

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Paula Baroni

Degradação de Fenol por Processo Eletroquímico Foto-
Assistido em Escala Piloto

Campinas - SP
Fevereiro de 2010

Paula Baroni

Degradação de Fenol por Processo Eletroquímico Foto- Assistido em Escala Piloto

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

Campinas – SP
Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B268d Baroni, Paula
Degradação de fenol por processo eletroquímico foto-
assistido em escala piloto / Paula Baroni. --Campinas,
SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Edson Tomaz.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrólise. 2. Fotocatálise heterogênea. 3.
Tratamento de efluentes. 4. Fotoeletroquímica. 5.
Fenois. I. Tomaz, Edson. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Degradation of phenol using photo-assisted electrochemical
process in pilot scale

Palavras-chave em Inglês: Electrolysis, Heterogeneous photocatalysis, Effluent
treatment, Photoelectrochemical, Phenols

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

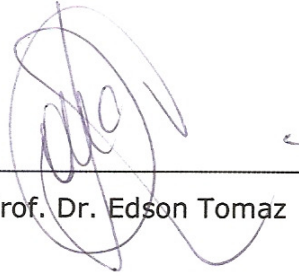
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Christiane de Arruda Rodrigues, José Roberto Guimarães

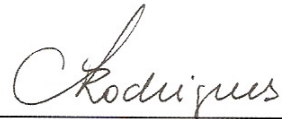
Data da defesa: 24/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

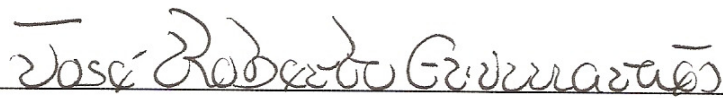
Dissertação de Mestrado defendida por Paula Baroni e aprovada em 24 de Fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edson Tomaz

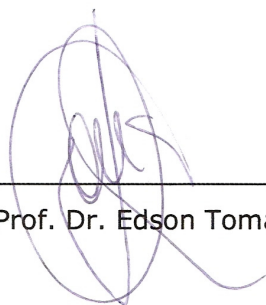


Profª. Drª. Christiane de Arruda Rodrigues



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada por Paula Baroni e aprovada pela comissão julgadora em 24 de Fevereiro de 2010.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Edson Tomaz

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Paulo e Maria José, com muito amor...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelas oportunidades de aprendizado que nos são dadas todos os dias e por ter colocado em minha vida pessoas muito especiais.

Aos meus pais, Paulo e Maria José, meus exemplos de vida. Obrigada pelo amor, apoio, paciência e por tudo o que vocês sempre fizeram por mim. Amo muito vocês.

Às minhas irmãs, Renata e Patrícia, que sempre estiveram ao meu lado e que também sempre cuidaram de mim.

Ao meu cunhado Cássio; ao meu querido sobrinho Guilherme, por deixar nossa vida mais divertida sempre!

Ao meu grande companheiro (e agora também meu marido) Fred, pela compreensão e apoio em todas as minhas escolhas. Obrigada por seu amor e por me fazer feliz há tanto tempo!

Ao Professor Edson pela oportunidade de realizar este trabalho em seu laboratório e por toda a ajuda durante este tempo. Obrigada pela orientação e pela disponibilidade durante os “trabalhos pesados” de montagem e desmontagem do equipamento. Seu exemplo de pessoa e de profissional foram ensinamentos que levarei para sempre.

A todos os amigos do LPDTA, Ana Cláudia Tresmondi, Ana Cláudia Ueda, Eliza, Eliana, Carlos, obrigada pela amizade e pela força de todos os dias! Foi muito bom conhecer cada um de vocês.

Agradeço à Andréa, Renata, Tatiana, Danilo, Vivian, Thaís e Paulo por serem grandes amigos e por estarem sempre perto, mesmo morando tão longe.

Ao funcionário da FEQ e amigo Valmir, que sempre me socorreu durante os vazamentos do equipamento e me ajudava nos ajustes necessários, sem perder o bom humor jamais.

Ao Professor Rodnei Bertazzoli, por nos ceder a unidade de tratamento utilizada neste trabalho e por disponibilizar seu laboratório para as análises.

Aos alunos do Laboratório de Engenharia Eletroquímica por toda a ajuda.

À Professora Meuris, por disponibilizar seu laboratório para o uso do pHmetro e aos seus alunos Ambrósio, Ana e Carol, sempre muito receptivos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Uma vida sem busca não é digna de ser vivida."

Sócrates

RESUMO

BARONI, Paula, Degradação de Fenol por Processo Eletroquímico Foto-Assistido em Escala Piloto, Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 98 p. Dissertação (Mestrado).

