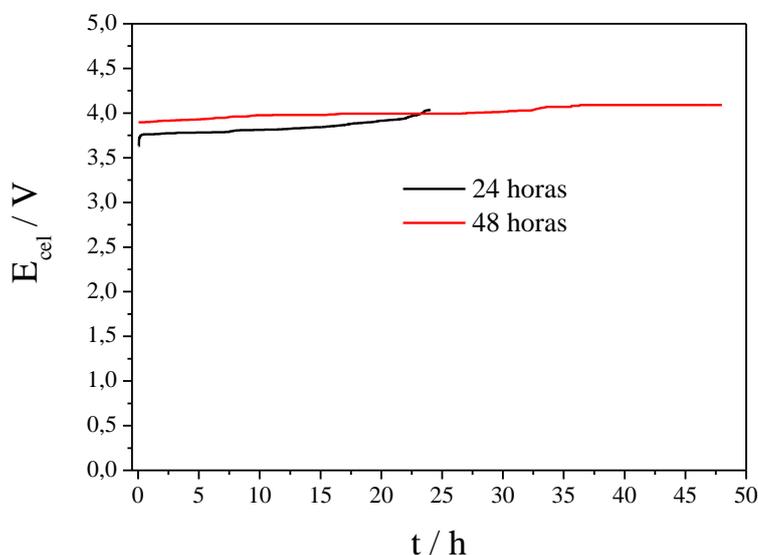


Figura 4.50 – Potencial de célula em função do tempo para o eletrodo de CVR/PbO₂ 60 ppi., Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 1500 \text{ mL/min}$ e $T = 30^\circ\text{C}$.

Os resultados mostram que aparentemente o eletrodo se mantém estável, mesmo polarizado por um período de 48 horas, pois não houve uma variação significativa no potencial durante este tempo. A variação observada não passou de 5%, o que indicaria uma boa estabilidade do filme de PbO₂ sobre o substrato.

Com a finalidade de se confirmar a estabilidade do eletrodo, o eletrólito foi analisado ao longo do tempo para verificar se houve lixiviação do chumbo do filme de PbO₂ para a solução, o que seria um indicativo de que o eletrodo não seria estável.

Primeiramente, durante os primeiros trinta minutos, a solução foi circulada pelo reator sem a aplicação de corrente e então analisada, revelando a presença de chumbo na solução em concentrações entre 9 e 10 mg L⁻¹. Esta observação confirma o que já foi discutido anteriormente de que a presença de Pb²⁺ na solução estaria associada à lixiviação de íons residuais provenientes do processo de eletrossíntese do filme. Após 1 hora de processo ou 30 minutos de polarização, observa-se uma redução gradual da concentração de íons Pb²⁺ na solução, o que poderia estar associado à eletrodeposição de chumbo no cátodo ou então à própria eletrodeposição na forma de PbO₂. Ao final de 24 ou 48 horas observou-se que a concentração de chumbo na solução estava abaixo de 0,5 mg L⁻¹, satisfazendo, portanto, a resolução no. 357, de 2005, do CONAMA, que permite um descarte de 0,5 mg L⁻¹ de íons Pb²⁺. Os resultados são mostrados na Figura 4.51.

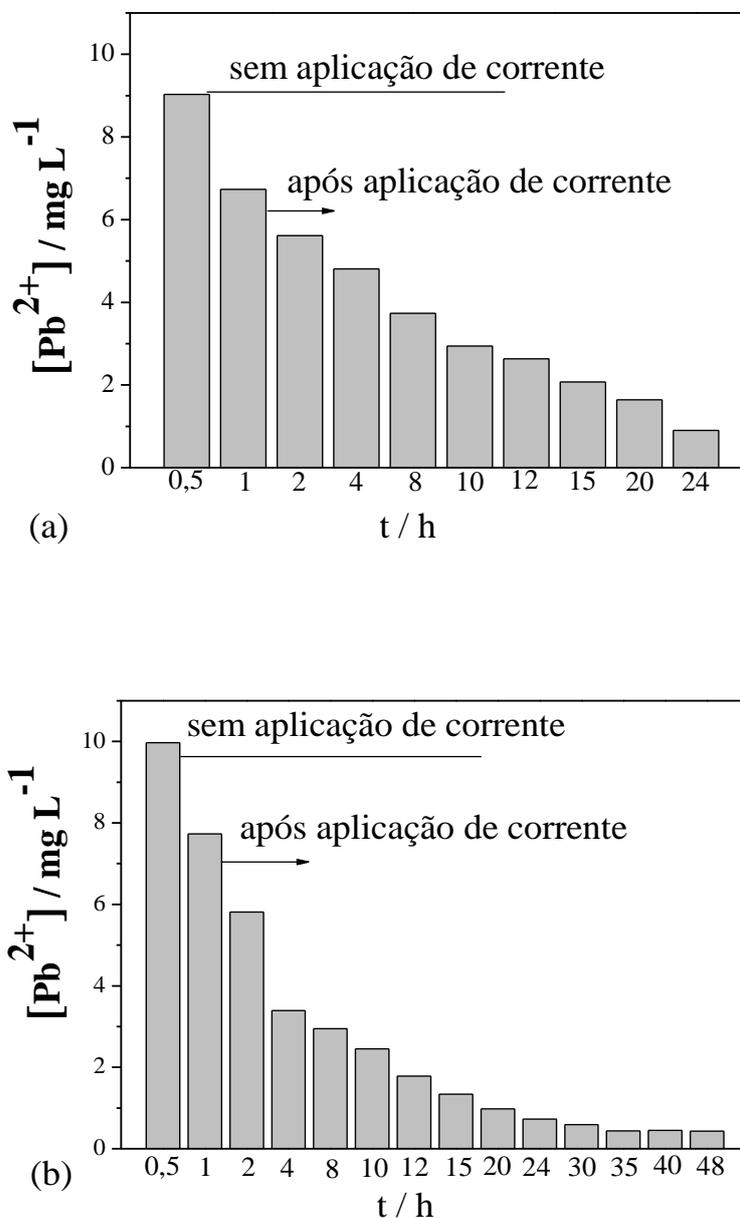


Figura 4.51 – Concentração de chumbo na solução em função do tempo: (a) 24 horas e (b) 48 horas. CVR/PbO₂, Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 1500 \text{ mL min}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$.

Ainda com a finalidade de se verificar a estabilidade do eletrodo, foram então realizadas cinco eletrólises de uma solução contendo 468 mg L⁻¹ do ZAPP QI 620, por 10 horas. O reator utilizado foi o da Figura 3.11, porém com o contato elétrico mostrado na Figura 4.49. Os resultados são mostrados na Figura 4.52, assim como as condições

RESULTADOS E DISCUSSÃO

experimentais utilizadas. O experimento 5 foi interrompido após 4 horas de eletrólise pois se verificou a perda de eficiência do processo e um grande aumento do potencial de célula.

