

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIA EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL SPERANZA ARNOSTI

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES
ORGÂNICOS INTEGRADO À PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO VERDE: UMA AVALIAÇÃO DE
VIABILIDADE ECONÔMICA**

SÃO CARLOS - SP
2025

GABRIEL SPERANZA ARNOSTI

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES ORGÂNICOS INTEGRADO
À PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE: UMA AVALIAÇÃO DE VIABILIDADE
ECONÔMICA**

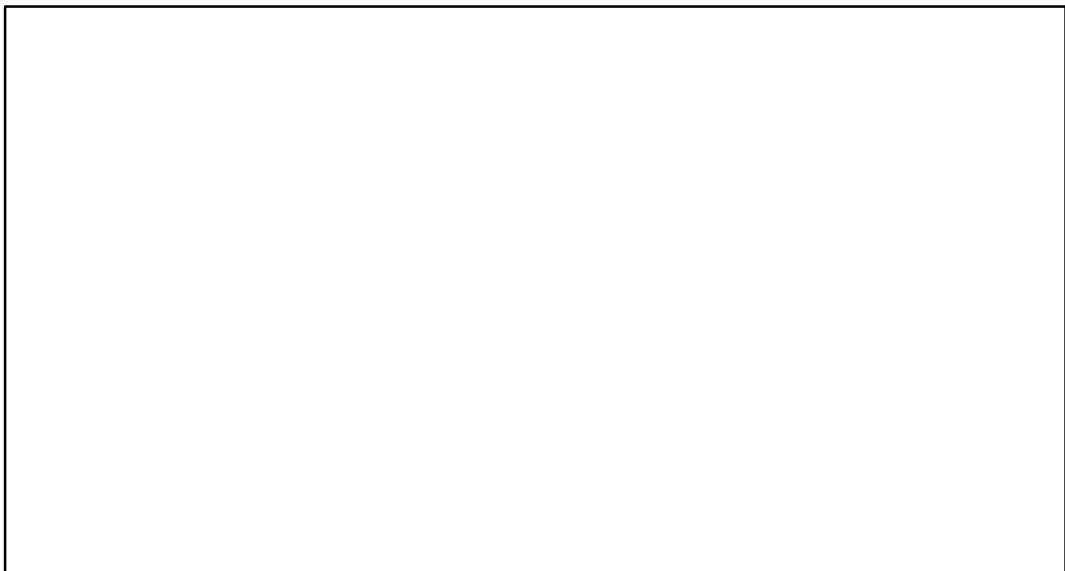
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos, para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Luís Augusto Martins Ruotolo

São Carlos - SP
2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Faça a sua preenchendo [ESTE FORMULÁRIO AQUI.](#)

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the user to fill out the catalog card form.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Gabriel Speranza Arnosti, realizada em 17/02/2025:

Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Fernanda Perpétua Casciotori
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior
Universidade Federal de São Carlos

Aos meus queridos pais, João Antonio e Giovanina.
A minha avó Áurea e ao meu avô Antônio (*in memoriam*).
Aos meus estimados amigos.

AGRADECIMENTO

Aos meus pais João e Giovanina, e à minha avó Áurea, que sempre me deram suporte e confiança em cada passo dessa jornada, sendo fundamentais em minha trajetória acadêmica. Agradeço profundamente pelo suor e sacrifício, proporcionando as condições necessárias para que eu pudesse me dedicar aos estudos, por não me deixarem desistir nos momentos difíceis, pelo amor incondicional e por me ensinarem a ter foco e dedicação para alcançar meus objetivos. Sem vocês eu definitivamente não teria conseguido.

Ao professor Luís Augusto Martins Ruotolo, por todo o suporte para o desenvolvimento deste trabalho, pelo profissionalismo excepcional, pela paciência, dedicação, incentivo e disponibilidade para esclarecer minhas dúvidas.

A minha bisavó Clara (*in memoriam*), pelo imenso carinho e amor que continuam a me acompanhar, sendo eternamente grato por tê-la tido em minha vida.

Ao meu avô Antonio (*in memoriam*), que deixou um legado de sabedoria, caráter e força que me inspira desde muito jovem.

Aos meus queridos amigos de São Carlos, especialmente aos “Gabrieis”, pelo apoio, pelas inúmeras risadas, conversas, vivências, aprendizados e alegrias! Senhores, sem vocês meu tempo em São Carlos nunca seria o mesmo, foi uma honra!

Aos meus velhos amigos de Rio Claro, pelo carinho, apoio e amizade de longa data. Vocês são uma parte essencial da minha jornada e sou grato por tê-los ao meu lado.

À minha namorada Bárbara, por todo o suporte, motivação, paciência, carinho e presença em todos os momentos de alegria ou de tristeza.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Engenharia Química, por todas as oportunidades que me proporcionaram, e a todos os professores, pelo conhecimento compartilhado e pela contribuição significativa para a minha formação acadêmica, crescimento pessoal e desenvolvimento profissional.

A todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Na vida, nada se deve temer, somente compreender.
Agora é o momento de compreender mais, para que
possamos temer menos.”*

Marie Curie

RESUMO

A oxidação eletroquímica é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes orgânicos recalcitrantes ao tratamento biológico, utilizando energia elétrica para oxidar completamente poluentes orgânicos em águas residuais, convertendo-os em dióxido de carbono no ânodo de uma célula eletrolítica. A célula utiliza um ânodo de diamante dopado com boro (DDB) devido à sua alta capacidade de oxidar compostos orgânicos, e um cátodo de aço inoxidável, separados por uma membrana que assegura a produção de hidrogênio puro. O hidrogênio produzido com o uso de energia renovável na eletrólise é classificado como verde, e sua comercialização reduz as despesas do tratamento, tornando o processo economicamente viável e ecologicamente benéfico, sem utilizar produtos químicos para a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente. Este trabalho analisa a viabilidade econômica desse processo, cujo modelo em batelada inclui um reator eletroquímico e equipamentos complementares. Aplica-se a modelagem cinética já consolidada na literatura, com excelente concordância entre dados experimentais e valores previstos, para promover a análise de distintos valores de DQO inicial e densidades de corrente, avaliando a eficiência do tratamento eletroquímico e a produção de hidrogênio. A análise destaca os benefícios financeiros do tratamento e a contribuição para práticas sustentáveis na produção de hidrogênio verde. Através do Índice de Custo-Benefício (*ICB*), razão entre o lucro obtido com a comercialização do gás e o custo com energia elétrica, definiu-se a condição mais economicamente atrativa. Obteve-se um *ICB* de 0,63 para a densidade de corrente de 100 A m^{-2} , sendo este valor independente dos valores de DQO₀ analisados. Avaliou-se o impacto das despesas operacionais e de capital do processo com o objetivo de identificar a condição econômica ideal, concluindo com a análise financeira do investimento em termos de Payback e Valor Presente Líquido (VPL). Constatou-se que densidades de corrente pequenas maximizam a recuperação dos custos, uma vez que resultam em menor *OPEX* ao processo e possibilitam a aplicação de margens de lucro mais altas. Nesse cenário, apesar do *CAPEX* ser significativamente mais elevado devido ao maior requerimento de área anódica, estimou-se que, com uma margem de lucro elevada, o payback foi de 3 anos e o VPL para um período de 8 anos atingiu US\$ 1.041.127, sugerindo a viabilidade econômica e a atratividade do investimento.

Palavras-chave: oxidação eletroquímica; efluentes orgânicos; hidrogênio verde; análise econômica; demanda química de oxigênio.

ABSTRACT

Electrochemical oxidation is a promising technology for the treatment of organic effluents that are recalcitrant to biological treatment, utilizing electric energy to completely oxidize organic pollutants in wastewater, converting them into carbon dioxide at the anode of an electrolytic cell. The cell uses a boron-doped diamond (BDD) anode due to its high capacity to oxidize organic compounds, and a stainless steel cathode, separated by a membrane that ensures the production of pure hydrogen. The hydrogen produced using renewable energy in electrolysis is classified as green, and its commercialization reduces treatment expenses, making the process economically viable and environmentally beneficial without using chemicals to reduce the Chemical Oxygen Demand (COD) of the effluent. This study analyzes the economic feasibility of this process, whose batch model includes an electrochemical reactor and complementary equipment. Kinetic modeling, already consolidated in the literature with excellent agreement between experimental data and predicted values, is applied to analyze different initial COD values and current densities, evaluating the efficiency of electrochemical treatment and hydrogen production. The analysis highlights the financial benefits of the treatment and its contribution to sustainable practices in green hydrogen production. Through the Cost-Benefit Index (*CBI*), the ratio of profit from gas commercialization to electricity cost, the most economically attractive condition was defined. A *CBI* of 0.63 was obtained for a current density of 100 A m^{-2} , this value being independent of the analyzed initial COD values. The impact of the process's operational and capital expenses was evaluated to identify the ideal economic condition, concluding with the financial analysis of the investment in terms of Payback and Net Present Value (NPV). It was found that low current densities maximize cost recovery, as they result in lower *OPEX* for the process and allow for higher profit margins. In this scenario, despite significantly higher *CAPEX* due to the increased anodic area requirement, it was estimated that with a high-profit margin, the payback was 3 years and the NPV for an 8-year period reached US\$ 1,041,127, suggesting the economic feasibility and attractiveness of the investment.

Keyword: electrochemical oxidation; organic effluents; green hydrogen; economic analysis; chemical oxygen demand.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Poder calorífico superior (PCS) de diferentes combustíveis	26
Figura 2 - Classificação do H ₂ em escala de cores segundo seu processo de produção	27
Figura 3 - Matriz elétrica brasileira no ano de 2023	29
Figura 4 - Processos físico-químicos, químicos, enzimáticos, microbiológicos e eletroquímicos disponíveis para aplicação em tratamento de efluentes	33
Figura 5 – Reação em cadeia envolvida no processo Fenton homogêneo.....	36
Figura 6 – Diagrama de banda de energia e destino de elétrons e lacunas em uma partícula semicondutora na presença de água contendo um poluente orgânico (R)	38
Figura 7 – Representação esquemática do tratamento eletroquímico com oxidação direta (a) e indireta. A oxidação indireta pode ser realizada com reagentes eletrogerados de forma reversível (b) e irreversível (c). No esquema, “R” representa um poluente e “C” um reagente	43
Figura 8 – Esquemas da conversão eletroquímica de orgânicos não biodegradáveis e da combustão eletroquímica de compostos orgânicos.....	45
Figura 9 – Representação esquemática do mecanismo de oxidação anódica de compostos orgânicos. (a) Formação do radical hidroxila; (b) formação de óxido metálico superior; (c) conversão eletroquímica do composto orgânico R através do óxido metálico superior; (d) evolução do oxigênio por decomposição química do óxido metálico superior; (e) combustão eletroquímica do composto orgânico por radicais hidroxila; (f) evolução do oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (g) produção de peróxido de hidrogênio via radicais hidroxila e (h) produção de ozônio.....	49
Figura 10 – Esquema da influência do regime operacional na formação de intermediários durante a mineralização eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos de DDB	52
Figura 11 – Evolução da porcentagem de fenol convertido em CO ₂ (Δ) e em compostos aromáticos (□) durante a eletrólise do fenol, a 25 °C, em 1 M HClO ₄ , sobre DDB: (a) controle limitado pela corrente (concentração inicial de fenol: 20 mM, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$; potencial anódico:	

2,5 ± 0,1 V vs.); (b) controle por transporte de massa (concentração inicial de fenol: 5 mM; $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; potencial anódico: 3,1 ± 0,1 V vs. EPH) 53

Figura 12 - Esquema do equipamento utilizado para a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos em um ânodo de DDB. (a) Configuração utilizada: (1) reservatório de anólito termorregulado; (2) célula eletroquímica; (3) fonte de alimentação; (4) bomba. (b) Célula eletroquímica: (1) saída de eletrólito; (2) ânodo de DDB; (3) cátodo de Zr (zircônio); (4) compartimento de eletrólise; (5) e (6) conexões elétricas; (7) entrada de eletrólito 55

Figura 13 – Comportamento da DQO em função do tempo na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodo de DDB. No "Regime A", a eletrólise está sob controle de corrente, enquanto que no "Regime B", está sob controle do transporte de massa 60

Figura 14 – Comportamento da eficiência de corrente instantânea (*ICE*) em função do tempo na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodo de DDB. No "Regime A", a eletrólise está sob controle de corrente, enquanto que no "Regime B", está sob controle do transporte de massa 61

Figura 15 – Promotor de turbulência de malha plástica utilizado no sistema experimental 67

Figura 16 - (A) Esquema do eletrolisador e (B) fotografia do eletrolisador e da malha promotora de turbulência (dimensões em milímetros) do estudo de SGARBI *et al.* (2025).. 70

Figura 17 - (A) Representação esquemática e (B) fotografia do sistema experimental utilizado para a degradação eletroquímica e produção de H₂ no estudo de SGARBI *et al.* (2025): 1) reservatório de católito; 2) reservatório de anólito; 3) bombas centrífugas magnéticas; 4) trocadores de calor; 5) medidores de vazão (rotâmetros); 6) válvulas para controle de vazão; 7) eletrolisador; 8) válvula de drenagem; 9) multímetros; 10) fonte de corrente e 11) tanque de armazenamento de hidrogênio 70

Figura 18 – Fluxograma proposto para o processo integrado de tratamento de efluentes e produção de hidrogênio..... 71

Figura 19 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre a cinética de remoção da $DQO(t)$, para valores de DQO_0 iguais a 500 e 2000 mgO₂ L⁻¹, considerando $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.. 76

Figura 20 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre o tempo crítico (t_{cr}).....	83
Figura 21 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre o tempo de tratamento necessário para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	85
Figura 22 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(t)$, para valores de j_{apl} iguais a 100 e 900 A m^{-2} , considerando $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	86
Figura 23 - Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre GCE para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	87
Figura 24 - Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(DQO)$, para valores de DQO_0 iguais a 500 e 2000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	88
Figura 25 – Influência da A_e sobre $DQO(t)$ e $ICE(t)$ para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	89
Figura 26 – Influência de A_e sobre o tempo crítico (t_{cr})	89
Figura 27 – Influência de A_e sobre o tempo de eletrólise para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	90
Figura 28 – Influência da V_E sobre $DQO(t)$ e $ICE(t)$ para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	70
Figura 29 – Influência de V_E sobre o tempo crítico (t_{cr})	92
Figura 30 – Influência de V_E sobre o tempo de eletrólise para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	93
Figura 31 – Influência da A_e e de V_E sobre $ICE(DQO)$ para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.	93
Figura 32 - A_e requerida em função de j_{apl} , considerando um $t_{op} = 20 \text{ h}$, $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e diferentes valores de DQO_0	94
Figura 33 – $DQO(t)$ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	95
Figura 34 - t_{cr} para cada combinação de j_{apl} e DQO_0	97
Figura 35 – $ICE(t)$ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	98

Figura 36 – GCE em função de j_{apl} , tendo como parâmetro a DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	99
Figura 37 – $ICE(DQO)$ para cada combinação analisada de j_{apl} e DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	100
Figura 38 - η_v em função de j_{apl} , tendo como parâmetro a DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	101
Figura 39 – m_{H_2} gerada em função de j_{apl} , tendo como parâmetro a DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	103
Figura 40 - η_{H_2} em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	103
Figura 41 - EE_{H_2} em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	104
Figura 42 – ICB em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	105
Figura 43 – Fluxo de caixa líquido anual ($FCLA_2$) considerando uma margem de lucro de 100% sobre o $OPEX$ calculado em cada condição operacional	123
Quadro 1 - Características de materiais anódicos em meio ácido	46
Quadro 2 - Combinações utilizadas na avaliação do impacto de j_{apl} e DQO_0 em $DQO(t)$, $ICE(t)$, GCE , $ICE(DQO)$ e no tempo total de eletrólise	68
Quadro 3 - Condições utilizadas na avaliação do impacto de A_e e V_E em $DQO(t)$, $ICE(t)$, GCE , $ICE(DQO)$ e no tempo total de eletrólise	69
Figura A1 – Impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(DQO)$	138
Figura A2 – Impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre $DQO(t)$	139
Figura A3 – Impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(t)$	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Demanda química de oxigênio de alguns efluentes orgânicos.....	31
Tabela 2 – Potencial de oxidação padrão de algumas espécies oxidantes	36
Tabela 3 – Condição operacional a ser otimizada no processo proposto.....	74
Tabela 4 – Codificação dos equipamentos complementares.....	77
Tabela 5 – Situações de margem de lucro sobre o <i>OPEX</i>	80
Tabela 6 – Influência de j_{apl} sobre DQO_{cr}	85
Tabela 7 – E_{cel} em função de j_{apl} , a 25°C	101
Tabela 8 – Relação entre η_v e m_{H2} em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	104
Tabela 9 – Custo de capital do reator eletroquímico (C_{RE}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	106
Tabela 10 – $\dot{m}_W$ requerida em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	107
Tabela 11 – Custo do módulo de osmose reversa (C_{OR}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	107
Tabela 12 – Potência do módulo de osmose reversa (P_{OR}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	108
Tabela 13 – Custo do retificador de corrente (C_{RC}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	108
Tabela 14 – Vazão volumétrica, pressão de descarga, potência e preço estimado das bombas centrífugas B1 e B2.....	111
Tabela 15 – Potência estimada do compressor (P_{CP}) em função das condições operacionais,	

considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	112
Tabela 16 – Custo do compressor (C_{CP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	112
Tabela 17 – Volume do separador gás-líquido (V_{SP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	113
Tabela 18 – Volume do tanque pressurizado (V_{TP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	114
Tabela 19 – Diâmetro (D_{TP}) e comprimento (L_{TP}) do tanque pressurizado em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	115
Tabela 20 – Custo do tanque pressurizado (C_{TP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	115
Tabela 21 – Custo dos equipamentos complementares (C_{EC}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	116
Tabela 22 – Custo de infraestrutura (C_I) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	116
Tabela 23 – CAPEX estimado em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	117
Tabela 24 – Razão entre C_{RE} e C_{EC} em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	117
Tabela 25 – Preço de mercado dos insumos utilizados no processo	118
Tabela 26 – Custos anuais de energia elétrica (CA_{EE}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	119
Tabela 27 – Custo anual de água (CA_W) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	119
Tabela 28 – Custo anual de sustentação operacional (CA_{SO}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	120

Tabela 29 – Custo anual de operação (<i>OPEX</i>) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	120
Tabela 30 – Receita gerada pela comercialização do hidrogênio produzido em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	121
Tabela 31 – Fluxo de caixa líquido anual (<i>FCLA</i>) considerando distintas margens de lucro (ML_x) sobre o <i>OPEX</i> calculado em cada condição operacional.....	122
Tabela 32 – Período de payback descontado (PB_{DI}) considerando distintas margens de lucro (ML_x) sobre o <i>OPEX</i> calculado em cada condição operacional.....	124
Tabela 33 – Valor Presente Líquido (VPL) considerando distintas margens de lucro (ML_x) sobre o <i>OPEX</i> calculado em cada condição operacional, para um período de 8 anos	127
Tabela B1 - Área de eletrodo (A_e) requerida para cada combinação de j_{apl} e DQO_0	141
Tabela B2 - Eficiência de corrente global (GCE) para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 ..	141
Tabela B3 - Consumo energético específico por volume de efluente tratado (η_v) para cada combinação de j_{apl} e DQO_0	142
Tabela B4 - Massa de hidrogênio produzida diariamente (m_{H2}) para cada combinação de j_{apl} e DQO_0	142

LISTA DE SIGLAS

ADE [®]	Âodos Dimensionalmente Estáveis
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DDB	Diamante Dopado com Boro
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
GEE	Gases de Efeito Estufa
HPTP	<i>High Pressure High Temperature</i>
OE	Oxidação Eletroquímica
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
PCS	Poder Calorífico Superior
POA	Processo Oxidativo Avançado
POAE	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico
RDH	Reação de Evolução de Hidrogênio
RDO	Reação de Evolução de Oxigênio
RFNBO	<i>Renewable Liquid and Gaseous Fuels of Non-Biological Origin</i>
SER	<i>Spin Electronic Resonance</i>
SS304	<i>Stainless Steel 304</i>
SS316	<i>Stainless Steel 316</i>
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
UV	Ultravioleta
VPL	Valor Presente Líquido

LISTA DE SÍMBOLOS

A_e	Área de eletrodo
$\$_{DDB}$	Preço do eletrodo de DDB por unidade de área
$\$_{EE}$	Preço da energia elétrica
$\$_{KOH}$	Preço do hidróxido de potássio
$\$_{ME}$	Preço da membrana por unidade de área
$\$_{SS316}$	Preço do cátodo de aço inoxidável 316 por unidade de área
$\$_W$	Preço da água de processo
$C_{C_xH_yO_z}$	Composto orgânico genérico
V_{H_2}	Volume de hidrogênio
$\dot{V}$	Vazão volumétrica
k_{H_2}	Constante cinética de produção de hidrogênio
m_{H_2}	Massa de hidrogênio produzida
$\dot{m}$	Vazão mássica
$\dot{n}$	Vazão molar
ΔP	Pressão de descarga da bomba
$\bullet OH$	Radical hidroxila
CA_{EE}	Custo anual de energia elétrica
CA_{EE1}	Custo anual de energia elétrica consumida no reator
CA_{EE2}	Custo anual de energia elétrica consumida nos equipamentos complementares
CA_{KOH}	Custo anual de hidróxido de potássio
$CAPEX$	Custo operacional total
$CAPEX$	Custo de capital total
CA_{SO}	Custo anual de sustentação operacional
CA_W	Custo anual de água
C_{CP}	Custo do compressor
C_{EC}	Custo dos equipamentos complementares
C_{OR}	Custo do módulo de osmose reversa
C_{org}	Concentração de matéria orgânica
C_p	Capacidade calorífica à pressão constante
C_{RC}	Custo do retificador de corrente

C_{RE}	Custo do reator eletroquímico
C_{SF}	Custo do separador de fases
C_{SP}	Custo do separador de fases
C_T	Custo do tanque de armazenamento de efluente
C_{TP}	Custo do tanque pressurizado
C_v	Capacidade calorífica à temperatura constante
D	Diâmetro
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO_0	Demanda química de oxigênio inicial
DQO_{cr}	Demanda química de oxigênio crítica
DQO_{final}	Demanda química de oxigênio final
E_{cel}	Potencial de célula
EE_{H_2}	Eficiência energética de produção de hidrogênio
E_{rev}	Potencial reversível de equilíbrio
F	Constante de Faraday
F	Constante de Faraday
$FCLA$	Fluxo de caixa líquido anual
g	Aceleração da gravidade
GCE	Eficiência de corrente global
h	Altura da coluna de fluido
I	Corrente elétrica
ICB	Índice de custo Benefício
ICE	Eficiência de corrente instantânea
j	Densidade de corrente
j_{apl}	Densidade de corrente aplicada
j_{lim}	Densidade de corrente limite
j_{lim}^0	Densidade de corrente limite inicial
k_m	Coefficiente de transporte de massa
L	Comprimento
ML_x	Margem de lucro
MM	Massa molar
MO_x	Óxido metálico
$MO_x(\bullet OH)$	Radical hidroxila fisissorvido à superfície do óxido metálico

MO_{x+1}	Óxido metálico superior
n	Número de elétrons transferidos
$OPEX$	Custo operacional total
PB_D	Tempo de payback descontado
Q_{cr}	Carga crítica específica
R	Composto orgânico
R	Constante universal dos gases
r	Taxa de remoção orgânica
R_{cel}	Resistência ôhmica da célula
t_{cr}	Tempo crítico
u	Velocidade de escoamento
V_C	Volume de catolito
V_E	Volume de eletrólito
z	Fator de compressibilidade
α	Parâmetro característico da oxidação eletroquímica
ε_b	Eficiência da bomba
ε_c	Eficiência adiabática do compressor
η_a	Sobrepotencial de ativação
η_c	Sobrepotencial de concentração
η_{H2}	Consumo energético específico por unidade de massa de hidrogênio produzida
η_v	Consumo energético específico por unidade de volume
ρ	Densidade
τ	Tempo final de eletrólise
Φ	Eficiência de corrente
ϵ	Energia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Hidrogênio como Vetor Energético	25
2.2. Hidrogênio Verde: Definições, Regulações e a Matriz Energética Brasileira	27
2.3. Impactos Ambientais do Descarte Inadequado de Efluentes Industriais	29
2.4. Tecnologias para Tratamento de Efluentes	32
2.5. Tratamento de Efluentes Orgânicos por Processos Oxidativos Avançados.....	35
2.6. Oxidação Eletroquímica de Poluentes Orgânicos	40
2.6.1. <i>Potencial de Célula</i>	41
2.6.2. <i>Reação de Evolução de Oxigênio (RDO)</i>	42
2.6.3. <i>Oxidação Direta e Indireta</i>	43
2.6.4. <i>Âodos Ativos e Não Ativos</i>	46
2.6.5. <i>Âodos Dimensionalmente Estáveis e Âodos de Diamante Dopados com Boro</i>	50
2.7. Eletrooxidação de Compostos Orgânicos usando Âodos de DDB	52
2.7.1. <i>Influência do Regime Operacional na Formação de Intermediários</i>	52
2.7.2. <i>Modelagem Cinética</i>	54
2.7.2.1. <i>Decréscimo da DQO em função do tempo</i>	54
2.7.2.2. <i>Eficiência de corrente elétrica</i>	60
2.7.3. <i>Consumo Energético Específico</i>	62
2.8. Produção de Hidrogênio	62

2.8.1. <i>Cátodos e Catolitos</i>	63
2.8.2. <i>Produção, Consumo Energético e Eficiência</i>	64
3. OBJETIVOS	65
3.1. Objetivo Geral	65
3.2. Objetivos Específicos	66
4. METODOLOGIA	66
4.1. Avaliação dos Parâmetros Operacionais no Processo de Oxidação.....	67
4.2. Processo Integrado Proposto	69
4.2.1. <i>Descrição do Processo e dos Equipamentos</i>	71
4.3. Tratamento de Efluente com Produção Simultânea de Hidrogênio Considerando um Tempo Operacional Fixo	74
4.4. Análise Econômica.....	75
4.4.1. <i>Custos de Capital (CAPEX)</i>	76
4.4.2. <i>Custos Operacionais (OPEX)</i>	78
4.4.3. <i>Lucro Gerado com o Serviço de Tratamento</i>	79
4.4.4. <i>Indicadores Econômicos</i>	80
4.4.4.1. <i>Payback</i>	80
4.4.4.2. <i>Valor presente líquido</i>	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1. Avaliação dos Parâmetros Operacionais no Processo de Oxidação.....	82
5.1.1. <i>DQO(t), ICE(t), GCE, ICE(DQO) e Tempo de Eletrólise</i>	82
5.1.2. <i>Área de Eletrodo (A_e) e Volume de Efluente (V_E)</i>	88

5.2. Análise do Processo Proposto Considerando um Tempo Operacional Fixo.....	94
5.3. Análise Econômica.....	105
5.3.1. Custos de Capital (CAPEX)	105
5.3.2. Custos Operacionais (OPEX)	118
5.3.3. Indicadores Econômicos	121
5.3.3.1. Fluxo de caixa líquido anual (FCLA)	121
5.3.3.2. Payback	123
5.3.3.3. Valor Presente Líquido (VPL).....	126
6. CONCLUSÃO	128
<i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	<i>129</i>
REFERÊNCIAS.....	130
APÊNDICE A – Curvas Cinéticas de $DQO(t)$, $ICE(t)$ e $ICE(DQO)$ para a Avaliação do Impacto dos Parâmetros Operacionais no Processo de Oxidação.....	139
APÊNDICE B - Dados do Processo com Produção Simultânea de Hidrogênio em Tempo Operacional Fixo	141

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos corpos d'água por resíduos gerados pelas atividades humanas é uma questão preocupante uma vez que a poluição ambiental tem se tornado um problema cada vez mais relevante, com destaque para a poluição por compostos orgânicos presentes em águas residuais (RUEDA-MARQUEZ *et al.*, 2020).

O tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos representa um dos grandes desafios da engenharia química e ambiental na busca pela sustentabilidade, preservação e manutenção dos ecossistemas do planeta, uma vez que o descarte de efluentes industriais desse tipo, na ausência de tratamento, representa uma ameaça não só aos recursos hídricos, mas também à saúde humana (AKPAN e HAMMED, 2011).

Métodos físico-químicos e biológicos têm sido tradicionalmente empregados para reduzir a carga orgânica de efluentes; no entanto, apresentam limitações, como elevados custos operacionais, necessidade de extensas áreas, baixa eficiência em efluentes com elevada carga orgânica e incapacidade de remover compostos tóxicos e refratários, além da geração de resíduos secundários indesejados, como o lodo residual (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2015)

Nesse contexto, os tratamentos eletroquímicos têm se consolidado como alternativas tecnológicas promissoras, destacando-se pela evolução recente e por suas características vantajosas, como a capacidade de remover uma ampla gama de compostos orgânicos contaminantes utilizando apenas energia elétrica. A aplicação no campo ambiental tem sido investigada em diversos estudos, que abordam sua eficácia na prevenção e remediação da poluição, evidenciando o elétron como um reagente limpo (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2011).

Os processos de tratamento eletroquímico incluem métodos como a eletrocoagulação, redução eletroquímica, oxidação eletroquímica, eletrooxidação indireta com oxidantes fortes, métodos eletroquímicos fotoassistidos, entre outros, utilizados isolados ou combinados a outras técnicas não eletroquímicas. Eles oferecem alta eficiência na degradação de poluentes orgânicos complexos, por exemplo, por meio da geração local de espécies oxidantes altamente reativas diretamente na superfície do ânodo, sendo aplicados a efluentes com demanda química de oxigênio (DQO) variando de 0,1 a cerca de 100 g L⁻¹ (SIRÉS *et al.*, 2014).

Dentre os processos mencionados, a oxidação eletroquímica tem se mostrado muito efetiva na remoção de compostos orgânicos presentes em águas residuais, degradando e

convertendo-os em dióxido de carbono e produtos mineralizados no ânodo de uma célula eletrolítica (SIRÉS *et al.*, 2014). Essa tecnologia combina eficiência com facilidade de automação, versatilidade, redução no tempo necessário para o processo, demanda menor espaço físico para instalação, mínima utilização de produtos químicos para o tratamento e possibilita a recuperação de coprodutos de valor agregado pelo acoplamento com a produção de hidrogênio verde no cátodo da célula, o que contribui na transição energética e reduz o custo operacional do processo de tratamento.

Segundo inúmeros estudos realizados nos últimos 30 anos, a natureza do material anódico apresenta enorme influência na seletividade e eficiência da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, impactando diretamente em seu mecanismo reacional, também sendo determinante na interação com os radicais hidroxila eletrogerados e na atividade eletroquímica em direção à reação de evolução de oxigênio (RDO), que se constitui em uma reação paralela indesejada que pode consumir uma parte da corrente elétrica ao oxidar água, produzindo O₂ molecular, reduzindo, portanto, a eficiência do processo (CONMINELLIS, 1994). A minimização da RDO é feita pela escolha adequada do material do eletrodo, crucial para maximizar a eficiência de corrente e reduzir perdas energéticas.

Eletrodos considerados convencionais permitem a oxidação de compostos orgânicos com potencial de oxidação superior ao potencial de evolução de oxigênio, mas essa reação ocorre de maneira muito lenta. Para superar essa limitação, foram propostos materiais eletrocatalíticos mais eficientes na eletrooxidação de compostos orgânicos, ampliando sua aplicação no tratamento de efluentes (PANIZZA e CERISOLA, 2009). Os ânodos de diamante dopado com boro (DDB) destacam-se como uma abordagem eficiente para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Diversos estudos demonstram a eficácia desse material, tanto na mineralização quanto na conversão de compostos orgânicos em substâncias menos tóxicas (REZENDE *et al.*, 2010; SAMET *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2010; ZHOU, 2011; SGARBI *et al.* (2025); FARIA *et al.* (2021)). No entanto, o custo associado ao DDB e o consumo de energia elétrica devem ser cuidadosamente avaliados, especialmente em aplicações de larga escala, tornando a análise econômica um fator determinante na aplicação dessa tecnologia, o que estimula seu desenvolvimento contínuo.

Este trabalho teve como objetivo analisar a viabilidade econômica do tratamento eletroquímico de efluentes contendo compostos orgânicos utilizando ânodo de DDB, com foco na integração do processo com a produção de hidrogênio verde como reação catódica. A proposta busca não apenas tratar efluentes de maneira eficiente, mas também explorar a produção de hidrogênio verde como uma fonte potencial de receita, visando otimizar o Índice

de Custo-Benefício (ICB), que relaciona os ganhos com a venda do coproduto gerado (H_2) e os gastos com energia elétrica. Como o descarte de efluentes industriais exige a eliminação de poluentes orgânicos, imposta por regulamentações governamentais, essa estratégia visa estimular que empresas adotem a tecnologia eletroquímica e, ao mesmo tempo, produzam hidrogênio renovável, gerando benefícios ambientais e econômicos, uma vez que os custos de tratamento são parcialmente compensados pela receita proveniente da venda de hidrogênio.

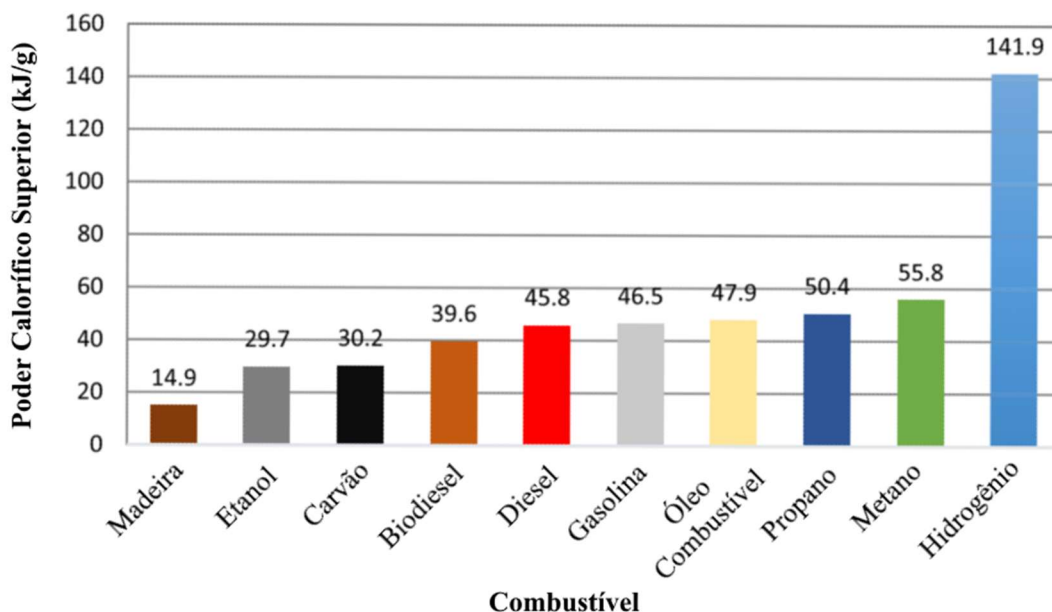
Utilizando-se um modelo cinético para a degradação eletroquímica empregando ânodos de DDB (BELLAGAMBA *et al.*, 2001; INIESTA *et al.*, 2001; KAPALKA *et al.*, 2008; MONTILLA *et al.*, 2002; PANIZZA *et al.*, 2000; PANIZZA *et al.*, 2001; RODRIGO *et al.*, 2001), foram avaliados os impactos das variáveis densidade de corrente, concentração de compostos orgânicos e tempo de operação sobre a eficácia do processo, visando sua otimização em termos da redução dos custos operacionais.

Neste estudo procurou-se avançar na análise de processos eletroquímicos para tratamento de efluentes, trazendo uma contribuição em termos da análise econômica. Para estimar a rentabilidade, foram avaliados os custos de investimento (CAPEX) e operacionais (OPEX), além de indicadores financeiros, como payback e VPL. Acredita-se que este trabalho contribui para o entendimento dessas tecnologias na engenharia química, focando na sustentabilidade, eficiência e no potencial econômico para empresas de tratamento de efluentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Hidrogênio como vetor energético

O hidrogênio, identificado por Henry Cavendish em 1766, é o elemento mais simples em termos de estrutura atômica e o mais leve da tabela periódica, composto por um próton e um elétron. Considerado o elemento mais abundante do universo, ocupa a décima posição entre os elementos mais prevalentes na crosta terrestre, sendo geralmente encontrado combinado a outros elementos, como o oxigênio, carbono e nitrogênio (ALBUQUERQUE, 2023). A ligação entre os átomos de hidrogênio possui uma energia equivalente a $435,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que faz com que o H_2 se destaque pela alta energia liberada durante a combustão, com um poder calorífico superior a $141,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ (HAYNES *et al.*, 2017), significativamente maior ao de outros combustíveis (Figura 1), como gasolina e diesel (SULEMAN *et al.*, 2015). Este valor também é superior ao do gás natural, metanol e etanol (ZENG e ZHANG, 2010).

Figura 1 – Poder calorífico superior (PCS) de diferentes combustíveis

Fonte: Adaptado de SULEMAN *et al.* (2015)

O hidrogênio pode ser obtido por várias fontes de energia, sendo armazenado como gás, líquido ou como hidreto metálico, dependendo da aplicação final (ZENG e ZHANG, 2010). Atualmente, sua produção mundial é majoritariamente proveniente de fontes não renováveis, como combustíveis fósseis. Nesse cenário, a rota a partir do gás natural domina com aproximadamente 65% da produção global, seguida pelas rotas a partir do petróleo (15%), como subproduto em refinarias e na indústria petroquímica, e do carvão (20%) (IEA, 2024).

A produção de hidrogênio de baixa emissão de carbono cresceu marginalmente nos últimos anos, entre 2022 e 2024, permanecendo abaixo de 1 milhão ton/ano, representando menos de 1% da produção global. Uma parcela ainda muito pequena da produção é obtida por eletrólise da água, que permanece abaixo de 100 kton/ano (IEA, 2024).

A produção global de hidrogênio consome anualmente cerca de 205 bilhões de metros cúbicos de gás natural (6% do consumo mundial) e 107 milhões de toneladas de carvão (2% do consumo mundial), com o uso de carvão concentrado na China. Consequentemente, essa atividade é responsável por emissões de cerca de 830 milhões de toneladas de CO₂ por ano, volume que equivale às emissões anuais da Indonésia e do Reino Unido somadas (IEA, 2019).

O uso do hidrogênio atualmente é dominado por aplicações industriais. Os quatro principais usos individuais são: refino de petróleo (33%), produção de amônia (27%), produção de metanol (11%) e produção de aço por redução direta do minério de ferro (3%) (IEA, 2019).

Sua aplicação se estende aos setores de transporte, aquecimento e geração de energia, com um grande potencial na economia do hidrogênio, que visa a sua produção por processos limpos e de baixo custo, aproveitando fontes de energia renováveis (ÚRSUA *et al.*, 2012).

O hidrogênio é uma fonte de energia limpa atrativa por sua versatilidade, alto valor energético e potencial de reduzir emissões de gases do efeito estufa (GEE), sendo essencial na transição para uma economia de baixo carbono. Apesar de não emitir CO₂ na combustão, seu ciclo de vida pode gerar emissões, principalmente durante a produção, fazendo com que seja classificado em oito categorias distintas, denominadas por cores, que refletem a rota tecnológica empregada em seu processo de obtenção, conforme apresentado na Figura 2. A sigla CCUS se refere às técnicas de captura, utilização e armazenamento de carbono (do inglês, *Carbon Capture, Utilization and Storage*), cujo objetivo principal é reduzir as emissões de CO₂ para a atmosfera.

Figura 2 – Classificação do hidrogênio em escala de cores segundo seu processo de produção

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio
Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito) sem CCUS
Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha) sem CCUS
Cinza	Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
Azul	Reforma a vapor do gás natural com CCUS
Turquesa	Pirólise do metano sem gerar CO ₂
Verde	Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis com ou sem CCUS
Rosa	Fonte de energia nuclear
Amarelo	Energia da rede elétrica, composta de diversas fontes
Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

Fonte: EPE (2022)

2.2. Hidrogênio Verde: Definições, Regulações e a Matriz Energética Brasileira

No cenário nacional, a Lei N° 14.948, de 2 de agosto de 2024, institui o marco legal do hidrogênio de baixa emissão de carbono e dispõe sobre a sua política nacional, seus princípios, objetivos, conceitos, governança e instrumentos. Segundo a lei, hidrogênio verde é aquele

produzido exclusivamente por meio da eletrólise da água, utilizando fontes de energia renováveis, tais como eólica, solar, hidráulica, geotérmica, biomassa, biogás, etanol e outras a serem definidas pelo poder público (BRASIL, 2024). Sua principal característica refere-se às menores emissões de carbono durante o seu ciclo de vida, sendo uma alternativa em comparação aos combustíveis fósseis e ao hidrogênio convencional comumente produzidos a partir de fontes não renováveis e processos com alta emissão de gases de efeito estufa.

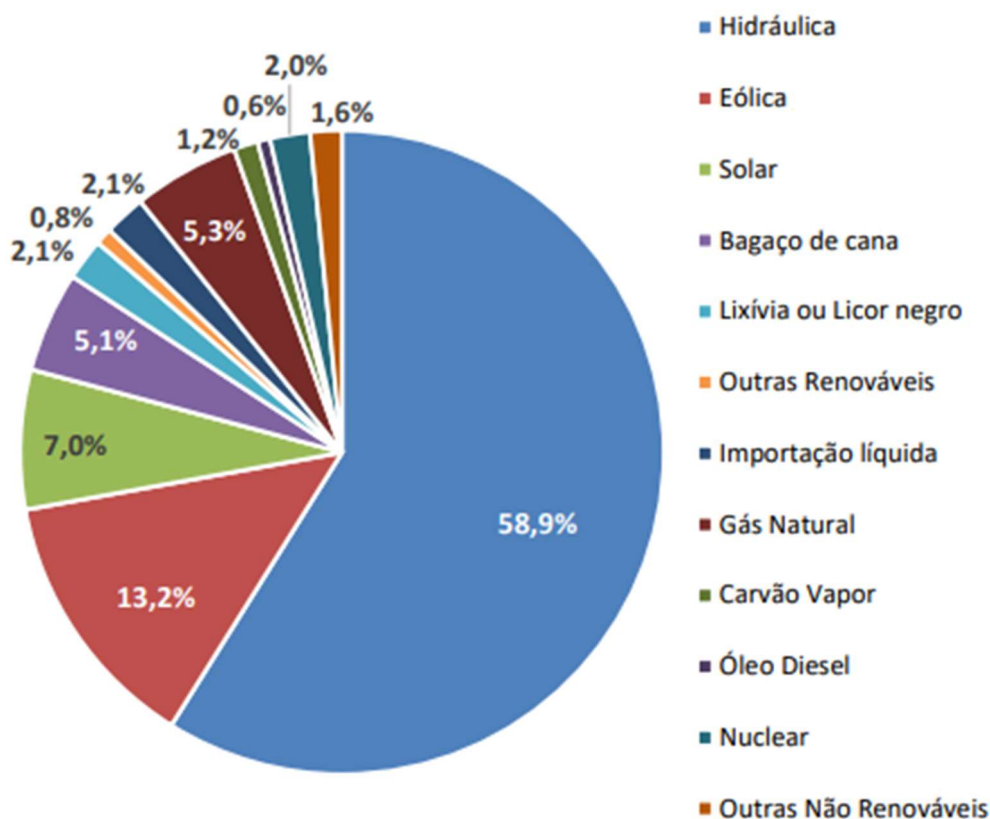
O hidrogênio produzido por eletrólise da água utilizando energias renováveis é historicamente denominado "verde". Contudo, para evitar discriminação de rotas de produção igualmente limpas, tem-se adotado o termo "hidrogênio de baixa emissão de carbono" para se referir ao hidrogênio proveniente de eletrólise e outras rotas que, por meio de análise de ciclo de vida, apresentem baixa pegada de carbono (BRASIL, 2024).