A degradação de poluentes por biodegradação é um dos processos mais econômicos para o tratamento de compostos orgânicos. Na presença de substâncias tóxicas e recalcitrantes, entretanto, o processo biológico não é capaz de promover a degradação ou pode despende um tempo considerável para que a concentração requerida de um poluente seja alcançada. Os processos eletroquímicos foto-assistidos são uma alternativa ao tratamento de poluentes persistentes, possibilitando inclusive sua completa mineralização, devido à formação de radicais com alto poder de oxidação. O resultado positivo deste processo em diversos estudos levou à realização deste trabalho, que tem como objetivo verificar a degradação de fenol em uma escala piloto. Foram utilizados quatro reatores tubulares em série, com área superficial interna de 0,18 m² cada, revestidos com TiO₂/RuO₂ (70 %/30 %), que é o catalisador e anodo do sistema. No interior do reator apresenta-se o catodo, uma rede cilíndrica de titânio expandido a uma distância de 3 mm do anodo. Concentricamente ao catodo há um tubo de quartzo, dentro do qual a lâmpada ultravioleta permanece protegida. Os ensaios foram realizados em um volume de 80 L de uma solução de fenol de 100 mg.L⁻¹ e 0,08 mol.L⁻¹ de eletrólito suporte (K₂SO₄), avaliando-se a degradação de fenol, de carbono orgânico total e a formação dos intermediários de oxidação hidroquinona e benzoquinona, tendo como variáveis independentes no planejamento experimental a densidade de corrente, a vazão e o pH inicial. A densidade de corrente foi a variável mais significativa, sendo que a maior densidade utilizada (95 mA.cm⁻²) promoveu a melhor degradação, reduzindo 73 % da carga orgânica total e 99 % de fenol. Entretanto, a menor densidade de corrente garantiu maior eficiência energética ao processo. O ensaio com melhor desempenho (40 mA.cm⁻²; pH = 4,21; vazão = 3650 L.h⁻¹) degradou 61 % de carbono orgânico total e 99 % de fenol, consumindo 2072 kWh por quilograma de carbono orgânico degradado e 1047 kWh por quilograma de fenol degradado, evidenciando a necessidade de otimização do processo. Alguns ensaios utilizando cloreto de sódio como eletrólito para a geração de cloro ativo no meio reacional não mostraram vantagens em relação ao uso de sulfato de potássio (K₂SO₄).

Palavras-chave: processo fotoeletroquímico, fenol, eletrólise, fotocátalise heterogênea, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

BARONI, Paula, Degradation of phenol using photo-assisted electrochemical process in pilot scale, Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 98 p. Dissertação (Mestrado).

The biodegradation of pollutants is one of the most economical types of treatment of organic wastewater. In the presence of toxic and recalcitrant compounds, however, the biological processes don't promote degradation or may spend considerable time to reach the required concentration of a pollutant. The photo-assisted electrochemical processes are an alternative treatment for recalcitrant pollutants, enabling their complete mineralization, due to the formation of radicals with high oxidation power. This process showed positive outcome for phenol degradation in several studies on laboratory scale, so this work aims to verify its efficiency in a pilot scale. It was used four tubular reactors in series, with inner surface area of 0.18 m^2 each one, coated with an oxide layer composed of $\text{TiO}_2 / \text{RuO}_2$ (70% / 30%), which are the system's catalyst and also anode. Inside the reactor is the cathode, a cylindrical screen of expanded titanium, in a distance of 3 mm from the anode. Concentrically to the cathode is a quartz tube, within which the ultraviolet lamp remains protected. The experiments were carried out in 80 L of a 100 mg.L^{-1} phenol solution and 0.08 mol.L^{-1} of supporting electrolyte (K_2SO_4). In the experimental design, the dependent variables were the degradation of phenol, total organic carbon and the formation of the intermediates, hydroquinone and benzoquinone. The effects of current density, flow rate and initial pH on the degradation rate were investigated. The current density was the most significant variable and the highest density used (95 mA.cm^{-2}) provided better degradation, reducing 73% of total organic carbon and 99% of phenol. However, the lower current density brought greater energy efficiency to the process. The best performance (40 mA.cm^{-2} , $\text{pH} = 4.21$, $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$) degraded 61% of total organic carbon and 99% of phenol, consuming 2072 kWh per kilogram of organic carbon degraded and 1047 kWh per kilogram of phenol degraded, indicating the need for process optimization. Some tests using sodium chloride as electrolyte for the generation of active chlorine in the reaction, showed no advantages over the use of potassium sulphate (K_2SO_4).