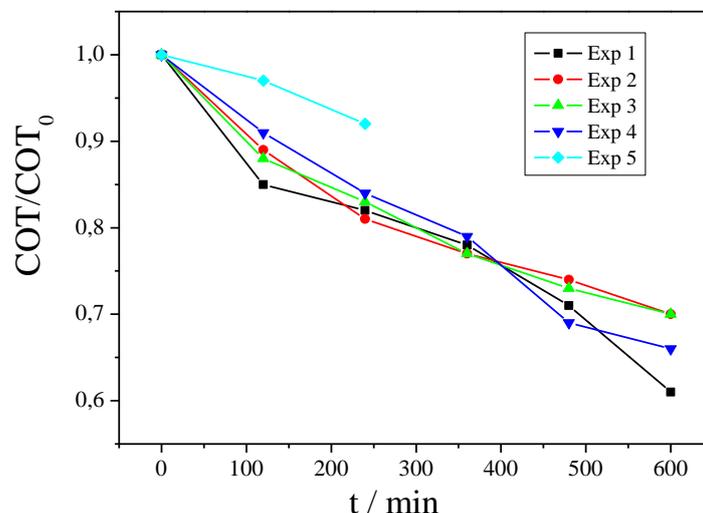


Figura 4.52 – COT normalizada em função do tempo para a degradação do herbicida ZAPP QI 620 empregando o eletrodo de CVR/PbO₂ 60 ppi. COT₀ = (142 mg L⁻¹). CVR/PbO₂; Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, *i* = 30 mA cm⁻², *q* = 1500 mL min⁻¹ e *T* = 30°C.

As curvas da Figura 4.52 foram ajustadas a uma cinética de pseudo-primeira ordem, cujos valores das constantes cinéticas são mostrados na Tabela 4.5, assim como os valores médios de potencial de célula.

Tabela 4.5 – Constantes cinéticas e potencial de célula dos experimentos mostrados na Figura 4.52.

Experimento	$k_{COT} \times 10^4 / \text{min}^{-1}$	R^2	$E_{\text{cel. médio}} / \text{V}$
1	7,8	0,9690	4,1
2	6,7	0,9574	4,3
3	6,6	0,9702	4,9
4	7,1	0,9936	5,7
5	-	-	6,4

Observou-se que o eletrodo permaneceu praticamente estável durante os quatro primeiros experimentos, ou seja, durante 40 horas de eletrólise, apesar do aumento do potencial de célula. No entanto, no quinto experimento houve uma grande diminuição da cinética, acompanhada do aumento do potencial de célula, o que foi atribuído à desativação do coletor de corrente. Ao final do último experimento, o reator foi aberto e nenhuma

RESULTADOS E DISCUSSÃO

alteração visual do eletrodo de CVR/PbO₂ era perceptível, contudo, sobre a superfície do ADE era possível observar claramente a presença de um filme preto sobre a sua superfície, indicando que o ADE havia desativado, o que já havia sido observado em outros trabalhos do grupo (Britto-Costa, 2012). Sugere-se então que a geometria do coletor de corrente seja mantida, mas que seja substituído por titânio platinizado, assim o problema de desativação seria evitado e a estabilidade pudesse ser melhor avaliada.

Análise de toxicidade do herbicida ZAPP QI 620

Neste item, foram organizados os resultados da toxicidade determinada para cada amostra estudada, utilizando o sistema Microtox[®] Acute Toxicity.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de EC₅₀ das amostras analisadas após exposição à bactéria *Vibrio fischeri* por 15 minutos. Esse tempo foi escolhido devido ao fato dos compostos analisados apresentarem toxicidade média ou baixa. É importante salientar que quanto maior o valor de EC₅₀, menos tóxica é a amostra.

Tabela 4.6 – Valores de EC₅₀ para amostras selecionadas.

Amostra	EC₅₀ – 15 min (%)	C₀ (g L⁻¹)
Na ₂ SO ₄ (0,1M)	73,9	10,5
ZAPP Q1 620 (468 mg L ⁻¹)	2,97	0,014
ZAPP Q1 620, após eletrólise com CVR/ PbO ₂ por 8 horas	18,4	0,084

O resultado da amostra obtida para a bactéria no eletrólito suporte Na₂SO₄ apontou toxicidade inferior à da solução contendo o glifosato, indicando que o herbicida interfere de maneira mais aguda no sistema enzimático da bactéria e, portanto, a quantidade de luz decresce, fazendo com que a solução contendo Zapp QI 620 apresente um valor de EC₅₀ muito baixo, indicando elevada toxicidade. Após a eletrólise utilizando o eletrodo CVR/PbO₂, os resultados indicaram que após 8 horas de degradação a solução tornou-se 6 vezes menos tóxica que a solução inicial.

De acordo com o fabricante, o princípio ativo glifosato apresenta toxicidade documentada relativamente baixa, no entanto, de acordo com Romanelli (2004), o que torna a toxicidade mais elevada é a presença de outros compostos presentes na formulação do produto comercial, principalmente os surfactantes, que agem na estrutura da célula bacteriana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A perda aproximada de luminescência da bactéria após a eletrólise como CVR/PbO₂ poderia ser explicada pela degradação dos compostos iniciais e pela formação de intermediários menos tóxicos.

CAPÍTULO 5**Conclusões e Perspectivas**

Diante dos resultados obtidos e levando-se em consideração os valores dos parâmetros estudados, as seguintes conclusões são apresentadas a seguir.

Sobre a formação do filme de PbO₂ sobre o EDR de grafite:

- A presença e o tipo de surfactante são fundamentais para a obtenção de um depósito de PbO₂ uniforme e aderente;
- Utilizando-se o surfactante LSS, a temperatura de 65°C deve ser utilizada para a obtenção de um filme de PbO₂ uniforme e aderente;
- A corrente e o tempo de síntese devem ser suficientes para a formação de um filme que recubra toda a superfície do eletrodo;
- Não se observou influência da hidrodinâmica (rotação do eletrodo) sobre a morfologia e uniformidade do filme de PbO₂ depositado.

Sobre a formação do filme de PbO₂ sobre CVR de 45 ppi:

- A morfologia do depósito obtido aplicando-se baixas densidades de correntes é típica do β- PbO₂;
- O aumento da densidade de corrente intensifica a espessura do filme nas extremidades do substrato;
- O aumento da espessura do filme não favorece a descoloração do corante;
- A descoloração ocorre preferencialmente na região do eletrodo próximo ao contra eletrodo;
- Comparando o eletrodo plano e o tridimensional, fica evidente que a descoloração do corante AR 19 ocorre mais rapidamente no CVR/PbO₂ devido à maior área eletroativa, mas principalmente devido à melhoria do transporte de massa decorrente da turbulência gerada pela matriz porosa.
- O melhor recobrimento para o eletrodo CVR/PbO₂ de 45 ppi obteve-se com densidade de corrente de 0,7 mA cm⁻², vazão de 30 mL min⁻¹ e 30 minutos de eletrossíntese.

CONCLUSÕES

Sobre a formação do filme de PbO₂ sobre CVR de 60 e 80 ppi:

- A densidade de corrente a ser aplicada no processo de eletrodeposição do filme de PbO₂ deve ser otimizada para cada substrato com diferentes porosidades;
- O aumento do número de poros por polegada (ppi), ou seja, a diminuição da porosidade, faz com que potenciais mais anódicos na extremidade próxima ao contra eletrodo sejam favorecidos;
- A diminuição da porosidade de 45 para 60 ppi favorece a cinética de descoloração do corante devido ao aumento da área superficial específica e à melhoria do coeficiente de transporte de massa;
- O eletrodo CVR/PbO₂ de 60 ppi preparado aplicando-se 3,5 mA cm⁻² apresentou os melhores resultados de recobrimento, área superficial eletroativa e atividade electrocatalítica, sendo o escolhido para degradação do herbicida comercial ZAPP QI 620.