Conforme a lei mencionada, define-se hidrogênio de baixa emissão de carbono aquele obtido a partir de fontes diversas, com emissão de GEE inferior ou igual a 7 quilogramas de dióxido de carbono equivalente por quilograma de hidrogênio produzido (BRASIL, 2024). Para reduzir as disparidades nas definições e aumentar a aplicabilidade, a definição de hidrogênio com base na intensidade de GEE tem ganhado aceitação.

No cenário internacional, a União Europeia classifica o hidrogênio renovável como "combustíveis líquidos e gasosos renováveis de origem não biológica" (RFNBO, na sigla em inglês), um termo que inclui o hidrogênio renovável produzido por fontes de energia renováveis (exceto biomassa) e outros combustíveis renováveis produzidos sem o uso de biomassa. A partir de 1 de janeiro de 2021, estabeleceu-se um marco regulatório que propõe um limite de $3,38 \text{ kgCO}_2/\text{kgH}_2$ para emissões ao longo do seu ciclo de vida para ser considerado verde (ERBACH e SVENSSON, 2023), além de exigir que o gás seja de alta pureza.

As diferenças observadas entre os dois cenários se refletem em detalhes como os requisitos de pureza e os limites de emissão e os processos de certificação. Embora esse método de categorização ofereça maior compatibilidade entre diferentes rotas de produção e países, ele também necessita de informações detalhadas sobre a cadeia de suprimento e consumo de hidrogênio, além de parâmetros como limites do sistema e limites aceitáveis de emissões.

O Brasil é reconhecido por possuir uma das matrizes elétricas mais limpas do mundo. Conforme ilustrado na Figura 3, das fontes renováveis utilizadas, 58,9% provêm de fontes hidráulicas, 7,2% de biomassa, 13,2% de energia eólica e 7,0% de energia solar (EPE, 2024). Assim, o país apresenta um grande potencial de recursos renováveis para a geração de energia elétrica a preços competitivos, o que constitui a base de sua competitividade e das oportunidades na estruturação da economia do hidrogênio verde (DE CASTRO *et al.*, 2021).

Figura 3 – Matriz elétrica brasileira no ano de 2023

.Fonte: Adaptado de EPE (2024)

2.3. Impactos Ambientais do Descarte Inadequado de Efluentes Industriais

Nos últimos anos, os problemas ambientais têm se intensificado, especialmente em razão do crescimento desordenado das populações e das atividades industriais, em particular aquelas que demandam grandes volumes de água. A população mundial passou de cerca de 2,6 bilhões, em 1951, para 8,2 bilhões em 2024, representando um crescimento de aproximadamente 315% (WORLDMETER, 2024). Esse expressivo aumento populacional foi acompanhado pela expansão da atividade industrial em escala global, o que resultou em uma maior geração de subprodutos e efluentes (SILVA NETO *et al.*, 2020). O Ministério do Meio Ambiente destaca que, embora o Brasil possua um volume de água por habitante 19 vezes superior ao recomendado pela Organização das Nações Unidas, há preocupações quanto à possibilidade de esgotamento dessa reserva hídrica (MMA, 2024). O descarte inadequado de efluentes industriais em corpos d'água, impulsionado pelo aumento das atividades produtivas,

compromete a qualidade da água e contribui para a degradação e possível esgotamento desses recursos naturais (GOMES *et al.*, 2018; ABREU *et al.*, 2019).

Considerando a crescente escassez de água em diversas regiões do mundo, o uso irresponsável desse recurso se tornou uma preocupação crescente, pois apenas 2,5% da água disponível no planeta é doce e apta para consumo (ALI *et al.*, 2011). Entretanto, grande parte está congelada nas calotas polares e nas geleiras ou localizada no subsolo, de forma que apenas 0,3% da água presente é acessível para consumo, irrigação e demais usos (FELIX *et al.*, 2005).

Nesse cenário, a pesquisa e desenvolvimento de métodos para o tratamento de águas residuais está em expansão, não apenas pela necessidade de uma disposição adequada desses efluentes, mas também pela possibilidade do reuso da água, o que poderia contribuir também para a redução dos custos de produção e descarte seguro em corpos d'água.

O descarte inadequado de efluentes é uma das principais causas de impactos ambientais, afetando diretamente a qualidade dos corpos hídricos e o equilíbrio ecossistêmico. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança, o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos naturais (BRASIL, 1986).

A poluição hídrica é consequência de diversas atividades antrópicas, sendo as fontes difusas ou pontuais. Ao contrário das fontes pontuais, como os efluentes lançados diretamente de uma fábrica, as fontes difusas são resultantes de atividades que liberam poluentes de maneira dispersa e gradual em grandes áreas. Efluentes domésticos, efluentes industriais diversos, águas de resfriamento de equipamentos em processos industriais, águas pluviais de áreas urbanas, fertilizantes e pesticidas agrícolas, poluição atmosférica (chuva ácida), lixo, resíduos sólidos de áreas urbanas, desmatamento e uso inadequado do solo são as principais causas de poluição.

A Tabela 1 apresenta valores usuais de demanda química de oxigênio média para alguns tipos de efluentes, informando indiretamente a concentração de compostos orgânicos.

O descarte inadequado de resíduos ao meio ambiente expõe o ser humano a uma ampla gama de poluentes e contaminantes, afetando-o através do ar, solo, água e alimentos. Esses contaminantes comprometem a saúde humana, gerando efeitos prejudiciais de longo prazo, como mutações genéticas, câncer e, em casos extremos, levando à morte. Ademais, o lançamento de efluentes nos ecossistemas ultrapassa a capacidade natural de regeneração e autorregulação do meio, resultando em um grave desequilíbrio ecológico (FONTES, 2010).

Tabela 1 – Demanda química de oxigênio de alguns efluentes orgânicos

Efluente	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	Fonte
Esgoto doméstico	200 - 800	(JORDÃO e PESSOA, 2005)
Cervejaria	2000	(GIORDANO, 2004)
Pescado	4300	(GIORDANO, 2004)
Panificação	830	(GIVENS e CABLE, 2008)
Doces	4560	(GIVENS e CABLE, 2008)
Matadouro Suíno	2500	(HANSEN e MORTENSEN, 1992)
Papel e Celulose	990	(ARAÚJO <i>et al.</i> , 2011)

Os processos de recuperação de áreas impactadas geram custos significativos para as indústrias, que figuram entre as principais fontes de poluição ambiental devido ao grande volume de resíduos e toxicidade dos efluentes gerados. Dessa forma, normas e regulamentações ambientais têm se tornado cada vez mais rigorosas, impondo exigências mais restritivas no tratamento e descarte de efluentes que contenham compostos orgânicos, conforme orientações de órgãos responsáveis pela preservação do meio ambiente. No Brasil, as diretrizes para a classificação dos corpos d'água e o lançamento de efluentes são regulamentadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio de resoluções específicas.

A Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece a classificação dos corpos d'água, além de definir condições e padrões para o lançamento de efluentes, fornecendo diretrizes ambientais para o seu enquadramento (BRASIL, 2005). Posteriormente, a Resolução Nº 430, de 17 de março de 2011, complementa e altera pontos da Resolução Nº 357, reforçando os padrões e condições para o descarte adequado de efluentes (BRASIL, 2011).

O lançamento de resíduos líquidos em corpos hídricos deve seguir rigorosamente as normas vigentes para evitar sanções e minimizar os impactos ambientais. A implementação de processos de tratamento deve considerar fatores como os custos de investimento, a qualidade e a quantidade de resíduo gerado na estação de tratamento, a qualidade do efluente tratado, a geração de odor, a segurança operacional, a confiabilidade para o atendimento à legislação ambiental, e também a possibilidade de reuso dos efluentes tratados (GIORDANO, 1999). Nesse contexto, cresce o investimento em tecnologias inovadoras e viáveis para o tratamento de efluentes industriais, essenciais à preservação dos recursos hídricos e à promoção de práticas industriais sustentáveis, conciliando desenvolvimento econômico e proteção ambiental.

2.4. Tecnologias para Tratamento de Efluentes Industriais

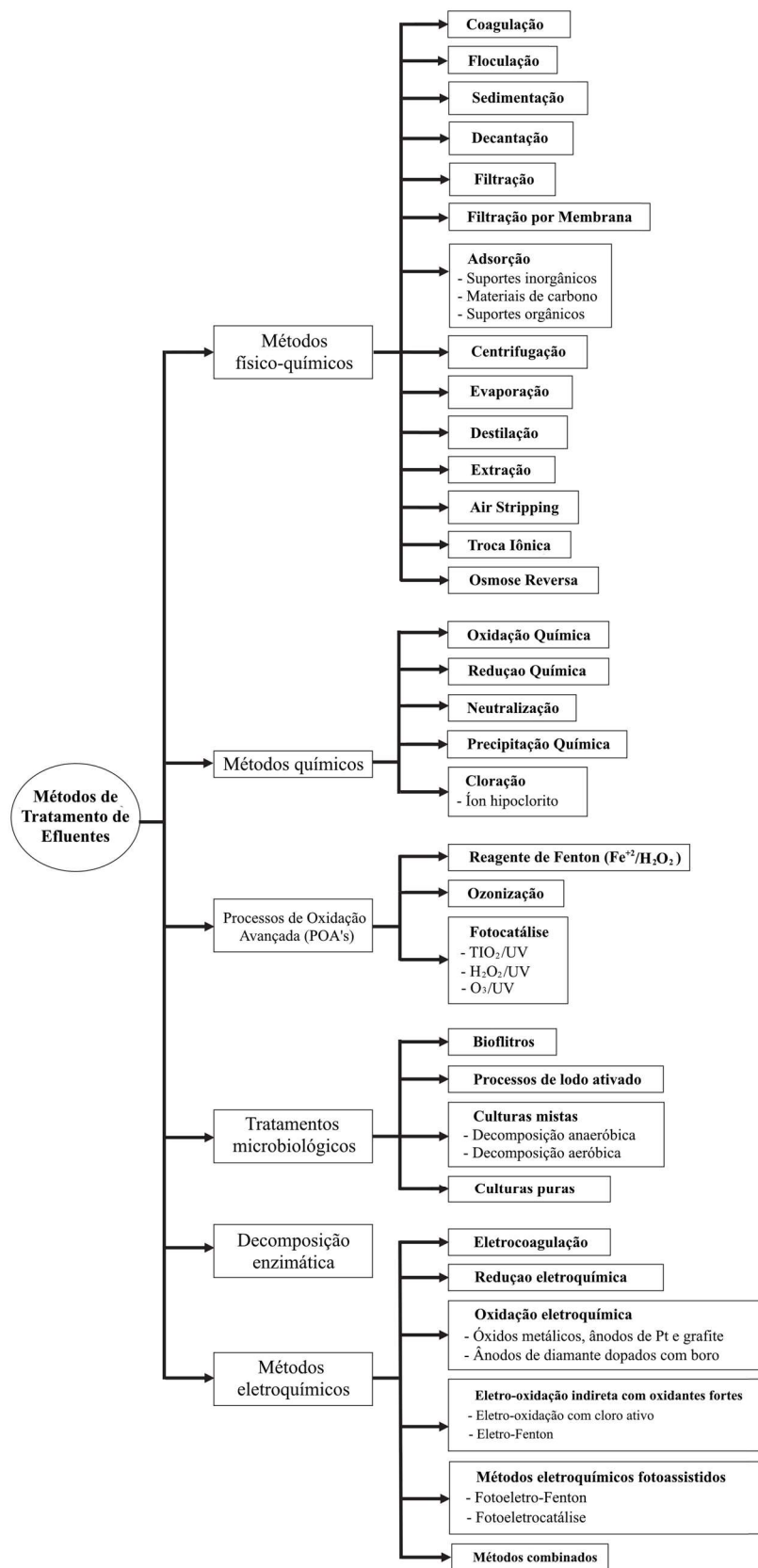
Um sistema de tratamento de efluentes é composto por diversas etapas e processos integrados, projetados para remover ou transformar substâncias indesejáveis presentes na água (inorgânicas ou orgânicas), de modo que o efluente tratado atenda aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental antes de ser descartado. Os principais processos empregados e disponíveis para o tratamento de efluentes, de acordo com diversos estudos que analisam suas características e aplicações, são mostrados na Figura 4.

Os métodos podem ser classificados, principalmente, em físico-químicos, que combinam fenômenos físicos e químicos para remover sólidos, partículas suspensas e contaminantes de forma mais eficiente; químicos, que promovem a neutralização de compostos indesejados e a ocorrência de reações químicas que alteram suas propriedades; e microbiológicos, que utilizam microrganismos na degradação de poluentes. Além disso, existem os métodos de decomposição enzimática, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) e as tecnologias eletroquímicas, incluído no que se denomina atualmente como Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs). Esses processos são reconhecidos pela eficiência na mineralização compostos orgânicos refratários, os quais não são degradados por métodos convencionais.

Os tratamentos físico-químicos, que incluem a coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, filtração por membranas, adsorção, centrifugação, destilação, evaporação, extração, *air stripping*, troca iônica e osmose reversa, não promovem a destruição dos contaminantes do efluente, mas sim uma transferência de fase que resulta em sua concentração no lodo residual (BRITO *et al.*, 2012; FAKHRU’L-RAZI *et al.*, 2009). Além disso, a remoção de compostos orgânicos da água é um desafio quando se utilizam tratamentos físicos convencionais (BARTOLOMEU *et al.*, 2018). Uma alternativa para a mineralização dos contaminantes é a incineração, contudo, os gases gerados no processo podem apresentar toxicidade e devem ser adequadamente tratados (HINSHAW e TRENHOLM, 2001).

Nos tratamentos químicos, utilizam-se substâncias que induzem reações para transformar ou remover os contaminantes do efluente, incluindo processos como cloração, precipitação química, oxidação com oxidantes fortes, redução, neutralização. Esses processos são eficazes para determinados tipos de poluentes, mas podem gerar subprodutos que requerem cuidados no manejo e disposição, além da necessidade de substâncias químicas específicas para sua operação. Assim como nos outros métodos, a escolha do processo mais adequado depende da caracterização do rejeito líquido.

Figura 4 – Processos físico-químicos, químicos, enzimáticos, microbiológicos e eletroquímicos disponíveis para aplicação em tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado de MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS (2015)

No tratamento biológico, substratos são utilizados para sustentar microrganismos, como fungos, bactérias e protozoários, que podem ser aeróbicos, degradando os contaminantes e convertendo-os em gás carbônico e água na presença de oxigênio molecular, ou anaeróbicos, convertendo-os em gás carbônico e metano em sua ausência. Métodos de tratamento biológico comumente usados incluem lodo ativado e biofilme (SGROI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). Apesar de ser ecologicamente correto e produzir menos lodo que os sistemas físico-químicos, enfrenta limitações devido ao alto custo de investimento e operação, toxicidade dos efluentes, dificuldades de aclimação dos microrganismos (salinidade, pH, temperatura, oxigênio dissolvido), necessidade de grande área de terreno para instalação, inchaço de lodo e elevado tempo de tratamento devido aos longos ciclos de pré-preparação (ZHANG *et al.*, 2019).

Dependendo das características do efluente a ser tratado, vale destacar que os métodos mencionados podem ser aplicados de forma sequencial, com o efluente passando primeiramente pelo tratamento físico-químico para redução dos poluentes em excesso, seguido do tratamento biológico, até mesmo com etapas adicionais (ROCHA *et al.*, 2016).

Além dos métodos abordados, as tecnologias eletroquímicas têm ganhado destaque como soluções inovadoras e eficazes para a remoção de uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos contaminantes da água, incluindo processos como a oxidação e a redução eletroquímica com eletrodos específicos, eletrocoagulação, eletro-oxidação indireta com oxidantes fortes (eletro-oxidação com cloro ativo ou Eletro-Fenton), métodos eletroquímicos fotoassistidos (Fotoeletro-Fenton e Fotoeletrocatalise) e métodos combinados. Essas abordagens vêm sendo amplamente discutidas em livros e artigos de revisão, que destacam suas aplicações na prevenção e remediação de problemas relacionados à poluição, aproveitando o elétron como um reagente limpo (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2011).

Entre as principais vantagens dessas tecnologias, destaca-se o custo operacional acessível, alta eficiência energética, simplicidade operacional, facilidade de automação, segurança proporcionada pelas condições brandas de operação (temperatura e pressão ambiente), ampla versatilidade, menor tempo de processamento, redução do espaço físico necessário para instalação, uso mínimo de produtos químicos, ausência de fluxos de resíduos secundários que requerem tratamento adicional e possibilidade de recuperar coprodutos de valor agregado. Considerando que muitos efluentes orgânicos apresentam uma alta variabilidade de compostos recalcitrantes que diminuem a eficácia ou impedem a aplicação dos tratamentos convencionais, há a necessidade de metodologias inovadoras capazes de diminuir as concentrações desses contaminantes ou eliminá-los por completo, atendendo tanto às exigências ambientais quanto às demandas por soluções tecnológicas modernas.

2.5. Tratamento de Efluentes Orgânicos por Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos dentre as opções para o tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos (CHÁVEZ *et al.*, 2019), sendo tecnologias relativamente recentes que se destacam pela alta eficiência de mineralização, rápida taxa de reação de oxidação e ausência de poluição secundária (SGROI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). São eficazes no tratamento de matrizes contaminadas por substâncias tóxicas e recalcitrantes, como organoclorados, derivados de petróleo, corantes provenientes da indústria têxtil, entre outros. Sua aplicação resulta na formação de intermediários mais biodegradáveis e, frequentemente, na completa mineralização dos poluentes, produzindo como subprodutos finais dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (REZENDE *et al.*, 2010).

Os POAs englobam a oxidação fotocatalítica (BELLO *et al.*, 2019), oxidação Fenton e seus processos similares (CHENG *et al.*, 2016), ozonização (ROKBANI *et al.*, 2019) e oxidação química baseadas em radicais sulfato (DONG *et al.*, 2021), entre outras, sendo capazes de degradar poluentes orgânicos por meio da geração de espécies altamente oxidantes. Esses processos em muitos casos se apresentam como uma alternativa ambientalmente amigável, promovendo a mineralização de compostos orgânicos por meio da geração de espécies reativas de oxigênio (ERO) altamente oxidantes e não seletivas.

As ERO são extremamente reativas e apresentam atividade desinfetante, sendo caracterizadas por um elétron desemparelhado na molécula de oxigênio (SERRANO, 2018). Dentre elas, destacam-se os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (GUO *et al.*, 2018; WANG e ZHUAN, 2020), os radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (YI *et al.*, 2018) e sulfatos (MAZIVILA *et al.*, 2019).

Os radicais hidroxila, em particular, são agentes oxidantes potentes e desempenham um papel crucial no mecanismo de degradação. Com um elevado potencial de oxidação padrão (E^0) de 2,8 V, reagem com quase todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo superados apenas pelo flúor, que possui um potencial de oxidação superior de 3,06 V, como pode ser observado na Tabela 2.

Os POAs podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Os processos homogêneos ocorrem em uma única fase, onde os reagentes e catalisadores estão completamente dissolvidos no meio e proporcionam uma maior uniformidade ao sistema, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) como fontes precursoras para a geração de radicais hidroxila, na presença ou ausência de radiação ultravioleta (UV). O processo Fenton e Foto-Fenton homogêneos, a ozonização, a fotólise, a oxidação fotoquímica ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV) e a oxidação sonoquímica são alguns exemplos.

Tabela 2 – Potencial de oxidação padrão de algumas espécies oxidantes

Radical	E ₀ (V vs. EPH)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Hipoclorito	1,43
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: Adaptado de SIRÉS *et al.* (2014)

O processo Fenton homogêneo, por exemplo, trata águas residuais com compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade em que métodos químicos convencionais não são eficientes. Nele, H₂O₂ é adicionado ao efluente e é então decomposto, formando radicais hidroxila na presença de íons ferrosos (Fe²⁺) como catalisador, por meio de reações em cadeia, em meio ácido, que podem ser visualizadas na Figura 5.

Figura 5 – Reação em cadeia envolvida no processo Fenton homogêneo

Etapa de iniciação da cadeia	Etapa de propagação da cadeia	Etapa de terminação da cadeia
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \cdot\text{OOH}$ $\cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OOH}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^{\cdot}$ $\text{R}^{\cdot} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$ $\text{R}^{\cdot} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $2 \cdot\text{OH} + 2 \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\cdot\text{OOH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\cdot\text{OOH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}^{\cdot} + \text{R}^{\cdot} \rightarrow \text{R-R}$

Fonte: Adaptado de MA *et al.* (2021)

A degradação de contaminantes orgânicos também pode ser promovida pela decomposição homolítica direta do peróxido de hidrogênio (Equação 2), que possui um potencial de oxidação padrão de 1,78 V, processo que é induzido pela radiação UV e resulta na formação de radicais hidroxila (GOMES, 2009).



No caso do ozônio, com potencial de oxidação padrão de 2,07 V, se decompõe rapidamente em oxigênio e espécies radiculares em soluções ácidas ($pH < 4$), que reagem diretamente com compostos orgânicos e inorgânicos, interagindo preferencialmente com grupos de alta densidade de carga negativa, como nitrogênio, fósforo, oxigênio, carbonos nucleofílicos ou presentes em ligações duplas ou triplas. Já em soluções alcalinas ($pH > 9$), o ozônio promove a oxidação dos compostos por meio da geração de radicais hidroxila (GOMES, 2009).

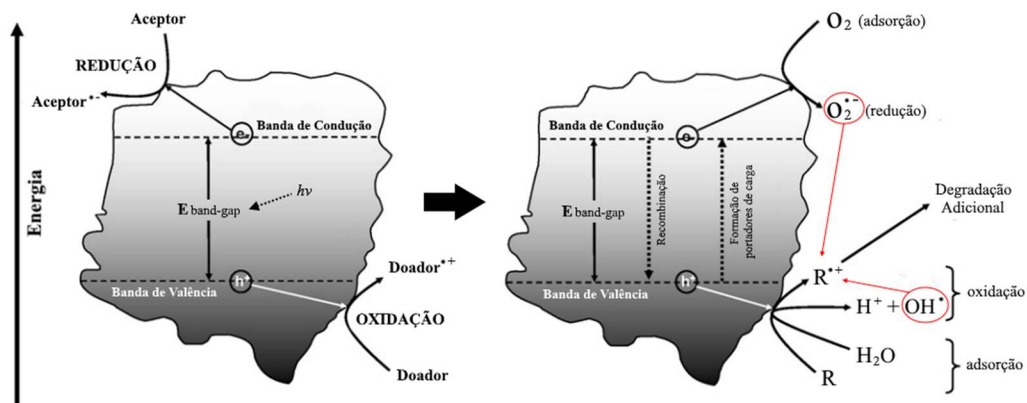
No entanto, os POAs homogêneos apresentam algumas limitações sob certas condições, destacando-se a necessidade de transporte, armazenamento e manuseio de produtos químicos perigosos, como o peróxido de hidrogênio. Ademais, a oxidação química pode trazer outros inconvenientes quando há formação de intermediários estáveis menos biodegradáveis que as moléculas originais, quando há presença de compostos recalcitrantes, quando ocorre seleção deficiente das condições de tratamento e quando resulta em quantidades de ozônio e peróxido residuais que se tornam tóxicas aos microrganismos (OLLER *et al.*, 2011).

Os POAs heterogêneos envolvem a interação entre diferentes fases, como sólidos e líquidos, onde a superfície do sólido exerce um papel crucial na geração de espécies oxidantes. Essa abordagem, frequentemente, resulta em maior eficiência devido à geração localizada de radicais na interface entre as fases. A oxidação eletroquímica, fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV), ozonização catalítica, processo Fenton e Foto-Fenton heterogêneo, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, fotoeletrocatalise, entre outros, são alguns exemplos.

Os processos heterogêneos baseiam-se na geração de radicais hidroxila a partir da excitação de um semicondutor sólido, como o TiO_2 . Quando este absorve energia, proveniente de uma fonte natural ou artificial, com valor igual ou superior ao seu "*band gap*", um elétron é excitado da BV para a BC, gerando um par elétron-lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+) na superfície do material (Equação 3). A lacuna (h_{BV}^+) presente na BV, com elevado poder oxidante (+2,0 a +3,5 V), pode reagir com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor para formar radicais hidroxila (Equação 4) ou oxidar diretamente moléculas orgânicas situadas na vizinhança até sua completa mineralização. Simultaneamente, os elétrons (e_{BC}^-) excitados na BC interagem com moléculas de oxigênio formando espécies reativas de oxigênio, como ânions superóxidos (Equação 5) e peróxidos, fenômeno que está ilustrado na Figura 6 (MALATO *et al.*, 2009).



Figura 6 – Diagrama de banda de energia e destino de elétrons e lacunas em uma partícula semicondutora na presença de água contendo um poluente orgânico (R)



Fonte: Adaptado de MALATO *et al.* (2009)

Os radicais superóxido, formados pela interação entre o oxigênio molecular adsorvido e os elétrons excitados na BC, reagem com água (Equação 6) ou prótons (Equação 7), dependendo do pH do meio, resultando na formação do radical hidroperoxil ($\cdot OOH$) (PELAEZ *et al.*, 2012).



Este radical pode gerar direta ou indiretamente radicais hidroxila, dependendo de condições específicas do sistema, como pH, disponibilidade de prótons e a presença de outros reagentes, como íons metálicos e peróxidos. Em condições apropriadas, como na presença de energia adicional (energia térmica ou radiação), os radicais hidroperoxil podem se decompor diretamente em oxigênio molecular e radicais hidroxila (Equação 8). Alternativamente, de forma indireta, podem reagir com água para formar peróxido de hidrogênio (Equação 9) que,

por sua vez, pode sofrer homólise (Equação 2) catalítica ou fotoquímica, gerando radicais hidroxila (PELAEZ *et al.*, 2012). Além disso, o ânion, formado na reação com a água (Equação 6), pode sofrer oxidação ao interagir com a lacuna da BV na superfície do semiconductor, resultando na formação de radicais hidroxila.



A classificação do processo depende do tipo de energia fornecida ao semiconductor para promover o elétron da BV para a BC. Quando essa energia é fornecida por fótons de radiação, o processo é denominado fotocatalise heterogênea. Por outro lado, se a energia for fornecida eletroquimicamente, originária de uma fonte de corrente aplicada externamente com potencial elétrico controlado, o processo é chamado de eletrocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea, apesar de promissora, apresenta algumas limitações e é dependente de vários parâmetros, como o tipo de radiação utilizada, pH, concentração de catalisador, concentração de substrato e presença de aceptores de elétrons, tais como peróxido de hidrogênio e persulfato de amônia, além de oxigênio molecular (CATANHO *et al.*, 2006). Além disso, é um processo lento, que apresenta vantagens econômicas quando o efluente a ser tratado estiver diluído (SÁNCHEZ *et al.*, 1998).

Os fotocatalisadores na forma de pó, quando em suspensão, precisam ser separados do meio reacional após o tratamento, enquanto os imobilizados podem sofrer redução de eficiência devido à alta probabilidade de recombinação dos pares elétron-lacuna. Esse fenômeno ocorre quando o elétron excitado retorna à lacuna da BV sem que ambos reajam com espécies adsorvidas, dissipando a energia como calor e reduzindo, assim, a separação das cargas geradas e a produção de espécies reativas (Equação 10).



A recombinação pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do semiconductor, sendo frequentemente favorecida por impurezas, defeitos ou outros fatores que introduzem imperfeições superficiais ou volumétricas (SERPONE, 1997). Estratégias para minimizar a recombinação incluem o uso de dopantes, co-catalisadores, metais nobres e ajustes no design do semiconductor ou, de forma mais eficaz, a utilização de irradiação com aplicação simultânea

de potencial anódico sobre um eletrodo semicondutor, forçando assim a separação das espécies carregadas (CATANHO et al., 2006).

Os POAs possuem certas desvantagens como custos relativamente elevados, necessidade de produtos químicos e problemas com radiação UV devido a curta vida útil das lâmpadas e elevados coeficientes de absorção de UV pela água (KRAFT *et al.*, 2003). Já nos POAEs, não é necessária a adição de produtos químicos para a formação de radicais hidroxila, pois são gerados por oxidação anódica, tornando-o atrativo.

Os processos de tratamento eletroquímicos fundamentados na eletrocatalise heterogênea têm se consolidado como alternativas eficazes na degradação de contaminantes, com muitos estudos demonstrando resultados expressivos em diferentes matrizes de efluentes e destacando suas características superiores e alto desempenho. Eles são aplicados no tratamento de efluentes da indústria têxtil, na água produzida pela indústria de petróleo e gás, efluentes de laticínios, banhos carrapaticidas, resíduos com metais pesados, efluentes de aquicultura, chorume, resíduos farmacêuticos, contaminantes emergentes, entre outros.

Entre as alternativas existentes, os POAEs têm se destacado, abrangendo tecnologias como oxidação eletroquímica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton e Fotoeletrocatalise. Esses processos têm sido amplamente investigados não apenas por sua eficiência, mas também pelo potencial de desenvolver métodos ou combinações que minimizem os impactos ambientais, promovam uma abordagem integrada que vá além da remediação de poluentes e estejam alinhados aos princípios da sustentabilidade. A integração dos métodos fotoquímico e eletroquímico pode gerar efeitos sinérgicos, possibilitando um aumento de até uma ordem de grandeza nas velocidades de reação em comparação à soma dos processos realizados isoladamente (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Ressalta-se que a eficiência na produção de ERO é determinante para a capacidade oxidativa dos processos, uma vez que a geração eficiente dessas espécies e a redução da resistência à transferência de massa são fatores chave. Devido às restrições dos parâmetros operacionais e à complexidade dos sistemas de águas residuais orgânicas, nenhum POA se mostra totalmente ideal quando utilizado de forma isolada (MUNTER, 2001).

2.6. Oxidação Eletroquímica de Poluentes Orgânicos

A oxidação eletroquímica (OE), classificada como POAE, é uma técnica eletroquímica que pode ser utilizada para remediação de águas residuais, frequentemente chamada de oxidação anódica quando soluções não cloradas são tratadas (SÍRES e BRILLAS, 2012).

Estudos pioneiros realizados por Dabrowski, na década de 70, seguidos pelas contribuições de vários outros pesquisadores nas décadas de 80, 90 e em diante, esclareceram os fundamentos da OE e consolidaram sua aplicação como uma alternativa tecnicamente viável e inovadora para o tratamento de efluentes orgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Para o estudo e avaliação de um processo eletroquímico, alguns conceitos e variáveis importantes que afetam o processo, como o potencial de célula, papel da reação de evolução de oxigênio, e outros, devem ser compreendidos a fim de otimizá-lo. A seguir, são apresentados e discutidos alguns destes conceitos e variáveis.

2.6.1. Potencial de Célula

Em uma célula eletrolítica, o potencial reversível de equilíbrio (E_{rev}) representa o potencial mínimo teórico necessário para que a reação ocorra em condições ideais e sem a passagem de corrente elétrica (estado de equilíbrio). Aplicando-se corrente, o potencial real da célula (E_{cel}) deve ser maior do que E_{rev} (URSÚA et al., 2012), devido à influência de fatores que envolvem a resistência interna do sistema e a dinâmica das reações eletroquímicas nos eletrodos. A resistência ôhmica (R_{cel}) é um dos principais componentes, decorrente da oposição à passagem de corrente elétrica no eletrólito, onde a condutividade iônica é influenciada pela concentração, mobilidade dos íons, viscosidade do meio, distância entre os eletrodos e área transversal ao fluxo iônico. O uso de membranas também é um elemento adicional que compõe a R_{cel} , assim como os contatos elétricos com os eletrodos (GAMBETTA, 2010). A somatória dessas resistências ôhmicas gera uma diferença de potencial que é proporcional à corrente elétrica aplicada, conforme a lei de Ohm (ZENG e ZHANG, 2010).

Somam-se a essas resistências ôhmicas os sobrepotenciais associados à transferência de elétrons das reações eletroquímicas e que determinam as cinéticas de reação, juntamente com as restrições de transporte de massa. O sobrepotencial de ativação (η_a) surge devido à energia necessária para superar a barreira energética das reações de transferência de carga, sendo mais pronunciado em reações com cinéticas lentas, como a RDO. Já o sobrepotencial de concentração (η_c) ocorre quando a taxa de consumo dos reagentes ou formação dos produtos é maior do que a taxa de transporte dessas espécies entre o eletrodo e a solução, causando gradientes de concentração e uma limitação pelo transporte de massa. Dessa forma, o potencial da célula é expresso pela Equação 11, sendo resultante da soma das contribuições do potencial reversível, sobrepotenciais de eletrodo e ôhmico (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

$$E_{cel} = E_{rev} + (\eta_a + \eta_c)_{\text{ânodo}} + (\eta_a + \eta_c)_{\text{cátodo}} + IR_{cel} \quad (11)$$

O efeito ôhmico pode ser minimizado reduzindo a distância entre os eletrodos, aumentando a temperatura (o que diminui a resistividade do eletrólito), elevando a concentração de eletrólito (que reduz a resistividade) e utilizando eletrólitos altamente condutores, como ácidos e bases (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

Para otimizar a oxidação de compostos orgânicos, é essencial controlar a densidade de corrente e maximizar a transferência de massa das moléculas a serem oxidadas até a superfície do eletrodo, equilibrando a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e evitando reações secundárias, como a RDO. Estes aspectos estão diretamente relacionados ao η_a , o qual depende do material de eletrodo escolhido e o η_c , que surge com a limitação no transporte de massa. Usando eletrodos eficientes, como os de DDB, e ajustando as condições operacionais, é possível otimizar o processo e melhorar a conversão dos poluentes em CO_2 e H_2O , promovendo uma oxidação eficiente e com menor consumo de energia (INIESTA *et al.*, 2001).

2.6.2. Reação de Evolução de Oxigênio (RDO)

Nos processos eletroquímicos, a RDO, descrita pela Equação 12, consiste na oxidação de moléculas de água para formar oxigênio molecular, sendo a única reação que ocorre no ânodo durante a eletrólise de água na ausência de compostos orgânicos. Na presença de compostos orgânicos, quando o objetivo é promover sua oxidação eletroquímica, a RDO atua como a principal reação concorrente, consumindo parte da carga elétrica do sistema e reduzindo a eficiência de corrente destinada à oxidação desses compostos.



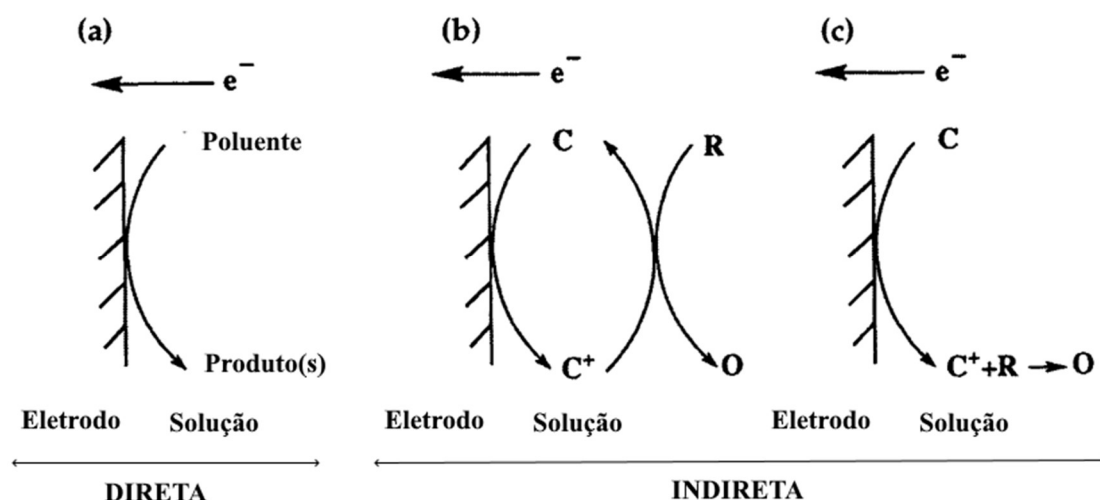
O potencial termodinâmico teórico para a RDO, em condições padrão (25°C, 1 atm e pH 0) é de aproximadamente 1,23 V vs. EPH (eletrodo padrão de hidrogênio) (HAYNES *et al.*, 2017). Entretanto, devido à cinética lenta da reação e ao sobrepotencial de ativação, a reação ocorre geralmente em potenciais mais altos. A RDO é uma reação complexa que envolve múltiplos passos de transferência de elétrons e a formação de intermediários, onde cada um deles possui uma barreira de energia, contribuindo para a necessidade de um potencial maior. O sobrepotencial também é altamente dependente do material utilizado no ânodo, uma vez que eletrodos com propriedades catalíticas mais pobres para a RDO apresentam sobrepotenciais

elevados, algo vantajoso no processo de oxidação eletroquímica de orgânicos pois os radicais hidroxila gerados são formados em sobrepotenciais mais elevados. A condutividade do eletrólito, a polarização do eletrodo e a sua morfologia também são fatores que influenciam na energia de ativação e, portanto, no valor do sobrepotencial.

2.6.3. Oxidação Direta e Indireta

O processo de oxidação eletroquímica envolve a oxidação de poluentes em uma célula eletrolítica por: (i) oxidação anódica direta na superfície do eletrodo, ou transferência direta de elétrons para o ânodo MO_x , promovendo uma degradação pouco eficiente e (ii) oxidação indireta (ou mediada) por espécies eletrogeradas em solução, como $\bullet OH$ fisissorvido. No caso de eletrodos de óxidos metálicos, o $\bullet OH$ fisissorvido pode ser representado por $MO_x(\bullet OH)$. Caso haja uma forte interação do radical com o óxido (elevada entalpia de adsorção), poderá ocorrer a formação de superóxidos em que o oxigênio permanece quimissorvido, presente na rede do óxido metálico na forma MO_{x+1} (COMNINELLIS, 1994; PANIZZA e CERISOLA, 2009; RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; SIRÉS e BRILLAS, 2012). A Figura 7 apresenta esquematicamente a oxidação direta e indireta.

Figura 7 – Representação esquemática do tratamento eletroquímico com oxidação direta (a) e indireta. A oxidação indireta pode ser realizada com reagentes eletrogerados de forma reversível (b) e irreversível (c). No esquema, “R” representa um poluente e “C” um reagente.



Fonte: Adaptado de RAJESHWAR e IBANEZ (1997)

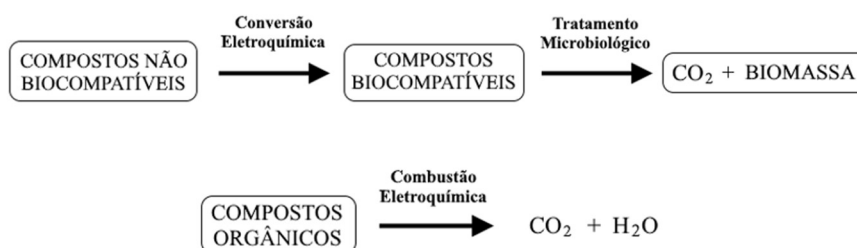
Na oxidação eletroquímica direta, os contaminantes orgânicos (R) são oxidados ao serem adsorvidos na superfície do ânodo, ou seja, os elétrons são transferidos diretamente da espécie eletroativa ao eletrodo, ou vice-versa, produzindo uma descontaminação ruim (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009). Esse mecanismo baseia-se na mediação de elétrons que permitem a oxidação de alguns compostos orgânicos a potenciais mais baixos que os requeridos para a RDO, sendo teoricamente viável nessas condições (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015). Contudo, a taxa de reação tende a ser lenta e depende significativamente da atividade eletrocatalítica do ânodo.

Um dos principais desafios desse processo é a perda progressiva da atividade catalítica do eletrodo (passivação), causada pela formação de compostos indesejáveis em sua superfície (MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2015). Essa desativação está associada às propriedades de adsorção do ânodo, à possível ausência de oxigênio na solução, e às características e concentrações dos compostos orgânicos e seus intermediários de degradação, sendo especialmente favorecida por substratos aromáticos presentes na amostra (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

Já na oxidação eletroquímica indireta, espécies oxidantes, como ERO, são eletrogeradas *in situ* e adsorvem-se fisicamente ou ligam-se quimicamente à superfície do ânodo, sendo responsáveis por mediar a transferência de elétrons (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009). Ela é classificada como reversível quando as espécies oxidantes eletrogeradas retornam ao estado reduzido após oxidar o composto orgânico e podem reiniciar o ciclo (Figura 7a), ou irreversível, quando há impossibilidade de regeneração das espécies, as quais apresentam alta reatividade (Figura 7b).

A existência de oxidação indireta, ou mediada por espécies heterogêneas, levou ao desenvolvimento de duas abordagens principais de tratamento, esquematizadas na Figura 8: (i) a conversão eletroquímica, que consiste na transformação seletiva de compostos orgânicos refratários (não biodegradáveis) em compostos orgânicos biodegradáveis por “oxigênio ativo” quimissorvido ao eletrodo, como ácidos carboxílicos, tornando-os passíveis de serem tratados por degradação biológica, e (ii) a combustão eletroquímica, na qual os compostos orgânicos são convertidos pelos radicais $\bullet\text{OH}$ fracamente fisiossorvidos até sua total mineralização, ou seja, conversão a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (COMNINELLIS, 1994; PANIZZA e CERISOLA, 2009; SIRÉS e BRILLAS, 2012).

Figura 8 – Esquemas da conversão eletroquímica de orgânicos não biodegradáveis e da combustão eletroquímica de compostos orgânicos.



Fonte: Adaptado de COMNINELLIS (1994)

Na conversão eletroquímica, o material de eletrodo ideal deve apresentar alta atividade eletroquímica para a abertura de anéis aromáticos, uma vez que compostos aromáticos não são biocompatíveis, e baixa para a oxidação de ácidos carboxílicos alifáticos, que geralmente são considerados biocompatíveis. Na segunda, o material do eletrodo deve possuir elevada atividade eletrocatalítica para a combustão eletroquímica (COMNINELLIS, 1994). Em ambas, E_{cel} impacta diretamente a produção de espécies oxidantes e, conseqüentemente, na oxidação dos poluentes.

A utilização de valores de E_{cel} mais elevados (na região de descarga de água), permite a não ocorrência de passivação e mantém a atividade catalítica, que tem uma forte influência na seletividade e eficiência do processo, promovendo a oxidação simultânea de compostos orgânicos e água, porém, há a diminuição da eficiência de corrente em função da competição com a RDO. Em menores valores de E_{cel} , evita-se a RDO, levando-se a uma melhor eficiência de corrente, porém o tempo de processo será maior (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2014; SIRÉS e BRILLAS, 2012).