Keywords: photoelectrochemical process, phenol, electrolysis, heterogeneous photocatalysis, wastewater treatment.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xviii
NOMENCLATURA	xx
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Fenol	4
2.2. Processos Oxidativos Avançados.....	8
2.3. Processo Eletroquímico.....	11
2.3.1. Oxidação eletroquímica com cloro ativo	18
2.4. Fotocatálise Heterogênea	20
2.5. Processo Fotoeletroquímico.....	27
3. MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1. Reatores.....	30
3.2. Ensaio Experimentais.....	32
3.2.1. Planejamento Fatorial	33
3.2.2. Ensaio com Cloro Ativo	35
3.3. Métodos Analíticos	36
3.3.1. Carbono Orgânico Total (COT).....	36
3.3.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	36

3.4.	Estudo da Cinética de Degradação	37
3.5.	Regime de Escoamento	38
3.6.	Consumo Energético	39
4.	RESULTADOS	41
4.1.	Ensaio de Degradação do Fenol.....	41
4.1.1.	Resposta do Planejamento Experimental	49
4.1.2.	Estudo da Cinética de Degradação	55
4.1.3.	Consumo Energético	59
4.2.	Ensaio de Degradação do Fenol com Cloro Ativo	65
4.2.1.	Estudo da Cinética de Degradação – Ensaio com NaCl	75
4.2.2.	Consumo Energético – Ensaio com NaCl.....	78
4.3.	Temperatura e Regime de Escoamento.....	82
4.4.	Comparações e melhores resultados	83
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo de degradação do fenol (FUKUNAGA, 2003).	6
Figura 2.2: Mecanismos prováveis da degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes fenolados (FUKUNAGA, 2003).	7
Figura 2.3: Diagrama de diversas tecnologias existentes para tratamento de água, em função do carbono orgânico total na solução e da vazão (FONTE: GÁLVEZ et al., 2001)	11
Figura 2.4: Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em anodos de óxidos metálicos (MO_x): 1 – descarga da água; 2 – formação do óxido superior; 3 – oxidação parcial dos orgânicos; 4 e 5 – evolução do oxigênio; 6 – oxidação completa dos orgânicos (FÓTI et al., 1997).	15
Figura 2.5: Diagrama de especiação das espécies de cloro ativo calculado durante a eletrólise de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (MARTÍNEZ-HUITILE; BRILLAS, 2009).	19
Figura 2.6: Fotoativação do catalisador (Adaptado de DONAIRE, 2001; TEIXEIRA, 1997; U.S.EPA, 1998)	21
Figura 2.7: Mecanismo de oxidação fotoeletroquímica. A: formação dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo (MO_x) - "a", "b": processo fotocatalítico; "e": processo eletroquímico; B: oxidação dos compostos orgânicos - "c": formação do óxido superior, "d": oxidação parcial e evolução do oxigênio; "f": oxidação completa e evolução do oxigênio (FÓTI et al., 1997; BERTAZZOLI, 2002).	28
Figura 3.1: Esquema hidráulico do processo	30
Figura 3.2: Unidade de tratamento	31

Figura 3.3: a) corpo do reator (anodo); b) grade de titânio (catodo); c) detalhe da montagem interna do reator, com o tubo de quartzo (no interior da grade) que abriga a lâmpada UV.....	32
Figura 4.1: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total para densidade de corrente de 40 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	42
Figura 4.2: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de fenol para densidade de corrente de 40 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	42
Figura 4.3: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de hidroquinona para densidade de corrente de 40 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	43
Figura 4.4: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de benzoquinona para densidade de corrente de 40 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	44
Figura 4.5: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total para densidade de corrente de 95 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	45
Figura 4.6: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de fenol para densidade de corrente de 95mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	45
Figura 4.7: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de hidroquinona para densidade de corrente de 95 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	46
Figura 4.8: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de benzoquinona para densidade de corrente de 95 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	47

Figura 4.9: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total para densidade de corrente de 67,5 mA.cm ⁻² (ponto central). C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	48
Figura 4.10: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de fenol para densidade de corrente de 67,5 mA.cm ⁻² . C ₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L ⁻¹ K ₂ SO ₄	48
Figura 4.11: Reação do par redox hidroquinona e benzoquinona (Fukunaga, 2003).....	49
Figura 4.12: Superfícies de resposta: a) F x pH (i = 40 mA.cm ⁻²); b) F x pH (i = 95 mA.cm ⁻²); c) i x pH (F = 2549 L.h ⁻¹); d) i x F (pH = 4,21).....	53
Figura 4.13: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios 1 e 2 do planejamento experimental; i = 40 mA.cm ⁻²	56
Figura 4.14: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios 3 e 4 do planejamento experimental (i = 40 mA.cm ⁻²) e do ponto central - PC (i = 67,5 mA.cm ⁻²).	56
Figura 4.15: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios do planejamento experimental; i = 95 mA.cm ⁻²	57
Figura 4.16: Variação do consumo energético e da degradação de carbono orgânico total em função da densidade de corrente; F = 2549 L.h ⁻¹	62
Figura 4.17: Variação do consumo energético e da degradação de carbono orgânico total em função da densidade de corrente; F = 4751 L.h ⁻¹	63
Figura 4.18: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total: densidade de corrente = 40 mA.cm ⁻² , variando-se a concentração de NaCl; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ; C ₀ fenol = 100 ppm.....	67