Sobre a degradação do herbicida comercial ZAPP QI 620 empregando-se planejamento fatorial:

- O eletrodo CVR/PbO₂ de 60 ppi apresentou excelentes resultados na redução dos teores de DQO e COT do herbicida estudado, podendo-se concluir que a degradação e a mineralização são influenciadas pela densidade de corrente, vazão e temperatura;
- À medida que o tempo de eletrólise aumenta e a concentração do composto orgânico diminui ocorre uma redução da eficiência de corrente devido ao aumento da RDO, decorrente de restrições de transporte de massa; conseqüentemente, há um aumento do consumo energético;
- Os potenciais de célula variaram pouco ao longo da eletrólise, tendo um efeito menor sobre o valor de consumo energético;
- O aumento da vazão ocasiona um incremento do coeficiente de transporte de massa, através da diminuição da espessura da camada limite, proporcionando então o aumento das cinéticas de degradação e mineralização, além de melhorar o processo em termos de eficiência de corrente e consumo energético;
- A metodologia do planejamento experimental e da superfície de resposta mostrou ser uma ferramenta importante para a visualização dos efeitos das variáveis sobre as

CONCLUSÕES

respostas, demonstrando que os melhores valores tanto de cinética de degradação, quanto de mineralização ocorrem para os limites superiores de densidade de corrente (30 mA cm^{-2}), vazão (150 mL min^{-1}) e temperatura ($50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Sobre a influência da aplicação de densidades de corrente e vazões elevadas no processo de degradação do ZAPP QI 620:

- O uso de densidades de correntes maiores que 40 mA cm^{-2} na eletrodegradação de compostos orgânicos causa a perda da estabilidade mecânica do eletrodo CVR/PbO₂ de 60 ppi, tornando-o frágil e quebradiço;

- O aumento da vazão em 10 vezes (1500 mL min^{-1}) causou uma melhoria expressiva da cinética de degradação (80%) e mineralização (70%), indicando uma grande melhoria do transporte de massa. Por outro lado, o aumento da vazão de 1500 para 4500 mL min^{-1} não resultou em um aumento significativo da cinética, indicando que a camada limite difusiva já tendia à zero ($\delta \rightarrow 0$);

- As condições operacionais que otimizam o processo usando o eletrodo de CVR/PbO₂ 60 ppi, em termos de cinética de degradação, eficiência de corrente e consumo energético, foram: 30 mA cm^{-2} , 1500 mL min^{-1} e 30°C ;

Sobre a comparação dos eletrodos de CVR/PbO₂ e diamante dopado com boro para a eletroxidação de ZAPP QI 620 e fenol, verificou-se que em ambos os casos, os dois eletrodos apresentaram cinéticas de degradação similares, porém cinéticas de mineralização parecidas só foram obtidas quando aumentou-se a velocidade de escoamento para o eletrodo de CVR/PbO₂. Assim, o CVR/PbO₂, devido ao seu baixo custo comparado ao eletrodo de diamante, poderia se constituir numa alternativa economicamente viável para aplicação na eletroxidação de compostos orgânicos.

Sobre a estabilidade do eletrodo de CVR/PbO₂

- O eletrodo de CVR/PbO₂ manteve-se estável após quatro eletrólises da solução contendo o herbicida, tendo sido mantido polarizado por 40 horas;

- A concentração de chumbo na solução após o teste de estabilidade indicou que a presença de Pb²⁺ na solução estaria associada à lixiviação de íons residuais provenientes do processo de eletrodeposição do filme;

CONCLUSÕES

- Os testes de toxicidade mostraram que a solução do herbicida após o processo eletroquímico utilizando eletrodo de CVR/PbO₂ foi reduzida em 6 vezes ao final de 8 horas de degradação.

Finalmente, como perspectivas para estudos posteriores sugere-se:

- Estudar a produção de eletrodos tridimensionais de maiores dimensões, garantindo-se um recobrimento uniforme da superfície do substrato através da medida e da compreensão do efeito da distribuição de potencial e corrente no interior do eletrodo;

- Considerar a dopagem do filme de PbO₂ visando introduzir defeitos em sítios ativos superficiais de modo a aumentar o sobrepotencial para RDO e, principalmente, a estabilidade do eletrodo;

- Em relação ao reator utilizado, sugere-se que a geometria do coletor de corrente seja mantida (com duas placas fixadas lateralmente), porém substituindo-a por titânio platinizado;

- Procurar ou desenvolver outros substratos que possam vir a substituir o carbono vítreo reticulado;

- Considerando que muitos efluentes industriais possuem íons cloreto, propõe-se estudar seu efeito sobre o processo de degradação usando o eletrodo de CVR/PbO₂, uma vez que outros composto oxidantes de cloro ativo (Cl₂, HOCl e OCl⁻) poderão influenciar no processo de degradação dos compostos orgânicos;

- Continuar os estudos de estabilidade do eletrodo de CVR/PbO₂;