Dessa forma, a eficácia da remoção depende fortemente das condições operacionais e, principalmente, do material do ânodo (GUERRINI e TRASATTI, 2006; SANTOS et al., 2011), que deve ter alto sobrepotencial para a RDO e resistência à corrosão. Ânodos com baixa adsorção e superfícies inertes, como o DDB, mostram menor perda de atividade eletrocatalítica, a qual é mais acentuada em altas concentrações de orgânicos.

Além dos processos baseados no radical $\bullet\text{OH}$ gerado pela descarga da água, que constituem a maioria dos POAs disponíveis, há também os baseados em radicais sulfato, cloro, peroxosulfato, espécies de cloro ativo, entre outros (MIKLOS *et al.*, 2018).

A ação das espécies pode ocorrer próximo à superfície do eletrodo, no caso de oxidantes

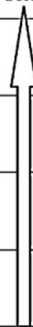
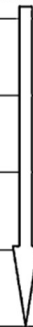
muito reativos e instáveis, como os radicais $\bullet\text{OH}$. Entretanto, oxidantes mais estáveis, como as espécies de cloro ativo, podem se difundir pela solução e atuar em um volume maior. Em certos casos, a eletrogeração de espécies oxidantes *in situ* possibilita superar limitações na transferência de massa e facilita o tratamento de soluções diluídas (SERRANO, 2018).

2.6.4. Ânodos Ativos e Não Ativos

O material do ânodo exerce uma influência decisiva na seletividade e na eficiência da OE, determinando se o processo seguirá preferencialmente para a conversão ou combustão eletroquímica, conforme suas propriedades. Para explicar esse comportamento, COMNINELLIS (1994) propôs um modelo abrangente para a destruição de compostos orgânicos em meio ácido, que também considera a competição com a RDO.

A reação de compostos orgânicos com $\bullet\text{OH}$ eletrogerados está em competição com a RDO. As taxas com que essas duas reações ocorrem dependem muito da interação entre os radicais hidroxila e a superfície do eletrodo. De forma geral, uma interação mais fraca resulta em menor atividade eletroquímica em direção à RDO, característica de ânodos com alto sobrepotencial para O_2 , e maior reatividade química voltada à oxidação de compostos orgânicos. Com base nisso, classifica-se diferentes materiais de ânodo de acordo com sua capacidade de oxidação em meio ácido, conforme o Quadro 1.

Quadro 1 - Características de materiais anódicos em meio ácido

Eletrodo	E oxidação (V)	Sobrepotencial de evolução de O_2 (V)	Entalpia de adsorção de $\text{M}-\bullet\text{OH}$	Poder oxidante do ânodo
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ (DSA- Cl_2)	1.4-1.7	0.18	Quimissorção do radical $\bullet\text{OH}$ FORTE	BAIXO
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (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/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3	FRACA Fisissorção do radical $\bullet\text{OH}$	ALTO

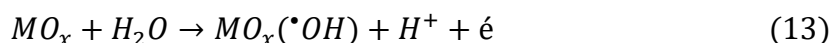
Fonte: Adaptado de KAPALKA *et al.* (2008)

Os eletrodos utilizados na degradação de espécies orgânicas são categorizados como ativos ou não ativos, conforme sua natureza química (MALPASS *et al.*, 2008). Os ativos, como Pt, IrO₂, RuO₂ e aço inoxidável, possuem baixos sobrepotenciais de O₂ e utilizam predominantemente “oxigênio ativo” quimissorvido como agente oxidante, favorecendo a conversão eletroquímica de orgânicos em ácidos carboxílicos. Já os não ativos, como PbO₂, SnO₂ e DDB, apresentam altos sobrepotenciais de O₂ e favorecem a combustão eletroquímica, na qual os poluentes são mineralizados a CO₂ e íons inorgânicos devido a ação dos radicais hidroxila fracamente fisissorvidos em sua superfície (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2014).

O Quadro 1 mostra que o potencial de oxidação do ânodo (potencial em que se inicia a RDO) está diretamente relacionado ao sobrepotencial para evolução de oxigênio e à entalpia de adsorção de radicais hidroxila na superfície do eletrodo, ou seja, para um determinado material, quanto maior o sobrepotencial de O₂, maior será o seu poder de oxidação.

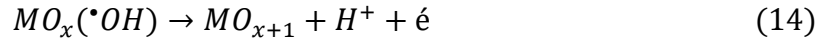
Ânodos com baixo poder de oxidação apresentam uma forte interação entre o eletrodo e os radicais hidroxila, resultando em alta atividade eletroquímica para a RDO (ânodos de baixo sobrepotencial) e baixa para a oxidação de compostos orgânicos (baixa eficiência de corrente na oxidação de orgânicos). Por outro lado, ânodos de alto poder de oxidação apresentam uma interação fraca entre sua superfície e os radicais hidroxila e favorecem reações mais rápidas com o MO_x(•OH), resultando em baixa atividade eletroquímica para a RDO (ânodo de alto sobrepotencial) e alta para a oxidação de compostos orgânicos (alta eficiência de corrente na oxidação de orgânicos) (KAPALKA *et al.*, 2008).

O mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos proposto por COMNINELLIS (1994) é mostrado esquematicamente na Figura 9 e considera que a reação inicial, independentemente do tipo de ânodo, corresponde à formação de radicais hidroxila (Equação 13) adsorvidos na superfície do eletrodo (MO_x(•OH)) através da descarga de H₂O. As reações eletroquímicas subsequentes dependem da natureza do material anódico.



Os eletrodos ativos são compostos por metais ou óxidos metálicos que não estão completamente oxidados, ou seja, que apresentam estados de oxidação maiores, permitindo alterações em suas estruturas durante os processos eletroquímicos. Eles apresentam eficiência inferior e baixos sobrepotenciais para a RDO. Sob polarização, geram preferencialmente “óxidos superiores” (MO_{x+1}), espécies intermediárias resultantes da forte interação anódica com os radicais hidroxila (quimissorção) formados através da descarga de H₂O, que promovem

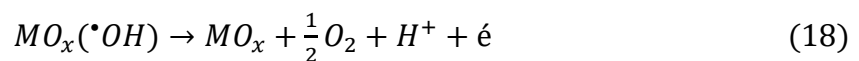
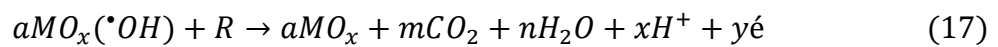
a degradação seletiva de compostos orgânicos (conversão eletroquímica). Nesse sentido, o $\bullet\text{OH}$ interage preferencialmente com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo, com possível transição do oxigênio do radical adsorvido para a estrutura do óxido anódico (Equação 14).



Ao entrar em contato com o eletrodo, o composto orgânico (R) captura o oxigênio do óxido superior, que age como espécie catalítica, sendo oxidado (Equação 15), conversão eletroquímica). Nessa etapa, o óxido superior também desempenha o papel de mediador da RDO (Equação 16), que compete diretamente com a oxidação do composto orgânico.



Por outro lado, os ânodos não ativos são compostos por óxidos metálicos que não apresentam estados elevados de oxidação e funcionam como doadores de elétrons, permanecendo praticamente inalterados durante todo o processo eletroquímico e interagindo fracamente com os radicais hidroxila adsorvidos, o que exige a necessidade de um alto sobrepotencial para a RDO. Nesse sentido, preferencialmente, $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ torna-se a espécie catalítica responsável por oxidar os compostos orgânicos (Equação 17) e promover a RDO (Equação 18).

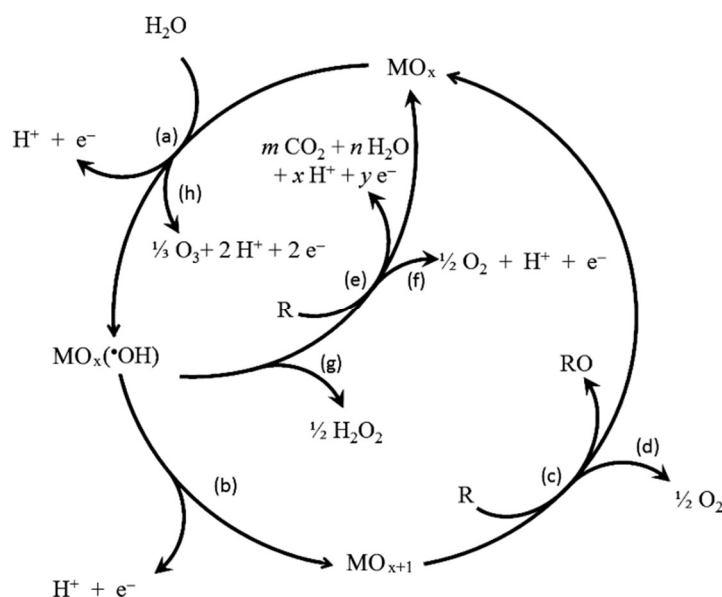


Na superfície de óxido anódico, os dois estados de “oxigênio ativo” estão presentes. Na presença de orgânicos oxidáveis, a classificação dos eletrodos como “ativo” ou “não ativo” está relacionada ao estado predominante do “oxigênio ativo” e, conseqüentemente, na maneira em que ele reage com o composto orgânico, fator muito dependente do material que o compõe. Ele pode estar predominantemente fisissorvido no eletrodo não ativo, como radical hidroxila fracamente adsorvido, promovendo preferencialmente a combustão eletroquímica, ou

predominantemente quimissorvido no eletrodo ativo, como na formação do óxido metálico superior, promovendo preferencialmente a conversão eletroquímica. Entretanto, na ausência de orgânicos oxidáveis, os dois estados de “oxigênio ativo” produzem O_2 pela RDO, conforme as Equações 15 e 16 (COMNINELLIS, 1994).

Para a conversão eletroquímica, ou oxidação seletiva, a concentração de radicais $\bullet OH$ adsorvidos na superfície do ânodo deve ser praticamente zero. Para satisfazer essa condição, a taxa de transição do oxigênio para a rede do óxido anódico (Equação 14), deve ser muito maior do que a taxa de formação de radicais hidroxila (Equação 13) (COMNINELLIS, 1994). Para a combustão eletroquímica de compostos orgânicos, deve haver uma alta concentração de radicais $\bullet OH$ na superfície do ânodo. Isso ocorre quando a taxa de formação de radicais hidroxila (Equação 13) é muito maior do que a taxa de transição de oxigênio para a rede do óxido (Equação 14) (COMNINELLIS, 1994).

Figura 9 – Representação esquemática do mecanismo de oxidação anódica de compostos orgânicos. (a) Formação do radical hidroxila; (b) formação de óxido metálico superior; (c) conversão eletroquímica do composto orgânico R através do óxido metálico superior; (d) evolução do oxigênio por decomposição química do óxido metálico superior; (e) combustão eletroquímica do composto orgânico por radicais hidroxila; (f) evolução do oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (g) produção de peróxido de hidrogênio via radicais hidroxila e (h) produção de ozônio.



Fonte: Adaptado de COMNINELLIS (1994)

A eletrogeração de $\bullet\text{OH}$ como oxidante mediado permitiu classificar a OE como um Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico (POAE). Vale destacar que oxidantes mais fracos também podem ser gerados a partir da descarga de água no ânodo. Consequentemente, diversas EOR, como $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 e O_3 , são formadas, embora o $\bullet\text{OH}$ seja o oxidante mais potente para poluentes. No entanto, essa espécie possui uma vida útil extremamente curta, atuando apenas enquanto uma corrente elétrica direta é aplicada ao ânodo.

2.6.5. Ânodos Dimensionalmente Estáveis e Ânodos de Diamante Dopados com Boro

No início dos anos 60, Henri Bernard Beer descobriu que ânodos metálicos revestidos com óxidos de metais nobres possuem desempenho superior aos correspondentes metais puros (TROSTER et al., 2002; TRASATTI, 2000). A descoberta de Beer revolucionou a indústria eletrolítica, sendo incorporada em diversos setores, como a produção de cloro-álcali, a recuperação de metais, a eletrossíntese de compostos orgânicos e o tratamento de resíduos industriais, destacando-se pelo elevado poder catalítico de sua aplicação (TRASATTI, 2000). Este ânodo foi aperfeiçoado e mundialmente patentado, com o nome comercial de DSA[®] (*Dimensionally Stable Anodes*) ou ADE[®] (*Ânodos Dimensionalmente Estáveis*).

Os ADE[®] são compostos por uma base metálica, geralmente de titânio, recoberta de uma fina camada de óxidos de metais nobres (metais de transição) como RuO_2 , IrO_2 , e um ou mais óxidos adicionados para garantir a estabilidade mecânica e a seletividade, como TiO_2 , Ta_2O_5 e ZrO_2 . Adicionalmente, são incorporados aditivos moduladores, como SnO_2 , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , PtOx , CeO_2 e ZrO_2 , com o objetivo de otimizar as propriedades elétricas e, por conseguinte, aumentar a eficiência eletroquímica do material (CARVALHO et al., 2006).

Uma composição comum de um ADE consiste em 34% de óxido de rutênio (RuO_2) e 66% de óxido de titânio (TiO_2), conhecida como $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, a qual permite que a combinação dos óxidos preserve uma estrutura semelhante à do RuO_2 puro, mantendo as propriedades eletrocatalíticas atribuídas ao rutênio, enquanto garante a estabilidade mecânica proporcionada pelo TiO_2 (SANTOS, 2006). Esse material eletrocatalítico é amplamente utilizado na reação de desprendimento de cloro, destacando-se pela sua alta atividade, o que o torna eficaz no tratamento de efluentes que contenham cloreto (SOUZA, 2013).

Esses eletrodos têm uma vida útil longa (aproximadamente 10 anos), podem ser encontrados comercialmente e têm uma área efetiva elevada devido à sua morfologia de micro

rachaduras, o que favorece tanto a oxidação direta do substrato na superfície do eletrodo quanto a geração de intermediários ativos para a oxidação indireta de poluentes, com baixo sobrepotencial anódico. Eles também possuem boa estabilidade dimensional, permitindo um design adequado para células industriais, além de alta durabilidade e facilidade de perfuração, o que resulta em uma forma física que facilita a liberação dos gases produzidos. Sua área eletroquimicamente ativa é grande, enquanto o custo de manutenção e o consumo de energia são baixos (TRASATTI, 2000; PANIZZA e CERISOLA, 2007).

O diamante dopado com boro (DDB) é um material eletródico que atraiu atenção nos últimos tempos devido às suas propriedades, distinguindo-se de outros comumente utilizados por apresentar características únicas. Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês “*chemical vapor deposition*”, sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “*high-pressure/high-temperature*”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural (SOUZA, 2013). O diamante é um isolante elétrico, entretanto, quando dopado com boro, revela características de material semicondutor (SOUZA, 2013).

Entre as vantagens do DDB, destacam-se o elevado poder oxidante (FÓTI e COMNINELLIS, 2004), alto sobrepotencial para a RDO, corrente de fundo baixa e estabilidade morfológica e microestrutural em altas temperaturas. Além disso, apresenta boa resposta a certos analitos em soluções aquosas e não aquosas, sem necessidade de pré-tratamento, e uma superfície inerte com fraca adsorção de moléculas polares, conferindo resistência à desativação. Sua estabilidade de resposta a longo prazo é mantida em meios agressivos, oferecendo ampla janela de potencial (HUPERT et al., 2003).

Graças às suas propriedades, promove a geração de radicais hidroxila fracamente adsorvidos durante a eletrólise, devido à ausência de orbitais *p* e *d* livres, o que contribui para sua alta capacidade de mineralizar completamente os poluentes orgânicos (combustão eletroquímica) com alta eficiência de corrente. Além disso, são reconhecidos por possuírem o maior sobrepotencial de O₂ conhecido (MARSELLI et al., 2003).

A formação de radicais hidroxila durante a polarização do DDB foi confirmada por espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico (SER, na sigla em inglês) durante a eletrólise de uma solução de DMPO (5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido), revelando que os radicais interagem tão fracamente com a superfície do DDB que se comportam como se estivessem quase livres (MARSELLI et al., 2003). Esse comportamento explica o alto sobrepotencial para a RDO, resultando na formação de H₂O₂ nas proximidades da superfície do eletrodo (Equação 19), que é posteriormente oxidado (Equação 20) no ânodo (KAPALKA et al., 2008).



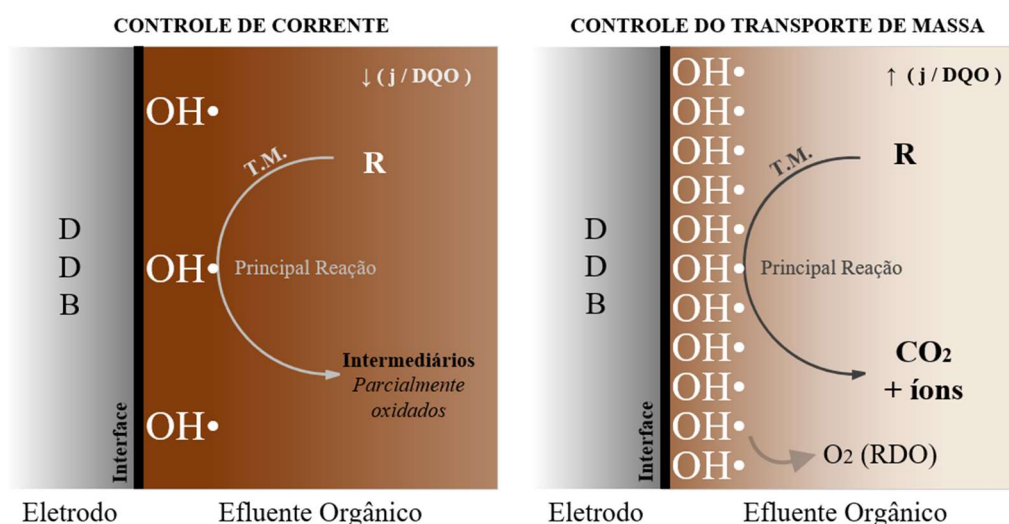
Essas características tornam o DDB a melhor alternativa em termos de eficácia, estabilidade e cinética de degradação (SCIALDONE et al., 2008; AQUINO, 2011; SUN et al., 2012), sendo amplamente utilizado em diversas pesquisas e reconhecido como um ótimo eletrodo não ativo, o que resulta em alta eficiência para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, sendo, portanto, considerado um ânodo ideal para aplicações em processos de OE voltados a remediação de águas residuais contaminadas.

2.7. Eletrooxidação de Compostos Orgânicos usando Ânodos de DDB

2.7.1. Influência do Regime Operacional na Formação de Intermediários

A formação e a natureza dos intermediários durante a mineralização eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos de DDB dependem significativamente do regime operacional (KAPALKA et al., 2008). A relação j / DQO pode ser útil para prever o regime operacional do sistema, como ilustrado esquematicamente na Figura 10.

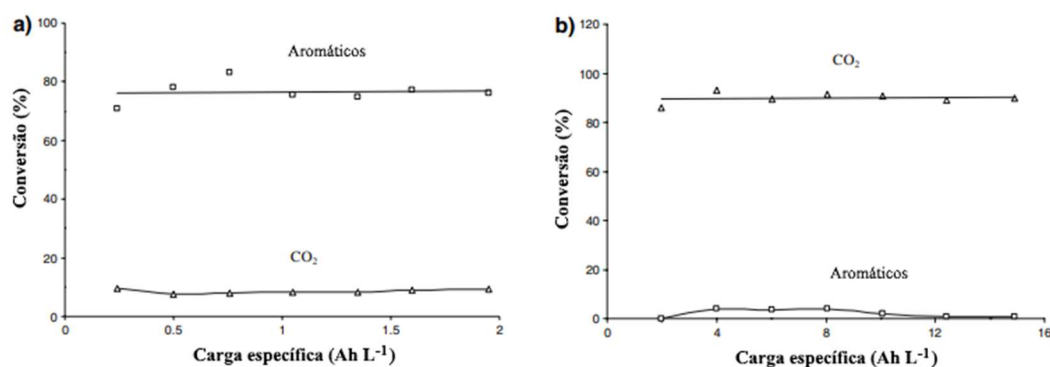
Figura 10 – Esquema da influência do regime operacional na formação de intermediários durante a mineralização eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos de DDB



Fonte: Próprio autor.

Na região de potencial de decomposição da água, a oxidação eletroquímica do fenol em ânodos de DDB, por exemplo, envolve intermediários ativos que evitam a desativação do eletrodo. Nessa região, é possível controlar a quantidade de radicais hidroxila eletrogerados e a natureza dos produtos de oxidação, a qual é diretamente dependente da densidade de corrente aplicada (j) e da concentração de fenol no sistema (INIESTA *et al.*, 2001). Esse comportamento foi confirmado em experimentos de oxidação eletroquímica do fenol em ânodos de DDB, conforme ilustrado na Figura 11 (INIESTA *et al.*, 2001).

Figura 11 – Evolução da porcentagem de fenol convertido em CO₂ (Δ) e em compostos aromáticos (□) durante a eletrólise do fenol, a 25 °C, em 1 M HClO₄, sobre DDB: (a) controle limitado pela corrente (concentração inicial de fenol: 20 mM, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$; potencial anódico: $2,5 \pm 0,1 \text{ V vs. EPH}$); (b) controle por transporte de massa (concentração inicial de fenol: 5 mM; $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; potencial anódico: $3,1 \pm 0,1 \text{ V vs. EPH}$)



Fonte: Adaptado de INIESTA *et al.* (2001)

Em baixas densidades de corrente, altas concentrações de fenol e baixas conversões (baixo valor j/DQO), ocorre a formação preferencial de intermediários aromáticos, como benzoquinona, hidroquinona e catecol, com mínima conversão para CO₂ (Figura 11a). Isso ocorre porque o sistema está sob controle cinético de corrente, ou seja, a densidade de corrente aplicada é suficientemente pequena (ou a DQO é suficientemente alta) para que a taxa de geração de radicais hidroxila seja menor do que a quantidade de moléculas a serem degradadas na superfície do ânodo. Consequentemente, a taxa de reação no ânodo é mais lenta do que a taxa de transporte de massa da molécula orgânica até a superfície do eletrodo. Como resultado, predominam as reações que levam à formação de intermediários, em vez de combustão completa (INIESTA *et al.*, 2001).

Por outro lado, em altas densidades de corrente, baixas concentrações de fenol e altas conversões (alto valor j/DQO), a oxidação é mais eficaz, resultando na combustão quase completa dos compostos orgânicos, formando CO_2 e H_2O (Figura 11b). Isso ocorre pois o sistema está sob controle do transporte de massa, ou seja, a densidade de corrente aplicada é suficientemente alta (ou a DQO é suficientemente baixa) para que a taxa de geração de radicais hidroxila seja elevada e, conseqüentemente, a taxa de reação no ânodo seja mais rápida que a de transporte do composto até a superfície do eletrodo, uma vez que o sistema apresenta baixa concentração de fenol, fazendo com que o transporte de massa seja o fator limitante. Além disso, a eficiência de corrente diminui rapidamente ao longo desse regime, à medida que a concentração de fenol diminui, pois os radicais $\cdot OH$ disponíveis começam a reagir entre si, formando O_2 via RDO (INIESTA *et al.*, 2001).

Analogamente, sob condições galvanostáticas, a principal influência é a concentração de orgânicos. No início do processo, a concentração de orgânicos é suficientemente alta e há moléculas suficientes sendo transportadas para a superfície do ânodo, de modo que o sistema permaneça sob controle de corrente, ocorrendo a formação preferencial de intermediários. À medida que os compostos orgânicos são oxidados, suas concentrações diminuem e o transporte de massa até a superfície do ânodo começa a limitar o processo de oxidação, já que a taxa de consumo no ânodo supera a taxa com que eles são transportados da solução para a superfície do eletrodo. Nesse ponto, o regime passa a ser controlado pelo transporte de massa, ocorrendo a formação preferencial de CO_2 por combustão eletroquímica.

2.7.2. Modelagem Cinética

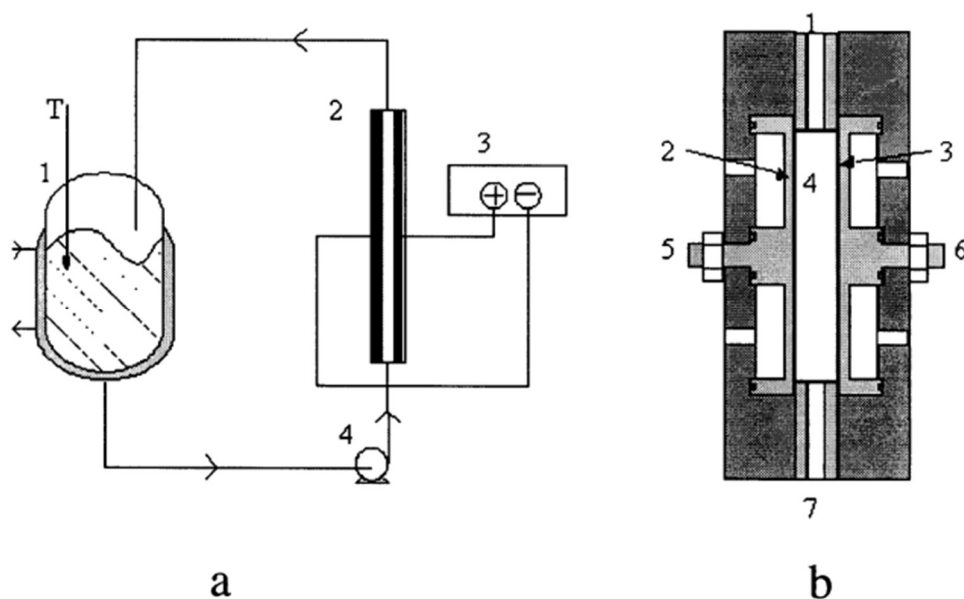
2.7.2.1. Decréscimo da DQO em função do tempo

A modelagem cinética para a mineralização eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos de DDB foi desenvolvida por Comninellis, Michaud, Panizza, Cerisola, Kapalka e demais coautores, os quais comprovaram a sua ótima concordância com resultados experimentais, envolvendo, por exemplo, a oxidação eletroquímica do fenol (INIESTA *et al.*, 2001; PANIZZA *et al.*, 2001), do ácido benzóico (MONTILLA *et al.*, 2002), do poliacrilato (BELLAGAMBA *et al.*, 2001), do 2-naftol (PANIZZA *et al.*, 2000; KAPALKA *et al.*, 2008) e do 4-clorofenol (RODRIGO *et al.*, 2001).

O modelo matemático desenvolvido permite prever a evolução da DQO e da eficiência de corrente instantânea (ICE) ao longo do tempo durante a oxidação eletroquímica de

compostos orgânicos em um reator eletroquímico operando em modo de recirculação em batelada, como ilustrado na Figura 12, sob condições galvanostáticas (RODRIGO *et al.*, 2001).

Figura 12 - Esquema do equipamento utilizado para a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos em um ânodo de DDB. (a) Configuração utilizada: (1) reservatório de anólito termorregulado; (2) célula eletroquímica; (3) fonte de alimentação; (4) bomba. (b) Célula eletroquímica: (1) saída de eletrólito; (2) ânodo de DDB; (3) cátodo de Zr (zircônio); (4) compartimento de eletrólise; (5) e (6) conexões elétricas; (7) entrada de eletrólito



Fonte: PANIZZA *et al.* (2000)

A modelagem matemática proposta é fundamentada em algumas premissas: (i) a adsorção dos compostos orgânicos na superfície do eletrodo é desprezível, (ii) todos os orgânicos apresentam o mesmo coeficiente de difusão, (iii) a taxa global da mineralização eletroquímica no ânodo é de uma reação rápida e controlada pelo transporte de massa dos orgânicos para a superfície do eletrodo e (iv) não se considera a oxidação de orgânicos no volume do eletrólito por oxidantes eletrogerados, como O_3 e H_2O_2 .

Primeiramente, a taxa de reação (r) para um sistema controlado pelo transporte de massa é definida em função do coeficiente de transporte de massa (k_m) e a concentração da espécie reagente na solução (C), como expresso na Equação 21.

$$r = k_m C \quad (21)$$

Em reações eletrolíticas, a taxa de reação (Equação 22) depende da área do eletrodo (A_e), da corrente elétrica aplicada (I) e do número, ou mols, de elétrons transferidos no processo (n), cuja carga molar é definida pela constante de Faraday (F). Ademais, define-se a densidade de corrente elétrica (j) durante eletrólise como a corrente elétrica dividida pela área do eletrodo.

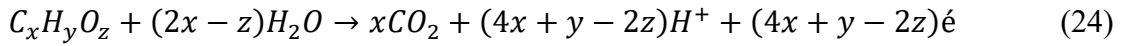
$$r = \frac{I}{nFA_e} = \frac{j}{nF} \quad (22)$$

A consequência da terceira premissa do modelo é que a taxa da reação de mineralização é independente da natureza química do composto orgânico presente no eletrólito, adotando-se um mesmo valor para o coeficiente de transporte de massa (k_m) dos componentes. Nessas circunstâncias, a densidade de corrente limite (j_{lim}) para a mineralização eletroquímica de um composto orgânico, ou uma mistura de compostos orgânicos, sob condições hidrodinâmicas específicas, pode ser escrita segundo a Equação 23 (KAPALKA *et al.*, 2008). Essa equação é decorrente das Equações 21 e 22, sendo aplicável em processos sob controle de transporte de massa, onde a taxa reacional máxima de produção é determinada pela densidade de corrente limite (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

$$j_{lim} = nFk_mC_{org} \quad (23)$$

Tem-se que j_{lim} corresponde à densidade de corrente limite para a mineralização de orgânicos ($A\ m^{-2}$), n ao número de elétrons envolvidos na oxidação do composto orgânico, F a constante de Faraday ($96485,3\ C\ mol^{-1}$), k_m ao coeficiente de transporte de massa médio no reator ($m\ s^{-1}$) e C_{org} a concentração de orgânicos na solução a ser tratada ($mol\ m^{-3}$).

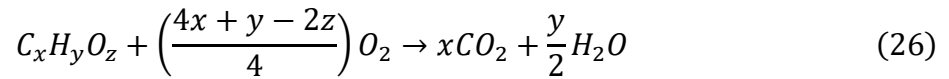
Na eletrooxidação de misturas de compostos orgânicos é mais prático restringir e estimar a densidade de corrente com base em um parâmetro global, como a DQO, que corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a fração orgânica presente em uma amostra sob condições experimentais definidas. A partir disso, o número de elétrons (n) envolvidos no processo de mineralização eletroquímica de um composto orgânico genérico pode ser determinado a partir da Equação 24, que representa o balanço atômico na reação de transferência eletroquímica de oxigênio para a mineralização anódica desse composto. Nessa reação, a água é a fonte de átomos de oxigênio para a sua oxidação completa a CO_2 no ânodo da célula eletrolítica (KAPALKA *et al.*, 2008; PANIZZA e CERISOLA, 2009).



Substituindo o valor de $n = (4x + y - 2z)$ na Equação 24, obtém-se a Equação 25.

$$j_{lim} = (4x + y - 2z)Fk_mC_{org} \quad (25)$$

Com base na equação que descreve a mineralização química de um composto orgânico genérico (Equação 26) através de oxigênio molecular, é possível estabelecer uma relação entre a concentração do composto orgânico (C_{org} , em mol m⁻³) e a demanda química de oxigênio (DQO, em mol O₂ m⁻³), conforme apresentado na Equação 27.



$$C_{org} = C_{CxHyOz} = \left(\frac{4x + y - 2z}{4}\right)^{-1} DQO = \frac{4}{(4x + y - 2z)} DQO \quad (27)$$

A partir das Equações 25 e 27, num dado tempo t durante a eletrólise, é possível relacionar a densidade de corrente limite na mineralização eletroquímica de orgânicos, dada por $j_{lim}(t)$, com a demanda química de oxigênio, dada por $DQO(t)$, segundo a Equação 28.

$$j_{lim}(t) = 4Fk_mDQO(t) \quad (28)$$

No início do processo eletrolítico (instante $t = 0$) a densidade de corrente limite (j_{lim}^0) é dada segundo a Equação 29, em que DQO_0 é a demanda química de oxigênio nesse instante.

$$j_{lim}^0 = 4Fk_mDQO_0 \quad (29)$$

Em condições galvanostáticas, onde a densidade de corrente elétrica aplicada (j_{apl}) permanece constante, identifica-se dois regimes distintos: (i) quando $j_{apl} < j_{lim}$, a eletrólise é controlada pela corrente, exibindo uma eficiência de corrente instantânea (ICE) de 100% e uma taxa (r) de remoção da DQO constante e diretamente proporcional a j_{apl} , decrescendo linearmente; (ii) quando $j_{apl} > j_{lim}$, a eletrólise é controlada pelo transporte de massa, com a RDO reduzindo a ICE e a remoção da DQO seguindo um comportamento exponencial.

Além disso, define-se α a partir da densidade de corrente aplicada (j_{apl}) e da densidade de corrente limite inicial (j_{lim}^0), um parâmetro característico do processo (Equação 30).

$$\alpha = \frac{j_{apl}}{j_{lim}^0} \quad (30)$$

No regime em que a eletrólise está sob o controle de corrente ($j_{apl} < j_{lim}$), a taxa de remoção da DQO, dada em $\text{mol}_{O_2} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, pode ser descrita a partir de Equação 31.

$$r = \alpha \left(\frac{j_{lim}^0}{4F} \right) = \alpha k_m DQO_0 \quad (31)$$

Nesse regime, para descrever a evolução temporal da DQO em um sistema de reator eletroquímico em batelada com recirculação, é fundamental considerar os balanços de massa tanto na célula eletroquímica quanto no reservatório de efluente. Supondo que o volume do reator eletroquímico (V_R , em m^3) seja significativamente menor que o volume de eletrólito no reservatório (V_E , em m^3), é possível obter o balanço de massa para a DQO na célula eletroquímica, segundo a Equação 32, em que $\dot{V}$ corresponde à vazão volumétrica de efluente que atravessa a célula ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$), DQO_{entra} e DQO_{sai} ($\text{mol}_{O_2} \text{ m}^{-3}$) as demandas químicas de oxigênio na entrada e na saída da célula, respectivamente, k_m ao coeficiente de transporte de massa médio do reator eletrolítico (m s^{-1}) e A_e à área do eletrodo (m^2). Para o reservatório, que possui boa mistura, tem-se o balanço de massa na Equação 33.

$$\dot{V} DQO_{sai} = \dot{V} DQO_{entra} - \alpha k_m A_e DQO_0 \quad (32)$$

$$\dot{V}(DQO_{sai} - DQO_{entra}) = V_E \frac{dDQO_{entra}}{dt} \quad (33)$$

Combinando as Equações 32 e 33 e substituindo o termo DQO_{entra} pela evolução temporal da DQO, obtém-se a Equação 34.

$$\frac{dDQO}{dt} = -\alpha \frac{A_e k_m DQO_0}{V_E} \quad (34)$$

A integração da Equação 34, sujeita à condição inicial $DQO = DQO_0$ em $t = 0$, fornece a evolução de DQO no tempo para esse regime de operação, dado pela Equação 35.

$$DQO(t) = DQO_0 \left(1 - \alpha \frac{A_e k_m}{V_E} t \right) \quad 0 \leq t < t_{cr} \quad (35)$$

Esse comportamento persiste até o tempo crítico (t_{cr}), em que a densidade de corrente aplicada é igual a densidade de corrente limite e a DQO assume o valor da demanda química de oxigênio crítica (DQO_{cr}), ou seja, quando $t = t_{cr}$, $DQO = DQO_{cr}$ e $j_{apl} = j_{lim}$. A relação entre DQO_{cr} e DQO_0 é expressa pela Equação 36.

$$DQO_{cr} = \alpha DQO_0 = \frac{j_{apl}}{4Fk_m} \quad \text{onde} \quad j_{apl} = j_{lim} \quad (36)$$

Substituindo a Equação 36 na Equação 35, torna-se possível calcular o tempo crítico (dado em s) segundo a Equação 37. Além disso, também se obtém a Equação 38, que expressa a carga crítica específica (Q_{cr}), dada em $Ah \, m^{-3}$.

$$t_{cr} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{V_E}{A_e k_m} \quad (37)$$

$$Q_{cr} = j_{lim}^0 \frac{(1 - \alpha)}{k_m 3600} = \frac{4FDQO_0(1 - \alpha)}{3600} \quad (38)$$

No regime em que a eletrólise está sob o controle do transporte de massa ($j_{apl} > j_{lim}$), que vai desde t_{cr} até o tempo final do processo (τ), reações secundárias, como a RDO, começam a ocorrer, promovendo uma redução da eficiência de corrente instantânea (ICE). Nesse regime, descreve-se a evolução temporal de DQO a partir do balanço de massa no compartimento anódico e no reservatório de efluente segundo a Equação 39.

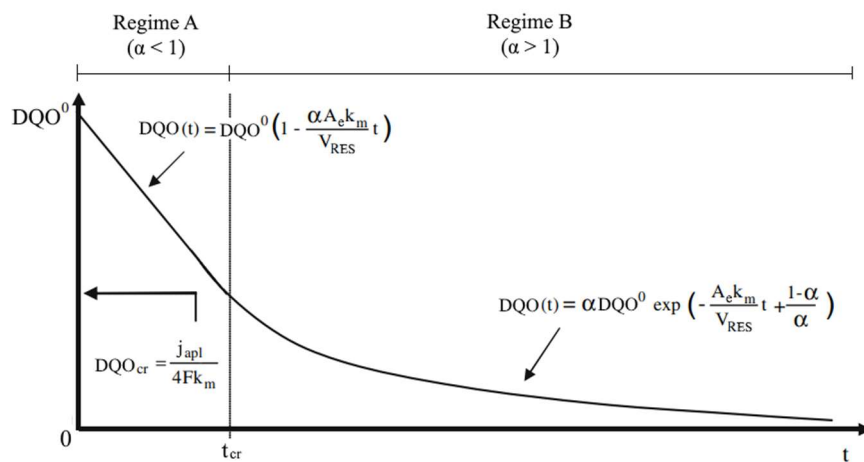
$$\frac{dDQO}{dt} = - \frac{A_e k_m DQO}{V_E} \quad (39)$$

A integração da Equação 39, sujeita à condição $DQO = DQO_{cr} = \alpha DQO_0$ e $t = t_{cr} \rightarrow \tau$, obtém-se a evolução de DQO em função do tempo para esse regime, dada pela Equação 40.

$$DQO(t) = \alpha DQO_0 \exp\left(-\frac{A_e k_m}{V_E} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad t_{cr} < t \leq \tau \quad (40)$$

A Figura 13 fornece a representação gráfica do modelo, destacando as variações na dinâmica de remoção da DQO ao longo do tempo, que diminui de forma linear no regime controlado por corrente e exponencialmente no regime controlado pelo transporte de massa.

Figura 13 – Comportamento da DQO em função do tempo na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodo de DDB. No "Regime A", a eletrólise está sob controle de corrente, enquanto que no "Regime B", está sob controle do transporte de massa



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

2.7.2.2. Eficiência de corrente elétrica

A eficiência de corrente (Φ) é geralmente definida como a relação entre a carga utilizada para a oxidação de cada composto e a carga total aplicada na eletrólise (Equação 41).

$$\Phi = \frac{\text{Carga utilizada para oxidar orgânicos}}{\text{Carga total}} \cdot 100\% \quad (41)$$

Na literatura, diferentes expressões para eficiência de corrente são apresentadas, incluindo eficiência de corrente instantânea (*ICE*), índice de oxidação eletroquímica (*IOE*) e eficiência de corrente global (*GCE*) (KAPALKA *et al.*, 2008; PANIZZA e CERISOLA, 2009).

A eficiência de corrente instantânea (*ICE*) na eletro-oxidação representa a fração da corrente elétrica total que é efetivamente utilizada para a oxidação eletroquímica de compostos

orgânicos no sistema, em um dado momento. No regime sob controle de corrente, ela é de 100% ($ICE_{japl} < j_{lim} = 1$), e no regime sob controle do transporte de massa ($0 \leq ICE_{japl} > j_{lim} < 1$), é uma função da DQO (Equação 42).

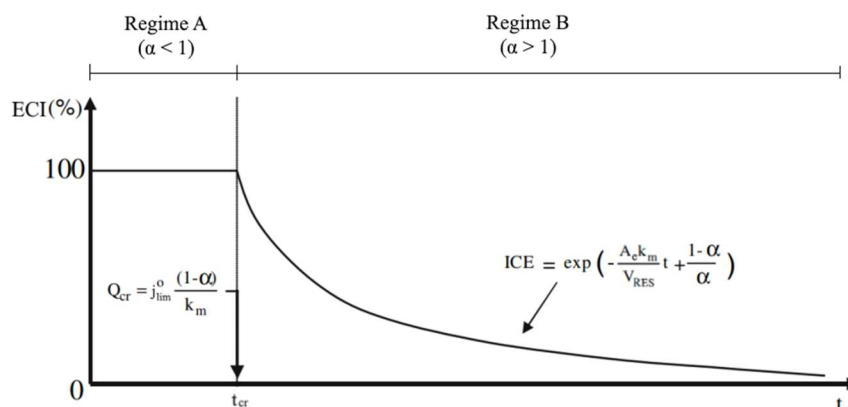
$$ECI_{japl} > j_{lim} = \frac{j_{lim}}{j} = \frac{DQO(t)}{\alpha DQO_0} \quad t_{cr} < t \leq \tau \quad (42)$$

A partir das Equações 40 e 42, a expressão que define a ICE para o regime sob controle de transporte de massa ($\alpha > 1$) pode ser reescrita segundo a Equação 43.

$$ECI_{japl} > j_{lim} = \exp\left(-\frac{A_e k_m}{V_E} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad t_{cr} < t \leq \tau \quad (43)$$

A Figura 14 fornece a representação gráfica do modelo e destaca as variações na dinâmica de ICE ao longo do tempo, que permanece em 100% no regime controlado por corrente e decresce exponencialmente no regime controlado pelo transporte de massa.

Figura 14 – Comportamento da eficiência de corrente instantânea (ICE) em função do tempo na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodo de DDB. No "Regime A", a eletrólise está sob controle de corrente, enquanto que no "Regime B", está sob controle do transporte de massa



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

A eficiência de corrente global (GCE) representa o valor médio da eficiência de corrente em um intervalo de tempo, desde o início da reação ($t = 0$) até um instante t . Esse parâmetro pode ser calculado a partir da DQO conforme a Equação 44 (PANIZZA e

CERISOLA, 2009), sendo DQO_0 e $DQO(t)$ as demandas químicas de oxigênio ($\text{molO}_2 \text{ m}^{-3}$) no tempo $t = 0$ e t , respectivamente.

$$GCE = FV_E \frac{(DQO_0 - DQO(t))}{8j_{apl}A_e t} \quad (44)$$

2.7.3. Consumo Energético Específico

A energia elétrica constitui o insumo principal para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos presentes em efluentes. Nesse contexto, o elétron desempenha o papel de reagente fundamental, eliminando a necessidade de utilização de diversos reagentes químicos e simplificando o gerenciamento de resíduos associados ao processo.

O consumo específico de energia por volume de efluente (η_v), expresso em kWh m^{-3} , refere-se à energia necessária para tratar uma unidade de volume do efluente, sendo estimado através da Equação 45 (PANIZZA e CERISOLA, 2009), em que E_{cel} é o potencial de célula (V), DQO_{final} é a demanda química de oxigênio final do efluente ($\text{kgO}_2 \text{ m}^{-3}$) e GCE é a eficiência de corrente global da eletrólise, conforme apresentado na Equação 44.

$$\eta_v = \frac{FE_{cel}(DQO_0 - DQO_{final})}{28800GCE} \quad (45)$$

O consumo de energia específico também pode ser dado em função da carga orgânica removida (η_{DQO}), expresso em kWh kgDQO^{-1} , sendo determinado a partir de η_v .