Figura 4.19: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total: NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ; C ₀ fenol = 100 ppm.	68
Figura 4.20: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de fenol na densidade de corrente de 40mA.cm ⁻² , variando-se a concentração de NaCl; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ;C ₀ fenol = 100 ppm.....	70
Figura 4.21: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de fenol com NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ;C ₀ fenol = 100 ppm.....	70
Figura 4.22: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de hidroquinona na densidade de corrente de 40 mA.cm ⁻² , variando-se a concentração de NaCl; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ;C ₀ fenol = 100 ppm.	71
Figura 4.23: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de hidroquinona com NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ;C ₀ fenol = 100 ppm.	72
Figura 4.24: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de benzoquinona com NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ;C ₀ fenol = 100 ppm.	72
Figura 4.25: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de benzoquinona na densidade de corrente = 40 mA.cm ⁻² , variando-se a concentração de NaCl; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ ;C ₀ fenol = 100 ppm.	73
Figura 4.26: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios utilizando NaCl; i = 40 mA.cm ⁻² , variando-se a concentração de NaCl; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹	76
Figura 4.27: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios utilizando NaCl (50 ppm), variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹	76

Figura 4.28: Variação da temperatura com o tempo. Tratamento fotoeletroquímico de fenol: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Potencial de oxidação em água de alguns compostos (U.S. EPA, 1998).....	8
Tabela 2.2: Constante da taxa de reação para ozônio e radical hidroxila (U.S. E.P.A., 1998).	9
Tabela 2.3: Poder de oxidação de materiais usados como anodo (KAPALKA et al., 2008).	16
Tabela 3.1: Ensaios Realizados – níveis e valores	34
Tabela 3.2: Experimentos realizados com a adição de NaCl como eletrólito. ...	35
Tabela 3.3: Reynolds para tubos de seção circular e anular.....	39
Tabela 4.1: Planejamento experimental e respostas do processo	51
Tabela 4.2: Coeficientes de regressão a 95 % de confiança.....	52
Tabela 4.3: Constantes cinéticas (k) e coeficientes de determinação (R^2) para o ajuste de ordem zero das cinéticas de COT dos ensaios do planejamento experimental.....	58
Tabela 4.4: Consumo energético para degradação de COT nos ensaios do planejamento experimental.....	61
Tabela 4.5: Consumo energético para degradação de fenol.....	64
Tabela 4.6: Experimentos com cloreto de sódio – pH = 4,21; F = 3650 L.h ⁻¹ . 74	
Tabela 4.7: Constantes cinéticas (k) e coeficientes de determinação (R^2) para o ajuste de ordem zero das cinéticas de COT dos ensaios utilizando NaCl	77
Tabela 4.8: Consumo energético para degradação de COT com cloreto de sódio; pH = 4,21; vazão = 3650 L.h ⁻¹	79

Tabela 4.9: Consumo energético para degradação de fenol com cloreto de sódio; pH = 4,21; vazão = 3650 L.h ⁻¹	81
Tabela 4.10: Comparação entre os ensaios antes e após a troca dos reatores, ambos na ausência de NaCl.	84
Tabela 4.11: Ensaios com os melhores desempenhos energéticos.....	84

NOMENCLATURA

ADE: Anodo Dimensionalmente Estável

ads: Adsorvido

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

BBD: Anodo de diamante dopado com boro ("boron doped diamond")

C: Concentração no tempo t (mg.L^{-1})

C_0 : Concentração inicial (mg.L^{-1})

C_f : Concentração final (mg.L^{-1})

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COT: Carbono orgânico total

D_e : Diâmetro equivalente (m)

$D_{e \text{ tubo}}$: Diâmetro externo do tubo de quartzo (m)

$D_{i \text{ reator}}$: Diâmetro interno do reator (m)

DSA[®]: "Dimensionally Stable Anodes"

E: Energia consumida (kWh.kg^{-1})

E° : Potencial padrão (V)

EPH: Eletrodo padrão de hidrogênio

F: Vazão (L.h^{-1})

h^+ : lacuna fotogerada

$h\nu$: fótons da lâmpada ultravioleta

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

I: Corrente (kA)

k: constante cinética ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou s^{-1})