- Aprofundar as análises de toxicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABACI, S.; TAMER, U.; PEKMEZ, K. & ILDIZ, A. "Performance of different crystal structures of PbO₂ on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution". *Appl. Surf. Sci.*, **240**: 112, 2005.
- AGROFIT/ MAPA – SISTEMA DE AGROTÓXICOS FITOSSANITÁRIOS DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO WEBSITE [ACESSO EM 13 FEV 2013]. DISPONÍVEL EM: <http://agrofit.agricultura.gov.br>.
- AMADELLI, R.; AEMELAO, L.; VELICHENKO, A. B.; NIKOLENKO, N. V.; GIRENKO, D. V.; KAVALYOV, S.V.; DANILOV, F.I. "Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes". *Electrochim. Acta*, **45**: 713, 1999.
- AMARANTE, J.; O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. "Métodos de Extração e determinação do herbicida glifosato: Breve revisão". *Quim. Nova*, **25**: 420, 2002.
- ANDRADE L. S. "Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados". 2006. 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*, **6**: 2035, 2007.
- ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye". *Electrochim. Acta*, **54**: 2024, 2009.
- APPENZELLER, B. M. R.; TSATSAKIS A. M. "Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs". *Toxicol Lett*, **210**: 119, 2012.
- 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.
- AQUINO, J. M.; IRIKURA, K.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "A comparison of electrodeposited Ti-Pt/ β -PbO₂ anodes in the electrochemical degradation of the Direct Yellow 86 dye". *Quim. Nova*, **33**: 2124, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a β -PbO₂ anode assessed by the response surface methodology". *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 324, 2010.
- AQUINO, J. M.; RODRIGO, M. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. "Influence of the supporting electrolyte on the eletrolyses of dyes with conductive-diamond anodes". *Chem. Eng. J.*, **184**: 221, 2012.
- AQUINO, J. M.; ROMEU, C.R.; RUOTOLO, L. A. M; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S., "Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA[®] anodes". *Chem. Eng. J.*, **251**: 138, 2014.
- AQUINO-NETO, S.; ANDRADE, A. R. "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect". *Electrochim. Acta* **54**: 2039, 2009.
- BARBOSA, L. C. "Pesticidas, o homem e o meio ambiente". Viçosa: UFV 57- 106, 2004.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications". 5ª Edição. New York, 1980.
- BARRET, K.A.; MCBRIDE, M.B., "Oxidative degradation of Glyphosate and aminomethylphosphonate by Manganese oxide". *Environ. Sci. Technol.* **39**: 9223, 2005.
- BEER, H.B., in U.S, Patent; New York, 199, 1966.
- BEMELMANS, C.; O'KEEF, T.; COLIE, E. "Evaluation of electrodeposited lead dioxide". *Bull. Electrochem.*, **12**: 591, 1996.
- BERGMANN, M. & ROLLIN, J. "Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes". *Catal. Today*, **124**: 198, 2007.
- BOCK, C.; MACDOUGALL, D. "The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics". *J. Electroanal. Chem.*, **491**: 48, 2000.
- BORRAS, C.; BERSOY, C.; MOSTANY, J.; HERRERA, J. C.; SCHARIFKER, B. R. "A comparison of the electrooxidation kinetics of p-methoxyphenol and p-nitrophenol on Sn-doped SnO₂ surfaces: concentration and temperature affects". *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**: 98, 2007.
- BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. "Some new three level designs for the study of quantitative variables". *Technom.*, **2**: 4, 1960.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. 2013, (ANVISA). Sistema de informação sobre agrotóxico. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>>. Acesso em: 27 jun. 2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. CONAMA, “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”, Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da União Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, 18 de março de 2005. Seção 1. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>
- BRASIL. Decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm.
- BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Monografias técnicas do ministério da saúde sobre substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas. Portaria 9 10/85 - SNVS Anexo Diário Oficial da União I. , Brasília, de Abril de 2014. Seção 1, p. 28.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469 de 29 de dezembro 2000, “Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências”. http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf
- BRASIL. SINDAG, (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola), <http://www.sindag.com.br/> acessado em 05/03/09.
- BRASIL. Sistema IBGE de Recuperação Automática do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – SIDRA/IBGE; DISPONÍVEL EM: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. ACESSO EM: 20/03/2013.
- BRASÍLIA VIRTUAL INFO. Disponível em: <www.brasiliavirtual.info/tudo-sobre/pesticida/> Acesso em: 10 ago.2007.
- BRITTO-COSTA, P. H. “Transferência de massa em Reator Eletroquímico de Carbono Vítreo Reticulado”. (Dissertação Mestrado)- Universidade Federal de São de São Carlos, 2010.
- BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. “Phenol Removal from wastewaters by Electrochemical oxidation using Boron Doped Diamond (BDD) and Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ DSA[®].” Braz. J. Chem. Eng., **4**: 763, 2012.
- BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. “Transferência de Massa em Eletrodos Porosos”. In: José Teixeira Freire; Maria do Carmo Ferreira. (Org.). Aplicações em Sistemas Particulados. São Carlos - SP: Suprema, **1**: 39-72, 2009.
- BULICH, A. A. “Use of luminescent bacteria for determining toxicity in aquatic environments. In: MARKING LL, KIMERLE RA (eds) Aquatic toxicology”, ASTM STP 667. Amer Soc Test Mat, Philadelphia, 1979.
- CAETANO, I.; ANTUNES, M. “A linguagem das bactérias”. Revista Ciência Hoje, São Paulo, 16, maio 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SAÉZ, C. “Electrochemical oxidation of phenolic waste with boron-doped diamond anodes”. *Water Res.*, **39**: 2687, 2005.
- CARDOSO, F. P. “Estudo da degradação do ácido tânico por processo eletroquímico e fotoeletroquímico”. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão preto, 2010.
- CESTAROLLI, D.T.; DE ANDRADE, A.R. Electrochemical and morphological properties of Ti/Ru_{0,3}Pb_(0,7-x)Ti_xO₂ – coated electrodes. *Electrochim. Acta* **48**: 4137, 2003.
- CETESB L5.227. São Paulo. “Bioensaios de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum*, Sistema Microtox”. 1987. (Método de Ensaio).
- CHEN Y.; WU F., LIN, Y.; DENG, N., BAZHIN, N.; GLEBOV, E., “Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system”. *J. Hazard. Mater.*, **148**: 360, 2007.
- CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. “Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation”. *J. Appl. Electrochem.*, **35**: 185, 2005.
- CHENG, C. Y.; KELSALL, G. H. “Models of hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes”. *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203, 2007.
- CIRÍACO, L.; ANJO, C. CORREIA, J.; PACHECO, M.; LOPEZ, A., “Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD eletrodes”. *Electrochim. Acta*, **54**: 1464, 2009.
- COMNINELLIS, C. “Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment”. *Environmental Oriented Electrochemistry*, Ed. by C. A. C. Sequeira., Amsterdam, Elsevier, 1994. p. 77-115.
- COMNINELLIS, C.; NERINI, A. “Anodic-oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for waste-water treatment”. *J. Appl. Electrochem* **25**: 23, 1995.
- COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. “Anodic oxidation of phenol for waste water treatment”. *J. Appl. Electrochem.*, **21**: 703, 1991.
- CONG, Y.; WU, Z. “Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride”. *J. Phys. Chem. C*, **111**: 3442, 2007.
- COSTA, A. G.; FERREIRA, A. F.; HAANDEL, A. V. “Monitoramento da atividade bacteriana de um sistema de lodos ativados Bardenpho por meio da respirometria”. *Eng. Sanit. Ambient.* **12**: 17, 2007.
- COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. “Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions”. *Electrochim. Acta*, **54**: 7048, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, F. R.; DA SILVA, L. M., “Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate”. *Electrochim. Acta*, **70**: 365, 2012.
- COUTINHO, C. F. B.; SILVA, M. O.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H., “Influence of glyphosate on the copper dissolution in phosphate buffer”. *Appl.Surf. Sci.*, **253**: 3270, 2007.
- CZERWIHKI, A.; IELAZOWSKA. M. “Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (RVC)”. *J. Power Sources.*, **64**: 29 1997.
- DEVILLIERS, D.; DINH THI, M. T.; MAHÉ, E.; LE XUAN, Q. “Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes”. *Electrochim. Acta*, **48**: 4301, 2003.
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J. G.; ROBERTS, E. P. L.; PICKETT, D. J., “An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode”. *Electrochim. Acta*, **41**: 487, 1996.
- DONALDSON, J. D.; GRIMES, S. M.; YASRI, N. G.; WHEALS, B.; PARRICK, J.; ERRINGTON, W. E. “Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, Acid Blue 25, Reactive Blue 2 and Reactive Blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**: 756, 2002.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) – “Short-term Methods for estimating the Chronic Toxicity os Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms” – Fourth Edition, 2002.
- FENTON, H. J., *J. Chem. Soc.*, **65**: 899, 1894.
- FRIEDRICH J. M.; PONDE-DE-LEON, C. READE, G. W.; WALSH, F. C., “Reticulated vitreous carbon as an electrode material”. *J. Electroanal Chem.*, **561**: 203, 2004.
- FUNDAÇÃO DE DEFESA DA CITRICULTURA (FUNDECITRUS). São Paulo, 2007. Disponível em: http://www.fundecitrus.com.br/fundec_br.html. Acesso em 14 ago. 2013.
- GUBULIN, J. C. “Transferência de massa em sistemas particulados: aplicações a sistemas eletroquímicos. In: Tópicos Especiais em Sistemas Particulados”, ed. por J. T. Freire e A. M. Silveira. Gráfica da UFSCar, São Carlos – SP, Cap. 9, 319-370, 1998.
- HAMZA, M.; ABDELHEDI, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. “Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron doped diamond and Pt anodes”. *J. Electroanal. Chem.*, **627**: 41, 2009.
- HENSCHLER, D. “Toxicity of chlorinated organic compounds: effects of the introduction of chlorine in organic molecules”. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**: 1920, 1994.
- INIESTA, J.; MICHAUD, P.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C. “Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode”. *Electrochim. Acta*, **46**: 3573, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHEMIEDER, H. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Electrochim. Acta* **45**: 2575, 2000.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C., "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7, 2008.
- KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **21**: 14, 1991.
- LAGALY, G. "Pesticide clay interactions and formulations". *Appl. Clay Sci.*, **18**:205, 2001.
- LAN, H.; JIAO, Z.; ZHAO, X.; HE, W.; WANG, A.; LIU, A.; LIU, R.; QU, J. "Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process". *Separation and Purification Technology*, **117**: 30, 2013.
- LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R., "Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode". *J. Appl. Electrochem.*, **30**: 61, 2000.
- LARSON, S. J.; CASPEL, P. D. "Pesticides in surface". 1^a ed. Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Michigan, 1997.
- LI, X.; PLECHER, D.; WALSH, F. C. "Electrodeposited lead dioxide coatings". *Chem. Soc. Rev.* **40**: 3879, 2011.
- LIA, X.; CUIB, Y.; FENGB, Y.; GU, J. "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes". *Water Res.*, **39**: 1972, 2005.
- MALATO S.; BLANCO J.; VIDAL A.; RICHER, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: An overview". *Appl. Catal. B-Environ.*, **37**: 1, 2002.
- MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNANDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. "Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant". *J. Photochem. Photobiol A. Chem.*, **185**: 354, 2007.
- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M.; COMNINELLIS, C., "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: D79, 2003.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; DE BATTISTI, A.; FIERRO, S.; MÓNICA CERRO, S. ; MARCO, L. "Removal of the Pesticide Methamidophos from Aqueous Solutions by Electrooxidation using Pb/PbO₂ , Ti/SnO₂, and Si/ BDD Electrodes". *J. Environ. Sci.*, **42**: 6929, 2008.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A., "Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material". *Electrochim. Acta*, **49**: 4027, 2004.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MARTINS, M. T. “Avaliação de toxicidade de águas, sedimentos e efluentes industriais da região de Cubatão”, SP São Paulo, CETESB, 1987.