2.8. Produção de Hidrogênio

A produção de gás hidrogênio (H_2) no processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos é promovida pela reação de evolução de hidrogênio (RDH), que ocorre exclusivamente no compartimento catódico do eletrolizador, mais especificamente no cátodo (eletrodo carregado negativamente). Em condições neutras e alcalinas, a RDH ocorre de acordo com a Equação 46. Nesta reação, a água atua como doadora de prótons (H^+), que, ao receberem elétrons fornecidos por uma fonte de corrente externa, são reduzidos a gás hidrogênio.



2.8.1. Cátodos e Catolitos

É de suma importância que o meio iônico (catolito) possua boa condutividade elétrica para reduzir ao máximo as perdas ôhmicas associadas ao processo. Sabe-se que soluções de íons sulfato têm condutividade muito baixa e eletrólitos ácidos podem causar problemas de corrosão, sendo preferível o uso de eletrólitos alcalinos (HAMANN *et al.*, 2007). Tanto eletrólitos ácidos quanto básicos, quando utilizados em concentrações excessivas, também podem promover a corrosão do eletrodo e de outros componentes (MAZLOOMI e SULAIMAN, 2012). O hidróxido de potássio (KOH) constitui o eletrólito mais comumente utilizado em eletrolisadores alcalinos (AHMAD e SHENAWY, 2006; MAZLOOMI e SULAIMAN, 2012; ZENG e ZHANG, 2010), apresentando vantagens que contribuem para a eficiência e viabilidade econômica do processo.

As principais vantagens incluem a baixa corrosividade em relação a materiais como o aço inoxidável, o que contribui para o aumento da vida útil dos eletrodos e a redução dos custos operacionais; elevada condutividade elétrica em solução aquosa, facilitando o fluxo de corrente e minimizando as perdas de energia associadas à resistência do sistema; eficiência na RDH, com uma maior taxa de produção de H_2 à medida que a concentração do eletrólito aumenta; e a redução na formação de hidretos metálicos, preservando a integridade dos materiais do sistema (OLIVARES-RAMÍREZ *et al.*, 2007).

Outro fator a ser considerado é o material do cátodo, que deve apresentar resistência à corrosão, boa condutividade elétrica (baixa resistência), boas propriedades catalíticas e integridade estrutural. A platina e o ouro são considerados os mais adequados para a fabricação de eletrodos devido às suas excelentes propriedades eletrocatalíticas e resistência à corrosão, entretanto, seus custos elevados inviabilizam a aplicação em larga escala na indústria, sendo preferíveis materiais de custo mais baixo e adequados às condições operacionais desse processo.

Eletrodos de níquel e aço inoxidável (por exemplo, o aço inoxidável 316), amplamente reconhecidos por sua robustez e estabilidade, são frequentemente empregados, garantindo um desempenho eficiente e duradouro. Esses materiais não apenas suportam as condições alcalinas rigorosas, mas também apresentam boas propriedades catalíticas para a RDH, tornando-os alternativas práticas e econômicas em comparação com materiais nobres. O aço inoxidável 316 é uma escolha vantajosa devido ao seu alto teor de níquel (OLIVARES-RAMÍREZ *et al.*, 2007), que assegura boa resistência à corrosão e estabilidade eletroquímica, além de ser ideal para aplicações industriais pela durabilidade e custo-benefício.

2.8.2. Produção, Consumo Energético e Eficiência

De acordo com SGARBI *et al.* (2025), a produção de hidrogênio no compartimento catódico de um reator pode ser descrita por um modelo cinético de ordem pseudo-zero. Segundo os autores, a análise experimental do volume de gás produzido em função do tempo de eletrólise demonstrou que sua geração é diretamente proporcional ao tempo, evidenciando uma evolução linear de V_{H_2} ao longo do tempo, como expresso na Equação 47. Nessa relação, V_{H_2} é o volume de gás hidrogênio gerado, dado em dm^3 , k_{H_2} é a constante cinética de produção de hidrogênio, dada em $\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$ e t é o tempo, em segundos.

$$V_{H_2} = k_{H_2} t \quad (47)$$

Conforme apontado no estudo, observa-se um aumento evidente em k_{H_2} (inclinação) com o incremento da densidade de corrente, o que reflete uma eficiência faradaica muito próxima de 100%. Tal resultado é atribuído à elevada eficiência do cátodo contendo níquel, evidenciando que toda a carga elétrica fornecida ao sistema é convertida de maneira eficaz na produção de hidrogênio, sem perdas significativas durante o processo. Além disso, a análise estatística realizada destacou a densidade de corrente aplicada como a principal variável que impacta no comportamento da reação, influenciando também no valor de E_{cel} .

A massa de hidrogênio (m_{H_2}) formada durante a redução catódica da água na RDH foi quantificada por SGARBI *et al.* (2025) a partir da aplicação da segunda lei de Faraday (Equação 48). Segundo a lei, a massa de hidrogênio formada durante o processo é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica transferida através do cátodo. Nessa expressão, m_{H_2} é a massa de hidrogênio produzida (kg), MM_{H_2} é a massa molar do H_2 ($2,016 \text{ kg kgmol}^{-1}$), j_{apl} é a densidade de corrente aplicada (A m^{-2}), A_e é a área do cátodo (m^2), t é o tempo de eletrólise (s), n é o número de elétrons envolvidos na redução (2 elétrons) e F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

$$m_{H_2} = \frac{MM_{H_2} j_{apl} A_e t}{nF} \quad (48)$$

O consumo de energia específica por massa de hidrogênio (η_{H_2}), dado em $\text{kWh kg}_{H_2}^{-1}$, refere-se à energia necessária para produzir uma unidade de massa de H_2 , sendo estimado através da Equação 49. Nessa expressão, E_{cel} é o potencial da célula (V), j_{apl} é a densidade de

corrente *aplicada* ($A\ m^{-2}$), A_e é a área do cátodo (m^2), t é o tempo de eletrólise (s), m_{H_2} é a massa de hidrogênio produzida (kg).

$$\eta_{H_2} = \frac{E_{cel} j_{apl} A_e t}{m_{H_2}} \quad (49)$$

A eficiência energética para a produção de hidrogênio (EE_{H_2}), quantificada por meio da Equação 50, indica a eficácia com que a energia elétrica consumida é convertida exclusivamente na formação de hidrogênio no cátodo. Esse parâmetro é definido como a razão entre a energia química armazenada no hidrogênio produzido ($E_{químicaH_2}$) e a energia elétrica fornecida ao sistema ($E_{elétrica}$), sendo importante para a avaliação do desempenho do processo.

$$EE_{H_2} = \frac{E_{químicaH_2}}{E_{elétrica}} = \frac{m_{H_2} \Delta H_c^\circ}{E_{cel} j_{apl} A_e t} \quad (50)$$

Nessa expressão, $\Delta_c H^\circ$ é o calor de combustão do hidrogênio, equivalente ao seu poder calorífico superior de $141,9\ kJ\ g_{H_2}^{-1}$ (HAYNES *et al.*, 2017), E_{cel} é o potencial da célula (V), j_{apl} é a densidade de corrente aplicada ($A\ m^{-2}$), A_e é a área do cátodo (m^2) e t é o tempo de eletrólise em segundos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O estudo tem como objetivo analisar a viabilidade econômica da integração entre o tratamento de efluentes orgânicos por oxidação eletroquímica e a produção de hidrogênio verde como coproduto de alto valor agregado, focando em compreender a influência dos parâmetros operacionais no desempenho da oxidação de compostos orgânicos, propor um processo integrado e otimizar sua condição operacional em relação à carga orgânica inicial do efluente a ser tratado e à densidade de corrente aplicada em concomitância à produção de hidrogênio. Através de estimativas de custos de capital e operacionais para o processo otimizado, busca-se calcular os indicadores financeiros do investimento considerando o lucro proveniente do serviço de tratamento e o ganho através da comercialização do hidrogênio gerado. Dessa forma,

almeja-se demonstrar o potencial econômico dessa tecnologia, com ênfase em empresas de tratamento de efluentes, posicionando-a como uma solução técnica e economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos orgânicos, oferecendo dados relevantes para fomentar investimentos no setor.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais na oxidação anódica de orgânicos em eletrodos de DDB, abordando os efeitos da DQO_0 , j_{apl} , V_E , A_e e buscando compreender seus impactos na cinética de remoção da DQO e na eficácia do processo.
- Otimizar o processo integrado em relação à carga orgânica do efluente e a densidade de corrente a ser aplicada em cada condição. Para isso, analisou-se a eficiência de corrente, o consumo energético específico, a área de eletrodo demandada, a quantidade de hidrogênio gerada, a eficiência e o consumo energético associados à sua produção e o índice de custo-benefício (ICB) para cada combinação de DQO_0 e j_{apl} .
- Estimar os custos de investimento (CAPEX) e operacionais (OPEX) do processo otimizado, considerando as condições que resultem no maior Índice de Custo-Benefício (ICB).
- Avaliar o potencial econômico do processo por meio do cálculo de indicadores financeiros, como o período de retorno do investimento (payback) e o valor presente líquido (VPL), levando em conta o lucro gerado pelo serviço de tratamento e do hidrogênio gerado.

4. METODOLOGIA

O presente estudo configura-se como uma pesquisa aplicada, de natureza técnico-teórica e abordagem quantitativa, voltada à avaliação da viabilidade econômica da integração entre o tratamento eletroquímico de efluentes orgânicos e a produção de hidrogênio verde. As etapas metodológicas foram estruturadas com a finalidade de se cumprir os objetivos específicos estipulados na seção anterior.

A pesquisa foi conduzida com base em cálculos fundamentados em um modelo cinético validado na literatura, conforme descrito na Seção 2.7.2, sendo estes desenvolvidos por meio da elaboração de planilhas no software Microsoft Excel[®]. Todos os parâmetros relacionados à oxidação e à produção de hidrogênio foram obtidos a partir de resultados experimentais dos

grupos de pesquisa de SGARBI *et al.* (2025) e FARIA *et al.* (2021). Além disso, a análise quantitativa foi sustentada por uma ampla revisão bibliográfica, composta por artigos de periódicos acadêmicos especializados, repositórios universitários, estudos de órgãos públicos e obras de referência, garantindo solidez e embasamento científico.

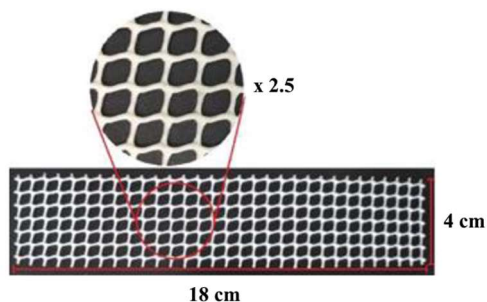
4.1. Avaliação dos Parâmetros Operacionais no Processo de Oxidação

A avaliação inicial teve como objetivo identificar o impacto dos parâmetros operacionais na oxidação. Nesta análise, considerou-se uma célula eletrolítica operando em condições galvanostáticas a 25°C, com ânodo e cátodo dispostos em compartimentos distintos. Em ambos, os respectivos eletrólitos recirculam continuamente na presença de um promotor de turbulência, configurando a célula como um reator eletroquímico de fluxo (do inglês, *electrochemical flow reactor*). Por se tratar de uma avaliação paramétrica voltada à oxidação de compostos orgânicos, a análise se concentrou no ânodo, o eletrodo de DDB, reconhecido como o melhor material anódico para a oxidação de orgânicos.

A influência dos parâmetros operacionais na oxidação foi analisada por meio da modelagem cinética da degradação de orgânicos em ânodos de DDB. Nesse primeiro momento, avaliou-se os impactos de j_{apl} , DQO_0 do efluente simulado, A_e e V_E sobre a cinética de remoção da DQO, $ICE(t)$, GCE e sobre o tempo total de eletrólise.

O valor do coeficiente de transporte de massa (k_m) adotado nesta análise inicial foi de $9,2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, conforme obtido no estudo de FARIA *et al.* (2021), relativo a uma velocidade de escoamento de anólito equivalente a $0,69 \text{ m s}^{-1}$. Neste estudo foram realizados experimentos com uma solução eletrolítica contendo $130,6 \text{ mg L}^{-1}$ de fenol em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($310,8 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ L}^{-1}$ de DQO), utilizando corrente contínua de 30 mA cm^{-2} e um promotor de turbulência de malha plástica (Figura 15).

Figura 15 – Promotor de turbulência de malha plástica utilizado no sistema experimental



Fonte: FARIA *et al.* (2021)

Sabe-se que k_m é afetado pela velocidade de escoamento (u) e pelas propriedades físicas do anólito, como viscosidade e densidade, pela presença ou ausência de promotor de turbulência no reator, pela geometria do sistema e pela temperatura.

A partir dos valores de DQO de alguns efluentes (Tabela 1) e de densidades de corrente utilizadas em processos de oxidação eletroquímica (SGARBI *et al.*, 2025), optou-se por utilizar valores para a DQO_0 de 500, 1000, 1500 e 2000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e valores para a j_{apl} de 100, 300, 500, 700 e 900 A m^{-2} . Além disso, o impacto de V_E e A_e foi analisado utilizando valores de 1, 2, 3, 4 e 5 m^3 e de 1, 2, 3, 4 e 5 m^2 , respectivamente.

Primeiramente, j_{apl} e DQO_0 foram variados de maneira combinada conforme os valores previamente estabelecidos, enquanto V_E e A_e foram fixados em 1 m^3 e 1 m^2 , respectivamente. As condições referentes às combinações de j_{apl} e DQO_0 estão dispostas Quadro 2.

Quadro 2 - Combinações utilizadas na avaliação do impacto de j_{apl} e DQO_0 em $DQO(t)$, $ICE(t)$, GCE , $ICE(DQO)$ e no tempo total de eletrólise

Combinação	100 A m^{-2}	300 A m^{-2}	500 A m^{-2}	700 A m^{-2}	900 A m^{-2}
500 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	100 / 500	300 / 500	500 / 500	700 / 500	900 / 500
1000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	100 / 1000	300 / 1000	500 / 1000	700 / 1000	900 / 1000
1500 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	100 / 1500	300 / 1500	300 / 1500	300 / 1500	300 / 1500
2000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	100 / 2000	300 / 2000	500 / 2000	700 / 2000	900 / 2000

Fonte: Próprio autor

Para cada combinação n , foram construídas as curvas cinéticas de remoção da $DQO(t)$, $ICE(t)$, $ICE(DQO)$ e GCE , considerando os regimes de controle de corrente e transporte de massa, com o objetivo de avaliar a influência desses parâmetros na oxidação de compostos orgânicos. Além disso, avaliou-se o tempo final da eletrólise, definido como o momento em que a DQO atingia 30 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Essa escolha se justifica por ser um valor de DQO adequado para o tratamento eletroquímico, uma vez que para concentrações menores o sistema perde eficiência rapidamente. Além disso, o acoplamento de um sistema de adsorção para a redução da concentração até os níveis estabelecidos pela legislação seria mais eficiente.

Em seguida, seguindo a mesma lógica, avaliou-se a influência de V_E e A_e variando-os conforme os valores previamente estabelecidos, enquanto j_{apl} e DQO_0 foram mantidos fixos em 500 A m^{-2} e $1000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, foram analisadas duas condições: a primeira considerou a variação de V_E com A_e fixo em 1 m^2 , enquanto a segunda avaliou a variação de A_e mantendo V_E fixo em 1 m^3 . Para cada uma, construiu-se as curvas cinéticas de $DQO(t)$, $ICE(t)$, $ICE(DQO)$ e GCE , e avaliou-se o tempo final da eletrólise. O Quadro 3 apresenta as condições adotadas para essa análise.

Quadro 3 - Condições utilizadas na avaliação do impacto de A_e e V_E em $DQO(t)$, $ICE(t)$, GCE , $ICE(DQO)$ e no tempo total de eletrólise.

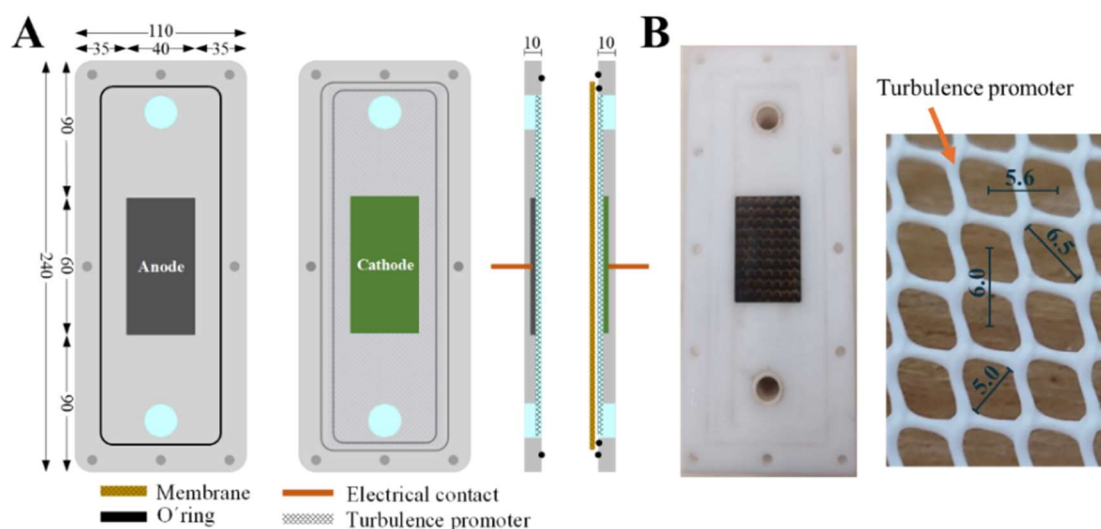
Condição	Parâmetro	Valores dos parâmetros	Valores Fixos
1	$V_E (\text{m}^3)$	1; 2; 3; 4; 5	$DQO_0 = 1000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; $j_{apl} = 500 \text{ A m}^{-2}$; $A_e = 1 \text{ m}^2$; $k_m = 9,2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
2	$A_e (\text{m}^2)$	1; 2; 3; 4; 5	$DQO_0 = 1000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; $j_{apl} = 500 \text{ A m}^{-2}$; $V_E = 1 \text{ m}^3$; $k_m = 9,2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$

Fonte: Próprio Autor

4.2. Processo Integrado Proposto

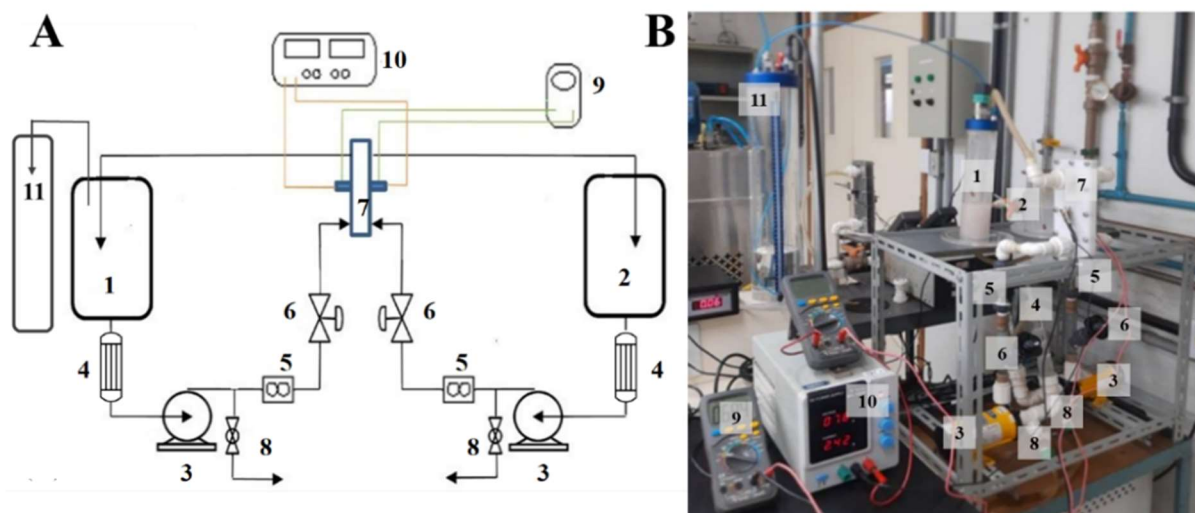
Propôs-se um processo modelo de tratamento integrado que combina a oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos com a produção de hidrogênio verde. A proposta baseia-se em resultados experimentais obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATEA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando dados gerados no reator eletroquímico desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LATEA, por SGARBI *et al.* (2025). O esquema do reator utilizado no estudo em questão, juntamente com uma fotografia do promotor de turbulência de malha plástico utilizado e o sistema experimental desenvolvido pelo grupo, está ilustrado nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 16 - (A) Esquema do eletrolisador e (B) fotografia do eletrolisador e da malha promotora de turbulência (dimensões em milímetros) do estudo de SGARBI *et al.* (2025).



Fonte: SGARBI *et al.* (2025)

Figura 17 - (A) Representação esquemática e (B) fotografia do sistema experimental utilizado para a degradação eletroquímica e produção de H_2 no estudo de SGARBI *et al.* (2025): 1) reservatório de catolito; 2) reservatório de anolito; 3) bombas centrífugas magnéticas; 4) trocadores de calor; 5) medidores de vazão (rotâmetros); 6) válvulas para controle de vazão; 7) eletrolisador; 8) válvula de drenagem; 9) multímetros; 10) fonte de corrente e 11) tanque de armazenamento de hidrogênio.

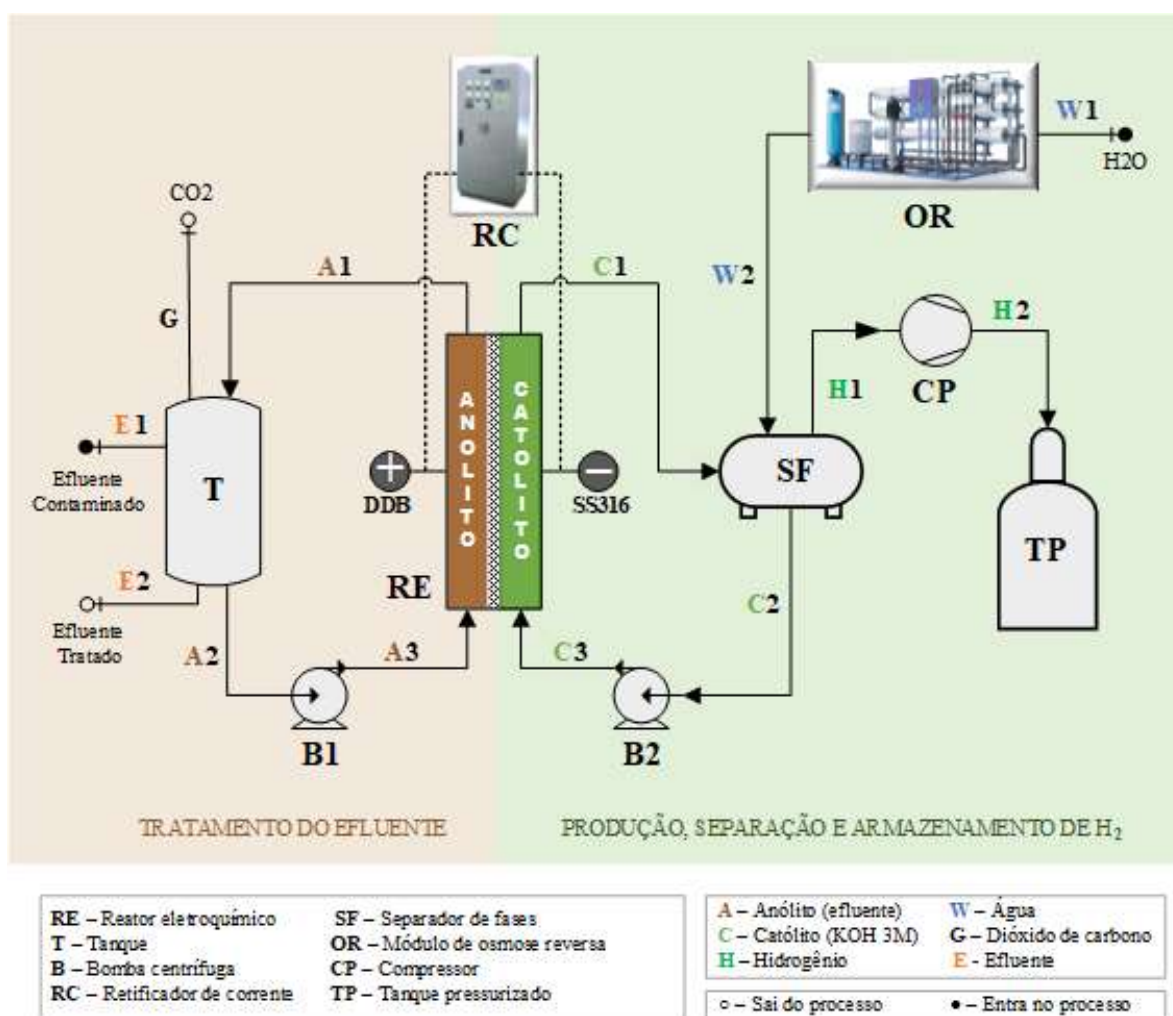


Fonte: SGARBI *et al.* (2025)

4.2.1. Descrição do Processo e dos Equipamentos

Considerando as características específicas do reator e do sistema experimental de SGARBI et al. (2025), elaborou-se o fluxograma apresentado na Figura 18, representando o processo integrado de tratamento eletroquímico de efluentes com produção simultânea de hidrogênio. O processo é constituído pelo reator eletroquímico (RE) e equipamentos complementares.

Figura 18 – Fluxograma proposto para o processo integrado de tratamento de efluentes e produção de hidrogênio.



Fonte: Próprio autor.

O reator eletroquímico, equipamento central do processo, opera a temperatura ambiente (25°C) sob condições galvanostáticas controladas pelo retificador de corrente. Ele é composto

por dois compartimentos separados por uma membrana de troca iônica: o compartimento anódico, equipado com um eletrodo de DDB, conhecido pelo seu desempenho na oxidação de compostos orgânicos; e o compartimento catódico, equipado com um eletrodo de aço inoxidável 316 (SS316, do inglês *Stainless Steel 316*) com boa atividade catalítica para a RDH.

A separação dos compartimentos é feita por uma membrana de troca aniônica (AEM, do inglês *Anion Exchange Membrane*), seletiva para íons OH^- , que permite a passagem desses íons formados no cátodo durante a RDH. O anólito é composto pelo efluente orgânico, e o católito se trata de uma solução de KOH 3M. A seleção do KOH baseia-se em suas vantagens, incluindo elevada condutividade elétrica, baixa corrosividade em relação ao aço inoxidável 316 e sua capacidade de preservar a integridade e a durabilidade dos componentes do sistema. De acordo com a literatura, a alta concentração de 3M de KOH favorece a redução do consumo de energia elétrica, atribuída à sua elevada condutividade (SGARBI *et al.*, 2024).

Os equipamentos complementares são constituídos por bombas centrífugas (B1 e B2), tanque de efluente contendo compostos orgânicos (T); retificador de corrente (RC), separador de fases gás-líquido (SF), que também desempenha a função de reservatório do católito; módulo de osmose reversa para a desmineralização da água (OR); compressor de pistão (CP) e um tanque pressurizado (TP) para armazenamento de hidrogênio sob alta pressão.

As bombas centrífugas (B1 e B2) garantem a recirculação contínua do anólito e católito nos compartimentos do reator. O tanque (T) armazena o efluente orgânico, sendo construído com materiais resistentes à corrosão. O retificador (RC) converte a corrente alternada da rede elétrica em corrente contínua, garantindo estabilidade e controle da densidade de corrente aplicada ao reator. O separador de fases (SF) separa as frações gasosa (H_2) e líquida (KOH), utilizando a diferença de densidade para garantir a eficiência no processo de eletrólise. O compressor de pistão (CP) é responsável por comprimir o hidrogênio gerado no processo, oferecendo alta eficiência, baixa manutenção, custo reduzido e sendo adequado para fluxos variáveis, atendendo às exigências do processo. O módulo de osmose reversa (OR) opera removendo impurezas da água de alimentação, garantindo a qualidade necessária para a produção de hidrogênio. O tanque pressurizado (TP) é responsável por manter o gás sob alta pressão, sendo construído com materiais que suportam altas pressões e resistem à corrosão, assegurando a integridade do H_2 armazenado, evitando vazamentos, proporcionando segurança e permitindo o acesso controlado do gás para uso posterior em aplicações externas.

Visando facilitar a compreensão e esclarecer a integração, o processo pode ser subdividido em duas partes, com a membrana de troca iônica e o retificador de corrente funcionando como os elementos que as interligam. A primeira envolve a oxidação

eletroquímica dos poluentes (tratamento do efluente) e é composta pelo compartimento anódico do eletrolisador, o tanque de efluente e a bomba centrífuga (B1). A segunda abrange a produção, separação e armazenamento do hidrogênio gerado, englobando o compartimento catódico do eletrolisador, a bomba centrífuga (B2), o separador de fases, o módulo de osmose reversa, o compressor e o tanque de armazenamento de hidrogênio pressurizado.

O efluente com concentração orgânica inicial equivalente a DQO_0 é introduzido, através da corrente E1, no tanque de armazenamento, com volume V_T , até seu enchimento. Em seguida, a bomba centrífuga (B1) bombeia o efluente (anolito) ao compartimento anódico do reator através das correntes A2 e A3. Ao ingressar no compartimento, ocorre a oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos no eletrodo de DDB. Nessa etapa, há liberação de dióxido de carbono (CO_2), que é removido do processo através da corrente G.

O efluente, ao atravessar o compartimento anódico do reator, retorna ao tanque de armazenamento através da corrente S1. Sendo um processo em batelada, o efluente permanece no sistema até que a DQO atinja um valor suficientemente baixo, momento em que é descarregado através da corrente E2 e direcionado ao destino apropriado.

Na parte referente à produção de hidrogênio, o catolito (solução de KOH 3M em água desmineralizada), recircula continuamente entre o compartimento catódico do reator eletroquímico e o separador gás-líquido. Esse movimento é garantido pela bomba centrífuga (B2), que transfere o catolito do separador de fases ao reator por meio das correntes C2 e C3 e mantém o fluxo no sistema.

Para garantir a produção de hidrogênio de alta pureza, é essencial o uso de água desmineralizada. Para isso, um módulo de osmose reversa é integrado ao sistema, permitindo a reposição da água consumida na produção de hidrogênio, por meio da corrente W2.

No compartimento catódico do reator, o cátodo de aço inoxidável promove a geração de gás hidrogênio, conforme a Equação 46, que é transportado pela corrente C1, juntamente com o catolito, até o separador de fases gás-líquido.

A fração líquida, correspondente à solução alcalina, é encaminhada novamente ao reator, enquanto a fração gasosa, composta por gás hidrogênio praticamente puro, é direcionada ao compressor através da corrente H1. No compressor, o gás é comprimido até uma pressão de 200 atm e, em seguida, encaminhado e armazenado no tanque pressurizado (TP).

4.3. Tratamento de Efluente com Produção Simultânea de Hidrogênio Considerando um Tempo Operacional Fixo

Nesta etapa, foi realizada a avaliação do processo proposto, com base no sistema experimental de SGARBI et al. (2025), em relação à DQO_0 do efluente a ser processado e à densidade de corrente para a condição operacional descrita na Tabela 3. Os cálculos foram baseados no modelo cinético da mineralização de orgânicos em ânodos de DDB, conforme descrito na Seção 2.7.2.

Tabela 3 – Condição operacional a ser otimizada no processo proposto

V_E diário (m^3)	Tempo de tratamento diário (h)	DQO_{final} ($mgO_2 L^{-1}$)
50	20	30

Fonte: Próprio Autor

A partir dos valores de DQO de alguns efluentes (Tabela 1) e de densidades de corrente utilizadas em processos de oxidação eletroquímica (SGARBI et al., 2025), trabalhou-se novamente com valores de DQO_0 iguais a 500, 1000, 1500 e 2000 $mgO_2 L^{-1}$ e valores de j_{apl} iguais a 100, 300, 500, 700 e 900 $A m^{-2}$. O valor de k_m foi fixado em $9,2 \times 10^{-5} m s^{-1}$, extraído do estudo de FARIA et al. (2021), condizente ao fluxo de anólito equivalente a $0,69 m s^{-1}$. A escolha de tratar $50 m^3$ de efluente por dia foi baseada no volume aproximado tratado diariamente por uma empresa do setor, assegurando a adequação do processo.

Com base na condição operacional estabelecida, a área de eletrodo (A_e) demandada para cada combinação de DQO_0 e j_{apl} foi obtida por meio de iterações no software Microsoft Excel das Equações 35 e 40, até que o valor calculado de A_e fosse suficiente para atingir a DQO_{final} da condição especificada no tempo definido. As áreas correspondentes ao cátodo e à membrana são idênticas à do ânodo, conforme o sistema experimental descrito por SGARBI et al. (2025).

Para cada combinação de DQO_0 , j_{apl} e A_e , avaliou-se a $ICE(t)$ por meio da construção das curvas que englobam os regimes da eletrólise sob controle de corrente e do transporte de massa, conforme a Equação 43. Adicionalmente, para calcular as demandas energéticas do processo em cada combinação, determinou-se a GCE (Equação 44) considerando o tempo necessário para atingir DQO_{final} de $30 mgO_2 L^{-1}$, e estimou-se o potencial de célula (E_{cel}).

Para essa estimativa, E_{cel} foi determinado com base no sistema experimental de

SGARBI *et al.* (2025), representado nas Figuras 16 e 17. Nesse sistema, os autores utilizaram uma solução de 0,1 M Na₂SO₄ e 130 g L⁻¹ de fenol como anólito (correspondente a uma *DQO* de 309 mg_{O₂} L⁻¹), uma solução de KOH 3M como católito, além de um promotor de turbulência de malha plástica entre os eletrodos e uma membrana de troca aniônica (AEM) para a separação dos compartimentos do reator. Com base nesse sistema, foi ajustado um modelo polinomial que correlaciona E_{cel} com j_{apl} e temperatura, permitindo a estimativa de E_{cel} para a análise energética do processo proposto.

Em seguida, para cada combinação de DQO_0 , j_{apl} e A_e , determinou-se o consumo energético específico por volume de efluente tratado (η_v) (Equação 45), a massa de hidrogênio produzido (m_{H_2}) (Equação 48), o consumo energético específico por unidade de massa de hidrogênio gerado (η_{H_2}) (Equação 49), a eficiência energética associada à sua produção (EE_{H_2}) (Equação 50) e o índice de custo-benefício (ICB).

O ICB relaciona os ganhos provenientes da comercialização do hidrogênio verde gerado com o consumo de energia elétrica utilizado exclusivamente na eletrólise do efluente orgânico. Esse índice foi calculado através da Equação 51, na qual $\$_{H_2}$ e $\$_E$ representam, respectivamente, o valor de mercado do quilo de H₂ verde produzido a partir de processos eletrolíticos e o preço da energia elétrica, dados em US\$ kg_{H₂}⁻¹ e US\$ kWh⁻¹. Os valores adotados para $\$_{H_2}$ e $\$_{EE}$ foram, respectivamente, 5.16 US\$ kg_{H₂}⁻¹ e 0.074 US\$ kWh⁻¹, conforme JAMES *et al.* (2023).

$$ICB = \frac{\text{Ganho com a comercialização de } H_2}{\text{Gasto com energia elétrica na eletrólise}} = \frac{m_{H_2} \$_{H_2}}{\eta_v V_E \$_{EE}} \quad (51)$$

Assim, a otimização consistiu em identificar as condições operacionais que resultaram nos maiores valores de ICB . Os maiores valores de ICB refletem a maximização da rentabilidade do processo, uma vez que proporcionam um retorno econômico mais significativo com a comercialização do hidrogênio, contribuindo para uma maior viabilidade econômica do processo a longo prazo devido ao aumento do fluxo de caixa líquido

4.4. Análise Econômica

Nesta etapa, foi realizada a análise econômica das combinações otimizadas descritas na seção anterior, correspondentes aos maiores valores do Índice de Custo-Benefício (ICB) obtidos para cada DQO_0 do efluente processado sob a condição operacional fixada, conforme apresentado na Tabela 3. A análise envolveu a quantificação, para cada combinação otimizada,

dos custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX) do processo, seguida pelo cálculo de indicadores financeiros, como o período de retorno do investimento (payback) e o valor presente líquido (VPL). Essa avaliação foi baseada no fluxo de caixa líquido anual da operação, o qual considera tanto o lucro advindo do serviço de tratamento quanto a receita obtida com a comercialização do hidrogênio verde gerado.

4.4.1. Custo de Capital (CAPEX)

O custo de capital (CAPEX) dos equipamentos complementares (RC, T, B1, B2, SF, OR, CP, TP) foi estimado, em dólares, por meio de diferentes abordagens: (i) com base em preços de mercado, obtidos através de pesquisa em sites de empresas especializadas, (ii) utilizando heurísticas da literatura para determinar as potências dos equipamentos (TURTON *et al.*, 2008), (iii) com auxílio do site *Matche*, que realiza estimativas de custo de equipamentos industriais com base nas especificações dos equipamentos, e (iv) considerando o custo dos componentes de RE, quantificado por meio de uma abordagem distinta. Além disso, o custo relativo à infraestrutura também foi considerado, levando em consideração o custo associado às estruturas, suportes, instrumentação, tubulações, acessórios (como conexões e válvulas) e sistemas elétricos. Sendo assim, o CAPEX do processo foi definido através da Equação 52, em que C_{EC} , C_{RE} e C_{IA} são os custos de capital referente aos equipamentos complementares, ao reator e a infraestrutura, respectivamente.

$$CAPEX = C_{RE} + C_{EC} + C_I \quad (52)$$

O custo de capital referente ao RE foi determinado pela soma dos custos do eletrodo de DDB, considerado o principal item de investimento do processo, da membrana de troca iônica e do cátodo de aço inoxidável 316. Assim, C_{RE} foi definido partir da Equação 53, na qual $\$_{DDB}$, $\$_{ME}$ e $\$_{SS316}$ correspondem ao custo do ânodo, da membrana e do cátodo por unidade de área (US\$ m⁻²), respectivamente, iguais US\$ 18500 m⁻² (*Neocoat S.A.*), US\$ 180 m⁻² (*Elinox*) e US\$ 200 m⁻² (*Membranes International Inc.*) e A_e a área de eletrodo calculada (m²). Além disso, as áreas correspondentes ao cátodo e à membrana são idênticas à do ânodo, conforme o sistema experimental descrito por SGARBI *et al.* (2025).

$$C_{RE} = (\$_{DDB} + \$_{ME} + \$_{SS316})A_e \quad (53)$$

No que tange aos equipamentos complementares e a estimativa de C_{EC} , eles foram selecionados e dimensionados para atender às demandas do processo, como corrente elétrica, vazão e potência. Assim, C_{EC} foi definido a partir da Equação 54, na qual $\$CE_n$ corresponde ao custo de capital (US\$) relativo a cada equipamento complementar, e n refere-se à codificação adotada para cada equipamento, conforme especificado na Tabela 4.

$$C_{EC} = \sum_{n=1}^8 \$CE_n \quad (54)$$

Tabela 4 – Codificação dos equipamentos complementares

n	Equipamento Complementar
1	Retificador de Corrente (RC)
2	Tanque de Efluente (T)
3	Bomba Centrífuga (B1)
4	Bomba Centrífuga (B2)
5	Separador de Fases (SF)
6	Osmose Reversa (OR)
7	Compressor (CP)
8	Tanque Pressurizado (TP)

Fonte: Próprio autor

O custo associado às estruturas, suportes, instalação, instrumentação, acessórios (como conexões e válvulas) e sistemas elétricos envolvidos no processo também foi considerado, sendo definido a partir de C_{RE} e C_{EC} . Estabeleceu-se um acréscimo de 5% sobre o C_{RE} e de 35% sobre o C_{EC} , valores estimados com base em PETERS *et al.* (2002). Essa diferença foi adotada em razão do custo significativamente maior do eletrodo de DDB em relação aos demais equipamentos, definindo-se, assim, um menor acréscimo sobre C_{RE} , visando refletir mais adequadamente os custos de infraestrutura e acessórios associados ao reator e evitar que o valor total calculado ultrapassasse a realidade prática. Assim, C_I foi definido a partir da Equação 55.

$$C_I = 0,05C_{RE} + 0,35C_{EC} \quad (55)$$

4.4.2. Custos Operacionais (OPEX)

O *OPEX* foi calculado considerando os principais custos operacionais associados à execução do processo, abrangendo a energia elétrica, a água utilizada no sistema e o KOH presente no catolito. Além disso, considerou-se os custos de sustentação operacional associados à manutenção e reparos dos equipamentos, pessoal, substituição de eletrodos, reposição do catolito, licenças, regulamentações e logística. Considerando que o processo opera durante 360 dias por ano e 20 horas diárias (Tabela 3), definiu-se o *OPEX* conforme a Equação 56, em que CA_{EE} , CA_W , CA_{KOH} e CA_{SO} representam, respectivamente, os custos anuais com energia elétrica, água, KOH e sustentação operacional, dados em US\$.

$$OPEX = CA_{EE} + CA_W + CA_{KOH} + CA_{SO} \quad (56)$$

Sabe-se que CA_{EE} inclui tanto o consumo referente à eletrólise, que representa o principal gasto, quanto o consumo dos equipamentos complementares. Dessa forma, ele pode ser expresso pela Equação 57, na qual CA_{EE1} e CA_{EE2} representam, respectivamente, o custo anual de energia elétrica consumida na eletrólise e nos equipamentos complementares.

$$CA_{EE} = CA_{EE1} + CA_{EE2} \quad (57)$$

Primeiramente, calculou-se CA_{EE1} através da Equação 58, na qual $\$_{EE}$ é o preço da energia elétrica, definido como 0,074 US\$ kWh⁻¹ (JAMES *et al.*, 2023), enquanto j_{apl} , A_e , E_{cel} e t_{op} , respectivamente, correspondem à densidade de corrente aplicada, área do ânodo, potencial de célula e tempo operacional diário, os quais são dados em A m⁻², m², V e h.

$$CA_{EE1} = (360t_{op}/1000)\$_{EE}j_{apl}A_eE_{cel} \quad (58)$$

Seguindo essa lógica, CA_{EE2} foi calculado a partir da potência dos equipamentos, conforme a Equação 59, na qual $\$_{EE}$ é o preço da energia elétrica em US\$ kWh⁻¹, P_{CP} , P_{OR} , P_{B1} , P_{B2} , são as potências do compressor, do módulo de osmose reversa, da bomba centrífuga 1 e da bomba centrífuga 2, respectivamente, dados em kWh⁻¹.

$$CA_{EE2} = (360t_{op}/1000)\$_{EE}(P_{CP} + P_{OR} + P_{B1} + P_{B2}) \quad (59)$$

Em seguida, calculou-se CA_W através da Equação 60, na qual $\$W$ é o preço da água por unidade de volume, igual $0,28 \text{ US\$ m}^{-3}$ (INTRATEC SOLUTIONS, 2025), e m_{H_2} é a massa de hidrogênio produzida diariamente (kg). Essa equação foi determinada a partir do balanço de massa global do processo e da estequiometria da RDH, conforme a Equação 46, considerando uma eficiência de corrente de 100%, a densidade da água (ρ_w) igual a 1000 kg m^{-3} e as massas molares da água (MM_{H_2O}) e do hidrogênio (MM_{H_2}) de 18,02 e $2,016 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente.

$$CA_W = \$W \frac{360 m_{H_2}}{\rho_w} \frac{2 MM_{H_2O}}{MM_{H_2}} \quad (60)$$

Considerou-se um volume de catolito (solução 3M de KOH) de 5 m^3 , equivalente a 10% do volume de anólito, o qual era parcialmente repostado ao longo do ano, cujo custo de reposição está vinculado à sustentação operacional, e completamente substituído ao final do ano. Assim, calculou-se o custo anual referente a reposição completa do católito (CA_{KOH}) através da Equação 61, na qual $\$_{KOH}$ é o preço do KOH por unidade de massa, igual a $5,82 \text{ US\$ kg}^{-1}$ (INTRATEC SOLUTIONS, 2025), MM_{KOH} é a sua massa molar, equivalente a $56,11 \text{ g mol}^{-1}$, V_C é o volume de catolito (m^3) e C_C a sua concentração (mol L^{-1}).

$$CA_{KOH} = \$_{KOH} V_C C_C MM_{KOH} \quad (61)$$

Por fim, definiu-se que CA_{SO} correspondeu a 82% do custo resultante da soma de CA_{EE} , CA_W , CA_{KOH} , sendo associado à manutenção e reparos dos equipamentos, engenharia e supervisão, pessoal, reposição do catolito, licenças, regulamentações e logística. Esse acréscimo faz com que o CA_{SO} representasse aproximadamente 45% do custo operacional do processo, um valor condizente com a realidade (PETERS et al., 2002). Além disso, todos os componentes (energia elétrica, água e KOH) impactam direta ou indiretamente nos custos de sustentação operacional. Dessa forma, calculou-se CA_{SO} através da Equação 62.

$$CA_{SO} = 0,82(CA_{EE} + CA_W + CA_{KOH}) \quad (62)$$

4.4.3. Lucro Gerado com o Serviço de Tratamento

A demonstração do potencial econômico desta tecnologia e a apresentação de dados relevantes para fomentar investimentos, especialmente por empresas de tratamento de efluentes,

foi baseada no lucro obtido pelo serviço de tratamento sobre os custos operacionais totais, somado ao ganho proveniente da comercialização do hidrogênio verde produzido. Em virtude da ausência de informações acessíveis a respeito da margem de lucro aplicada por empresas que utilizam processos eletroquímicos e, levando em conta que margens elevadas são comuns em negócios que demandam alto *CAPEX*, considerou-se três situações distintas (x), de acordo com a Tabela 5, com margens de lucro (ML_x) de 75, 100 e 125% sobre o *OPEX* associado ao serviço de tratamento de efluentes, para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 analisadas.