MO_x: Representação dos óxidos metálicos

P: Potência da lâmpada ultravioleta (W)

R: Representação de um composto orgânico genérico

Re: Reynolds

R²: Coeficiente de determinação

t: Tempo (s / min / h)

U: Tensão (V)

v: Velocidade média do fluido (m.s⁻¹)

V: Volume (L)

ρ: massa específica do fluido (kg.m⁻³)

μ: viscosidade do fluido (kg.m⁻¹.s⁻¹)

1. INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial, quando a utilização dos recursos naturais aumentou de forma drástica, sempre houve a falsa certeza de que eram inesgotáveis. As conseqüências do uso descontrolado dos recursos naturais e de sua poluição crescente agravaram-se ao longo do tempo até culminarem na percepção de que a degradação e o uso dos recursos estão acima da capacidade de renovação dos ecossistemas.

Após a ocorrência de diversos desastres ambientais decorrentes de muitos anos de poluição, surgiram as regulamentações ambientais para forçar as indústrias a assumirem a responsabilidade sobre a geração de seus poluentes.

As leis ambientais são cada vez mais restritivas e as indústrias além de precisarem trabalhar na minimização da geração dos poluentes, também precisam aplicar tratamentos eficazes para garantir o descarte adequado.

Em relação ao tratamento de efluentes, a degradação biológica das substâncias é um processo que foi bastante desenvolvido e é amplamente utilizado. Um dos problemas encontrados pelas indústrias é o tratamento de compostos recalcitrantes ou tóxicos, que não são favoráveis ao tratamento biológico.

Os compostos fenólicos enquadram-se na categoria de compostos tóxicos e estão presentes nos efluentes de diversos processos, como em refinarias de petróleo, indústrias de papel, óleos, tintas, vernizes, corantes, desinfetantes, dentre outros. Em 2002, sua produção mundial girava em torno de 6 milhões de toneladas por ano (BUSCA et al., 2008).

Os tratamentos convencionais para efluentes fenólicos incluem processos físicos, químicos e biológicos. Mesmo com os avanços destes processos, há sempre a necessidade de desenvolver processos alternativos de tratamento, buscando aprimorar continuamente sua eficácia e viabilidade.

Os processos oxidativos avançados compõem uma das tecnologias que vêm sendo bastante estudadas para degradar compostos tóxicos e recalcitrantes, geralmente inviáveis ou ineficientes ao tratamento biológico.

Ao contrário dos processos oxidativos convencionais, que são aqueles que utilizam oxidantes como cloro, dióxido de cloro, hipoclorito, permanganato, peróxido de hidrogênio, para oxidar substâncias as quais se deseja degradar, os processos oxidativos avançados baseiam-se na formação de agentes oxidantes com elevado potencial de oxidação, sendo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) o mais importante para o processo. Trata-se de um radical não seletivo e extremamente reativo.

Os processos eletroquímico e fotocatalítico se enquadram neste contexto e têm sido amplamente estudados. Li et al. (2009) considera que tais processos tenham um potencial para serem considerados uma tecnologia com um bom custo-benefício, principalmente para aplicações em pequenos volumes, pois são processos simples e ao mesmo tempo robustos em termos de estrutura e operação.

O desenvolvimento de processos eletroquímicos combinados com o fotocatalítico (fotoeletroquímicos) para tratamento de efluentes tem sido motivado por sua versatilidade e simplicidade de operação (AUGUGLIARO et al., 2006). Além disso, os poluentes não são transferidos de fase, mas podem ser completamente mineralizados. Sua utilização conjuntamente com processos de tratamento convencionais é muito interessante, pois alia a viabilidade econômica deste com as vantagens do processo fotoeletroquímico (DOMÈNECH et al, 2001).

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar o processo fotoeletroquímico em escala piloto, utilizando o fenol como composto a ser degradado, pois além de sua elevada toxicidade, é uma substância muito utilizada nos estudos de degradação fotoeletroquímica em escala laboratorial e, dessa forma, torna-se possível realizar uma comparação dos resultados em escala piloto com aqueles encontrados na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo inicia-se com uma breve abordagem sobre o fenol e os processos oxidativos avançados, seguido da revisão dos processos utilizados neste trabalho (eletroquímico, fotocatalítico e fotoeletroquímico), seu uso no tratamento de efluentes e os mecanismos envolvidos no processo de degradação dos poluentes.