- MARTINS, R.; BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M., “Removal of toxic metals from aqueous effluents by electrodeposition in a spouted bed electrochemical reactor”. *Environ. Technol.* **33**: 1123, 2012.
- MASCIA, M.; VACCA, A.; POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RUIZ, J. R.; DA POZZO, A., “Electrochemical treatment of phenolic Waters in presence of chloride with boron-doped Diamond (DDB) anodes: experimental study and mathematical model”. *J. Hazard. Mater.*, **174**: 314, 2010.
- MOHD, Y.; PLETCHER, D. “The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity, and stability of lead oxide anode coatings”. *J. Electrochem. Soc.*, **152**: 97, 2005.
- MONAHOV, B.; PAVLOV, D.; PETROV, D. “Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO₂ electrode”. *J. Power Sources.* **85**: 59, 2000.
- MONTGOMERY, D. C., “Design and Analysis of Experiments”. John Wiley & Sons, USA, 1991.
- MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; BATTISTI, A.; VÁSQUEZ, J. L. “Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical characterization”. *J. Phys. Chem - B*, **108**: 5036, 2004.
- MOREIRA, E. M.; COSTA, C. R.; MOTHEO, A. J. “Influência da concentração de cloreto na degradação eletroquímica do corante Vermelho de Alizarina S (VAS)”. In: FORUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 6., 2010, TUPÃ. Livro de resumos Tupã: Amigos da Natureza da Alta Paulista, 2010. Ref. Ants-r-3.
- MOREIRA, E. M.; SOUZA F. L.; MIWA D. W.; COSTA C. R.; MOTHEO A. J. “Descoloração eletroquímica de soluções de vermelho de alizarina S em ânodo dimensionalmente estável”. In: 3rd international workshop| Advances in cleaner production, 2011, São Paulo. Anais do 3rd international workshop| Advances in cleaner production, 2011.
- MUNEER, M.; QAMAR, M.; SAQUIB, M.; BAHNEMANN, D., “Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, protham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide”. *Chemosphere*, **61**: 457, 2005.
- NEWMAN, J. S. Appendix C, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1991.
- OLIVE, H.; LACOSTE, G., “Application of coulometric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents-I. Mass transfer in fixed beds of spherical conductive particles”. *Electrochim. Acta* **24**, 1109, 1980.
- 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”, *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 583, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- OTURAN, M. A.; EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; AARON, J. J. “Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process”. *Appl. Catal. B-Environ.*, **97**: 82, 2010.
- 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”. *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1357, 2007.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. “Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis”. *Electrochimica Acta*, **53**: 2289-2295, 2008.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants”. *Chem. Rev.*, **109**: 6541, 2009.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G., “Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes”. *Appl. Catal.*, **75**: 95, 2007.
- PAVLOV, D. & MONAHOV, B. "Mechanism of the elementary electrochemical processes taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 3616, 1996.
- PELEGRINI, R.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J., “Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes”. *Appl. Catal. B-Environ.*, **22**: 83, 1999.
- PLETCHER, D.K.; WALSH, F.C. Industrial Electrochemistry, 3ª edição, Cambridge, Chapman and Hall, 653, 1990.
- POHL, J. P.; RICKET, H., “In Electrodes Of Conductive Metallic Oxides”, Trasatti, S, Ed. Elsevier: Amsterdam, Cap. 4, 1981.
- 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*, **29**: 147-151, 1999.
- POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; et al., “Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes”. *Electrochim Acta* **52**: 2595–2602. doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.015, 2007.
- POLCARO, A. M.; VACCA, A.; PALMAS, S.; MASCIA, M. “Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment: effect of mass transfer”. *Annali di Chimica*, **93**: 967-976, 2003.
- POLCARO, A.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RODRIGUEZ RUIZ, J., “Electrochemical treatment of Waters with BDD anodes: kinetics of the reations involving chlorides”. *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2083, 2009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RAJESHWAR, K.; IBÁÑEZ, J. G., “Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement”. San Diego Academic Press Inc., 776 ISBN 978-0-12-576260-1, 1997.
- RAJESHWAR, K.; IBÁÑEZ, J.; SWAIN, G. “Electrochemistry and the environment”. J. Appl. Electrochem., **24**: 1077, 1994.
- RAJKUMAR, D.; KIM, J.G.; PALANIVELU, K. “Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater treatment”. Chem. Eng. Technol. **28**: 98, 2005.
- RECIO, F. J.; HERRASTI, P.; SIRÉS, I.; KULAK, A.N.; BAVYKIN, D.V.; PONCE-DE-LEON, C.; WALSH, F.C. “The preparation of PbO₂ coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants”. Electrochim. Acta **56**: 5158, 2011.
- RITTER, W. F.; ADEL, S. “Agrivultural nompont Source Pollution”. 1^a ed. Lewis Publishers, New York, 2000.
- RODRIGUES, N. V. “Testes de Toxicidade Aguda Através de Bioensaios no Extrato Solubilizado dos Resíduos Classe II A – Não Inertes e Classe II B – Inertes”, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- ROMANELLI, M. F.; MORAES, M. C. F.; VILLAVICENCIO, A. L. C. H.; BORRELY, S. I. “Evaluation of toxicity reduction of sodium dodecyl sulfate submitted to electron beam radiation”. Radiat. Phys. Chem., **71**: 411, 2004.
- RUOTOLO, L. A. M. Redução de Cromo Hexavalente utilizando-se Filmes de Polímeros condutores como materiais eletródicos. UFSCar, São Carlos – SP (Tese de Doutorado), 2003.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J.C. “Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: kinetic and hydrodynamic study”. Braz. J. Chem. Eng., **19**: 105, 2002.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. “A mathematical model to predict the electrode potential profile inside a polyaniline-modified reticulate vitreous carbon electrode operating in the potentiostatic reduction of Cr(VI)”. Chem. Eng. J., **171**: 1170, 2011.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. “Chromium (VI) reduction using conducting polymer films”. React. Funct. Polym., **62**: 141, 2005.
- SANTOS, A. L.; PROFETI, D.; OLIVI, P. “Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films”. Electrochim. Acta **50**: 2615, 2005.
- SANTOS, A.; YUSTOS, P.; QUINTANILLA, A.; RODRÍGUEZ, S.; GARCÍA-OCHOA, F. “Route of the atalystic oxidation of phenol in aqueous phase”. Applied Catalysis B: Environmental, **39**: 97-113, 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SANTOS, A.B.; CERVANTES, F.J.; LIER, J.B.V. “Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology”. *Bioresour. Technol.*, **98**: 2369, 2007.
- SANTOS, K. D.; BRAGA, O. C.; VIEIRA, I. C.; SPINELLI, A., “Electroanalytical determination of estriol hormone using a boron-doped Diamond electrode”. *Talanta*, **80**: 1999, 2010.
- SAYLOR, G.L.; CHEN, L.; KUPFERLE, M. J. “Using toxicity testing to evaluate electrochemical reactor operations”. *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**: 494, 2012.
- SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GUARISCO, C.; RANDAZZO, S.; FILARDO, G., “Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped Diamond anodes: Role of operative parameters”. *Electrochim. Acta*, **53**: 2095, 2008.
- SHEN, P. K.; WEI, X. L., “Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide”. *Electrochim. Acta* **48**: 1743, 2003.
- SHIFU, C.; YUNZHANG, L., “Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂”. *Chemosphere* **67**: 1010, 2007.
- SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. “Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion as electrolyte”. *Electrochim. Acta*, **42**: 2013, 1997.
- SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. “Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes”. *Electrochim. Acta*, **42**: 2009, 1997.
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; et al. “Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow”. A review. *Environ Sci Pollut Res*, **21**: 8336, 2014.
- SIRÉS, I.; LOW, C, T, J.; PONCE DE LEON, C.; E WALSH, F, C. “The deposition of Nanostructured β -PbO₂ coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants”. *Elsevier*, **12**: 70, 2010.
- SOARES W.L.; PORTO M.F. “Atividade Agrícola e Externalidade Ambiental: uma Análise a Partir do uso de Agrotóxicos no Cerrado Brasileiro”. *Ciência & Saúde Coletiva*, **12**:131, 2007.
- SONG, W.; COOPER, W. J.; PEAKE, B. M.; MEZYK, S.P.; NICKELSEN, M. G.; O’SHEA, K.E. “Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of N,N’-diethyl-m-toluamide (DEET). Kinetic studies and degradation pathway”. *Water Res.*, **43**:635, 2009.
- SOUZA C. E.; MACHADO A. S. MAZO; AVACA L. A. “Oxidação Eletroquímica do Cromo (III) sobre Pb/PbO₂”. *Química Nova*, **5**: 426, 1993.
- SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. “Oxidação eletroquímica de fenol usando eletrodo de diamante dopado com boro”. *Anais do V EPOA*. Rio de Janeiro-RJ, 2011.
- SPETH, T. F. “Glyphosate removal from drinking water”, *J. Environ. Eng.* **119**: 1139, 1993.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- STANKOVIC V. D.; WRAGG A. A. "Modelling of time-dependent performance criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery". *J. Appl. Electrochem.*, **25**: 565, 1995.
- STUMM, E. M. F. "Análise do uso de equipamentos de proteção individual por agricultores que utilizam agrotóxicos". *Revista Técnico-Científica*, **25**: 203, 2010.
- SUN, Y. P.; XU, W. L.; SCOTT, K. "A eficiente method for solving the model equation of a two dimensional packed bed bed lectrode". *J. Appl. Electrochem.*, **25**: 755, 1995.
- SZPYRKOWICZ, L.; RADAELLI, M.; DANIELE, S.; BALDACCI, A.; KAU, S. "Application of electro-catalytic mediated oxidation for the treatment of a spent textile bath in a membrane reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 6732, 2007.
- TAHAR, N. B.; SAVALL, A., "A comparison of different lead dioxide coated electrodes for the electrochemical destruction of phenol". *Mat. Electrochem. Syst.*, **19**: 2J, 1999a.
- TAHAR, N.B.; SAVALL, A. "Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations". *J. Appl. Electrochem.*, **29**: 277, 1999b.
- TISSOT, P.; FRAGNIERE, M. "Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode". *J. Appl. Electrochem.*, **24**: 509, 1994.
- TRAMONTINA, J. "Remoção de metais utilizando eletrodos de carbono vitreo reticulado modificado". 2003.88P. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- TRASATTI, S. "Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]". *Electrochem. Acta* **45**: 2377, 2000.
- TRÖSTER, I.; FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFER, L.; HANNI, W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. "Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using electrodes". *Diamond and Related Materials*, **11**: n. 3-6, 640-645, 2002.
- URETA-ZAÑARTU, M.; BUSTOS, P.; BERRÍOS, C.; DIEZ, M.; MORA, M.; GUTIÉRREZ, C. "Electrooxidation of 2,4 – dichorophenol and other polycholonated phenol at a glassy carbon electode". *Electrochim. Acta*, **47**: 2399, 2002.
- VICENT, F.; MORALLO, E.; QUIJADA, C.; VAZQUEZ, J. L.; ALDAS, A. "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **28**: 607, 1998.
- WANG, J.; DEWALD, H. D. "Deposition of metals at a flow-through reticulated vitreous carbon electrode couple with on line monitoring of the effluent". *J. Electrochem. Soc.*, **130**: 1814, 1983.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- WOJNÁROVITS, L. TAKÁCS, E., “Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review”. *Radiat. Phys. Chem.*, **96**:120, 2014.
- WU, D.; LIU, M.; DONG, D.; ZHOU, X., “Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals”. *Microchem. J.*, **85**: 250, 2007.
- ZHAO, G.; ZHANG, Y.; LEY, Y.; LV, B.; GAO, J.; ZHANG, Y.; LI, D., “Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, high oxygen evolution potential, and oxidation capability”. *Environ. Sci. Technol.* **44**: 1754, 2010.
- ZHU, X.; TONG, M.; SHI, S.; ZHAO, H.; NI, J. “Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes”. *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 4914, 2008.