Tabela 5 – Situações de margem de lucro sobre o *OPEX*

Situação (x)	ML_x (%)	α_x
1	75	0,75
2	100	1,00
3	125	1,25

Fonte: Próprio autor

Nesse cenário, o fluxo de caixa líquido anual (*FCLA*), que é a soma do lucro líquido anual obtido com o serviço de tratamento e o ganho anual com a comercialização do hidrogênio, foi calculado através da Equação 63 para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 analisadas. Nessa equação, α_x é o coeficiente multiplicativo relativo à margem de lucro adotada sobre o *OPEX*, *OPEX* é o custo operacional total do processo, m_{H_2} é a massa de hidrogênio (kg) produzida diariamente e $\$_{H_2}$ é o seu preço de mercado.

$$FCLA_x = \alpha_x OPEX + 360m_{H_2} \$_{H_2} \quad (63)$$

4.4.4. Indicadores Econômicos

4.4.4.1. Payback

O Payback é um indicador utilizado para avaliar o tempo necessário para que o investimento (*CAPEX*) seja recuperado por meio dos fluxos de caixa gerados pela operação do processo ao longo do tempo. O Payback descontado (PB_D) fornece o período de tempo necessário para recuperar o *CAPEX*, considerando o valor do dinheiro no tempo, utilizando a taxa mínima de atratividade (TMA) para ajustar os fluxos de caixa de cada período.

Em investimentos de engenharia, essa taxa pode variar devido a fatores como o risco do projeto, o custo de oportunidade e a inflação. Normalmente, uma TMA utilizada está entre 12% e 15% ao ano, refletindo um prêmio de risco adicional devido à natureza desses investimentos, que geralmente envolvem altos custos de capital e um certo grau de incerteza. Para esta análise, a TMA adotada foi de 13,5%.

Dessa forma, PB_D foi calculado para cada condição de j_{apl} e DQO_0 através da Equação 64, levando em consideração as distintas margens de lucro (ML_x) de cada situação evidenciada na Tabela 5. Nessa relação, t refere-se ao período (ano) e PB_D ao tempo necessário para que a soma dos fluxos de caixa descontados seja maior ou igual ao $CAPEX$.

$$\sum_{t=1}^{PB_{Dx}} \frac{FCLA_x}{(1 + TMA)^t} \geq CAPEX \quad (64)$$

4.4.4.2. Valor Presente Líquido (VPL)

O Valor Presente Líquido (VPL) é uma ferramenta financeira utilizada para avaliar a rentabilidade de um projeto ao calcular o valor presente de todos os fluxos de caixa futuros, descontados a uma taxa previamente definida, como a taxa mínima de atratividade (TMA). Um VPL positivo indica que o projeto é financeiramente viável, pois os fluxos de caixa futuros descontados pela TMA superam o investimento inicial, garantindo um retorno superior ao custo de oportunidade do capital. Por outro lado, um VPL negativo sugere que o projeto não é viável, pois os retornos não cobrem o investimento inicial nem a remuneração mínima esperada.

Para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , o cálculo do indicador foi realizado através da Equação 65, que considerou o $CAPEX$, o fluxo de caixa líquido ($FCLA_x$) gerado pela operação do processo como serviço de tratamento, considerando cada uma das margens de lucro (ML_x) apresentadas na Tabela 5, e o valor do dinheiro no tempo, com uma TMA de 13,5%.

Esse cálculo foi essencial para avaliar a viabilidade econômica do processo, levando em conta a vida útil média dos eletrodos de DDB, que representam o maior custo de investimento. De acordo com fabricantes, o tempo de vida útil dos eletrodos varia entre 6 e 10 anos, sendo adotado um valor médio de 8 anos para a análise do VPL.

$$VPL_x = \sum_{t=0}^8 \frac{FCLA_x}{(1 + TMA)^t} - CAPEX \quad (65)$$

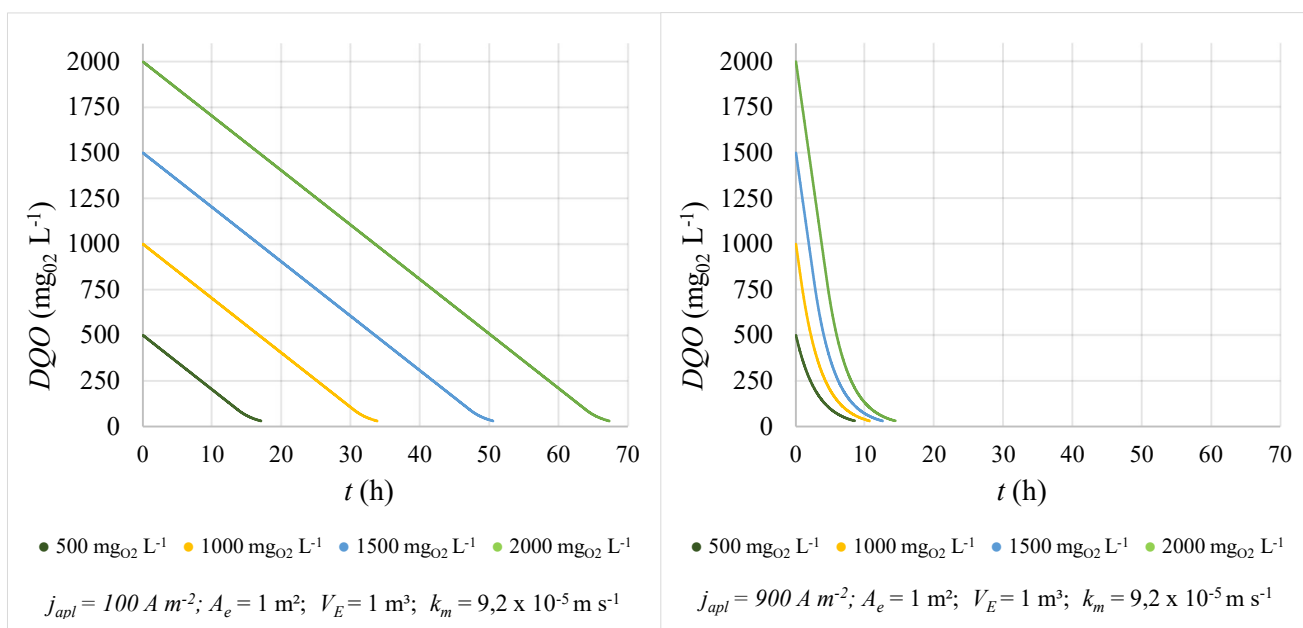
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação dos Parâmetros Operacionais no Processo de Oxidação

5.1.1. $DQO(t)$, $ICE(t)$, GCE , $ICE(DQO)$ e Tempo de Eletrólise

A partir das combinações do Quadro 2, com A_e , V_E e k_m constantes, construiu-se as curvas de $DQO(t)$ segundo a modelagem cinética da degradação de compostos orgânicos em ânodos de DDB, as quais estão dispostas na Figura A2 do apêndice A. Para fins comparativos, a Figura 19 ilustra a influência de j_{apl} e DQO_0 sobre $DQO(t)$ para valores de DQO_0 iguais a 500 e 2000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, os quais são os extremos do intervalo de concentração adotado.

Figura 19 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre a cinética de remoção da $DQO(t)$, para valores de DQO_0 iguais a 500 e 2000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, considerando $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

Mantendo A_e , V_E e k_m constantes, sob condições galvanostáticas, as curvas cinéticas de remoção da DQO indicaram que, para uma dada j_{apl} , efluentes com maior DQO_0 demandaram um tempo de tratamento mais longo em comparação aos menos concentrados. Nesses casos, esse requerimento esteve intimamente associado à taxa (r) de remoção da DQO característica

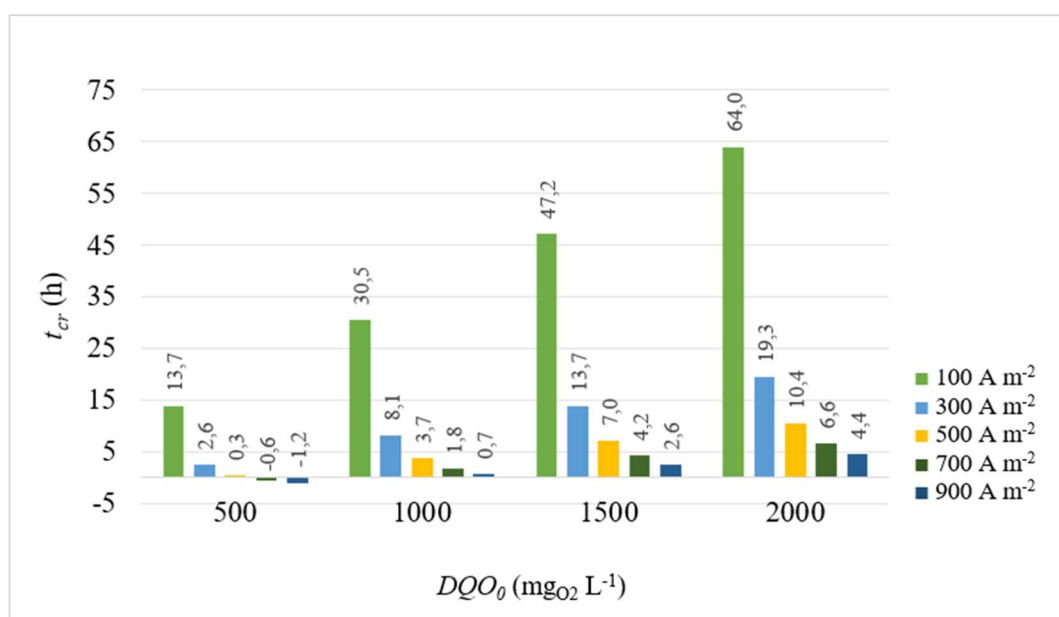
da eletrólise no regime sob controle de corrente, a qual foi exclusivamente influenciada por j_{apl} .

Esse regime, correspondente ao comportamento inicial do sistema e à porção linear das curvas, ocorreu quando a concentração de orgânicos foi suficientemente alta, permitindo o transporte adequado de moléculas para a superfície do ânodo. Neste cenário, houve formação preferencial de intermediários e uma redução linear da DQO do efluente. Nesse regime, r é constante, diretamente proporcional a j_{apl} e independe de DQO_0 , o que é evidenciado na Figura 19, onde o coeficiente angular dos trechos lineares permaneceu idêntico para os mesmos valores de j_{apl} . Esse comportamento é descrito através da Equação 66, obtida pela substituição das Equações 29 e 30 na expressão que descreve $DQO(t)$ para este regime (Equação 35).

$$DQO(t) = DQO_0 - \frac{rA_e}{V_E}t \quad \text{em que} \quad r = \frac{j_{apl}}{4F} \quad (66)$$

No regime em que a eletrólise esteve sob controle de corrente, o impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre a cinética de remoção foi significativo. Maiores valores de j_{apl} aceleraram a remoção (maior r), enquanto maiores valores de DQO_0 não alteraram r , apenas aumentaram o tempo necessário para o fim deste regime. Este regime perdurou até o instante t_{cr} , determinado através da Equação 37, momento em que a concentração do efluente atingiu seu valor crítico (DQO_{cr}) e a eletrólise passou a ser controlada pelo transporte de massa, com j_{apl} se igualando a j_{lim}^0 .

Figura 20 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre o tempo crítico (t_{cr})



Fonte: Próprio autor

A Figura 20 apresenta os valores obtidos para t_{cr} em cada combinação analisada, o qual é diretamente proporcional a DQO_0 e inversamente proporcional a j_{apl} . Esse comportamento fica claro através da substituição do valor de α (Equação 30) na expressão que define t_{cr} , conforme a Equação 67.

$$t_{cr} = \frac{4FDQO_0V_E}{j_{apl}A_e} - \frac{V_E}{A_ek_m} \quad (67)$$

No menor valor de DQO_0 analisado ($500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), t_{cr} apresentou resultados negativos para as densidades de corrente correspondentes a 700 e 900 A m^{-2} . Nesses casos, o valor de j_{apl} foi superior a densidade de corrente limite inicial (i_{lim}^0), resultando em α maior que 1. O modelo requer que α , um parâmetro característico calculado através da Equação 30, esteja no intervalo $0 < \alpha \leq 1$ para que a eletrolise se inicie sob o regime controlado pela corrente.

Assim, a obtenção de um valor negativo para t_{cr} e positivo para α indicou que a eletrólise já se iniciou no regime sob controle do transporte de massa. Isso é evidente na Figura 19, onde as curvas cinéticas de remoção de DQO para o efluente com DQO_0 de $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, para j_{apl} de 700 e 900 A m^{-2} , exibiram um comportamento exponencial desde o início, indicando que, em ambas as combinações, a eletrólise já começou sob controle do transporte de massa.

De modo geral, no instante t_{cr} , a eletrólise passou a ser controlada pelo transporte de massa pois a taxa de produção de radicais hidroxila no ânodo, determinada por j_{apl} , excedeu a taxa de transporte das moléculas orgânicas da solução para a superfície do eletrodo, já que a DQO atingiu um nível suficientemente baixo devido à formação de intermediários no regime anterior. O início deste regime foi observado no trecho em que as curvas passaram de um comportamento linear para um exponencial e $DQO(t)$ assumiu o valor de DQO_{cr} .

Nesse regime, cuja cinética é expressa pela Equação 40, um maior valor de DQO_0 aumentou i_{lim}^0 e reduziu α , desacelerando a taxa de decaimento exponencial de $DQO(t)$ e prolongando sua permanência em níveis mais elevados. Em contrapartida, uma maior j_{apl} aumentou α , acelerando a taxa de decaimento exponencial da $DQO(t)$.

Para um dado efluente, o valor de DQO_{cr} é independente de DQO_0 e diretamente proporcional a j_{apl} , uma vez que é ela quem controla a taxa de formação de radicais hidroxila. Isso pode ser constatado através da Equação 68, que define DQO_{cr} a partir das Equações 29, 30 e 36, e pelos valores de DQO_{cr} obtidos para as combinações estudadas, evidenciados na Tabela 6. Destaca-se que, para as mesmas condições anteriormente discutidas com DQO_0 de $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e j_{apl} de 700 e 900 A m^{-2} , a obtenção de DQO_{cr} superior ao próprio valor de DQO_0 ,

segundo a modelagem cinética, indicou que a eletrólise já se iniciou sob controle do transporte de massa.

$$DQO_{cr} = \frac{j_{apl}}{4Fk_m} \quad (68)$$

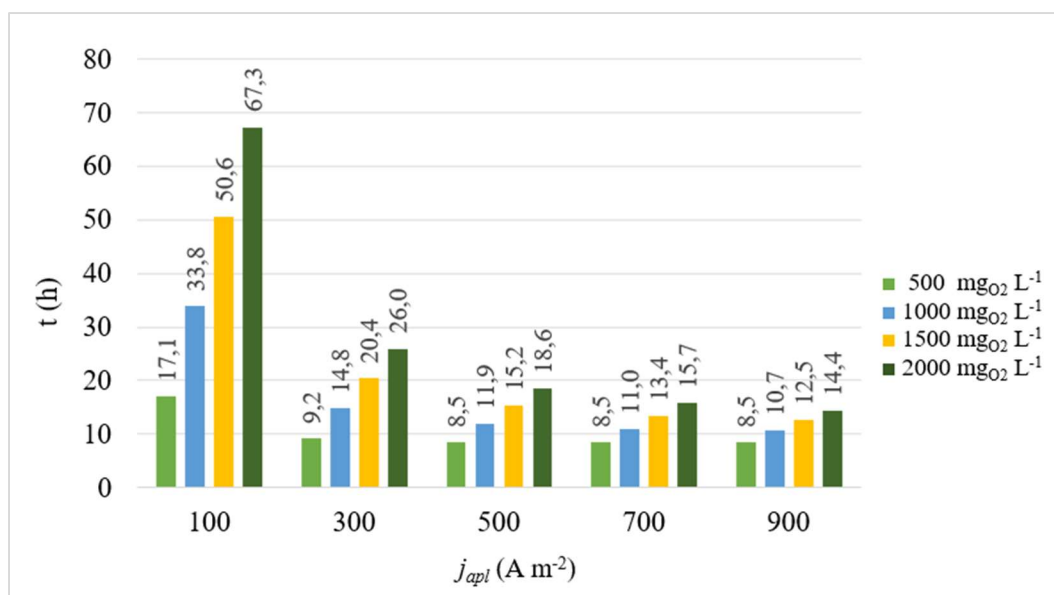
Tabela 6 – Influência de j_{apl} sobre DQO_{cr}

j_{apl} (A m ⁻²)	100	300	500	700	900
DQO_{cr} (mgO ₂ L ⁻¹)	90	270	451	631	811

Fonte: Próprio autor

Portanto, de maneira geral, maiores valores de j_{apl} promoveram uma maior taxa de remoção de DQO no regime controlado pela corrente, além de uma maior DQO_{cr} e menor t_{cr} . Por outro lado, maiores valores de DQO_0 prolongaram o tempo necessário para o tratamento, pois estenderam o regime controlado pela corrente e resultaram em maiores valores de t_{cr} . Esse comportamento é ilustrado na Figura 21, que mostra o tempo de eletrólise necessário para atingir uma DQO_{final} de 30 mgO₂ L⁻¹ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 analisada.

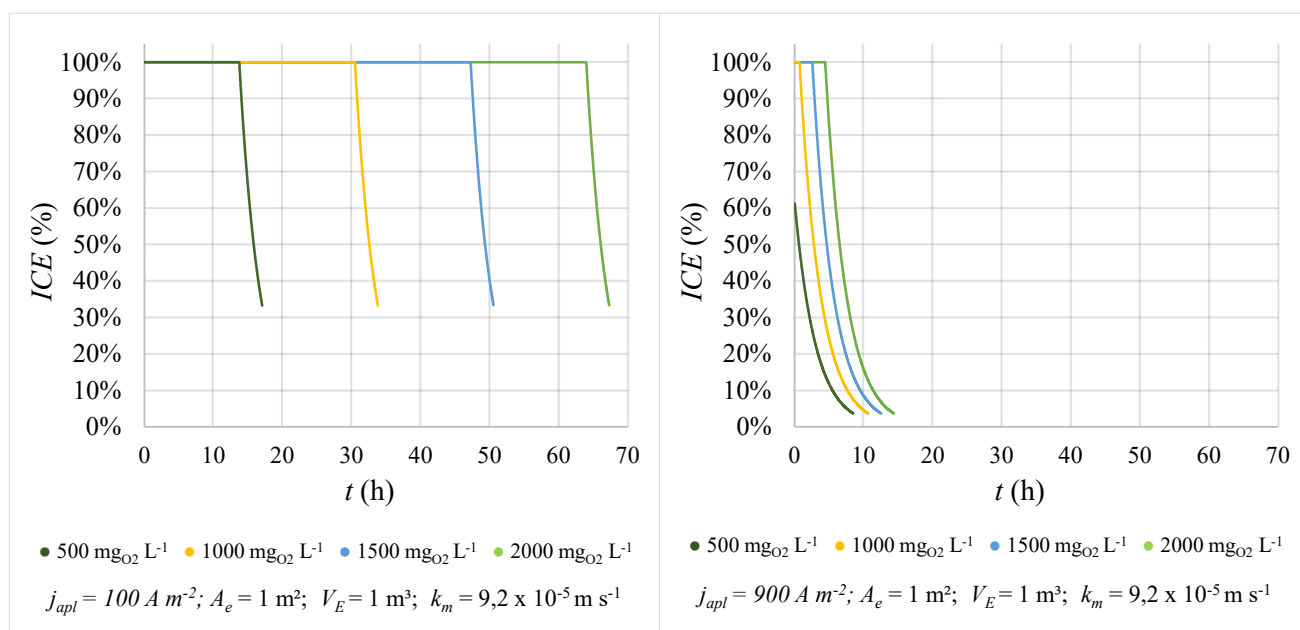
Figura 21 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre o tempo de tratamento necessário para atingir $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹



Fonte: Próprio autor

A partir de todas as combinações evidenciadas no Quadro 2, com A_e , V_E e k_m constantes, também foram construídas as curvas referentes de $ICE(t)$ segundo a modelagem cinética da degradação de compostos orgânicos, as quais estão dispostas na Figura A3 do apêndice A. Para fins comparativos, a Figura 22 ilustra a influência de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(t)$ para valores de DQO_0 iguais a 500 e 2000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, os quais são os extremos do intervalo de concentração.

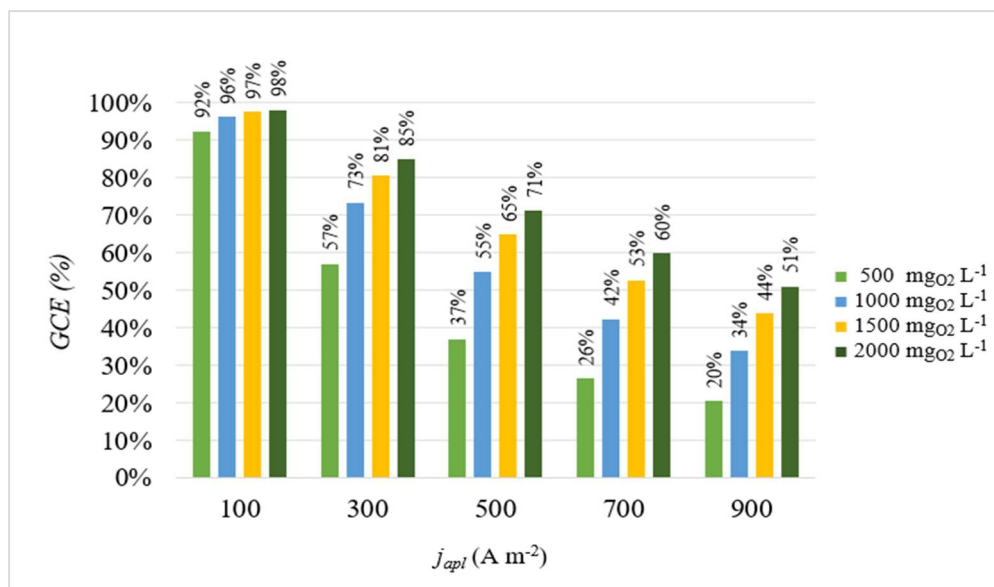
Figura 22 – Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(t)$, para valores de j_{apl} iguais a 100 e 900 A m^{-2} e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

A análise das curvas de eficiência de corrente instantânea (ICE) em função do tempo revelou que uma maior DQO_0 influenciou positivamente a eficiência de corrente no processo, enquanto maior j_{apl} exerceu uma influência negativa. Esse comportamento foi ainda mais evidente ao observar os valores de eficiência de corrente global (GCE) das combinações analisadas, apresentados na Figura 23, que correspondem aos valores médios de ICE ao longo do processo.

Figura 23 - Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre GCE para $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

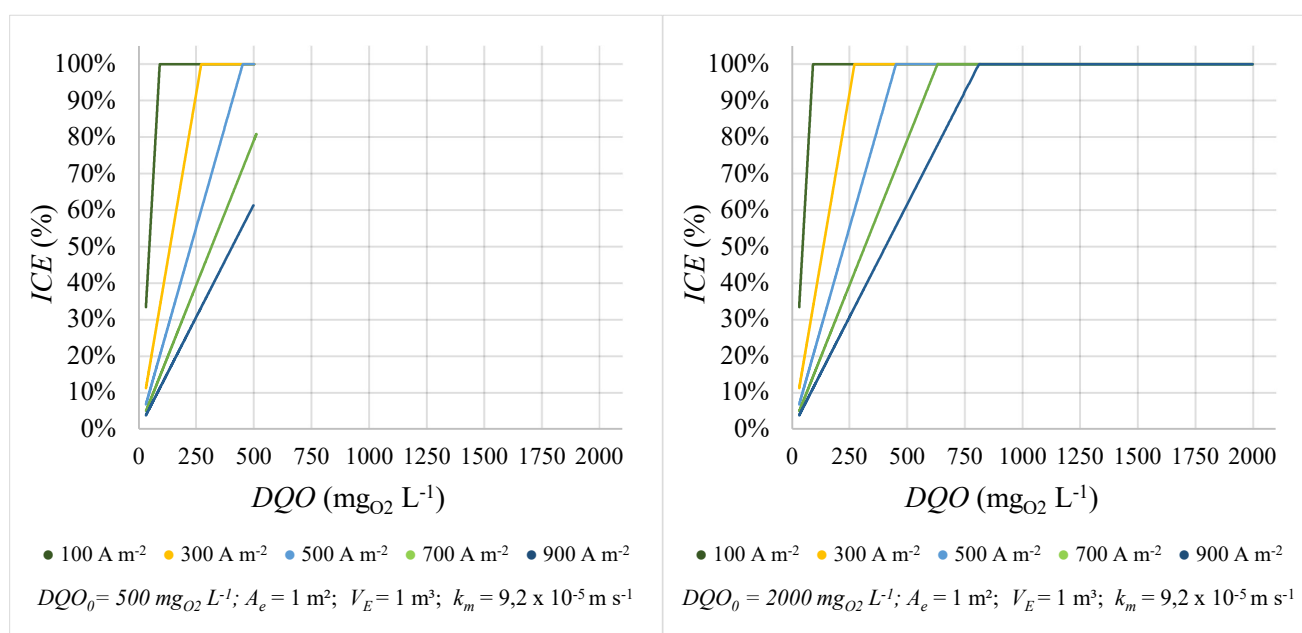
As curvas mostraram que, no tratamento de efluentes mais concentrados, o regime controlado pela corrente se prolongou, mantendo a ICE em 100% por mais tempo e maximizando o aproveitamento da carga elétrica fornecida ao processo. Por outro lado, o aumento de j_{apl} intensificou a taxa de oxidação (maior r) durante a eletrólise sob controle de corrente, acelerando o decaimento de $DQO(t)$ e reduzindo a duração desse regime, o que foi evidenciado pelos maiores valores de DQO_{cr} . Como consequência, a ICE foi mantida em 100% por um período menor, diminuindo o aproveitamento da carga elétrica fornecida ao processo. Esses efeitos foram evidenciados pelos valores de GCE e também pela análise dos valores de t_{cr} sob condições galvanostáticas, que foram maiores para efluentes com maior DQO_0 e menores para situações em que j_{apl} foi maior.

O decaimento da ICE , quando o transporte de massa passou a limitar o processo, ocorreu devido à competição entre a oxidação dos compostos orgânicos e a formação de oxigênio molecular pela reação de evolução de oxigênio (RDO). Esse fenômeno se deveu ao fato de que uma fração dos radicais hidroxila gerados, altamente reativos, sofreu descarga anódica e foi convertida em O_2 , uma vez que a taxa de geração desses radicais superou a taxa de transporte dos compostos orgânicos até a superfície do eletrodo.

No regime em que a eletrólise foi controlada pelo transporte de massa, uma maior j_{apl} resultou no aumento do valor de α , o que acelerou a taxa de decaimento exponencial de $DQO(t)$ e promoveu menores valores de ICE no tempo final da eletrólise. Esse comportamento foi

evidente a partir das curvas de ICE em função da DQO do efluente, apresentadas na Figura 24 para valores de DQO_0 iguais a $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e $2000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. As curvas de $ICE(DQO)$ referentes a todas as condições operacionais analisadas estão dispostas na Figura A1 do Apêndice A. Como tanto $ICE(t)$ quanto $DQO(t)$ seguiram um comportamento exponencial no regime sob controle do transporte de massa, o trecho da curva $ICE(DQO)$ correspondente a esse regime apresentou comportamento linear.

Figura 24 - Influência das combinações de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(DQO)$, para valores de DQO_0 iguais a 500 e $2000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

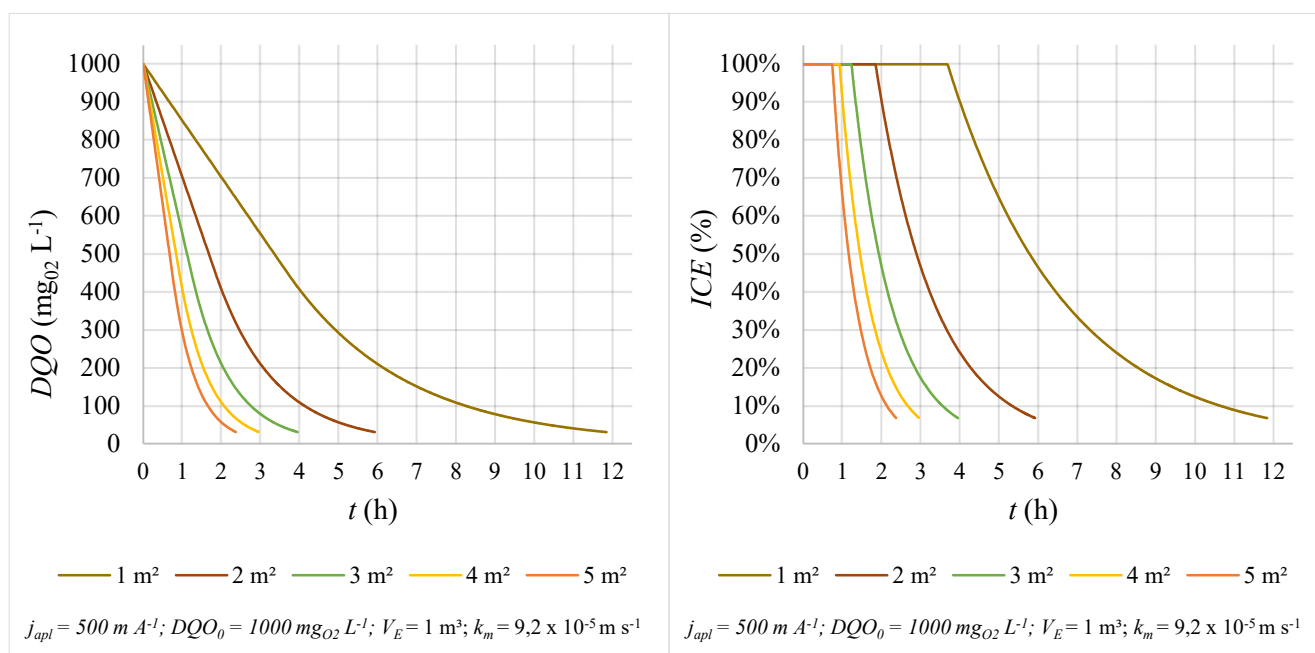


Fonte: Próprio autor

5.1.2. Área de eletrodo (A_e) e Volume de Efluente (V_E)

A influência da área do eletrodo (A_e) na oxidação de compostos orgânicos foi avaliada por meio da modelagem cinética da mineralização em ânodos de DDB, considerando as condições especificadas no Quadro 2. Analisou-se os efeitos de A_e e V_E sobre $DQO(t)$, $ICE(t)$, GCE , $ICE(DQO)$ e o tempo total de eletrólise até atingir uma DQO final de $30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Inicialmente, avaliou-se a variação de A_e de 1 a 5 m^2 , cujos efeitos sobre $DQO(t)$ e $ICE(t)$ estão representados na Figuras 25.

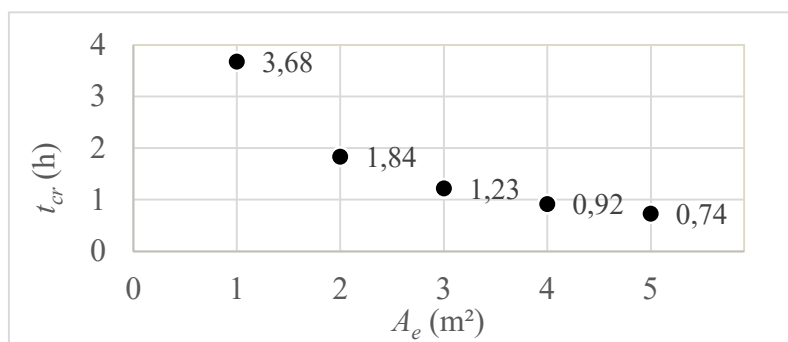
Figura 25 – Influência da A_e sobre $DQO(t)$ e $ICE(t)$ para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

Os resultados indicaram que A_e teve um impacto significativo na cinética de remoção da DQO ao longo do tempo. Uma maior A_e acelerou a remoção de contaminantes, refletida em uma inclinação mais negativa do trecho linear da curva $DQO(t)$, conforme previsto pela Equação 66, onde a taxa de remoção (r) no regime controlado pela corrente é multiplicada por A_e . Como consequência, valores maiores de A_e resultaram em menores tempos críticos (t_{cr}), conforme mostrado na Figura 26. Ao aumentar A_e de 1 a 5 m^2 , constatou-se que t_{cr} diminuiu exponencialmente.

Figura 26 – Influência de A_e sobre o tempo crítico (t_{cr})



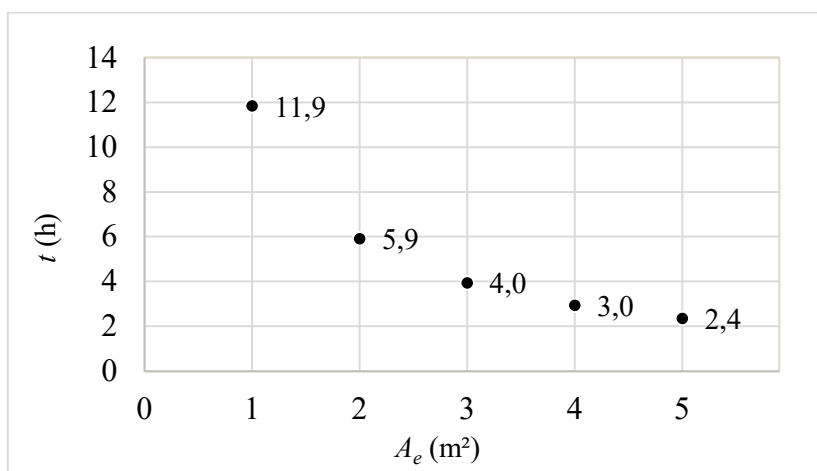
Fonte: Próprio autor

O valor de DQO_{cr} obtido para todas as áreas avaliadas foi o mesmo, correspondendo a $451 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Esse resultado esteve em conformidade com as maiores remoções de DQO observadas para maiores áreas de eletrodo (A_e), uma vez que o efluente atingiu a concentração DQO_{cr} no instante crítico (t_{cr}). Assim, a área do eletrodo não afetou a concentração em que o sistema mudou seu regime operacional, que permaneceu determinado exclusivamente pela densidade de corrente aplicada (500 A m^{-2} em todos os casos analisados).

No regime controlado pelo transporte de massa, o aumento de A_e intensificou a taxa de decaimento exponencial da $DQO(t)$, reduzindo o tempo necessário para a remoção dos contaminantes. Esse efeito ocorreu porque uma maior A_e proporcionou uma maior superfície ativa para a oxidação, facilitando a conversão dos compostos orgânicos em produtos oxidados, o que acelerou o processo. Como consequência, a redução da DQO do efluente ao longo do tempo se tornou mais rápida, impactando significativamente o tempo total de eletrólise.

Os tempos necessários para que a DQO_{final} do efluente atingisse $30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, abrangendo ambos os regimes, estão apresentados na Figura 27 e demonstram uma relação inversamente proporcional com A_e . Para áreas menores, o regime controlado pela corrente se manteve por mais tempo, permitindo que a ICE permanecesse em 100% por um período prolongado, já que esta tem relação com a cinética de remoção da DQO em função do tempo.

Figura 27 – Influência de A_e sobre o tempo de eletrólise para $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

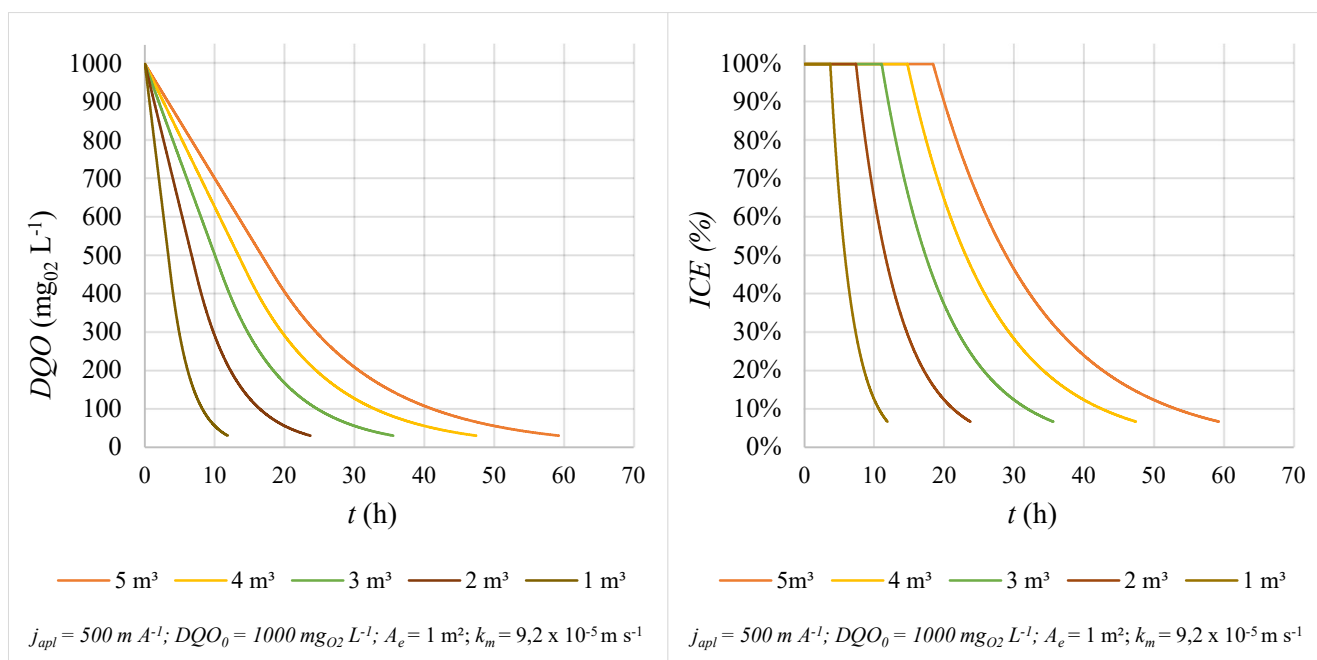
No entanto, como o decaimento exponencial da DQO foi menos acentuado para valores menores de A_e , o sistema permaneceu sob controle do transporte de massa por um período maior. Nesse regime, a disponibilidade de matéria orgânica na interface eletrodo/solução

tornou-se o fator determinante para a eficiência do processo e, como a difusão dos compostos até a superfície anódica ocorreu em uma taxa relativamente baixa, a oxidação eletroquímica foi limitada, favorecendo a RDO. Isso reduziu a taxa de remoção da DQO nessa etapa, compensando negativamente a alta ICE observada até t_{cr} .

Apesar da influência de A_e na cinética de remoção da DQO, a ICE ao final do processo apresentou valores equivalentes para todas as áreas analisadas. Consequentemente, a GCE , obtida a partir da razão entre a área sob a curva $ICE(t)$ e o tempo total de eletrólise, permaneceu constante em 54,8%, independentemente da área de eletrodo utilizada.

Em seguida, a análise se concentrou na segunda condição especificada, na qual variou-se a V_E de 1 a 5 m³. A Figura 28 fornece as curvas construídas a partir do modelo da degradação eletroquímica de compostos orgânicos referentes à influência de V_E sobre $DQO(t)$ e $ICE(t)$.