2.1. Fenol

O fenol é muito utilizado em estudos de degradação eletroquímica, fotocatalítica e fotoeletroquímica (COMNINELLIS, 1991, COMNINELLIS, 1993, INIESTA et al., 2001, WO e ZHOU, 2001, RAJKUMAR, 2004, RAJKUMAR, 2005, ARSLAN, 2005, YAVUZ, 2006, WU et al., 2007, TEIXEIRA, 1997, BOSCO, 2008, FUKUNAGA, 2003, PELEGRINI et al., 2001, PANIÉ, 2005), pois é formado por uma estrutura aromática simples, sendo um bom modelo para estudar a degradação desta categoria de compostos.

O fenol (C_6H_5OH – massa molar = 94,11 g/mol) é uma substância que existe naturalmente em alguns alimentos, em resíduos animais e humanos, na decomposição da matéria orgânica e também é produzido no intestino a partir do metabolismo de aminoácidos aromáticos. Pode ser obtido naturalmente a partir do alcatrão da hulha, mas industrialmente é produzido a partir do cumeno (isopropilbenzeno). Apesar de ser encontrado em medicamentos, alimentos e fumaça de tabaco, a maior exposição ao fenol ocorre durante sua produção (U.S.E.P.A., 2002).

Trata-se de um insumo químico utilizado majoritariamente como intermediário na produção de outros compostos. O fenol entra na cadeia produtiva de diversos setores, como na produção de resinas fenólicas (utilizadas na fabricação de madeira compensada, fundição de autopeças, laminados de móveis, pastilhas de freios, adesivos), poliamida ou “nylon”

(utilizada para a produção de filamentos têxteis e industriais, fibras, polímeros e plásticos de engenharia), bisfenol (utilizado para fabricar resinas epóxi, resinas de policarbonato, aditivos), detergentes industriais, aditivos para óleos lubrificantes, defensivos agrícolas, taninos sintéticos, corantes e desinfetantes (possui efeito tóxico a bactérias e fungos). Por apresentar efeitos anestésicos, o fenol é utilizado em medicamentos, como pastilhas expectorantes, anti-sépticos, sendo utilizado também na produção de ácido salicílico (utilizado para a produção de ácido acetilsalicílico e salicilatos de perfumaria, cosméticos e limpeza) (Rhodia, 2008).

Apresenta odor doce e característico, detectável a partir de 40 ppb no ar e na faixa de 1 a 8 ppm na água (U.S.E.P.A., 2002). Trata-se de um composto tóxico (por ingestão, inalação e em contato com a pele), nocivo, corrosivo (Rhodia, 2007) e sua presença no ambiente pode causar efeitos adversos ao homem e ao meio ambiente. Mesmo em concentrações na faixa de 1 a 10 ppm provoca sabor desagradável na água e em plantas de tratamento biológico sua concentração não deve exceder 1 a 2 ppm (GÁLVEZ et al., 2001). Quando absorvido pelo corpo, são os pulmões, rins e fígado os órgãos onde geralmente o fenol mais se concentra. Entretanto, não se acumula significativamente no corpo e sua eliminação é rápida. Há indícios de mutação gênica e aumento de leucemia em ratos por exposição dérmica, mas testes carcinogênicos de exposição oral apresentaram resultados negativos. Não existem estudos suficientes para afirmar o potencial carcinogênico do fenol em humanos e atualmente não é classificado como tal (U.S.E.P.A., 2002). Seu padrão de lançamento é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, estabelecido pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Os principais intermediários de oxidação do fenol são a hidroquinona e a benzoquinona.

A hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ – massa molar = 110,11 g/mol) é utilizada como revelador fotográfico, intermediário na produção de corantes e

antioxidantes para borrachas e alimentos, inibidor de polimerização (CETESB, 2009) e também em medicamentos como agente despigmentante. Sua ingestão em grande quantidade pode causar efeitos adversos, como náusea, vômito, convulsão, dor de cabeça e é irritante à pele. Longa exposição ao pó de hidroquinona pode prejudicar a visão. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (E.P.A.) não classifica a hidroquinona como carcinogênica, mas existem evidências desse efeito em roedores com exposição oral e aumento da incidência de tumores de pele em camundongos com exposição dérmica (U.S. E.P.A., 2000).

A benzoquinona ($C_6H_4O_2$ - massa molar = 108,11 g/mol) é utilizada como agente oxidante, intermediário de processos de produção de corantes, têxteis e fungicidas, inibidor de polimerização e revelador fotográfico. Exposição aguda respiratória e dérmica provoca irritação nos olhos e pele; a exposição crônica causa distúrbios visuais e úlceras na pele. Assim como a hidroquinona, não existem informações suficientes sobre efeitos de reprodução, desenvolvimento e carcinogênicos em humanos e também não é classificada como carcinogênica (U.S. E.P.A., 2000b).

O mecanismo de degradação do fenol e de seus principais intermediários - hidroquinona e benzoquinona - já foi bastante estudado e as reações de oxidação podem ser visualizadas na Figura 2.1.