APÊNDICE A

RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tabela A1 – ANOVA para as variáveis resposta

<i>k_{DQO}</i>					
R ² = 0,96526	SQ	GL	MQ	F-valor	F-distribuição*
Modelo	75,91	9	8,4	21,63	2,72
Erros Residuais	2,73	7	0,39		
Erro Puro	1,28	2	0,64	0,76	9,16
Falta de Ajuste	1,45	3	0,48		
<i>k_{cor}</i>					
R ² =0,94869	SQ	GL	MQ	F-valor	F-distribuição*
Modelo	69,47	9	7,72	14,37	2,72
Erros Residuais	3,76	7	0,54		
Erro Puro	1,20	2	0,60	1,42	9,16
Falta de Ajuste	2,56	3	0,85		
<i>ε_G</i>					
R ² =0,92256	SQ	GL	MQ	F-valor	F-distribuição*
Modelo	912,9	9	101,4	9,27	2,72
Erros Residuais	76,63	7	10,95		
Erro Puro	40,77	2	20,39	0,59	9,16
Falta de Ajuste	35,86	3	11,95		
<i>η_G</i>					
R ² =0,92067	SQ	GL	MQ	F-valor	F-distribuição*
Modelo	2980,1	9	331,12	9,03	2,72
Erros Residuais	256,77	7	36,68		
Erro Puro	93,85	2	46,93	1,16	9,16
Falta de Ajuste	162,92	3	54,31		

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; *F_{0,10;9;7} (modelo) e F_{0,10;3;2} (erro).