Figura 28 – Influência da V_E sobre $DQO(t)$ e $ICE(t)$ para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

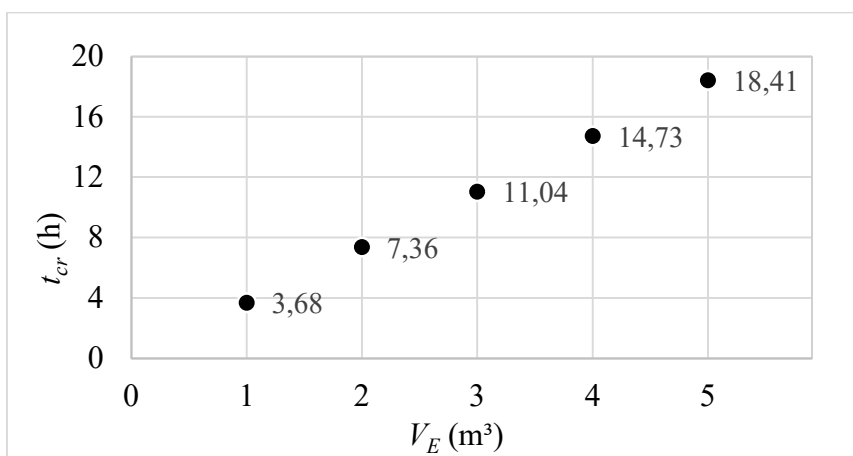


Fonte: Próprio autor

A análise da influência do volume de efluente (V_E) sobre o processo de remoção de DQO revelou que, assim como discutido na análise da área de eletrodo, o volume também impactou a cinética de remoção da DQO e ICE ao longo do tempo. Quando o volume de efluente aumentou, a DQO diminuiu de forma mais lenta, e o tempo de eletrólise necessário para atingir a DQO final se prolongou. Esse comportamento pode ser explicado pela Equação 66,

que mostra que no regime em que a eletrólise se encontra sob controle de corrente, a taxa de remoção (r) é dividida por V_E . Consequentemente, para volumes maiores, a inclinação do trecho linear da curva $DQO(t)$ se tornou mais suave, resultando em um aumento de t_{cr} . Isso foi constatado através dos valores de t_{cr} obtidos para cada V_E , que estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Influência de V_E sobre o tempo crítico (t_{cr})

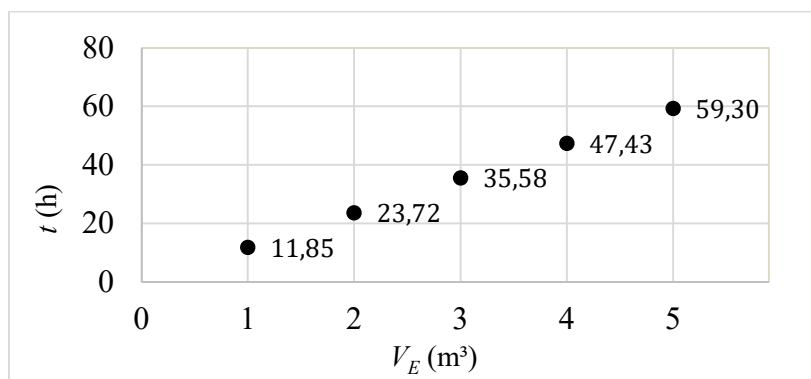


Fonte: Próprio autor

Ao aumentar V_E de 1 a 5 m³, observou-se um aumento mais acentuado em t_{cr} , enquanto a diferença entre os valores consecutivos dos tempos permaneceu constante. Os valores de DQO_{cr} observados para todos os volumes de efluente avaliados foram consistentes, igualando-se a 450,6 mgO₂ L⁻¹. De forma semelhante ao que foi observado para diferentes áreas de eletrodo, o volume de efluente não alterou o ponto de transição do regime de operação, que continuou sendo determinado pela densidade de corrente aplicada.

No regime controlado pelo transporte de massa, o aumento de V_E reduziu a taxa de decaimento exponencial da $DQO(t)$, prolongando o tempo necessário para a remoção dos contaminantes. Esse efeito ocorreu porque um maior V_E resultou em uma menor relação entre a área do eletrodo e o volume de solução, reduzindo a disponibilidade relativa de superfície ativa para a oxidação anódica. Os tempos necessários para que a DQO final do efluente atingisse 30 mgO₂ L⁻¹, abrangendo ambos os regimes, estão apresentados na Figura 30 e demonstraram uma relação diretamente proporcional com V_E .

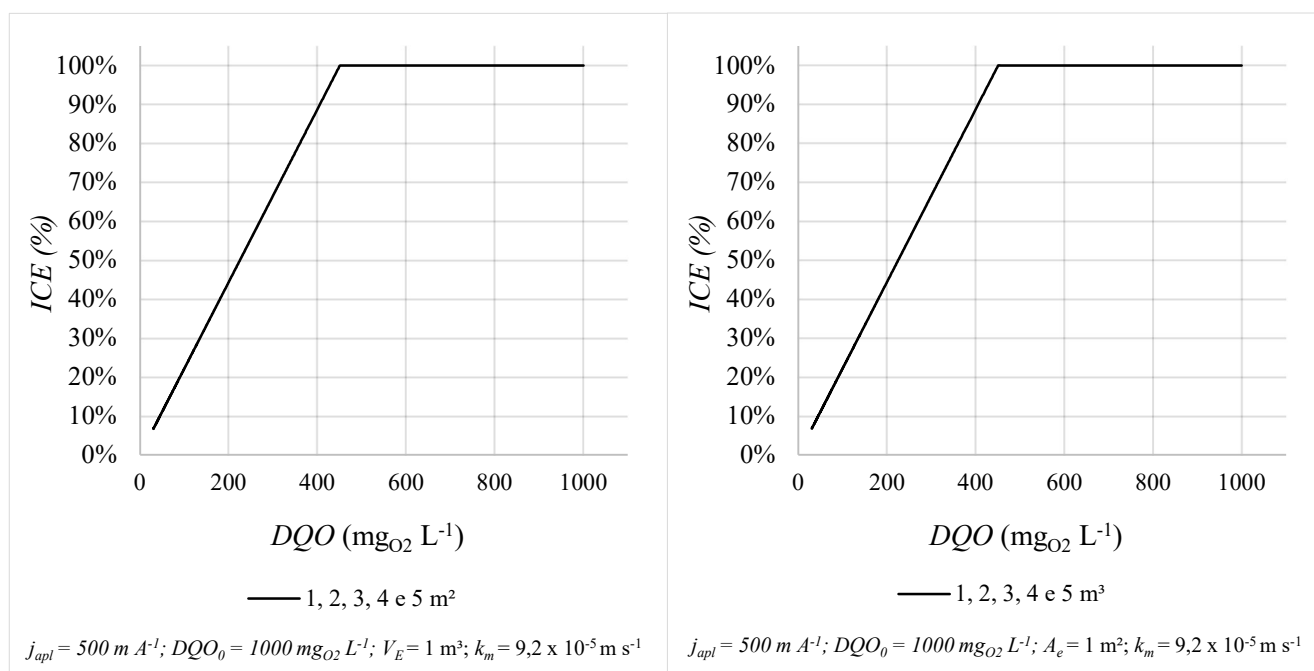
Figura 30 – Influência de V_E sobre o tempo de eletrólise para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

Embora o volume de efluente tenha influenciado a cinética de remoção da DQO, a ICE ao final do processo foi equivalente para todos os volumes analisados. Em conformidade com os resultados da análise da área de eletrodo, a GCE , calculada a partir da razão entre a área sob a curva $ICE(t)$ e o tempo total de eletrólise, permaneceu constante em 54,8%, independentemente do volume de efluente processado. Além disso, as curvas de $ICE(DQO)$ obtidas para ambas as análises estão dispostas na Figura 31, as quais são exatamente idênticas.

Figura 31 – Influência da A_e e de V_E sobre $ICE(DQO)$ para atingir $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



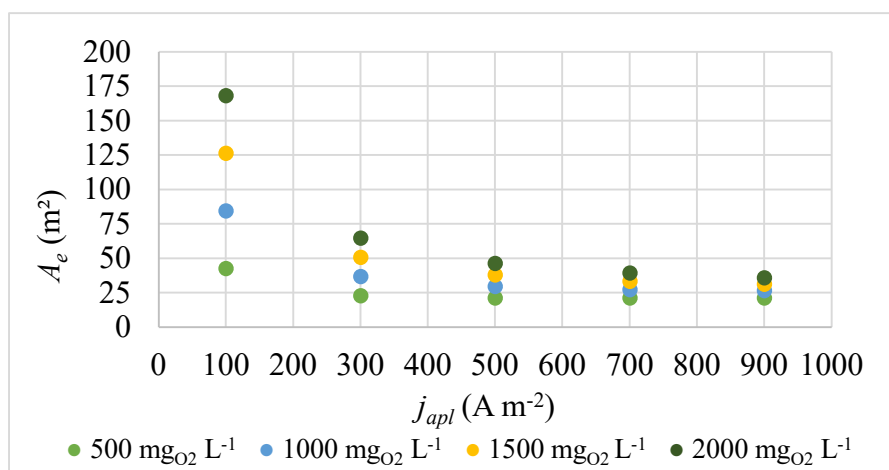
Fonte: Próprio autor

5.2. Análise do Processo Proposto Considerando um Tempo Operacional Fixo

Inicialmente, para cada combinação de densidade de corrente aplicada (j_{apl}) e DQO_0 , determinou-se a área de eletrodo (A_e) necessária para atender à condição operacional especificada na Tabela 3. Para isso, utilizou-se a ferramenta "solver" do Microsoft Excel, fixando o volume de efluente (V_E), a DQO_0 e a j_{apl} , enquanto a área de eletrodo foi ajustada de modo a garantir que tanto a DQO_{final} quanto o tempo de operação exigidos fossem alcançados.

A Tabela B1 do Apêndice B apresenta as áreas requeridas para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , de modo a atender à condição operacional da Tabela 3. A Figura 32 ilustra o comportamento dos valores obtidos, permitindo uma análise visual da tendência observada.

Figura 32 - A_e requerida em função de j_{apl} , considerando $t_{op} = 20$ h, $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹ e diferentes valores de DQO_0

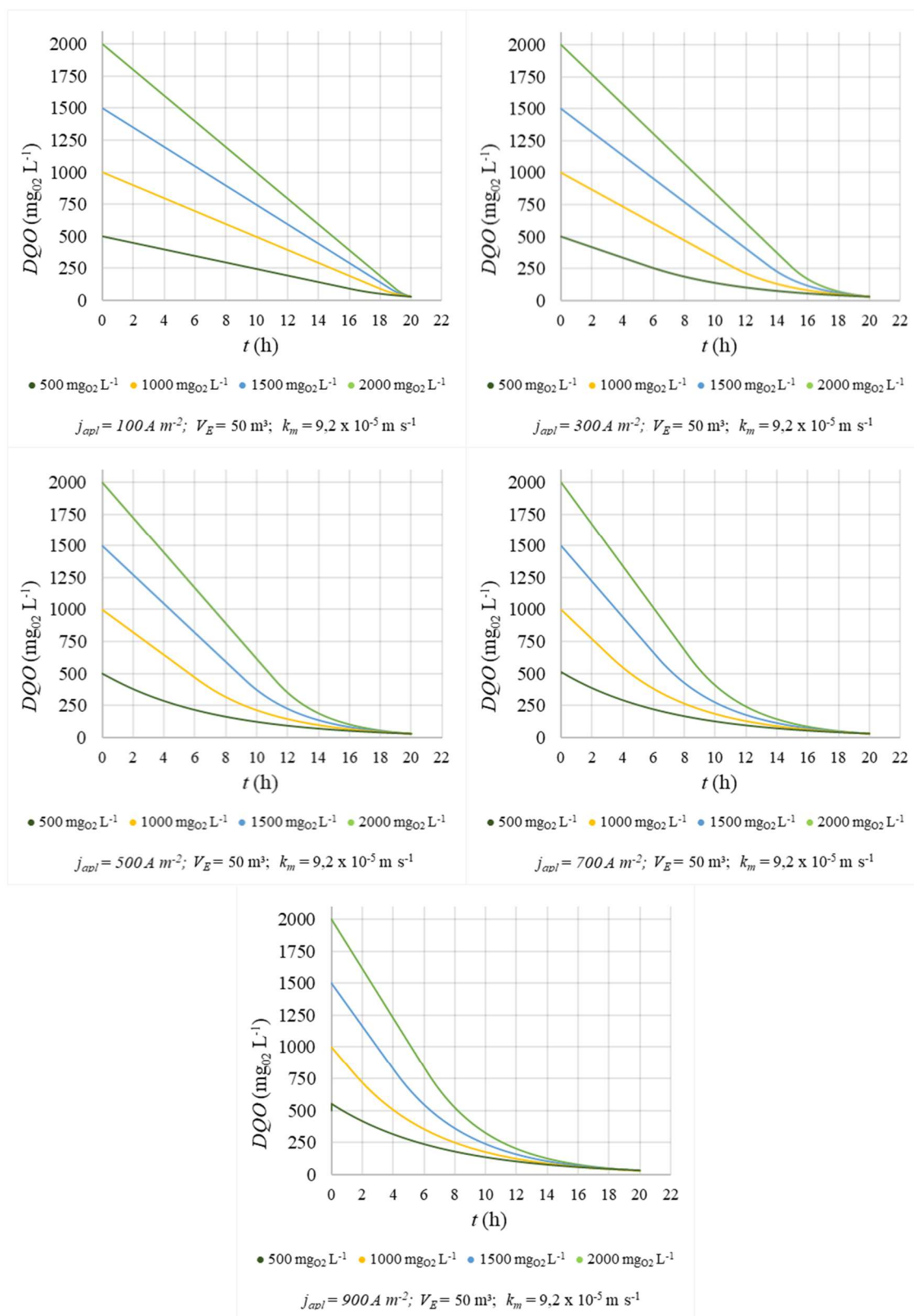


Fonte: Próprio autor

A análise da Figura 32 revelou que a A_e necessária para atender à condição operacional especificada foi diretamente proporcional à concentração de compostos orgânicos do efluente (DQO_0) e inversamente proporcional à densidade de corrente aplicada (j_{apl}). Isso indicou que, quanto maior a DQO_0 ou menor a j_{apl} , maior seria a área de eletrodo requerida para alcançar a DQO_{final} . No entanto, o impacto de DQO_0 sobre a área de eletrodo diminuiu com o aumento de j_{apl} , tornando as diferenças entre as áreas exigidas para diferentes concentrações de DQO_0 menos significativas. Para atender à condição operacional especificada na Tabela 3, a condição com j_{apl} de 900 A m² e DQO_0 de 500 mgO₂ L⁻¹ exigiu a menor A_e , enquanto a condição com j_{apl} de 100 A m² e DQO_0 de 2000 mgO₂ L⁻¹ demandou a maior

Figura 33 – $DQO(t)$ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , considerando $V_E = 50\text{m}^3$, $t_{op} = 20\text{ h}$ e

$$DQO_{\text{final}} = 30\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$$



Fonte: Próprio autor

A Figura 33 fornece as curvas cinéticas de remoção da DQO em função do tempo para todas as condições operacionais estudadas, ilustrando a influência j_{apl} , DQO_0 e A_e na taxa de degradação dos compostos orgânicos ao longo do tempo, considerando V_E de 50 m³, DQO_{final} de 30 mgO₂ L⁻¹ e um tempo operacional de 20 h.

A análise das curvas de $DQO(t)$ indicou que DQO_0 , A_e e j_{apl} influenciaram significativamente a cinética de remoção da DQO. Como o tempo total do processo de oxidação eletroquímica foi fixado em 20 horas e a DQO_{final} a ser atingida era de 30 mgO₂ L⁻¹, densidades de corrente mais baixas são compensadas por maiores valores de A_e , o que também ocorreu nos casos em que a DQO_0 foi maior.

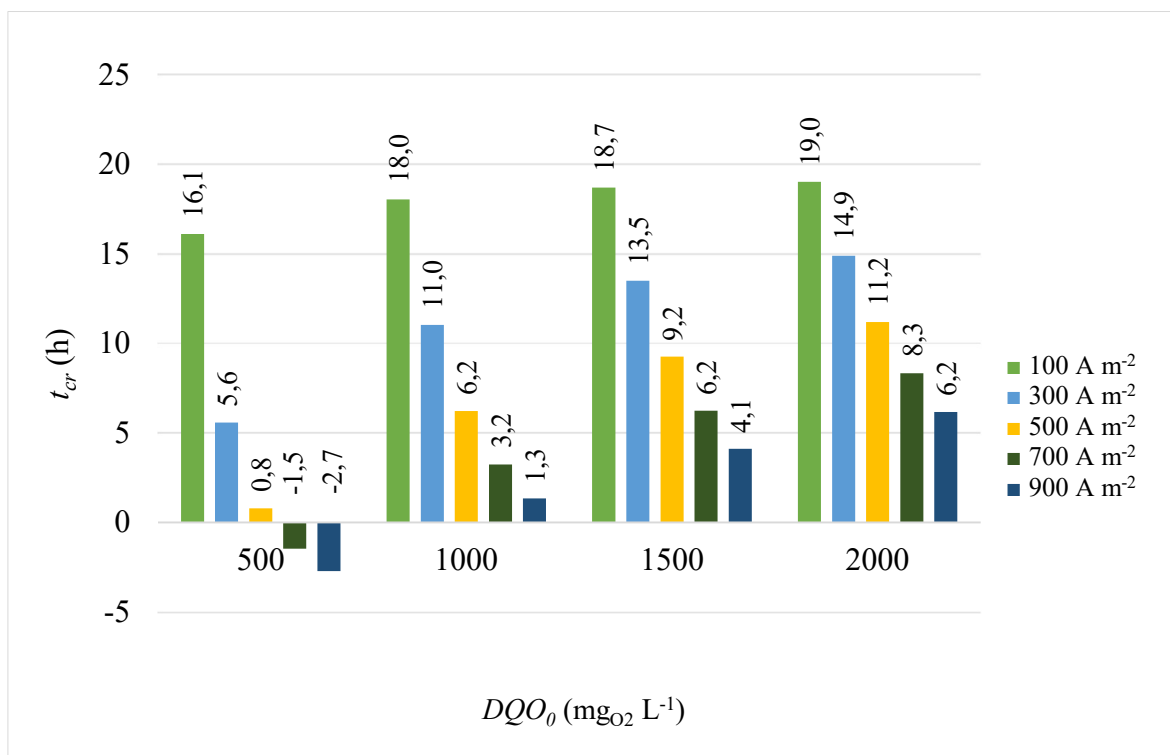
Ao contrário do que foi observado na Figura 19, a análise das curvas na Figura 33 revelou que as diferentes áreas de eletrodo em cada condição operacional resultaram em trechos lineares não paralelos. Isso indicou que a taxa de remoção de DQO ao longo do tempo, até t_{cr} , apresentou diferentes valores em cada condição operacional.

Efluentes com maior DQO_0 exigem uma taxa de remoção maior para atender ao tempo de tratamento, sendo essa taxa função de A_e e j_{apl} , conforme a Equação 66. Assim, para maiores valores de DQO_0 , com j_{apl} constante (condições galvanostáticas), a A_e necessária aumenta, a qual eleva a taxa de remoção de DQO e resulta em uma inclinação mais acentuada da curva no regime de controle de corrente, permitindo o cumprimento da condição operacional especificada na Tabela 3. Em contraste, para menores valores de DQO_0 , a área de eletrodo necessária foi reduzida, resultando em uma curva de inclinação mais suave até atingir DQO_{cr} , ponto em que o processo passou a ser limitado pelo transporte de massa.

Os valores de DQO_{cr} mostraram-se independentes da DQO_0 e A_e , aumentando proporcionalmente com j_{apl} , conforme os dados apresentados na Tabela 6, baseados em densidades de corrente semelhantes às utilizadas nesta análise. Além disso, nas condições em que a DQO_0 foi de 500 mgO₂ L⁻¹ e j_{apl} de 700 e 900 A m⁻², a modelagem indicou valores de DQO_{cr} superiores a DQO_0 , evidenciando que a oxidação iniciou sob controle do transporte de massa. Isso foi indicado pelo comportamento exponencial de $DQO(t)$ desde o início do processo. Assim, a área do eletrodo não afetou a concentração em que o sistema mudou seu regime operacional, que permanece determinado exclusivamente por j_{apl} .

Em cada condição analisada, o regime controlado por corrente manteve-se linear até t_{cr} , conforme apresentado na Figura 34, que indica a relação entre t_{cr} e DQO_0 para diferentes densidades de corrente aplicadas.

Figura 34 - t_{cr} para cada combinação de j_{apl} e DQO_0

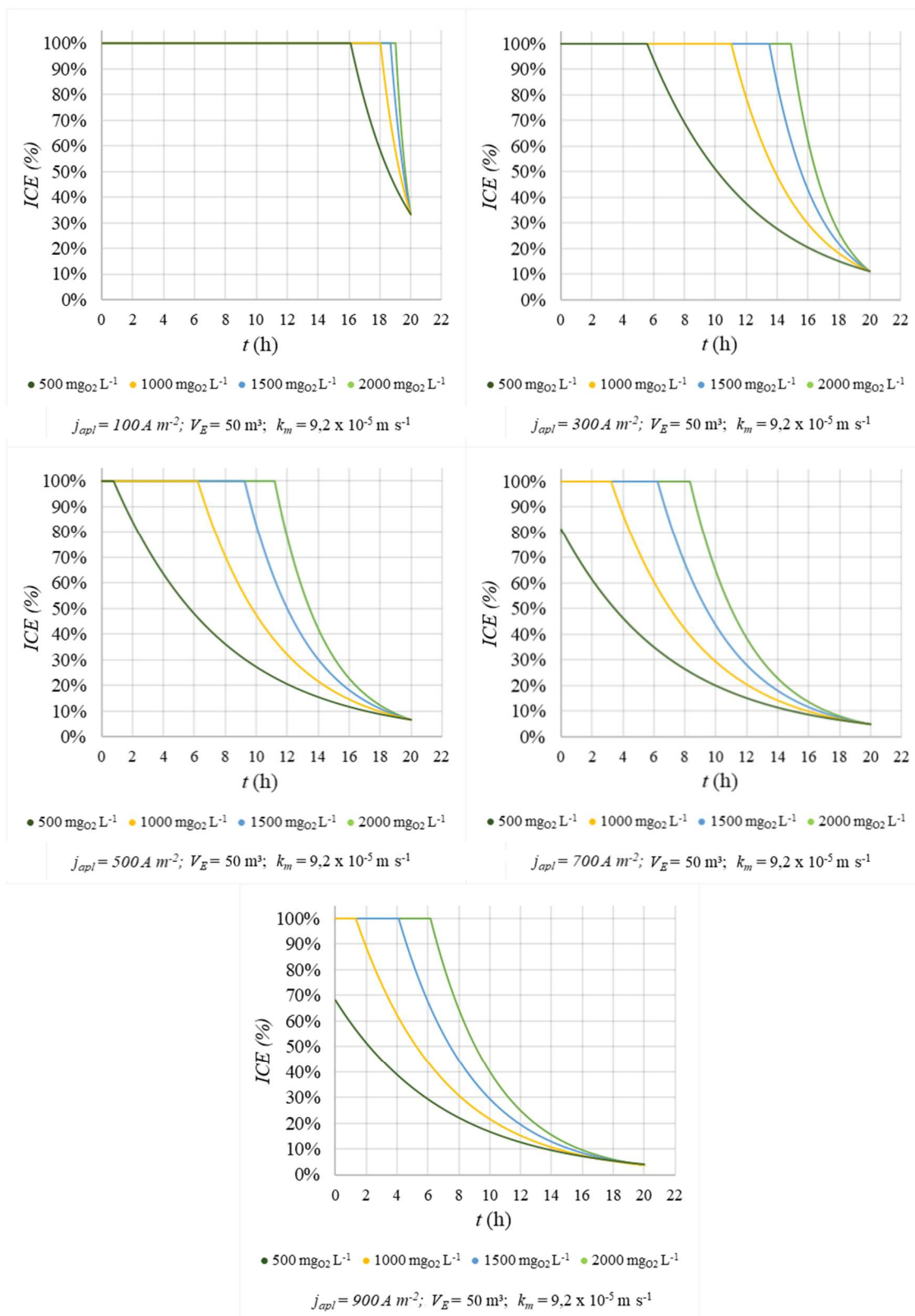


Fonte: Próprio autor

A Figura 34 revelou que t_{cr} apresentou uma relação diretamente proporcional à DQO_0 e inversamente proporcional à j_{apl} , indicando que altas concentrações de matéria orgânica aumentaram o tempo em que o processo foi controlado pelo regime cinético de controle de corrente, enquanto altas densidades de corrente diminuíram esse tempo. Além disso, a tendência observada indicou que a área do eletrodo reduziu a diferença entre os tempos críticos para uma mesma DQO_0 em diferentes densidades de corrente. Essa diminuição se baseou no fato de que maiores valores de A_e resultaram em menores tempos críticos, o que, por exemplo, evidenciou o expressivo aumento de área de eletrodo requerida para a condição de 100 A m⁻².

A partir das curvas de DQO em função do tempo foi possível construir as curvas de $ICE(t)$, as quais estão dispostas na Figura 35 para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 analisada, considerando V_E igual a 50 m³, t_{op} de 20 h e DQO_{final} de 30 mgO₂ L⁻¹.

Figura 35 – $ICE(t)$ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , considerando $V_E = 50\text{m}^3$, $t_{op} = 20\text{ h}$ e $DQO_{final} = 30\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$



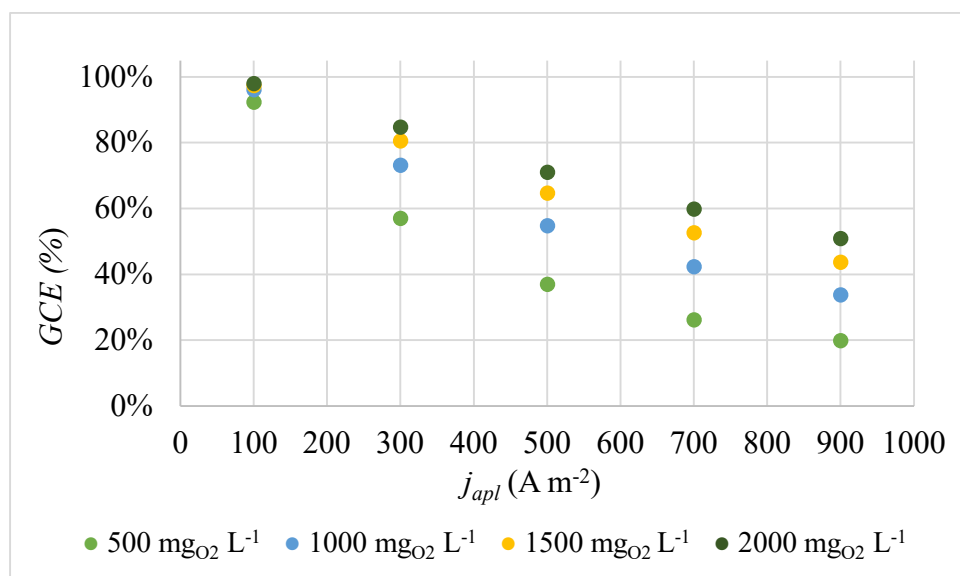
Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 35, observou-se que o comportamento de ICE sofreu um impacto significativo de DQO_0 , j_{apl} e A_e . Altos valores de DQO_0 mantiveram a ICE no máximo por um período maior, uma vez que o processo permaneceu por mais tempo em regime cinético de controle por transferência de carga. Em termos gerais, o aumento de j_{apl} reduziu a duração dos regimes controlados por corrente e resultou em menores valores de ICE ao longo do processo.

A necessidade de diferentes áreas de eletrodo nas condições operacionais analisadas resultou em comportamentos distintos da eficiência de corrente instantânea (ICE) ao longo do regime sob controle de corrente. O aumento de A_e para todas as condições analisadas encurtou o período do regime sob controle de corrente, levando a uma redução de t_{cr} e, portanto, diminuindo o tempo em que a ICE permaneceu em 100% de eficiência.

No entanto, embora um maior requerimento de A_e tenha reduzido a duração do tempo em que o processo permaneceu nessa condição de regime cinético, ele intensificou a taxa de decaimento exponencial de $DQO(t)$, fazendo com que a ICE diminuísse muito mais rapidamente a partir de t_{cr} , em comparação com o decaimento em um cenário com menor A_e . Isso resultou em uma maior eficiência energética associada às condições que requereram maior área de eletrodo e, portanto, em maiores valores de GCE , conforme ilustrado pela Figura 36, que mostra o comportamento de GCE em função de j_{apl} , tendo DQO_0 como parâmetro. Além disso, a Tabela B2 do Apêndice B apresenta os valores de GCE determinados para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 .

Figura 36 – GCE em função de j_{apl} , tendo como parâmetro a DQO_0 , considerando $V_E = 50$ m³, $t_{op} = 20$ h e $DQO_{final} = 30$ mg_{O2} L⁻¹

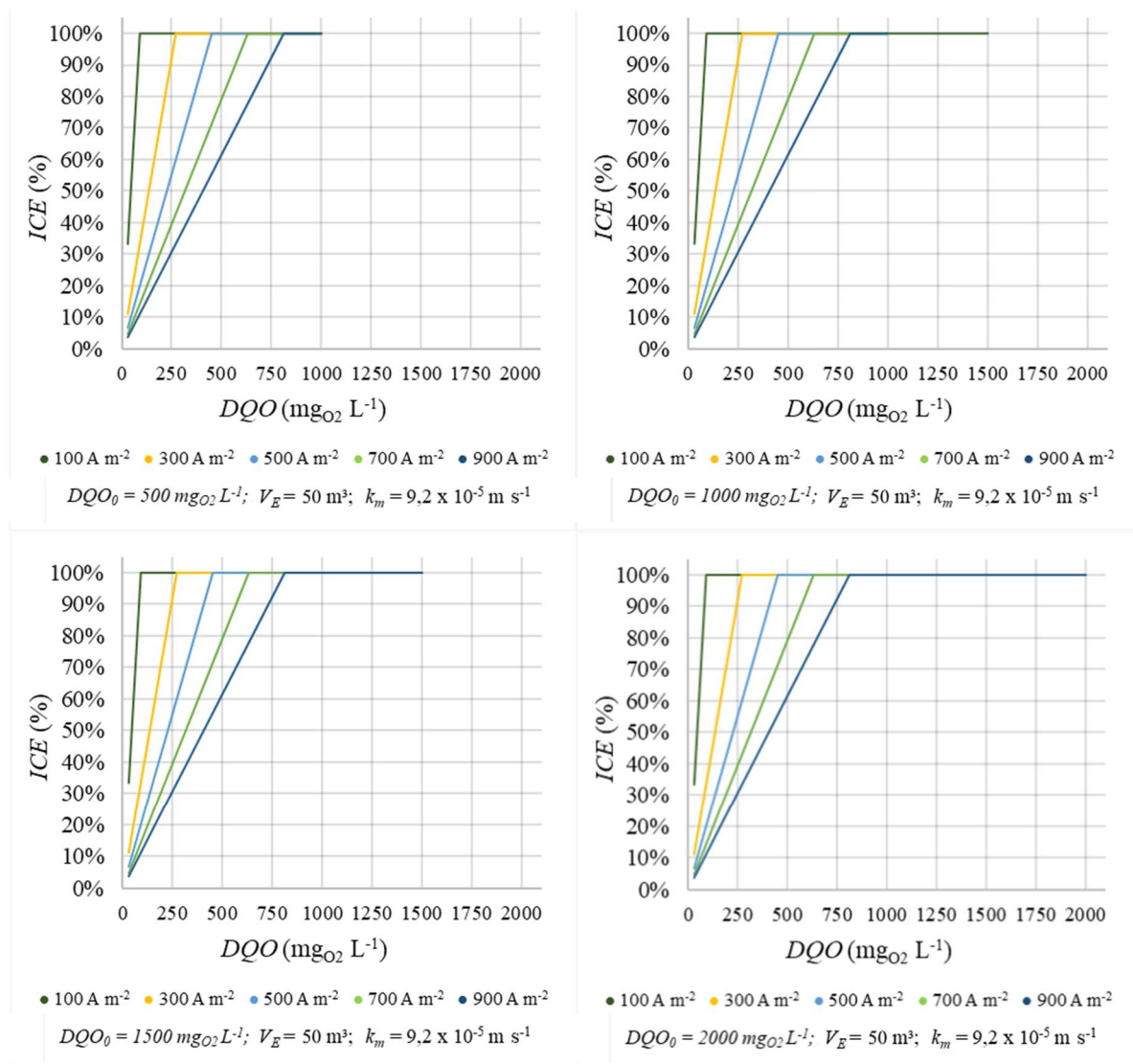


Fonte: Próprio autor

Os valores de GCE indicaram que o aumento de j_{apl} reduziu a eficiência de corrente global do processo, estando associado a um menor requerimento de A_e para se atingir o mesmo grau de remoção de DQO considerando o tempo operacional de 20 h. Por outro lado, o aumento de DQO_0 resultou em uma necessidade de A_e maior, uma vez que a carga orgânica a ser removida também era maior. Além disso, em menores densidades de corrente, o impacto de DQO_0 sobre GCE foi menos significativo, resultando em valores mais próximos entre si, como observado na condição com j_{apl} de 100 A m^{-2} .

A Figura 37 apresenta as curvas de ICE em função de DQO, caracterizadas por um comportamento linear, pois tanto $DQO(t)$ quanto $ICE(t)$ seguiram uma tendência exponencial.

Figura 37 – $ICE(DQO)$ para cada combinação analisada de j_{apl} e DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

A figura evidenciou que o decaimento exponencial de $DQO(t)$ foi mais acentuado em condições de menor j_{apl} , que requereram maior área, já que a taxa de remoção de DQO foi maior para atender à condição operacional estabelecida. Além disso, observou-se que o comportamento do decaimento foi semelhante para um mesmo j_{apl} , enquanto valores mais elevados de DQO_0 prolongaram o regime controlado por corrente, mantendo ICE em 100%.

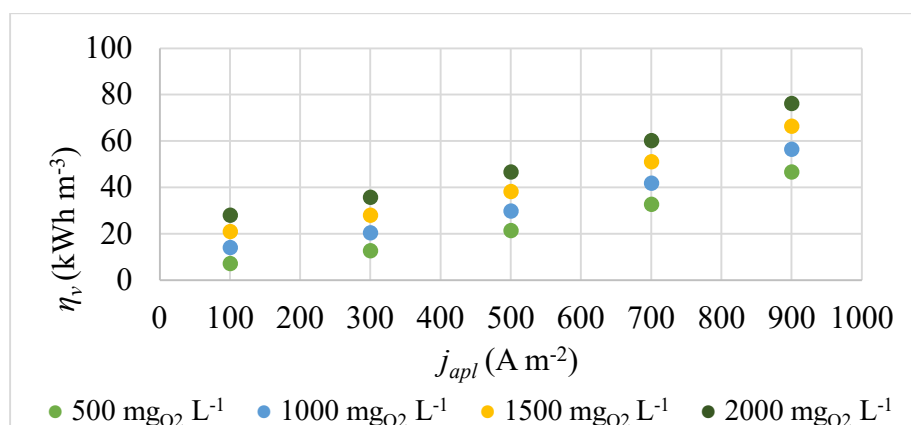
Para a análise energética do processo, o potencial de célula (E_{cel}) foi estimado com base no modelo polinomial de SGARBI et al. (2025), que correlaciona E_{cel} com j_{apl} e temperatura. O modelo foi desenvolvido a partir de experimentos com uma solução de 0,1 M Na_2SO_4 e 130 g L^{-1} de fenol como anólito, KOH 3M como católito, um promotor de turbulência de malha plástica e uma membrana de troca aniônica para separação dos compartimentos. Os valores de E_{cel} utilizados, para 25°C, estão apresentados na Tabela 7 em função de j_{apl} .

Tabela 7 – E_{cel} em função de j_{apl} , a 25°C

j_{apl} ($A\ m^{-2}$)	E_{cel} (V)
100	4,15
300	4,58
500	5,01
700	5,44
900	5,87

Fonte: Adaptado de SGARBI et al. (2025)

Figura 38 - η_v em função de j_{apl} , tendo como parâmetro a DQO_0 , considerando $V_E = 50\ m^3$, $t_{op} = 20\ h$ e $DQO_{final} = 30\ mg_{O_2}\ L^{-1}$



Fonte: Próprio autor

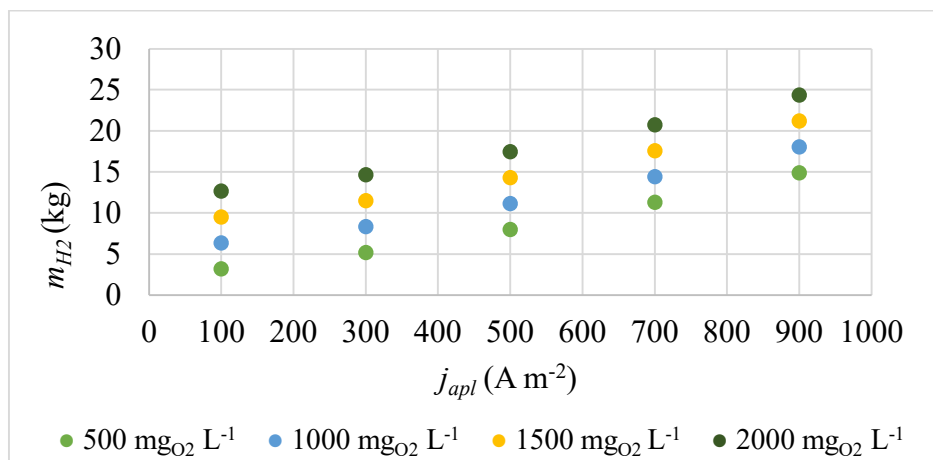
A partir dos valores estimados de E_{cel} , determinou-se o consumo energético específico por volume de efluente tratado (η_v) para cada condição analisada, utilizando a Equação 45. A Tabela B3, do Apêndice B, apresenta os valores calculados de η_v , enquanto a Figura 38 ilustra seu comportamento em função das variáveis analisadas. A partir da análise da Figura 38, foi possível identificar que η_v foi diretamente influenciado por E_{cel} , que é função de j_{apl} , pela quantidade de carga orgânica removida do efluente ($DQO_0 - DQO_{final}$), e pela eficiência de corrente global (GCE), em cada combinação de j_{apl} e DQO_0 .

Mantendo j_{apl} constante, maiores valores de DQO_0 demandaram maior A_e para se atingir uma remoção da carga orgânica até 30 mgO₂ L⁻¹, que corresponde ao valor de DQO_{final} estabelecido. Consequentemente, η_v aumentou proporcionalmente, pois a oxidação de uma maior concentração de matéria orgânica exigiu um maior aporte energético. Valores de DQO_0 muito elevados prolongaram o tempo de processo com controle cinético pela corrente aplicada, em que o GCE foi superior, conforme observado na Figura 38, atenuando parcialmente o aumento de η_v . Assim, apesar da maior eficiência de corrente obtida nessa condição de controle cinético, η_v aumentou em função do incremento da DQO_0 .

No entanto, valores mais altos de j_{apl} reduziram o GCE , o que aumentou gradualmente o η_v à medida que j_{apl} foi elevada. Assim, operar com valores de j_{apl} muito elevados mostrou-se desvantajoso do ponto de vista energético, pois, apesar de acelerar a remoção da DQO e requerer menor A_e , reduziu a eficiência de corrente e aumentou o consumo energético do processo. Além disso, o efeito ôhmico associado à resistência interna da célula elevou E_{cel} em condições de maior j_{apl} , resultando em um aumento de η_v , uma vez que este parâmetro é diretamente proporcional a E_{cel} . Em sistemas práticos, E_{cel} depende do sobrepotencial dos eletrodos e do acréscimo de potencial resultante da resistência ôhmica da célula, que é função da densidade de corrente aplicada e da área de eletrodo, fatores que podem ser otimizados para minimizar η_v .

Até o momento, a discussão se concentrou na oxidação eletroquímica de orgânicos no ânodo. No entanto, por se tratar de um sistema eletroquímico, a corrente elétrica utilizada no processo anódico também foi utilizada para a produção de hidrogênio no cátodo. Segundo os experimentos de SGARBI et al. (2025), a produção de hidrogênio apresenta uma eficiência faradaica de 100%, indicando que toda a corrente aplicado no cátodo foi utilizada para a produção de hidrogênio. No que se refere à sua produção, a Figura 39 apresenta a massa de hidrogênio gerada diariamente (m_{H_2}), em kg, ao longo de 20 horas de operação, considerando as diferentes condições operacionais analisadas. Os valores de m_{H_2} estão dispostos na Tabela B4 do Apêndice B.

Figura 39 – m_{H_2} gerada em função de j_{apl} , tendo como parâmetro a DQO_0 , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

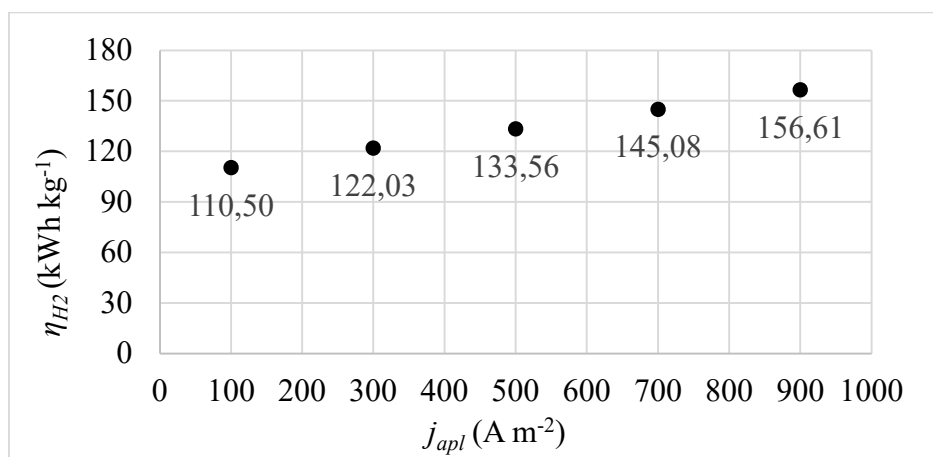


Fonte: Próprio autor

A análise dos valores de m_{H_2} permitiu afirmar que a produção de hidrogênio foi diretamente proporcional à DQO_0 do efluente e à j_{apl} , sendo que a maior produção foi observada com j_{apl} de 900 A m^{-2} e DQO_0 de $2000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Para um mesmo valor de j_{apl} , efluentes com maior DQO_0 , como mencionado anteriormente, resultaram em um maior valor de η_v , mesmo apresentando maiores valores de GCE . Assim, condições operacionais com maior DQO_0 demandaram uma maior carga elétrica, o que esteve diretamente associado a uma maior demanda de área anódica. Consequentemente, isso resultou em uma maior produção proporcional de hidrogênio no cátodo.

Figura 40 - η_{H_2} em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

A Figura 40 mostra os valores de consumo energético específico por unidade de massa de hidrogênio produzido (η_{H_2}), calculados de acordo com a Equação 49, em função da densidade de corrente aplicada para cada condição operacional estudada.

Os valores obtidos para η_{H_2} refletiram a relação entre o consumo energético na eletrólise e a quantidade de hidrogênio gerada. Observou-se que os valores obtidos para η_{H_2} , sob uma mesma densidade de corrente aplicada, foram todos semelhantes para distintos valores de DQO_0 . Os valores obtidos para η_{H_2} foram maiores em densidades de corrente mais elevadas que requereram menores áreas de eletrodo, uma vez que, para 50 m³ de efluente, a relação η_v / m_{H_2} cresceu em função do aumento de j_{apl} , conforme apresentado na Tabela 8.