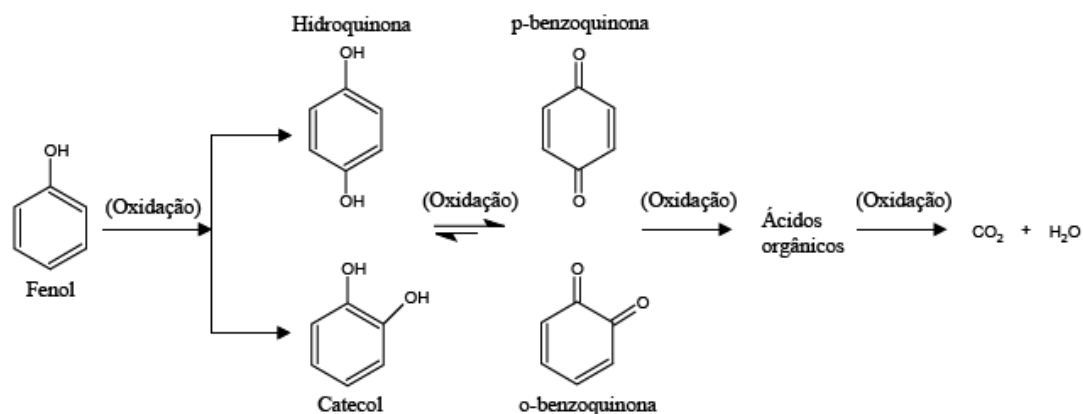


Figura 2.1: Mecanismo de degradação do fenol (FUKUNAGA, 2003).

Fukunaga (2003) estudou a degradação fotoeletroquímica de um efluente real fenolado e também o mecanismo de degradação dos compostos orgânicos inicialmente presentes no efluente (hidroperóxido de cumeno, dimetil fenil carbinol, acetofenona, sendo os dois últimos também intermediários) e dos compostos posteriormente formados (ácido benzóico, ácido fórmico, metanol). O hidroperóxido de cumeno (HPOC), proveniente da oxidação do cumeno, é facilmente reduzido a dimetil fenil carbinol (DMPC). O DMPC, apesar de ser resistente à degradação, provavelmente se oxida a acetofenona e formaldeído, que também se oxidam até a completa mineralização, conforme mostra a Figura 2.2.

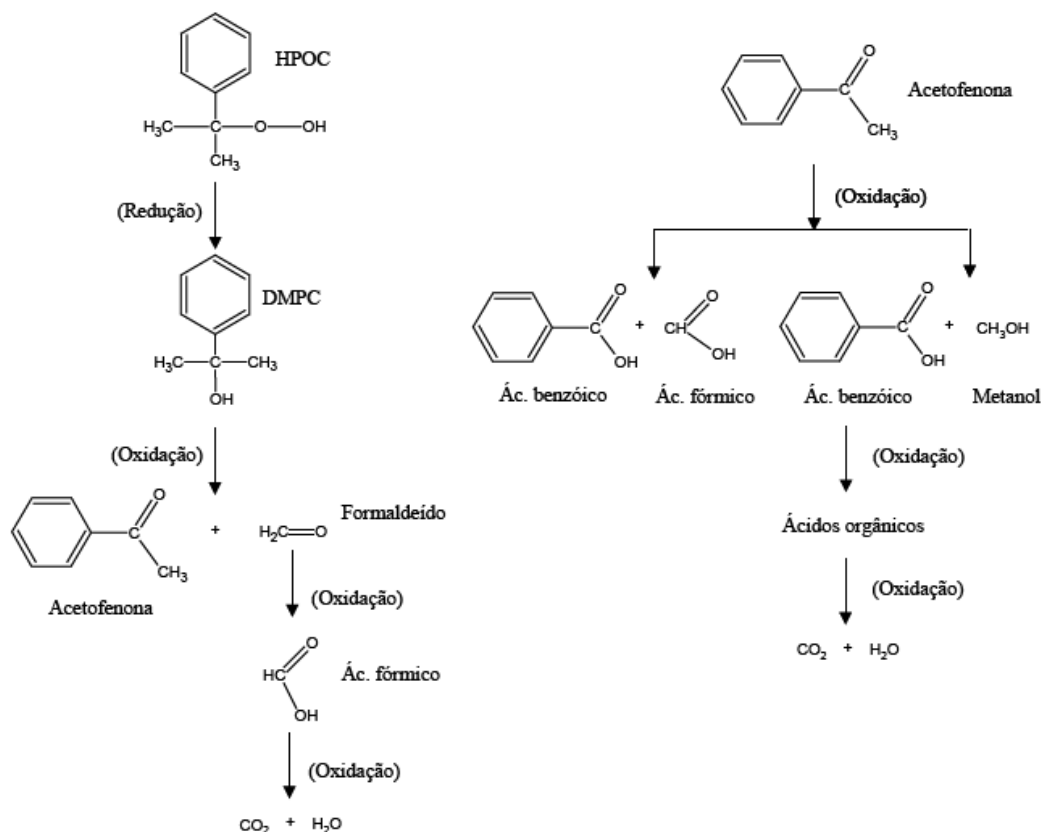


Figura 2.2: Mecanismos prováveis da degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes fenolados (FUKUNAGA, 2003).