Tabela A2 – Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para *k_{DQO}*

Fator	Efeito	Erro	p	Coeficientes de regressão
Média	4.772000	0.213390	0.000003	4.772000
I*	4.864500	0.522696	0.000241	2.432250
I* ²	0.171167	0.384694	0.674962	0.085583
q*	3.011500	0.522696	0.002212	1.505750
q* ²	0.426167	0.384694	0.318370	0.213083
T*	1.922500	0.522696	0.014323	0.961250
T* ²	0.055667	0.384694	0.890597	0.027833
I* x q*	0.996000	0.739204	0.235688	0.498000
I* x T*	0.464000	0.739204	0.557748	0.232000
q* x T*	1.053000	0.739204	0.213607	0.526500

APÊNDICE A

Tabela A3 – Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para k_{COR}

Fator	Efeito	Erro	p	Coeficientes de regressão
Média	4.568167	0.250330	0.000009	4.568167
I*	4.785000	0.613180	0.000554	2.392500
I* ²	0.120917	0.451288	0.799450	0.060458
q*	2.828750	0.613180	0.005771	1.414375
q* ²	0.706167	0.451288	0.178406	0.353083
T*	1.491750	0.613180	0.059176	0.745875
T* ²	0.101667	0.451288	0.830679	0.050833
I* x q*	1.041500	0.867168	0.283523	0.520750
I* x T*	-0.079500	0.867168	0.930514	-0.039750
q* x T*	0.562000	0.867168	0.545509	0.281000

Tabela A4 – Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para ε_G

Fator	Efeito	Erro	p	Coeficientes de regressão
Média	26.20333	1.130093	0.000003	26.20333
I*	0.79250	2.768152	0.786138	0.39625
I* ²	0.65250	2.037305	0.761711	0.32625
q*	17.08000	2.768152	0.001628	8.54000
q* ²	1.48500	2.037305	0.498756	0.74250
T*	11.54750	2.768152	0.008726	5.77375
T* ²	0.61750	2.037305	0.774022	0.30875
I* x q*	-0.46500	3.914759	0.910073	-0.23250
I* x T*	-4.30000	3.914759	0.322082	-2.15000
q* x T*	5.72500	3.914759	0.203485	2.86250

Tabela A5 – Efeitos, valor p e coeficientes de regressão para η_G

Fator	Efeito	Erro	p	Coeficientes de regressão
Média	0.449167	0.020389	0.000004	45,0000
I*	0.012500	0.049942	0.812320	0,4000
I* ²	0.032917	0.036756	0.411532	1,6417
q*	-0.307500	0.049942	0.001644	-15,4500
q* ²	-0.092083	0.036756	0.054141	-4,6333
T*	-0.165000	0.049942	0.021384	-8,2750
T* ²	-0.054583	0.036756	0.197670	-2,6583
I* x q*	0.025000	0.070628	0.737801	1,3000
I* x T*	0.050000	0.070628	0.510613	2,5000
q* x T*	0.050000	0.070628	0.510613	2,4500

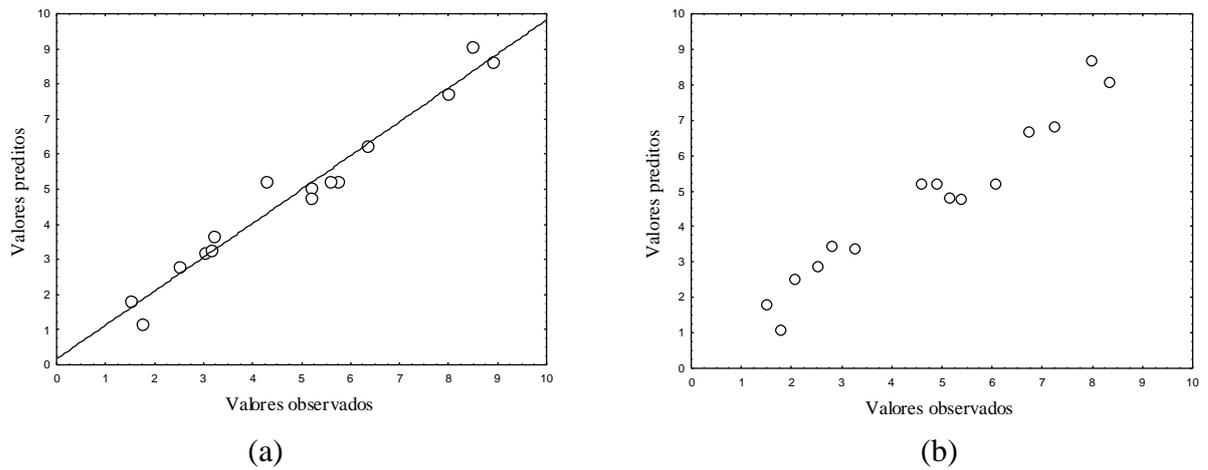


Figura A1 – Valores preditos em função dos observados para (a) k_{DQO} , (b) k_{COT} .

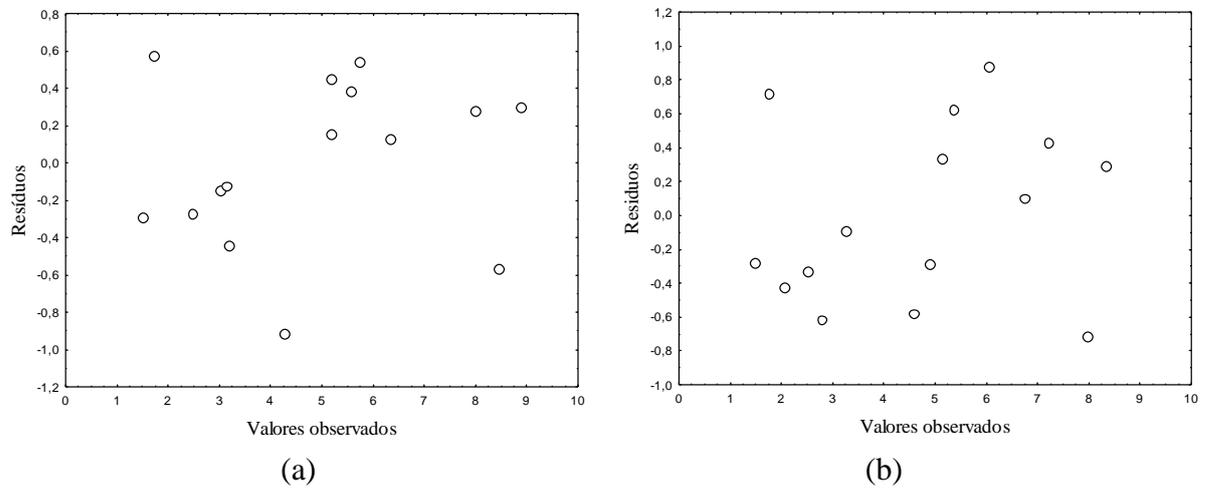


Figura A2 – Resíduos em função dos valores observados para (a) k_{DQO} e (b) k_{COT} .