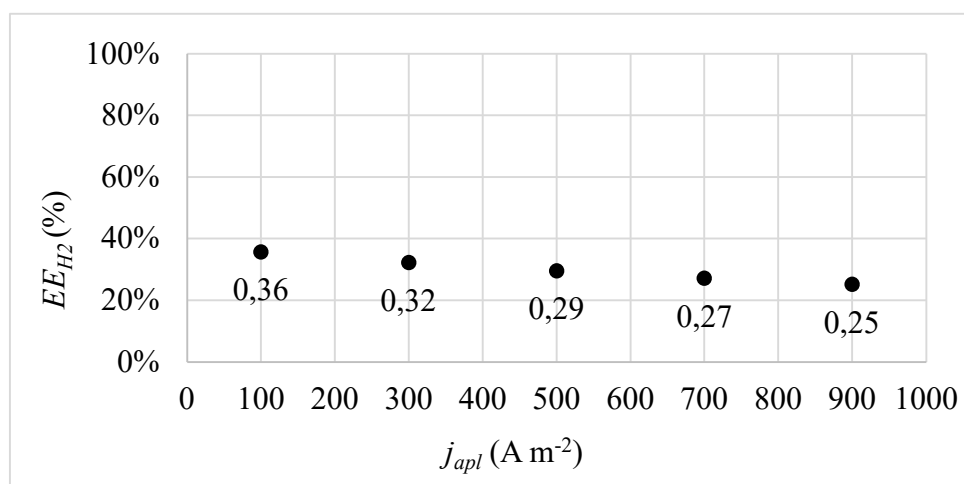
Tabela 8 – Relação entre η_v e m_{H_2} em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50$ m³, $t_{op} = 20$ h e $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹

j_{apl} (A m ⁻²)	100	300	500	700	900
η_v / m_{H_2} (kWh m ⁻³ kg ⁻¹)	2,21	2,44	2,67	2,90	3,13

Fonte: Próprio autor

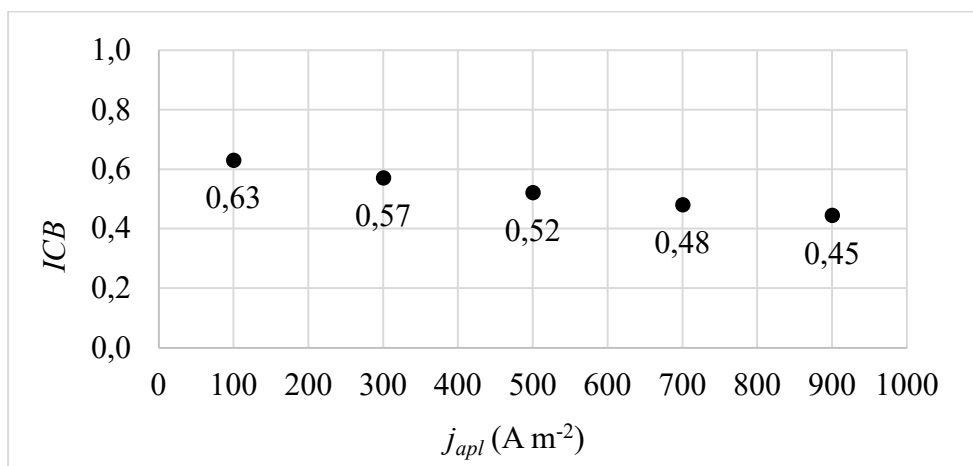
A Figura 41 apresenta os valores de eficiência energética da produção de hidrogênio (EE_{H_2}) para as condições operacionais estudadas, calculados pela Equação 50. A Figura 42 mostra os valores do índice de custo-benefício (ICB) para as mesmas condições, determinados pela Equação 51.

Figura 41 - EE_{H_2} em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50$ m³, $t_{op} = 20$ h e $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹



Fonte: Próprio autor

Figura 42 – ICB em função de j_{apl} , considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

A partir da figura 41, foi possível observar que EE_{H_2} foi independente dos valores de DQO_0 observados. Logo, constatou-se que EE_{H_2} foi afetado apenas pela densidade de corrente, aumentando linearmente à medida que j_{apl} diminuía. Da mesma forma, o índice de custo-benefício (ICB) cresceu linearmente com a diminuição da densidade de corrente, tornando o processo de eletrólise mais economicamente atraente em baixos valores de j_{apl} .

Concluiu-se que a variação na área do eletrodo não impactou o valor do ICB . O maior valor obtido para ICB foi 0,63 com j_{apl} de 100 A m^{-2} , indicando que, nessa densidade de corrente, 63% do valor gasto com energia elétrica consumida no processo de eletrólise seria recuperado pela comercialização do hidrogênio gerado. Assim, operar com menores densidades de corrente maximizam o ICB , independentemente da DQO_0 do efluente a ser processado.

5.3. Análise Econômica

5.3.1. Custos de Capital (CAPEX)

A análise econômica do processo proposto foi desenvolvida com base na condição operacional fixa especificada na Tabela 3 para todas as combinações de j_{apl} e DQO_0 analisadas. Primeiramente, o custo capital do reator eletroquímico, considerado como o principal equipamento do processo, foi estimado conforme a Equação 53, tendo como principal fator determinante a área dos eletrodos e membrana, apresentadas na Tabela B1 do Apêndice B. O

custo capital associado ao equipamento, calculado para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , está disposto na Tabela 9.

Tabela 9 – Custo de capital do reator eletroquímico (C_{RE}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$C_{RE} (\text{US\$})$				
	$j_{apl} (\text{A m}^{-2})$				
$DQO_0 (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	100	300	500	700	900
500	804.883	434.318	401.726	400.900	400.931
1000	1.595.574	697.875	559.851	517.416	503.024
1500	2.385.991	961.454	717.930	630.385	590.866
2000	3.176.650	1.224.918	876.080	743.340	678.732

Fonte: Próprio autor

Após pesquisa em sites e empresas especializadas, foi selecionado o tanque de armazenamento mais adequado para o processo. Seu volume foi escolhido para garantir um armazenamento seguro de 50 m^3 de efluente em processamento, proporcionando mais de 15% de margem de segurança em volume. Optou-se por um tanque cilíndrico de polietileno de alta densidade (PEAD) da empresa *Roto Plas Brasil*, modelo Polistore-16, com capacidade de 60 m^3 (altura de 8,23 m e diâmetro de 3,2 m). O equipamento inclui um conjunto de saída rosqueada e uma válvula de polipropileno de 2 polegadas, com custo estimado em US\$ 13.166. O PEAD destaca-se como material ideal para essa aplicação devido à sua alta resistência química, impermeabilidade e durabilidade, além do baixo custo em comparação a outros materiais, minimizando riscos de vazamento e assegurando a segurança operacional.

Vale destacar que os preços dos equipamentos complementares obtidos por meio de orçamentos ou pesquisas na internet e expressos em reais (R\$), foram convertidos para dólares americanos com base na taxa de conversão de R\$ 5,89 por dólar, conforme informações do *Banco Central do Brasil*, em 24 de janeiro de 2025.

O módulo de osmose reversa selecionado foi um equipamento capaz de atender à demanda de água desmineralizada do processo, tanto em situações de menor quanto de maior consumo. A Tabela 10 fornece as vazões de água de processo ($\dot{m}_W$) necessárias para cada combinação analisada, correspondente às correntes W1 e W2, as quais foram calculadas através da Equação 46 considerando a massa de hidrogênio produzida (m_{H_2}), 100% de eficiência de

corrente para a produção de H_2 , densidade da água (ρ_w) igual a 1000 kg m^{-3} e as massas molares da água (MM_{H_2O}) e do hidrogênio (MM_{H_2}) de $18,02$ e $2,016 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 10 – $\dot{m}_W$ requerida em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$\dot{m}_W (\text{m}^3 \text{ h}^{-1})$				
	$j_{apl} (\text{A m}^{-2})$				
$DQO_0 (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	100	300	500	700	900
500	2,9	4,6	7,2	10,1	13,3
1000	5,7	7,5	10,0	12,9	16,1
1500	8,5	10,3	12,8	15,7	18,9
2000	11,3	13,1	15,6	18,5	21,8

Fonte: Próprio autor

O custo de capital do módulo de osmose reversa (C_{OR}) foi determinado com base na vazão volumétrica de água para cada combinação, considerando que uma maior demanda exige um equipamento de maior capacidade e, conseqüentemente, mais caro. Para isso, o C_{OR} foi estimado com base em orçamentos de módulos de osmose da marca *Loja Era Ambiental*, realizados em 2024, com um valor de US\$ 1.981 por $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ de capacidade. Além disso, a estimativa de sua potência seguiu a mesma lógica, sendo equivalente a $0,833 \text{ kW m}^{-3}$. A estimativa do custo de capital do equipamento para cada condição operacional está apresentada na Tabela 11, enquanto sua potência nominal (P_{OR}), em kW, pode ser encontrada na Tabela 12.

Tabela 11 – Custo do modulo de osmose reversa (C_{OR}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$C_{OR} (\text{US\$})$				
	$j_{apl} (\text{A m}^{-2})$				
$DQO_0 (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	100	300	500	700	900
500	5.678	9.191	14.169	19.971	26.358
1000	11.255	14.768	19.745	25.548	31.934
1500	16.830	20.346	25.321	31.126	37.511
2000	22.408	25.921	30.899	36.704	43.089

Fonte: Próprio autor

Tabela 12 – Potência do módulo de osmose reversa (P_{OR}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$P_{OR} \text{ (kW)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	2,4	3,9	6,0	8,4	11,1
1000	4,7	6,2	8,3	10,7	13,4
1500	7,1	8,6	10,7	13,1	15,8
2000	9,4	10,9	13,0	15,4	18,1

Fonte: Próprio autor.

O custo do retificador de corrente (C_{RC}) foi obtido com base na demanda de corrente elétrica para cada combinação, uma vez que uma alta demanda requer um equipamento com maior capacidade e, portanto, mais caro. Para isso, o custo foi estimado com base em orçamentos de retificadores de corrente da marca *Suplitech*, no ano de 2024, sendo estimado um custo capital relativo à corrente demandada de US\$ 16,98 A^{-1} .

Dessa forma, para cada combinação, obteve-se a demanda de corrente elétrica, em A, através da multiplicação da densidade de corrente aplicada (A m^{-2}) pela área de eletrodo calculada (m^2). A estimativa do custo capital do equipamento para cada combinação analisada, apresentada na Tabela 13, foi obtida através da multiplicação da corrente demandada pelo custo relativo informado.

Tabela 13 – Custo do retificador de corrente (C_{RC}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$C_{RC} \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	72.379	117.169	180.627	252.358	324.485
1000	143.483	188.270	251.724	325.702	407.112
1500	214.561	259.378	322.801	396.814	478.205
2000	285.662	330.454	393.910	467.917	549.318

Fonte: Próprio autor

Os preços dos demais equipamentos foram obtidos por meio do site *Matche*, que fornece estimativas baseadas nas especificações de diversos equipamentos industriais. Para isso, com base nas vazões das correntes, para cada combinação, utilizou-se métodos heurísticos da literatura (TURTON et al., 2008; PETERS et al, 2002) para determinar a potência necessária dos equipamentos, a qual foi considerada na estimativa de custo capital de cada item.

Inicialmente, para determinar a vazão mássica do anólito e do católito foi necessário definir a área de eletrodo correspondente a um *stack* do reator eletrolítico. Os *stacks* são conjuntos de células justapostas, cada uma composta por um ânodo e um cátodo separados em compartimentos. Esses conjuntos operam em paralelo, viabilizando o escalonamento do reator.

Neste processo, considerou-se que cada *stack* é formado por um ânodo de DDB e um cátodo de aço inoxidável, ambos com área de 0,5 m² e dimensões de 86,6 cm de altura e 57,7 cm de largura. Os valores adotados foram definidos com base no reator de SGARBI *et al.* (2025), cujas áreas e dimensões de eletrodo mantêm a mesma proporção dos valores estabelecidos neste trabalho. Além disso, em cada *stack*, a separação entre os eletrodos foi definida em 3 mm, seguindo a configuração adotada por FARIA *et al.* (2021).

Dessa forma, sabendo que o anólito percorreria o compartimento anódico com uma velocidade de escoamento equivalente a 0,69 m s⁻¹ (FARIA *et al.*, 2021) e o católito percorre o compartimento catódico a 0,35 m s⁻¹, as suas vazões mássicas ($\dot{m}$) foram calculadas através da Equação 69, na qual ρ é a densidade do respectivo fluido, A é a área transversal de cada comprimento (altura do eletrodo multiplicada pelo espaçamento de 3 mm) e u é a velocidade de escoamento. A velocidade de escoamento do católito não necessita ser equivalente à do anólito, uma vez que o requerimento de 0,69 m s⁻¹ deve ser atendido somente para o ânodo para garantir que o coeficiente de transporte de massa seja equivalente a $9,2 \times 10^{-5}$ m s⁻¹ (FARIA *et al.*, 2021).

$$\dot{m} = \rho Au \quad (69)$$

Neste cálculo, considerou-se a densidade do efluente constante e equivalente a 1100 kg m⁻³ (25°C), uma vez que a carga orgânica das combinações analisadas (*DQO₀*) não são muito elevadas. Além disso, a densidade da solução de KOH 3M utilizada correspondeu a 1130 kg m⁻³ (ROWLAND, 2021). As vazões mássicas obtidas para o anólito e o católito são equivalentes a 7100 e 1585 kg h⁻¹, respectivamente.

Através da heurística apresentada na obra de TURTON *et al.* (2008), foi possível determinar as potências das bombas B1 e B2. Segundo ela, a potência requerida para o

bombeamento de fluidos, dada em kW, pode ser estimada através da Equação 70, na qual $\dot{V}$ é a vazão volumétrica ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$), ΔP é a pressão de descarga (bar) e ε_b é a eficiência da bomba.

$$P(kW) = \frac{1,67 \dot{V} \Delta P}{\varepsilon_b} \quad (70)$$

A partir das densidades do anolito e do catolito, foram determinadas as vazões volumétricas ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$) de ambos, conhecendo-se a vazão mássica. Assumiu-se que a pressão de descarga em B1 fosse equivalente à altura de uma coluna de efluente de 10 m, considerando que a altura do anolito no tanque de efluente (T) é de 8,23 m, com um acréscimo adicional de perda de carga devido ao reator e às tubulações.

Em contraste, ΔP em B2 seria significativamente menor em comparação a B1 pois a altura que o catolito deve ser bombeado é muito inferior, razão pela qual foi considerada uma perda de carga equivalente à de uma coluna de catolito de 2 m. Dessa forma, ΔP (bar) foi calculado para cada uma das bombas através da Equação 71, na qual g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m s}^{-2}$), ρ é a densidade (kg m^{-3}) e h é a altura da coluna de fluido, em m.

$$\Delta P(bar) = \frac{\rho gh}{10000} \quad (71)$$

Considerando os valores calculados de $\dot{V}$ e ΔP , calculou-se a potência requerida para as bombas centrífugas B1 e B2, adotando uma eficiência de 70% (TURTON *et al.*, 2008). A partir da potência calculada, foi possível determinar o custo das bombas através do site *Matche*, considerando ambas como do tipo único estágio, horizontal e de aço inoxidável (SS316 para B1 e SS304 para B2) com selagem mecânica do eixo.

Além disso, como o site forneceu os preços referentes ao ano de 2014, foi realizada a correção monetária para 2025, com um acréscimo de 32,5%, correspondente à inflação acumulada no período (US INFLATION CALCULATOR, 2025). A Tabela 14 fornece as vazões volumétricas de anolito e catolito, as pressões de descarga e as potências estimadas para B1 e B2, juntamente com o custo estimado para ambas.

Tabela 14 – Vazão volumétrica, pressão de descarga, potência e preço estimado das bombas centrífugas B1 e B2

Parâmetro	B1	B2
Vazão volumétrica (m ³ min ⁻¹)	0,11	0,05
ΔP (bar)	10,79	2,22
Potência (kW)	2,77	0,29
Preço (US\$)	740	105

Fonte: Próprio autor

A estimativa de preço do compressor seguiu a mesma lógica empregada para a bomba. Sua potência foi estimada utilizando um método heurístico descrito por TURTON *et al.* (2008), que se baseia na determinação da potência adiabática reversível teórica necessária para a compressão do gás.

O cálculo foi realizado por meio da Equação 72, na qual $\dot{n}$ é a vazão molar (mol s⁻¹), z_1 é a compressibilidade do hidrogênio, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T_1 (K) e P_1 (atm) a temperatura e a pressão do gás na entrada do compressor, P_2 a pressão de saída, ε_c é a eficiência adiabática do compressor e C_p e C_v correspondem às capacidades caloríficas do gás a pressão e volume constantes, respectivamente.

$$P(W) = \frac{\dot{n} z_1 R T_1 k}{\varepsilon_c (k - 1)} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} - 1 \right] \quad \text{onde} \quad k = \frac{C_p}{C_v} \quad (72)$$

A eficiência adiabática adotada para o equipamento foi de 70% e, além disso, para gases diatômicos como o hidrogênio, é comum considerar k igual a 1,4 (TURTON *et al.*, 2008). Ademais, z_1 é muito próximo de 1 na pressão de entrada do compressor (1 atm), indicando que o hidrogênio se comporta quase como um gás ideal nessa condição.

A Tabela 15 apresenta as potências estimadas para o equipamento (P_{CP}), em W, para cada combinação de j_{apl} e DQO_o analisada, considerando a compressão do gás de 1 a 200 atm.

Tabela 15 – Potência estimada do compressor (P_{CP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$P_{CP} \text{ (W)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	1924	2524	3375	4367	5458
1000	2877	3477	4328	5320	6411
1500	3830	4430	5281	6273	7365
2000	970	1571	2422	3413	4505

Fonte: Próprio autor.

Com base nas potências calculadas, estimou-se o preço do compressor (C_{CP}) utilizando o site *Matche*, com valores corrigidos para o ano de 2025. O compressor considerado é do tipo recíproco de pistão, com múltiplos estágios e resfriamento entre cada estágio, fabricado em aço carbono. A Tabela 16 apresenta o preço estimado para as diferentes condições operacionais de j_{apl} e DQO_0 .

Tabela 16 – Custo do compressor (C_{CP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$C_{CP} \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	5.565	10.733	15.105	19.875	28.620
1000	10.733	15.105	19.875	24.248	32.993
1500	15.105	19.875	24.248	32.993	37.365
2000	19.875	24.248	32.993	37.365	41.738

Fonte: Próprio autor

A estimativa de custo para o separador de fases gás-líquido também seguiu a mesma lógica, sendo este previamente dimensionado para que o seu custo fosse estimado. Para isso, um método heurístico também foi utilizado, descrito em TURTON *et al.* (2008). De acordo com a heurística, o tempo de residência para separadores horizontais cilíndricos do tipo gás-líquido é estabelecido em 5 minutos, com base na metade de seu volume.

Nesse contexto, a velocidade do gás hidrogênio e o volume de catolito são fatores essenciais para o dimensionamento e a eficiência de separação. A velocidade ideal (u_{ideal}) para o processo de separação (m s^{-1}), conforme a heurística, é determinada através do cálculo da velocidade teórica ($u_{teórica}$) multiplicada por um fator α , para sua devida correção à realidade. Ela foi calculada através da Equação 73, na qual ρ_L e ρ_V representam as densidades do líquido (solução de KOH 3M) e do gás (H_2) em kg m^{-3} , respectivamente, e k um fator adimensional relacionado à presença ou ausência de tela de contenção, sendo equivalente a 0,0305 para separadores que não a possuem. Além disso, segundo a heurística, o fator α deve ser pequeno para uma boa performance de separação, sendo adotado um valor equivalente a 0,1.

$$u_{ideal} = \alpha u_{teórica} = \alpha k \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_V} - 1} \quad (73)$$

Considerando as densidades do H_2 e do catolito, a 25°C e 1 atm, equivalentes a $0,083 \text{ kg m}^{-3}$ (GREEN e PERRY, 2008) e 1130 kg m^{-3} (ROWLAND, 2021), respectivamente, a velocidade do gás hidrogênio calculada para uma boa eficiência de separação correspondeu a $0,35 \text{ m s}^{-1}$. A partir de u , $\dot{m}_{\text{H}_2}$ (kg s^{-1}) em cada combinação de j_{apl} e DQO_0 e de sua densidade (ρ_{H_2}) em kg m^{-3} , determinou-se o diâmetro do separador (D_{SP}), em m, através da Equação 74.

$$D_{SP} = \sqrt{\frac{4 \left(\frac{\dot{m}_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}} \right)}{\pi u}} \quad (74)$$

Tabela 17 – Volume do separador gás-líquido (V_{SP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$V_{SP} (\text{cm}^3)$				
	$j_{apl} (\text{A m}^{-2})$				
$DQO_0 (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	100	300	500	700	900
500	199	410	784	1313	1990
1000	555	835	1291	1899	2654
1500	1016	1350	1874	2554	3379
2000	1560	1941	2526	3271	4160

Fonte: Próprio autor

A heurística afirma que a razão ótima entre comprimento (L) e diâmetro (D) é equivalente a 3. Dessa forma, os volumes calculados para o separador gás-líquido, em cm³, podem ser visualizados na Tabela 17.

Por se tratar de um separador de fases de porte reduzido, optou-se pela seleção de um equipamento que atendesse a todas as condições de j_{apl} e DQO_0 , considerando o maior volume calculado, equivalente a 4160 cm³, garantindo que a eficiência do processo de separação não fosse comprometida. Com base no volume definido, o custo de capital do separador gás-líquido horizontal (C_{SP}), composto por aço carbono, foi estimado a partir da referência de preço disponível no site *Matche*, devidamente ajustada para o ano de 2025, totalizando US\$ 4.107.

Para estimar o custo do tanque pressurizado, o dimensionamento foi baseado no volume necessário para armazenar a massa de hidrogênio produzido em 10 dias de operação. Esse volume não apenas acomoda a produção total de gás durante o período, garantindo a possibilidade de estocá-lo, mas também serve como reserva estratégica.

O volume do tanque pressurizado (V_{TP}) foi calculado através da Equação 75, na qual $\rho_{H2,p}$ é a densidade do gás hidrogênio pressurizado, a 200 atm e 25°C, correspondente a 13,8 kg m⁻³ (GREEN e PERRY, 2008) e $m_{H2,10}$ é a massa de hidrogênio produzida durante 10 dias de operação. Os volumes calculados são apresentados na Tabela 18, em m³.

$$V_{TP} = \frac{m_{H2,10}}{\rho_{H2,p}} \quad (75)$$

Tabela 18 – Volume do tanque pressurizado (V_{TP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50$ m³, $t_{op} = 20$ h e $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹

	V_{TP} (m ³)				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	2,3	3,8	5,8	8,2	10,8
1000	4,6	6,1	8,1	10,5	13,1
1500	6,9	8,3	10,4	12,8	15,4
2000	9,2	10,6	12,7	15,0	17,7

Fonte: Próprio autor

Considerando a razão ótima entre comprimento e largura do tanque equivalente a 3,

determinou-se as dimensões correspondentes que suprissem os volumes apresentados na Tabela 18, para cada combinação analisada. As dimensões calculadas para o equipamento, em m, são apresentadas na Tabela 19, em que D_{TP} e L_{TP} são o diâmetro e o comprimento do tanque, respectivamente.

Tabela 19 – Diâmetro (D_{TP}) e comprimento (L_{TP}) do tanque pressurizado em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$D_{TP} \text{ (m)} - L_{TP} \text{ (m)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	1,0 – 3,0	1,2 – 3,5	1,4 – 4,1	1,5 – 4,5	1,7 – 5,0
1000	1,3 – 3,8	1,4 – 4,1	1,5 – 4,5	1,6 – 4,9	1,8 – 5,3
1500	1,4 – 4,3	1,5 – 4,6	1,6 – 4,9	1,8 – 5,3	1,9 – 5,6
2000	1,6 – 4,7	1,7 – 5,0	1,8 – 5,3	1,9 – 5,6	2,0 – 5,9

Fonte: Próprio autor

A partir dos volumes calculados, o custo de capital do tanque pressurizado (C_{TP}) horizontal, para cada combinação analisada, foi estimado a partir da referência de preço disponível no site *Matche*, devidamente ajustada para o ano de 2025, considerando um tanque pressurizado com 8,1 mm de espessura de parede, composto por aço inoxidável 304, altamente resistente ao stress mecânico.

Tabela 20 – Custo do tanque pressurizado (C_{TP}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$C_{TP} \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	20.008	26.368	33.655	40.943	47.965
1000	29.548	34.450	40.678	47.170	53.530
1500	37.233	41.473	46.905	52.735	58.698
2000	43.725	47.568	52.603	57.903	63.468

Fonte: Próprio autor

Segundo TURTON *et al.* (2008), tanques pressurizados com 1,07-1,52 m de diâmetro devem ter essa espessura para suportar pressões elevadas acima de 200 bar. A Tabela 20 apresenta o custo capital estimado ao tanque pressurizado, para cada combinação analisada.

A Tabela 21 apresenta o custo de capital total dos equipamentos complementares em cada combinação de j_{apl} e DQO_0 , incluindo RC, T, B1, B2, SF, OR, CP e TP.

Tabela 21 – Custo dos equipamentos complementares (C_{EC}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	$C_{EC} \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2})$				
	100	300	500	700	900
500	121.748	181.578	261.674	351.266	445.547
1000	213.137	270.712	350.141	440.787	543.687
1500	301.848	359.190	437.393	531.787	629.897
2000	389.788	446.309	528.522	618.007	715.731

Fonte: Próprio autor

A partir de todos os custos de capital estimados para todos os equipamentos, calculou-se o custo associado à infraestrutura do processo (C_I) através da Equação 55, o qual está disposto na Tabela 22 para todas as combinações de j_{apl} e DQO_0 analisadas. Esse custo é associado às estruturas, suportes, instrumentação, acessórios (como conexões e válvulas) e sistemas elétricos envolvidos no processo, sendo definido a partir de C_{RE} e C_{EC} .

Tabela 22 – Custo de infraestrutura (C_I) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	$C_I \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2})$				
	100	300	500	700	900
500	76.769	76.189	98,589	125.425	153.711
1000	143.720	116.107	133.035	158.107	188.257
1500	209.854	155.830	167.114	191.055	218.512
2000	275.769	195.139	202.361	222.569	248.656

Fonte: Próprio autor

Por fim, o custo $CAPEX$ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 analisada foi calculado de acordo com a Equação 52, sendo detalhado na Tabela 23.

Tabela 23 – $CAPEX$ estimado em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50$ m³, $t_{op} = 20$ h e $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹

DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	$CAPEX$ (US\$)				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
	100	300	500	700	900
500	1.003.400	692.086	761.988	877.591	1.000.189
1000	1.952.430	1.084.695	1.043.027	1.116.309	1.234.968
1500	2.897.694	1.476.474	1.322.437	1.353.228	1.439.275
2000	3.842.207	1.866.365	1.606.963	1.583.916	1.643.119

Fonte: Próprio autor

Conforme a Tabela 23, o $CAPEX$ aumentou com a carga orgânica do efluente (DQO_0) e a densidade de corrente aplicada (j_{apl}), sendo principalmente impactado pelo custo do reator (C_{RE}) e pelos equipamentos complementares (C_{EC}).

Para j_{apl} mais altas, mantendo-se a DQO_0 constante, C_{RE} foi reduzido devido à menor demanda de área anódica. No entanto, a necessidade de equipamentos complementares com maior capacidade de processamento elevou o C_{EC} , conforme a Tabela 21, o que exerceu grande influência no $CAPEX$, resultando em seu aumento nessas condições. Isso pôde ser constatado pela razão entre C_{RE} e C_{EC} para cada condição operacional analisada, conforme a Tabela 24.

Tabela 24 – Razão entre C_{RE} e C_{EC} em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50$ m³, $t_{op} = 20$ h e $DQO_{final} = 30$ mgO₂ L⁻¹

DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	C_{RE} / C_{EC}				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
	100	300	500	700	900
500	6,61	2,39	1,54	1,14	0,90
1000	7,49	2,58	1,60	1,17	0,93
1500	7,90	2,68	1,64	1,19	0,94
2000	8,15	2,74	1,66	1,20	0,95

Fonte: Próprio autor

Esse comportamento, no entanto, foi distinto somente para a condição com j_{apl} de 100 $A\ m^{-2}$, em comparação com as condições de maior j_{apl} , onde o $CAPEX$ foi exclusivamente mais elevado devido à necessidade de uma área de eletrodo significativamente maior (Tabela B1), o que aumentou o C_{RE} , com impacto muito superior ao do C_{EC} . Além disso, para menores valores de DQO_0 , houve um ponto em que o aumento de j_{apl} não teve um impacto significativo no C_{RE} , pois a diferença na demanda de área foi mínima. Isso foi nitidamente observado na Tabela 21 para as condições com densidades de corrente de 700 $A\ m^{-2}$ e 900 $A\ m^{-2}$, nas quais a eletrólise já foi iniciada sob o regime de controle do transporte de massa.

Para valores mais altos de DQO_0 , mantendo-se j_{apl} constante, tanto C_{RE} quanto C_{EC} aumentaram devido à maior demanda de área anódica e capacidade operacional do processo. No entanto, o impacto do aumento de DQO_0 sobre C_{RE} foi ligeiramente maior (Tabela 9).

Em suma, o $CAPEX$ estimado foi fortemente influenciado por DQO_0 e j_{apl} . Para j_{apl} , os maiores valores ocorreram em 100 $A\ m^{-2}$ e os menores em 300 $A\ m^{-2}$. Para DQO_0 , os maiores valores foram em 2000 $mgO_2\ L^{-1}$ e os menores em 500 $mgO_2\ L^{-1}$. A condição com j_{apl} de 300 $A\ m^{-2}$ e DQO_0 de 500 $mgO_2\ L^{-1}$ teve o menor custo de capital, enquanto a com j_{apl} de 100 $A\ m^{-2}$ e DQO_0 de 2000 $mgO_2\ L^{-1}$ teve o maior, constatando o que foi discutido.

5.3.2. Custos Operacionais (OPEX)

A Tabela 25 indica os custos dos insumos utilizados na determinação do $OPEX$ do processo proposto, englobando a energia elétrica consumida no reator e nos equipamentos complementares, a água e o catolito.

Tabela 25 – Preço de mercado dos insumos utilizados no processo.

Insumo	Preço	Fonte
Energia Elétrica	0,074 US\$ kWh ⁻¹	JAMES <i>et al.</i> (2023)
Água de Processo	0,27 U\$ m ⁻³	INTRATEC SOLUTIONS (2025)
Hidróxido de Potássio (KOH)	5,82 U\$ kg ⁻¹	INTRATEC SOLUTIONS (2025)

Primeiramente, calculou-se o custo anual referente a energia elétrica (CA_{EE}) consumida no processo a partir da Equação 57, a qual engloba tanto o custo com a energia elétrica

consumida na eletrólise (C_{EE1}), quanto a consumida nos demais equipamentos complementares (C_{EE2}), em cada combinação analisada. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Custos anuais de energia elétrica (CA_{EE}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$CA_{EE} (\text{US\$})$				
	$j_{apl} (\text{A m}^{-2})$				
$DQO_0 (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	100	300	500	700	900
500	12.859	21.402	34.568	51.138	69.916
1000	23.891	33.401	47.534	65.455	86.947
1500	34.919	45.401	60.495	79.390	101.846
2000	45.950	57.395	73.462	93.324	116.749

Fonte: Próprio autor

Em seguida, calculou-se o custo anual referente a água (CA_W) consumida no processo a partir da Equação 60. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Custo anual de água (CA_W) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$CA_W (\text{US\$})$				
	$j_{apl} (\text{A m}^{-2})$				
$DQO_0 (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1})$	100	300	500	700	900
500	5.727	9.271	14.292	20.145	26.587
1000	11.353	14.897	19.917	25.771	32.212
1500	16.977	20.523	25.541	31.397	37.837
2000	22.603	26.147	31.168	37.023	43.464

Fonte: Próprio autor

O custo anual associado ao catolito (CA_{KOH}) foi calculado através da Equação 61, sendo equivalente a US\$ 4.898. A partir de todos os custos operacionais estimados, calculou-se o custo associado à sustentação operacional do processo (CA_{SO}) através da Equação 62, o qual está disposto na Tabela 28, referente à manutenção e reparos dos equipamentos, engenharia e supervisão, pessoal, reposição do catolito, licenças, regulamentações e logística.

Tabela 28 – Custo anual de sustentação operacional (CA_{SO}) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$CA_{SO} \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	19.257	29.168	44.082	62.469	83.150
1000	32.916	43.621	59.326	78.822	101.727
1500	46.571	58.074	74.566	94.863	118.557
2000	60.230	72.521	89.813	110.901	135.391

Fonte: Próprio autor

Por fim, o custo $OPEX$ para cada combinação de j_{apl} e DQO_0 analisada foi calculado de acordo com a Equação 56, sendo detalhado na Tabela 29.

Tabela 29 – Custo anual de operação ($OPEX$) em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	$OPEX \text{ (US\$)}$				
	$j_{apl} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$				
$DQO_0 \text{ (mgO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	100	300	500	700	900
500	42.741	64.740	97.840	138.650	184.551
1000	73.058	96.817	131.676	174.946	225.784
1500	103.365	128.896	165.501	210.549	263.138
2000	133.681	160.961	199.342	246.147	300.502

Fonte: Próprio autor

Conforme a Tabela 29, o $OPEX$ aumentou com a carga orgânica do efluente (DQO_0) e a densidade de corrente aplicada (j_{apl}), sendo principalmente influenciado pelos custos anuais de energia elétrica (CA_{EE}), água (CA_W) e sustentação operacional (CA_{SO}). O custo anual do catolito (CA_{KOH}) foi praticamente irrelevante, pois não foi afetado pela condição operacional, uma vez que seu volume permaneceu constante em todas elas.

Com relação à energia elétrica, os valores de CA_{EE} (Tabela 26) indicaram que o aumento da DQO_0 , mantendo-se j_{apl} constante, elevou o consumo do processo, especialmente no reator (CA_{EEI}). Isso ocorreu porque efluentes com maior carga orgânica exigiram mais carga elétrica

durante o tratamento, resultando em um maior requerimento de área anódica. Além disso, o aumento de j_{apl} , mantendo-se DQO_0 constante, também elevou CA_{EE1} , pois resultou em maiores potenciais de célula (E_{cel}), enquanto a redução de área anódica associada não compensou esse aumento, levando a um maior consumo de energia em comparação aos menores valores de j_{apl} .

Com relação a água, os valores de CA_W (Tabela 27) revelaram que o consumo de água aumenta em função de j_{apl} e DQO_0 , uma vez que ambos influenciam numa maior produção de hidrogênio. Isso também está totalmente relacionado ao que foi observado para o custo anual com energia elétrica nos equipamentos complementares (CA_{EE2}), que também aumentou com o aumento de j_{apl} e DQO_0 , uma vez que maiores vazões de gás hidrogênio requerem tanto um módulo de osmose reversa quanto um compressor de maiores capacidades. Ademais, o CA_{SO} (Tabela 28), em cada condição, se manteve proporcional aos demais custos operacionais.

De modo geral, o *OPEX* estimado foi influenciado tanto por DQO_0 quanto por j_{apl} . A menor despesa operacional ocorreu na condição com j_{apl} de 100 A m^{-2} e DQO_0 de $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, enquanto a maior foi observada para j_{apl} de 900 A m^{-2} e DQO_0 de $2000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, confirmando a tendência discutida.

5.3.3. Indicadores Econômicos

5.3.3.1. Fluxo de Caixa Líquido Anual (FCLA)

A partir dos valores calculados para *CAPEX* e *OPEX* do processo proposto, determinou-se os fluxos de caixa líquido anuais (*FCLA*) para cada combinação, utilizando a Equação 63.

Tabela 30 – Receita gerada pela comercialização do hidrogênio produzido em função das condições operacionais, considerando $V_E = 50 \text{ m}^3$, $t_{op} = 20 \text{ h}$ e $DQO_{final} = 30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$

	Receita H_2 (US\$)				
	j_{apl} (A m^{-2})				
DQO_0 ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	100	300	500	700	900
500	5957	9643	14.866	20.954	27.655
1000	11.809	15.495	20.717	26.805	33.505
1500	17.658	21.347	26.566	32.658	39.356
2000	23.510	27.196	32.419	38.509	45.209

Fonte: Próprio autor

Para esse cálculo, foram consideradas as receitas geradas a partir do hidrogênio, apresentadas na Tabela 30 de acordo com as condições operacionais estudadas.

A Tabela 31 apresenta $FCLA_x$ para cada situação de margem de lucro adotada (ML_x), correspondentes a 75% (ML_1), 100% (ML_2) e 125% (ML_3) sobre o $OPEX$ calculado, em cada condição operacional analisada. A partir de $FCLA_x$, foi possível determinar os indicadores econômicos para cada condição operacional.

Tabela 31 – Fluxo de caixa líquido anual ($FCLA$) considerando distintas margens de lucro (ML_x) sobre o $OPEX$ calculado em cada condição operacional

	$FCLA_1$ (US\$) – 75%				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	38.013	58.198	88.246	124.941	166.068
1000	66.602	88.107	119.474	158.015	202.844
1500	95.182	118.019	150.692	190.569	236.710
2000	123.771	147.917	181.925	223.120	270.586
	$FCLA_2$ (US\$) – 100%				
500	48.698	74.383	112.706	159.603	212.206
1000	84.867	112.311	152.393	201.751	259.290
1500	121.024	150.243	192.068	243.207	302.494
2000	157.191	188.158	231.761	284.657	345.711
	$FCLA_3$ (US\$) – 125%				
500	59.384	90.568	137.166	194.266	258.344
1000	103.132	136.515	185.312	245.488	315.736
1500	146.865	182.467	233.443	295.844	368.279
2000	190.611	228.398	281.596	346.193	420.837

Fonte: Próprio autor

Como a análise econômica deste estudo aplicou as mesmas margens de lucro sobre os custos operacionais totais em todas as condições analisadas, constatou-se que valores mais elevados de $OPEX$ resultaram em um maior $FCLA$. Conforme observado na Tabela 31, o $FCLA$ aumentou proporcionalmente ao incremento de DQO_0 e j_{apl} , pois o lucro do serviço de tratamento e a receita da comercialização de hidrogênio também cresceram nessas condições.

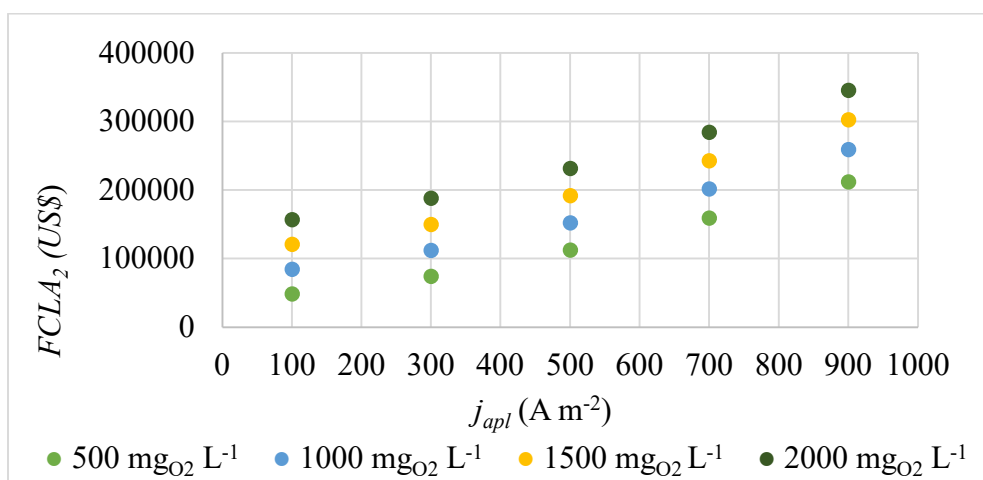
O lucro aumentou com DQO_0 e j_{apl} , pois, o $OPEX$, diretamente proporcional a esses

parâmetros, foi maior devido ao aumento nos consumos de energia elétrica, água e nas despesas operacionais, resultando em maiores valores de CA_{EE} , CA_W e CA_{SO} . Além disso, com o aumento de j_{apl} , uma maior carga elétrica foi fornecida ao reator durante as 20 horas de operação, gerando mais hidrogênio e, conseqüentemente, ampliando a receita com sua comercialização.

É importante ressaltar que a análise econômica desenvolvida inicialmente neste estudo aplicou as mesmas margens de lucro sobre o $OPEX$ de todas as condições operacionais. Dessa forma, quanto maior o $OPEX$ associado à condição, maior foi o $FCLA$ promovido. O aumento do $FCLA$ gerado pelas condições com maior $OPEX$ foi benéfico para o fluxo de caixa acumulado do investimento. No entanto, isso também resultou em um aumento no custo do serviço de tratamento oferecido.

A Figura 43 ilustra os valores resultantes de $FCLA_2$ em função de j_{apl} , considerando a DQO_0 como parâmetro, evidenciando o que foi discutido.

Figura 43 – Fluxo de caixa líquido anual ($FCLA_2$) considerando uma margem de lucro de 100% (ML_3) sobre o $OPEX$ calculado em cada condição operacional



Fonte: Próprio autor

5.3.3.2. Payback

Com base nos valores do fluxo de caixa líquido anual ($FCLA_x$), o payback descontado (PB_D) foi calculado para cada condição operacional analisada, utilizando a Equação 64 e considerando as três margens de lucro (ML_x) apresentadas na Tabela 5. A Tabela 32 apresenta o período necessário para recuperar o investimento em capital ($CAPEX$), levando em conta o valor do dinheiro no tempo. Os valores de PB_{D1} , PB_{D2} e PB_{D3} correspondem ao tempo de

retorno do investimento, em anos, para cada margem de lucro adotada, sob diferentes condições operacionais. Além disso, o símbolo “-” se refere às condições em que o período de payback foi extremamente longo e, portanto, o investimento não seria viável.

Tabela 32 – Período de payback descontado (PB_{DI}) considerando distintas margens de lucro (ML_x) sobre o $OPEX$ calculado em cada condição operacional

	PB_{DI} (anos) – $ML_1 = 75\%$				
	j_{apl} ($A\ m^{-2}$)				
DQO_0 ($mgO_2\ L^{-1}$)	100	300	500	700	900
500	-	-	-	24	14
1000	-	-	-	25	14
1500	-	-	-	26	14
2000	-	-	-	26	14
	PB_{D2} (anos) – $ML_2 = 100\%$				
	j_{apl} ($A\ m^{-2}$)				
500	-	-	20	11	8
1000	-	-	21	11	9
1500	-	-	21	11	9
2000	-	-	22	11	9
	PB_{D3} (anos) – $ML_3 = 125\%$				
	j_{apl} ($A\ m^{-2}$)				
500	-	-	11	8	6
1000	-	-	12	8	6
1500	-	-	12	8	6
2000	-	-	12	8	6

Fonte: Próprio autor

A análise da Tabela 32 revelou que tanto o aumento da densidade de corrente quanto a aplicação de margens de lucro mais altas reduziram o tempo de payback do investimento. No entanto, independentemente da margem de lucro adotada (ML_1 , ML_2 ou ML_3), as densidades de corrente de $100\ A\ m^{-2}$ e $300\ A\ m^{-2}$ foram economicamente inviáveis segundo a abordagem de cálculo do $FCLA_x$, apesar de apresentarem os maiores valores de ICB (Figura 42). Nessas densidades de corrente, tanto as margens de lucro adotadas quanto o $OPEX$ não foram suficientes para viabilizar o investimento e promover o payback. Como resultado, os fluxos de caixa acumulados se prolongaram até que o período (ano) fosse suficiente para que o dinheiro perdesse quase todo o seu valor ao longo do tempo, devido à TMA adotada.

Para 100 A m^{-2} , a extensa área de eletrodo necessária resultou em um *CAPEX* significativamente superior ao das demais densidades de corrente (Tabela 23), enquanto o *OPEX* associado foi o menor entre os valores analisados (Tabela 29). Como o cálculo do $FCLA_x$ foi baseado em margens de lucro igualmente aplicadas sobre os custos operacionais totais, este valor de j_{apl} promoveu os menores valores de $FCLA_x$, mesmo sendo o que apresentou maior valor de *ICB*. Nesse caso, com o lucro do serviço de tratamento definido pela multiplicação de α_x pelo *OPEX* associado, o custo do serviço de tratamento oferecido seria o menor possível. No entanto, o lucro gerado não seria suficiente para recuperar o investimento.

Com base em ML_1 , constatou-se que apenas as densidades de corrente de 700 e 900 A m^{-2} apresentaram payback. No entanto, esses valores foram extremamente elevados, o que resultaria em muitos anos para a recuperação do investimento. Além disso, j_{apl} de 500 A m^{-2} não se mostrou viável, pois tanto o *OPEX* quanto a receita gerada pela comercialização do hidrogênio não foram suficientes para cobrir os maiores valores de *CAPEX* observados.

Com base em ML_2 e ML_3 , observou-se que j_{apl} de 500 A m^{-2} se apresentou como uma densidade de corrente viável, pois promoveu o retorno do investimento. Além disso, para ML_2 , houve uma leve tendência de aumento no PB_D conforme DQO_0 aumentou, devido a maior elevação do *CAPEX* em comparação ao *OPEX* e à receita com o hidrogênio, necessitando de uma maior área de eletrodo e de equipamentos complementares com maior capacidade. Para j_{apl} de 700 e 900 A m^{-2} , os períodos de payback permaneceram relativamente constantes para todas as concentrações avaliadas.

Com base no $FCLA_x$ de cada condição operacional, calculado a partir de margens de lucro igualmente aplicadas sobre o *OPEX* associado, os menores períodos de payback ocorreram nas condições com ML_3 e j_{apl} de 900 A m^{-2} , que apresentaram maior *OPEX* e as maiores receitas provenientes do hidrogênio. No entanto, os maiores períodos de payback foram observados para ML_1 e j_{apl} de 500 A m^{-2} . Ademais, o investimento não se mostrou viável para baixos valores de j_{apl} , pois o retorno financeiro não ocorreu em um período aceitável.

Por outro lado, constatou-se que em um cenário onde o lucro proveniente do serviço de tratamento fosse obtido aplicando-se uma margem de lucro consideravelmente maior sobre o *OPEX* nas condições de menor j_{apl} , seria possível alcançar períodos de payback mais curtos do que os observados na Tabela 32 para condições com maior j_{apl} e ML_3 . Isso ocorreria porque o fluxo de caixa líquido anual nessas condições seria significativamente maior em função da maior lucratividade, permitindo o retorno do investimento inicial em tempo menor.

Nesse contexto, mantendo-se o custo anual do tratamento ofertado próximo ao da condição com maior j_{apl} e ML_3 , o período necessário para recuperar o investimento em capital

na condição operacional com j_{apl} de 100 A m^{-2} e DQO_0 de $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, considerando uma margem de lucro de 950% sobre o OPEX associado, foi de 3 anos.

Isso indicou que o preço do serviço de tratamento de efluentes para j_{apl} de 100 A m^{-2} e DQO_0 de $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ poderia ser menor e, da mesma forma, um menor período de payback seria alcançado. Nesse cenário, haveria um aumento na eficiência energética do processo, uma vez que menores valores de j_{apl} maximizariam o ICB e o GCE, e, consequentemente, minimizariam η_v .

5.3.3.3. Valor Presente Líquido (VPL)

Com base nos valores do fluxo de caixa líquido anual ($FCLA_x$), calculou-se o valor presente líquido (VPL), utilizando a Equação 65, para cada condição. Para a análise, foram consideradas as três margens de lucro (ML_x) apresentadas na Tabela 5 e um período de 8 anos de operação, correspondente à vida útil média dos eletrodos de DDB, conforme informado pelo fabricante. A Tabela 33 apresenta o VPL_x , expresso em dólares (US\$), para o processo proposto em cada uma das combinações de j_{apl} e DQO_0 analisadas.

Com base nos valores de $FCLA_x$ das condições operacionais, calculados a partir de margens de lucro igualmente aplicadas sobre o OPEX associado, constatou-se que os valores mais negativos de VPL_x , para todas as ML_x , estiveram associados aos maiores valores de DQO_0 e menores valores de j_{apl} . Conforme mencionado anteriormente, o expressivo valor negativo de VPL_x em j_{apl} de 100 A m^{-2} , para todos os valores de DQO_0 , foi resultado do grande CAPEX associado a essa densidade de corrente, devido à maior área de eletrodo demandada. Além disso, para as condições operacionais com j_{apl} de 300 A m^{-2} , constatou-se que tanto as margens de lucro adotadas quanto o OPEX não foram suficientes para viabilizar o investimento e fazer com que o VPL assumisse valores positivos no período analisado.

Nesse contexto, identificou-se que ML_1 e ML_2 não forneceram viabilidade para o investimento em um período de 8 anos, pois quase nenhuma condição operacional apresentou VPL positivo. A única condição operacional que apresentou VPL positivo foi com j_{apl} e DQO_0 iguais a 900 A m^{-2} e $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente. No entanto, o pequeno valor de VPL, nesse caso, não seria suficiente para compensar o investimento. Assim, adotando ML_1 ou ML_2 como bases de lucro do processo de tratamento, os eletrodos seriam utilizados até o fim de sua vida útil, e, mesmo assim, nenhum retorno financeiro seria alcançado considerando o valor do dinheiro no tempo.

Tabela 33 – Valor Presente Líquido (VPL) considerando distintas margens de lucro (ML_x) sobre o $OPEX$ calculado em cada condição operacional, para um período de 8 anos

	VPL_1 (US\$) – $ML_1 = 75\%$				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	-824.066	-417.524	-345.667	-288.153	-216.723
1000	-1.638.217	-669.030	-479.381	-370.838	-278.006
1500	-2.448.649	-919.693	-611.511	-454.172	-322.541
2000	-3.273.103	-1.168.530	-748.688	-531.296	-366.568
	VPL_2 (US\$) – $ML_2 = 100\%$				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
500	-773.655	-341.168	-230.271	-124.625	943
1000	-1.552.050	-554.841	-324.079	-164.500	-11.708
1500	-2.326.737	-767.668	-416.313	-205.843	-12.187
2000	-3.115.435	-978.687	-513.578	-240.982	-12.146
	VPL_3 (US\$) – $ML_3 = 125\%$				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
500	-723.244	-264.812	-114.875	38.903	218.610
1000	-1.465.882	-440.652	-168.776	41.837	254.589
1500	-2.204.825	-615.644	-221.115	42.485	298.167
2000	-2.957.767	-788.844	-278.467	49.333	342.277

Fonte: Próprio autor

A única margem de lucro que forneceu valores positivos para o VPL foi ML_3 , associada a j_{apl} de 700 A m⁻² e 900 A m⁻². Nesse cenário, a análise das condições operacionais revelou que o aumento da DQO_0 do efluente promoveu maiores valores de VPL_3 , pois nessas condições, tanto o $OPEX$ quanto a receita gerada pela comercialização do hidrogênio foram maiores e capazes de viabilizar o investimento. Assim, com base no $FCLA_x$ calculado a partir de margens de lucro igualmente aplicadas sobre o $OPEX$ associado, o maior VPL foi observado na condição com ML_3 , j_{apl} de 900 A m⁻² e DQO_0 de 2000 mgO₂ L⁻¹, relativo a US\$ 342.277.

Conforme discutido anteriormente, caso a precificação do serviço de tratamento tivesse considerado uma margem de lucro substancialmente maior sobre o $OPEX$ nas condições de menor j_{apl} e DQO_0 , teria sido possível obter um VPL mais elevado em comparação às condições com maior j_{apl} e ML_3 , dentro do mesmo período. Isso ocorreu porque o fluxo de caixa líquido anual nessas condições foi consideravelmente superior, garantindo um retorno financeiro mais rápido devido à maior lucratividade.

Nesse cenário, ao manter o custo anual do tratamento próximo ao da condição com maior j_{apl} e ML_3 , a operação com j_{apl} de 100 A m^{-2} e DQO_0 de $500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, considerando uma margem de lucro de 950% sobre o *OPEX*, resultou em um VPL de US\$ 1.041.127 ao final do período. Isso demonstrou que o valor cobrado pelo serviço de tratamento poderia ter sido reduzido e, ainda assim, um VPL mais vantajoso teria sido alcançado. Além disso, essa abordagem teria resultado em uma maior eficiência energética, visto que menores valores de j_{apl} maximizam tanto o *ICB* quanto o *GCE*, além de reduzir η_v .

6. CONCLUSÃO

A análise dos resultados deste trabalho demonstrou que o processo de oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos utilizando ânodos de diamante dopado com boro (DDB) é eficiente e pode ser acoplado à produção de hidrogênio verde, mas sua viabilidade econômica está vinculada a uma série de variáveis operacionais. A cinética do processo de eletroxidação mostrou que a remoção de DQO é impactada pela densidade de corrente, sendo controlada inicialmente pela transferência de carga e, posteriormente, pelo transporte de massa, quando a difusão dos compostos orgânicos à superfície do ânodo se torna um fator limitante. A transição entre esses regimes ocorre de forma dinâmica e é crucial para a eficiência do processo.

O emprego de densidade de corrente elevada acelerou a remoção da DQO, mas também reduziu a eficiência de corrente, pois o transporte de massa passou a ser o fator determinante do processo. A área de eletrodo foi um parâmetro decisivo para o desempenho do sistema, com a análise mostrando que áreas maiores resultam em uma remoção mais rápida da DQO, reduzindo os tempos críticos e aumentando a taxa de oxidação dos compostos orgânicos. No entanto, a eficiência global do processo não foi afetada pela sua variação, que se manteve constante. A avaliação do volume de efluente revelou que volumes maiores prolongam o tempo de tratamento, mas, assim como a área de eletrodo, não impactam a eficiência de corrente, evidenciando a robustez do processo frente a diferentes condições operacionais.

A modelagem cinética foi eficaz ao determinar a relação entre a densidade de corrente, a carga orgânica inicial e a área de eletrodo necessária para atingir a DQO final desejada. Essa modelagem permitiu otimizar o processo para diferentes condições, contribuindo para a definição de parâmetros operacionais ideais. Além disso, o consumo energético específico foi mais eficiente em condições de menor densidade de corrente aplicada, embora a produção de hidrogênio tenha aumentado com a densidade de corrente, elevando o consumo de energia.

Do ponto de vista econômico, a análise do índice de custo-benefício (*ICB*) demonstrou que a redução da densidade de corrente melhora a viabilidade econômica do processo, maximizando a recuperação da energia utilizada por meio da comercialização de hidrogênio e aumentando sua rentabilidade. A análise do *CAPEX* e do *OPEX* revelou a necessidade de um equilíbrio entre a área de eletrodo e os custos dos equipamentos complementares, como bombas e retificadores, que influenciam significativamente o custo total do processo. A análise dos fluxos de caixa e dos indicadores econômicos, como o payback descontado (PBD) e o valor presente líquido (VPL), demonstrou que a condição operacional de menor densidade de corrente e menor DQO_0 apresenta o menor *OPEX* associado, permitindo a aplicação de margens de lucro mais altas. Apesar do *CAPEX* significativamente elevado, essa estratégia resultou no maior retorno econômico, além de melhorar a eficiência energética do processo, maximizando o *ICB* e o *GCE*, reduzindo o consumo energético específico por volume de efluente e possibilitando a oferta de um serviço de tratamento a um custo mais competitivo.

Em conclusão, o estudo confirmou que a oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos utilizando ânodos de DDB é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes e a produção de hidrogênio verde. No entanto, sua viabilidade econômica depende de uma combinação otimizada de variáveis operacionais, como a densidade de corrente, a carga orgânica do efluente e a área de eletrodo. A análise criteriosa dos custos de operação são fundamentais para garantir a sustentabilidade econômica do processo, o que torna essa tecnologia viável para aplicações em larga escala.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se investigar a influência de outros parâmetros operacionais, como pH e temperatura, na eficiência do processo de oxidação eletroquímica. Também, a aplicação de técnicas de análise estatística, como regressão e análise de variância, pode ajudar a entender melhor a interação entre as variáveis e otimizar os resultados. Além disso, seria válido explorar a durabilidade dos ânodos de DDB e a viabilidade de escalonamento do processo para aplicações industriais, considerando o impacto econômico e a sustentabilidade do sistema.

REFERÊNCIAS

- ABD EL-LATEEF, H. M.; KHALAF, M. M.; MOHAMED, I. M. A. An efficient and non-precious anode electrocatalyst of NiO-modified carbon nanofibers towards electrochemical urea oxidation in alkaline media. **Ceramics International**, v. 46, n. 12, p. 20376–20384, ago. 2020.
- ABREU, J. D.; ADAM, C.; COSTA, A. F.; MARIAN, S.; KOSLOWSKI, L. A. D. Tratamento de efluente proveniente de serigrafia via eletrocoagulação. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2, n. 1, p. 547-556, 2019.
- AHMAD, G. E.; EL SHENAWY, E. T. Optimized photovoltaic system for hydrogen production. **Renewable Energy**, v. 31, n. 7, p. 1043–1054, jun. 2006.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO₂ composite photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 369–375, set. 2011.
- ALBUQUERQUE, D. **Os 10 elementos mais abundantes da crosta terrestre**. 2023. SoCientífica. Disponível em: < <https://societificacom.br/os-10-elementos-mais-abundantes-da-crosta-terrestre/> >. Acesso em: 22 dez. 2024.
- ALI, M. T.; FATH, H. E. S.; ARMSTRONG, P. R. A comprehensive techno-economical review of indirect solar desalination. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4187–4199, 1 out. 2011.
- ALVES, P. A. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 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.
- ARAÚJO, A. L. P.; TAVARES, C. R. G.; COSSICH, E. S. **Remoção de DQO e cor de efluente da indústria de celulose e papel**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre. Anais [...]. Rio de Janeiro: ABES, 2011. Disponível em: https://abes-dn.org.br/anaisletronicos/19_Download/TrabalhosCompletoPDF/II-324.pdf. Acesso em: 24 jan. 2025.
- BARTOLOMEU, M.; NEVES, M.; FAUSTINO, M.; ALMEIDA, A. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, n. 11, p. 1573–1598, 2018.
- BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, jun. 2019.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470–476, maio 2002.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986**. Define as responsabilidades e os critérios para a caracterização do impacto ambiental. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 17 fev. 1986. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0001-230186.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2024.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União: Brasília, DF, 18 mar. 2005, p. 58-63. Disponível em: <https://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-357-de-17-de-marco-de-2005/view>. Acesso em: 19 dez. 2024.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União: Brasília, DF, 16 maio 2011, p. 89-92. Disponível em: <https://www.suape.pe.gov.br/pt/publicacoes/245-resolucao/185-conama-n-430-de-2011>. Acesso em: 19 dez. 2024.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Hidrogênio Azul**: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrogenio%20Azul.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2024.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2024**. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-819/topico-723/BEN2024.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2024.

BRASIL. Lei nº 14.948, de 2 de agosto de 2024. Institui o marco legal do hidrogênio de baixa emissão de carbono e dispõe sobre a Política Nacional do Hidrogênio de Baixa Emissão de Carbono, seus princípios, objetivos, conceitos, governança e instrumentos. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 141, n. 8, p. 1-11, 2 ago. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/aceso-a-informacao/legislacao/leis/lei-n-14-948-2024.pdf/@download/file>. Acesso em: 28 dez. 2024.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Água no Brasil**. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/agua.html>. Acesso em: 21 dez. 2024.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 03-04, p. 105-145, 2009.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Synthetic Diamond Films**: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications. John Wiley & Sons, Weinheim, jun. 2011. 664.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, maio 2015.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P.; RAMALHO, T. C.. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletroflotação. *Química Nova*, v. 35, n. 04, p. 728-732, 2012.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, jul. 2006.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. DE J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, out. 2006.

CHATENET, M.; POLLET, B. G.; DEKEL, D. R.; DIONIGI, F.; DESEURE, J.; MILLET, P.; BRAATZ, R. D.;

- BAZANT, M. Z.; EIKERLING, M.; STAFFELL, I.; BALCOMBE, P.; SHAO-HORN, Y.; SCHÄFER, H. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. **Chemical Society Reviews**, v. 51, n. 11, p. 4583–4762, 6 jun. 2022.
- CHÁVEZ, A. M.; GIMENO, O.; REY, A.; PLIEGO, G.; OROPESA, A. L.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J. Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 89–98, abr. 2019.
- CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 15 jan. 2016.
- COMNINELLIS, Ch. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857–1862, ago. 1994.
- DE CASTRO, N.; BRAGA, S.; ELIZIÁRIO, S.; MOSZKOWICZ, M.; SERRA, E.; CHAVES, A. C.; BRANQUINHO, A.; PRADELLE, F.; CHANTRE, C.; CAMPELLO, R.; BOTELHO, V. Perspectivas da Economia do Hidrogênio no Setor Energético Brasileiro. Grupo de Estudos do Setor Elétrico. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Texto de Discussão do Setor Elétrico, nº100, jun. 2021.
- DONG, C.; BAO, Y.; SHENG, T.; YI, Q.; ZHU, Q.; SHEN, B.; XING, M.; LO, I. M. C.; ZHANG, J. Singlet oxygen triggered by robust bimetallic MoFe/TiO₂ nanospheres of highly efficacy in solar-light-driven peroxymonosulfate activation for organic pollutants removal. **Applied Catalysis B Environment and Energy**, v. 286, p. 119930–119930, 1 jun. 2021.
- ERBACH, G.; SVENSSON, S. **EU rules for renewable hydrogen**: delegated regulations on a methodology for renewable fuels of non-biological origin. EPRS | European Parliamentary Research Service, PE 747.085 – April 2023. Disponível em: [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2023\)747085](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2023)747085). Acesso em: 06 jan. 2025.
- FARIA, L. U. S. et al. Energy consumption and reaction rate optimization combining turbulence promoter and current modulation for electrochemical mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129363, ago. 2021.
- FAKHRU’L-RAZI, A.; PENDASHTAH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 530–551, 2009.
- FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Fatores Ambientais que Afetam a Precipitação úmida. **Química Nova na Escola**, n. 21, MAIO 2005, p. 47-50. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc21/v21a10.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2024.
- FÓTI, G.; COMNINELLIS, Ch. Modern aspects of electrochemistry. In: WHITE, R. E.; CONWAY, B. E.; VAYENAS, C. G.; GAMBOA-ADELCO, M. E. (Eds.). **Modern aspects of electrochemistry**. v. 37. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. p. 87.
- GIORDANO, Gandhi. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgoto**. 1999. 137 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Ambientais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1999.
- GIORDANO, Gandhi. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Prof. Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ. Diretor Técnico da TecmaTecnologia em Meio Ambiente Ltda. – 13 out. 2004. Disponível em: <https://www.drresolution.com.br/wp-content/uploads/sites/1838/2023/12/tratamento-controle-efluentes-industriais-1.pdf>. Acesso em: 10 jan.

2025

- GIVENS, S.; CABLE, J. **A Tale of Two Industries: Pretreatment of Confectionary and Bakery Wastewaters**. Atlanta: CH2M HILL Southeast, Inc., 229 Peachtree Street, Suite 300, Cain Tower, 30303. Disponível em: <<https://p2infohouse.org/ref/14/13658.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2025.
- GOMES, L. Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado de Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- GOMES, R.; L. A. R. MENDONÇA; CAVALCANTE, I. N. Mapping of Vulnerability and Risk of Groundwater Pollution in the Eastern Portion of the Araripe Sedimentary Basin, Ceará, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 252–259, 4 dez. 2018.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York Etc.: McGraw-Hill, Cop, 2008.
- GUERRINI, E.; TRASATTI, S. Recent developments in understanding factors of electrocatalysis. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 10, p. 1017–1025, out. 2006.
- GUO, L.; HAN, C.; ZHANG, S.; ZHONG, Q.; DING, J.; ZHANG, B.; ZENG, Y. Enhancement effects of O₂– and OH radicals on NO_x removal in the presence of SO₂ by using an O₃/H₂O₂ AOP system with inadequate O₃ (O₃/NO molar ratio = 0.5). **Fuel**, v. 233, p. 769–777, dez. 2018.
- HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2. ed. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2007. 531 p.
- HANSEN, P. I. E.; MORTENSEN, B. F. Reduction of pollution and reclamation of packinghouse waste products. In: PEARSON, A. M.; DUTSON, T. R. (ed.). **Inedible meat by-products**. Advances in Meat Research Series, v. 8. Dordrecht: Springer, 1992.
- HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. (eds.). **Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data**. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- HINSHAW, G. D.; TRENHOLM, A. R. Hazardous waste incineration emissions in perspective. **Waste Management**, v. 21, n. 5, p. 471–475, ago. 2001.
- HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVACKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. Elsevier. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 1940-1949, 2003.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **The Future of Hydrogen**. Paris: IEA, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Acesso em: 20 dez. 2024.
- INTRATEC SOLUTIONS. **Potassium Hydroxide Prices - Historical & Forecast Data in Several Countries**. 2025. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/potassium-hydroxide-price>>. Acesso em: 15 jan. 2025. Acesso em: 20 dez. 2024.
- INTRATEC SOLUTIONS. **Process Water Cost**. United States. Intratec.us. 2025. Disponível em: <<https://www.intratec.us/products/industry-economics-worldwide/utility/process-water-united-states>>. Acesso em: 20 dez. 2024
- INVESTING. Cotação do dólar americano (USD) para real brasileiro (BRL). Disponível em:

- <<https://br.investing.com/currencies/usd-brl>>. Acesso em: 15 jan. 2025.
- JAMES, B. D.; ACEVEDO, Y. M.; PROSSER, J. H.; HUYA-KOUADIO, J. M.; MCNAMARA, K. R. **Hydrogen production cost with alkaline electrolysis**. Arlington, VA: Strategic Analysis, Inc., 2023. DOE-SA-09629-1. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/2203367>>. Acesso em: 02 jan. 2025.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005.
- KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. **Conference Papers in Energy**, v. 2013, p. 1–9, 2013.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7–16, 6 set. 2007.
- KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 3, p. 247–261, out. 2003.
- LIU, B.; ZHAN, Y.; XIE, R.; HUANG, H.; LI, K.; ZENG, Y.; SHRESTHA, R. P.; OANH, N. T. K.; WINIKUL, E. Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene in a bubbling reactor of water. **Chemosphere**, v. 233, p. 754–761, 1 out. 2019.
- MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, W.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 1 jul. 2021.
- MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorization of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 170-177, 2008.
- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.-A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, Ch. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79, 2003.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 11 dez. 2015.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 850–858, 2011.
- MAZIVILA, S. J.; RICARDO, I. A.; LEITÃO, J. M.; DA SILVA, J. C. E. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. e00072, out. 2019.
- MAZLOOMI, S. K.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 4257–4263, ago. 2012.
- MICHAUD, P.-A. 2002. **Comportement anodique du diamant synthétique dope au bore**. PhD thesis - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, 2002.

- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J.E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, ago. 2018.
- MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 59, 2001.
- MUSSY, J. P. G.; MACPHERSON, J. V.; DELPLANCKE, J. L. Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 1131-1141, 2003.
- OLIVARES-RAMÍREZ, J. M.; CAMPOS-CORNELIO, M. L.; GONDÍNEZ, J. U.; BORJAARCO, E.; CASTELLANOS, R. H. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3170-3173, 2007.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, A. J.. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141–4166, 2011.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, vol. 109, p. 6541–6569, 2009.
- PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, ago. 2012.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant design and economics for chemical engineers**. 5. ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2002.
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. Chapter Five. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**. 3th ed. New York: Academic Press, 1997. p. 361–497.
- REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P.; LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de refluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 05, p. 1088-1092, 2010.
- ROCHA, K. M.; SALAMONI, S. P.; SANTOS, R. H.; GOLDBACH, A. Monitoramento e Avaliação de Parâmetros Físico-Químicos e Microbiológicos de Uma Estação de Tratamento de Efluentes com Sistema de Lodos Ativados em Uma Agroindústria no Meio Oeste de Santa Catarina. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 3, n. 1, p. 25–36, 30 jun. 2016.
- ROKBANI, O.; FATTOUCH, S.; CHAKIR, A.; ROTH, E. Heterogeneous oxidation of two triazole pesticides (diniconazole and tebuconazole) by OH-radicals and ozone. **The Science of The Total Environment**, v. 694, p. 133745–133745, 2 ago. 2019.
- ROWLAND, Darren. **Density of potassium hydroxide, KOH(aq)**. 2021. Disponível em: <https://advancedthermo.com/electrolytes/density_KOH_Jun2021.html>. Acesso em: 18 jan. 2025.
- RUEDA-MARQUEZ, J. J.; LEVCHUK I.; IBÁÑEZ, P. F.; SILLANPÄÄ, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, jun. 2020.
- SADIK-ZADA, E. R. Political Economy of Green Hydrogen Rollout: A Global Perspective. **Sustainability**, v.

13, n. 23, p. 13464, 6 dez. 2021.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical Techniques in Textile Processes and Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–12, 2012.

SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R.. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 167–172, 2010.

SÁNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, n. 1, p. 59–65, out. 1998.

SANTOS, A. C. **Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produção de petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de química e biotecnologia - IQB, Universidade Federal de Alagoas - Maceio-AL, 2006.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B.. Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 151–157, 2010.

SANTOS; AFONSO, J. C.; ACHILLES. Electrooxidation of Phenol on a Ti/RuO₂ anode: effect of some electrolysis parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 875–883, 1 maio 2011.

SCIALDONE, O.; GALLA, A.; GUARISCO, C.; RANDAZZO, S.; GIUSEPPE, F. Electrochemecal incinerations of oxalic acid at boron doped Diamond anodes: Role of operative parameters. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, p. 2095–2108, 2008.

SERRANO, K. G. Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate In: Huitle, C.A.M; Rodrigo, M.A; Scialdone, O. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Elsevier: United Kingdom. Cap.6, p.135- 136, 2018.

SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 104, n. 1-3, p. 1–12, abr. 1997.

SGARBI, R.; MANDELLI, C. M.; RUOTOLO, L. A. M. Integrated Renewable H₂ Production and Industrial Wastewater Treatment Using a Semi-Pilot Scale Flow Electrolyzer. São Carlos, set. 2024.

SGROI, M.; SNYDER, S. A.; ROCCARO, P. Comparison of AOPs at pilot scale: Energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere**, p. 128527, out. 2020.

SILVA, A. J. C. **Tratamento eletroquímico de efluentes da indústria de petróleo**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2013.

SILVA NETO, I. F.; SOUZA, M. N. C.; ALMEIDA, S. C. X. Degradação de corantes por processos fotocatalíticos no tratamento de efluentes industriais: uma revisão integrativa. **BIOFARM - Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, [S. l.], v. 16, n. 4, p. 365–373, 2020. Disponível em: <https://revista.uepb.edu.br/BIOFARM/article/view/2220>. Acesso em: 21 dez. 2024.

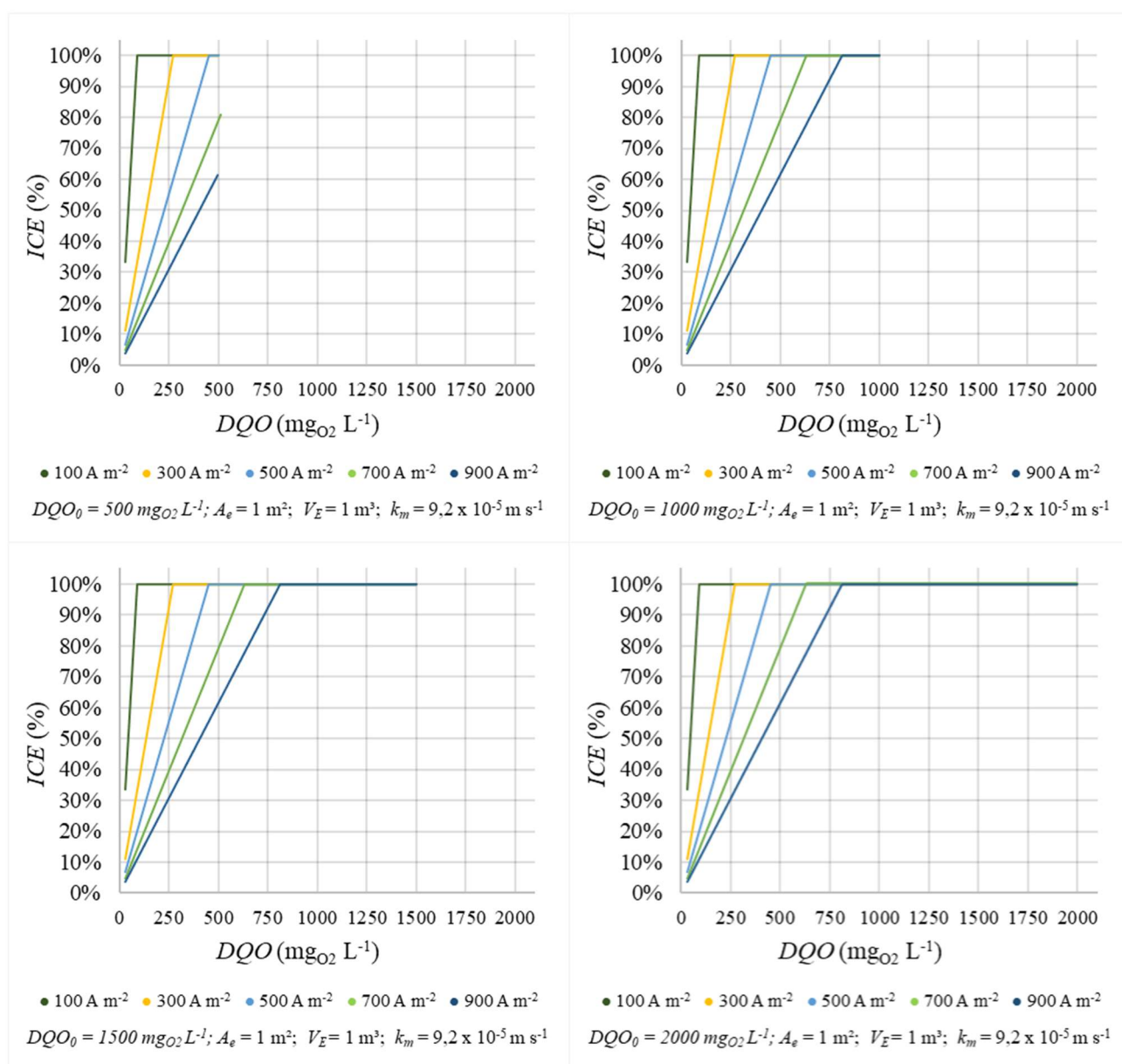
SIRÉS I.; BRILLAS, E.; OUTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8336–8367, 2014;

- SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, p. 212–229, abr. 2012.
- SOUZA, F. L. **Processos eletro-oxidativos aplicados a degradação de dimetil ftalato**. 2013. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, jun. 2015.
- SUN, J.; LU, H.; LIN, H.; DU, L.; HUANG, W.; LI, H. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 116–120, 2012.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377–2385, maio 2000.
- TROSTER, 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 DiaChem® electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 640–645, 2002.
- TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 5. ed. Boston: Pearson, 2018. ISBN 978-0-13-417740-3.
- US INFLATION CALCULATOR. Disponível em: <<https://www.usinflationcalculator.com/>>. Acesso em: 02 fev. 2025.
- WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of The Total Environment**, v. 701, p. 135023, jan. 2020.
- WORLDOMETER - **World Population by Year**. 2024. Disponível em: <<https://www.worldometers.info/world-population/world-population-by-year/>>. Acesso em: 21 dez. 2024.
- YI, H.; JIANG, M.; HUANG, D.; ZENG, G.; LAI, C.; QIN, L.; ZHOU, C.; LI, B.; LIU, X.; CHENG, M.; XUE, W.; XU, P.; ZHANG, C. Advanced photocatalytic Fenton-like process over biomimetic hemin-Bi₂WO₆ with enhanced pH. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 184–192, 1 dez. 2018.
- ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307–326, jun. 2010.
- ZHANG, T.; LIU, Y.; ZHONG, S.; ZHANG L. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts. **Chemosphere**, v. 246, p. 125726, maio 2020.
- ZHANG, X.; ZHANG, M.; LIU, H.; GU, J.; LIU, Y. Environmental sustainability: a pressing challenge to biological sewage treatment processes. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 12, p. 1–5, dez. 2019.
- ZHOU, M.; LIU, L.; JIAO, Y.; WANG, Q.; TAN, Q.. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, v. 277, p. 201–206, 2011.

APÊNDICE A – Curvas Cinéticas de $DQO(t)$, $ICE(t)$ e $ICE(DQO)$ para a Avaliação do Impacto dos Parâmetros Operacionais no Processo de Oxidação

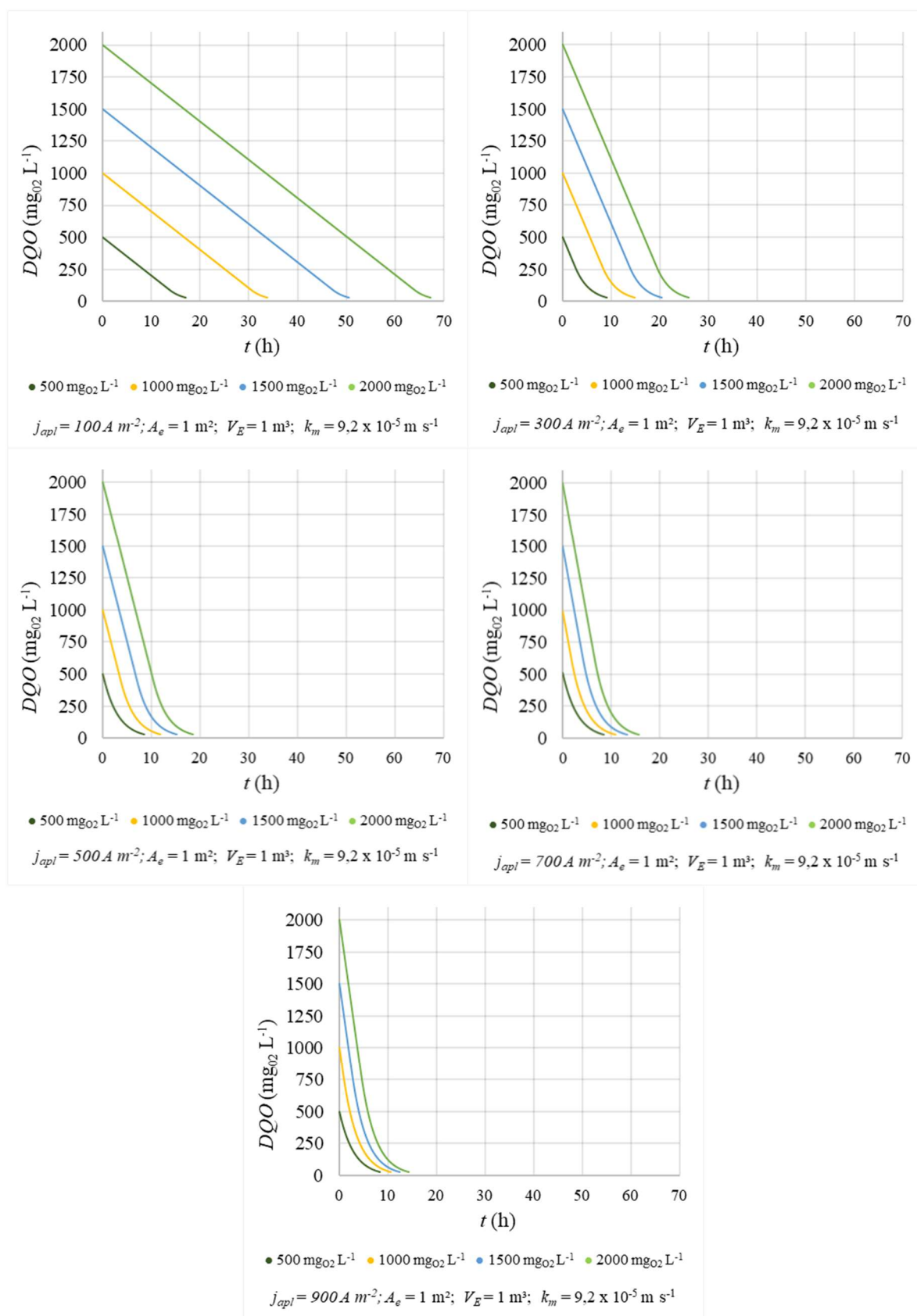
Este apêndice contém as curvas cinéticas de $DQO(t)$, $ICE(t)$ e $ICE(DQO)$, segundo o modelo cinético da mineralização eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos de DDB, para a avaliação dos impactos da densidade de corrente aplicada (j_{apl}) e da carga orgânica do efluente (DQO_0), segundo o que foi abordado na seção 5.1.

Figura A1 – Impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(DQO)$



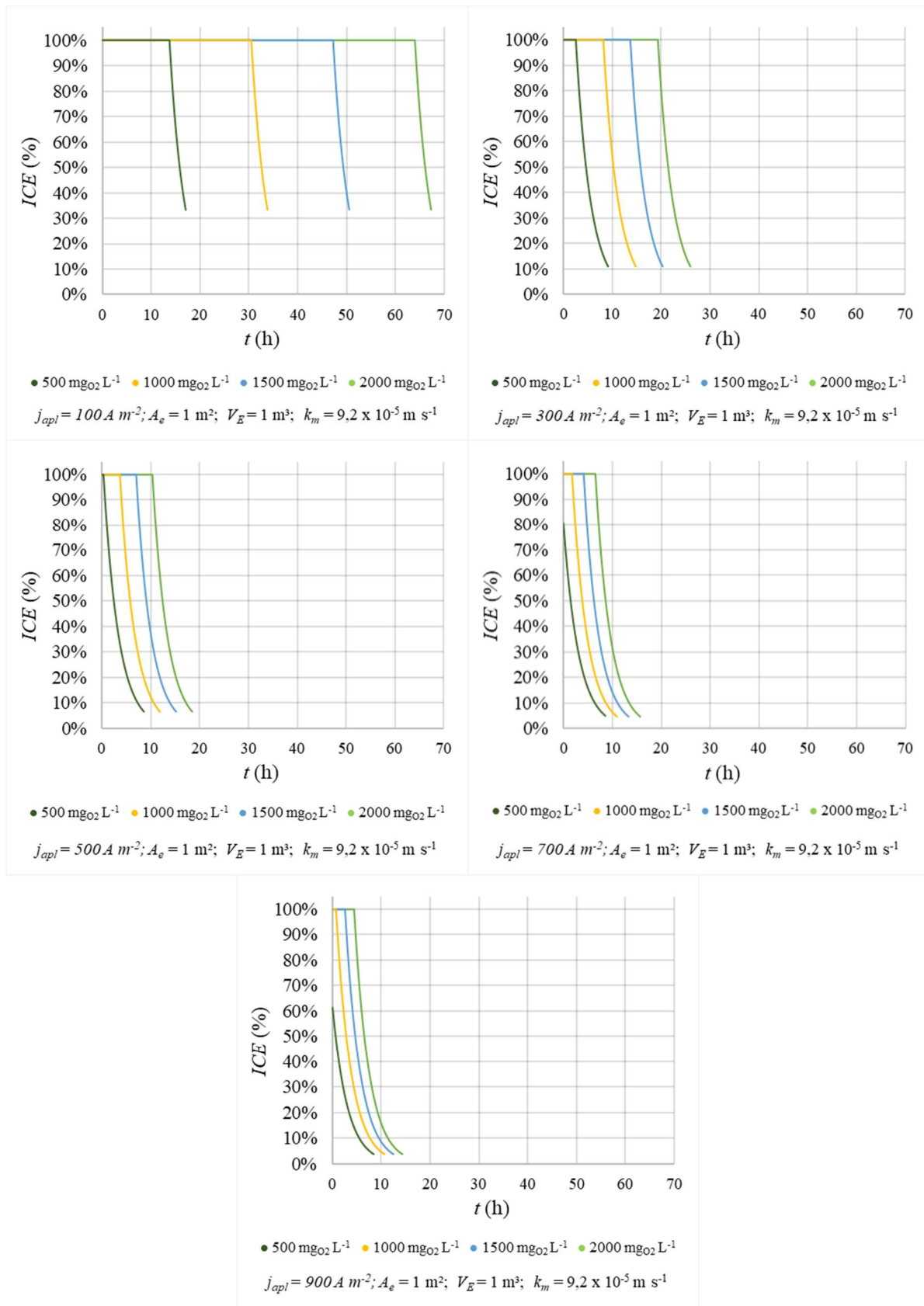
Fonte: Próprio autor

Figura A2 – Impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre $DQO(t)$



Fonte: Próprio autor

Figura A3 – Impacto de j_{apl} e DQO_0 sobre $ICE(t)$



Fonte: Próprio autor

APÊNDICE B – Dados do Processo com Produção Simultânea de Hidrogênio em Tempo Operacional Fixo

Este apêndice contém os valores de área de eletrodo requerida (A_e), eficiência de corrente global (GCE), consumo energético específico por unidade de volume tratado (η_v) e a massa diária de hidrogênio produzida (m_{H_2}) referentes às combinações de j_{apl} e DQO_0 analisadas para a otimização do processo proposto (seção 5.2). Os valores referem-se à operação condicionada pelos dados da Tabela 3, considerando V_E equivalente a 50 m³, t_{op} a 20 h e DQO_{final} de 30 mgO₂ L⁻¹.

Tabela B1 – Área de eletrodo (A_e) requerida para cada combinação de j_{apl} e DQO_0

	A_e (m ²)				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	42,6	23,0	21,3	21,2	21,2
1000	84,5	37,0	29,7	27,4	26,6
1500	126,4	50,9	38,0	33,4	31,3
2000	168,3	64,9	46,4	39,4	35,9

Fonte: Próprio autor

Tabela B2 – Eficiência de corrente global (GCE) para cada combinação de j_{apl} e DQO_0

	GCE (%)				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	92,3	57,0	37,0	26,2	19,9
1000	96,1	73,3	54,8	42,3	33,9
1500	97,4	80,6	64,8	52,7	43,7
2000	98,1	84,8	71,1	59,9	51,0

Fonte: Próprio autor

Tabela B3 – Consumo energético específico por volume de efluente tratado (η_v)
para cada combinação de j_{apl} e DQO_0

	η_v (kWh m ⁻³)				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	7,08	12,67	21,37	32,72	46,62
1000	14,04	20,35	29,78	41,86	56,48
1500	21,00	28,04	38,19	51,00	66,34
2000	27,96	35,72	46,60	60,13	76,20

Fonte: Próprio autor

Tabela B4 – Massa de hidrogênio produzida diariamente (m_{H_2}) para cada combinação de j_{apl}
e DQO_0

	m_{H_2} (kg)				
	j_{apl} (A m ⁻²)				
DQO_0 (mgO ₂ L ⁻¹)	100	300	500	700	900
500	3,21	5,19	8,00	11,28	14,89
1000	6,36	8,34	11,15	14,43	18,04
1500	9,51	11,49	14,30	17,58	21,19
2000	12,66	14,64	17,45	20,73	24,34

Fonte: Próprio autor