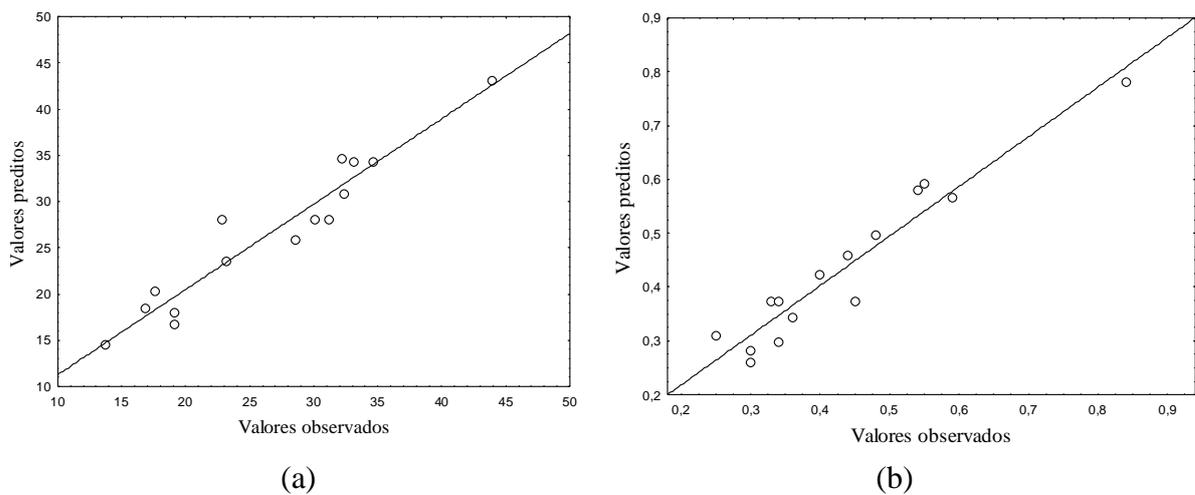


Figura A3 – Valores previstos em função dos observados para (a) ε_D e (b) η_D .

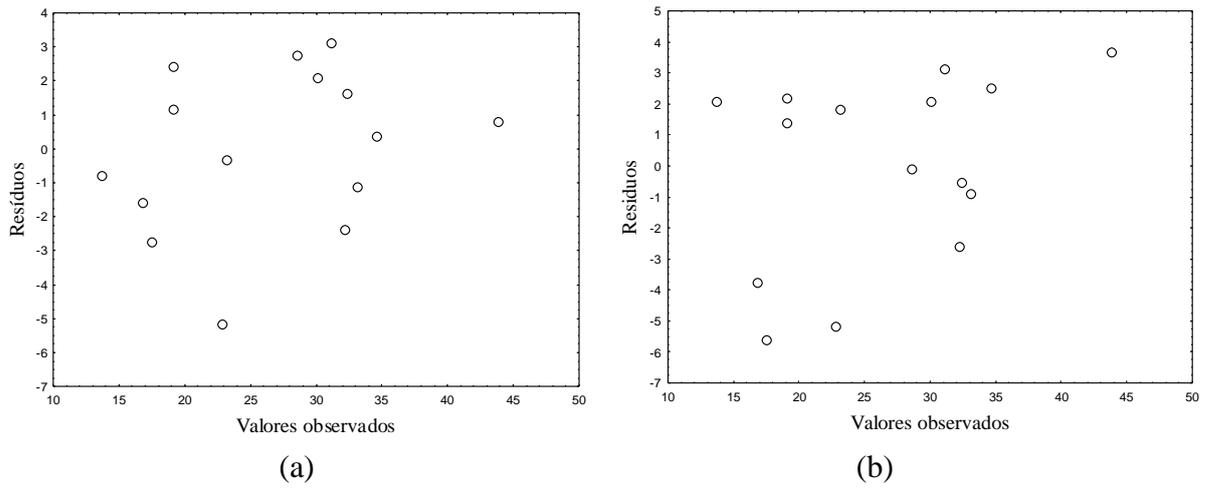


Figura A4 – Resíduos em função dos valores observados para (a) ε_D e (b) η_D .

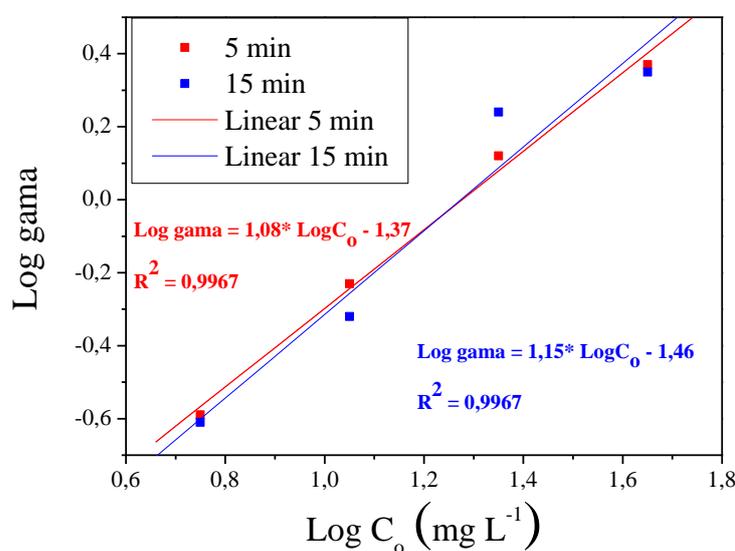
APÊNDICE B

Cálculo do EC₅₀ e limites de Confiança a 95%

Tabela B1 - Cálculos da Intensidade Corrigida e do valor Gama para o fenol nos respectivos tempos de análise com a bactéria *Vibrio fischeri*.

Amostra	Co (mg/L)	log (Co)	I ₀	I _t 5'	I _t 15'	RB(t) 5'	RB(t) 15'	Icorr 5'	Icorr 15'	Gamma 5'	log gama 5'	Gamma 15'	log gama 15'
Control	0		63	57	45	0,905	0,714						
1	5,63	0,75	68	49	39			61,52	48,57	0,26	-0,59	0,25	-0,61
2	11,25	1,05	56	32	27			50,67	40	0,58	-0,23	0,48	-0,32
3	22,5	1,35	69	27	18			62,43	49,29	1,31	0,12	1,74	0,24
4	45	1,65	59	16	13			53,38	42,14	2,34	0,37	2,24	0,35

Os dados apresentados na Tabela B1 foram registrados e processados pelo software Microtox Omni 4.2 , e o valor de EC₅₀, foi calculado baseado na regressão linear a partir do efeito gama, conforme apresentado na Figura B1.



	5 min	15 min
EC ₅₀	18	23

Figura B1 – Representação gráfica dos valores do logaritmo de Gama aos 5 e 15 minutos em função do logaritmo da concentração de fenol (mg/L).

Tabela B2 - Valores da toxicidade apresentada pela substância de referência fenol.

Norma	Padrão	EC	t (min)	Concentração de Fenol (mg/L)
Astm: D 5660-96	Fenol	EC ₅₀	5	13-26
Afnor T90-320	Fenol	EC ₅₀	15	13-40

Comparando-se os valores obtidos no teste, com os valores apresentados na tabela B2, constatou-se que a bactéria *Vibrio fischeri* utilizada nos experimentos, encontra-se dentro dos padrões de viabilidade.