2.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam-se na formação de agentes oxidantes com elevado potencial de oxidação, como os radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), sendo este último o radical mais importante para o processo de oxidação. O potencial oxidativo do radical hidroxila em comparação com outros oxidantes é mostrado na Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Potencial de oxidação em água de alguns compostos (U.S. EPA, 1998).

Oxidante	Potencial oxidação (eV)
F_2	3,03
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O}(^1\text{D})$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$\text{HO}_2\cdot$	1,70
MnO^{4-}	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Nota-se que o radical hidroxila tem potencial de oxidação inferior apenas ao flúor, sendo praticamente o dobro do potencial do cloro. Trata-se de um radical não seletivo e extremamente reativo, como pode ser visualizado na

Tabela 2.2, que compara as constantes da taxa de reação do radical hidroxila e do ozônio para diversos contaminantes.

Tabela 2.2: Constante da taxa de reação para ozônio e radical hidroxila (U.S. E.P.A., 1998).

Composto	Constante de reação k (L.mol ⁻¹ s ⁻¹)	
	O ₃	·OH
Fenóis	10 ³	10 ⁹ a 10 ¹⁰
Acetilenos	50	10 ⁸ a 10 ⁹
Álcoois	10 ⁻² a 1	10 ⁸ a 10 ⁹
Aldeídos	10	10 ⁹
Alcanos	10 ⁻²	10 ⁶ a 10 ⁹
Aromáticos	1 a 10 ²	10 ⁸ a 10 ¹⁰
Ácidos carboxílicos	10 ⁻³ a 10 ⁻²	10 ⁷ a 10 ⁹
Alcenos clorados	10 ⁻¹ a 10 ³	10 ⁹ a 10 ¹¹
Cetonas	1	10 ⁹ a 10 ¹⁰
Compostos orgânicos contendo nitrogênio	10 a 10 ²	10 ⁸ a 10 ¹⁰
Olefinas	1 a 450 x 10 ³	10 ⁹ a 10 ¹¹
Compostos orgânicos contendo enxofre	10 a 1,6 x 10 ³	10 ⁹ a 10 ¹¹

Dentre algumas vantagens dos processos oxidativos avançados em relação aos tratamentos convencionais, pode-se citar:

- capacidade de degradar compostos tóxicos e recalcitrantes, geralmente inviáveis ou ineficientes ao tratamento convencional;

- o contaminante não é transferido de fase (como ocorre, por exemplo, em adsorção ou tratamentos biológicos), mas geralmente é totalmente mineralizado;
- não há formação do lodo;
- podem tratar contaminantes com baixas concentrações;
- são úteis para tratamentos de compostos refratários, degradando-os completamente ou tornando-os passíveis à degradação por processos biológicos.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em dois seguimentos: fotoquímicos e não fotoquímicos (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997):

- Fotoquímicos
 - Homogêneos: utilização de fonte luminosa e aditivos em solução homogênea para a geração de radicais, como fotólise da água por radiação ultravioleta (UV), ultravioleta de vácuo (UVV), UV/O₃, UV/H₂O₂, Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV);
 - Heterogêneos: utilização de fonte luminosa e um semicondutor catalítico, como UV/TiO₂, UV/IrO₂;
- Não fotoquímicos: O₃/H₂O₂, ozonização em meio básico (O₃/OH⁻), Fenton, eletroquímico, ultra-som, radiólise (raios gama) e feixe de elétrons.

As tecnologias fotoquímicas aumentam a velocidade das reações em comparação com a mesma técnica na ausência de luz, o que possibilita melhorar o processo de degradação de compostos que reagem lentamente com os radicais hidroxila. Além disso, também pode aumentar a flexibilidade do sistema por permitir o uso de uma grande variedade de oxidantes e condições operacionais. Entretanto, não são adequadas para o tratamento de substâncias

com elevada absorvidade ou com muitos sólidos em suspensão, por reduzir a eficiência quântica (DOMÈNECH et al., 2001).

Na Figura 2.3 são mostradas as melhores condições de aplicação de alguns processos de tratamento de efluentes em termos da concentração de carbono orgânico total e da vazão do efluente.

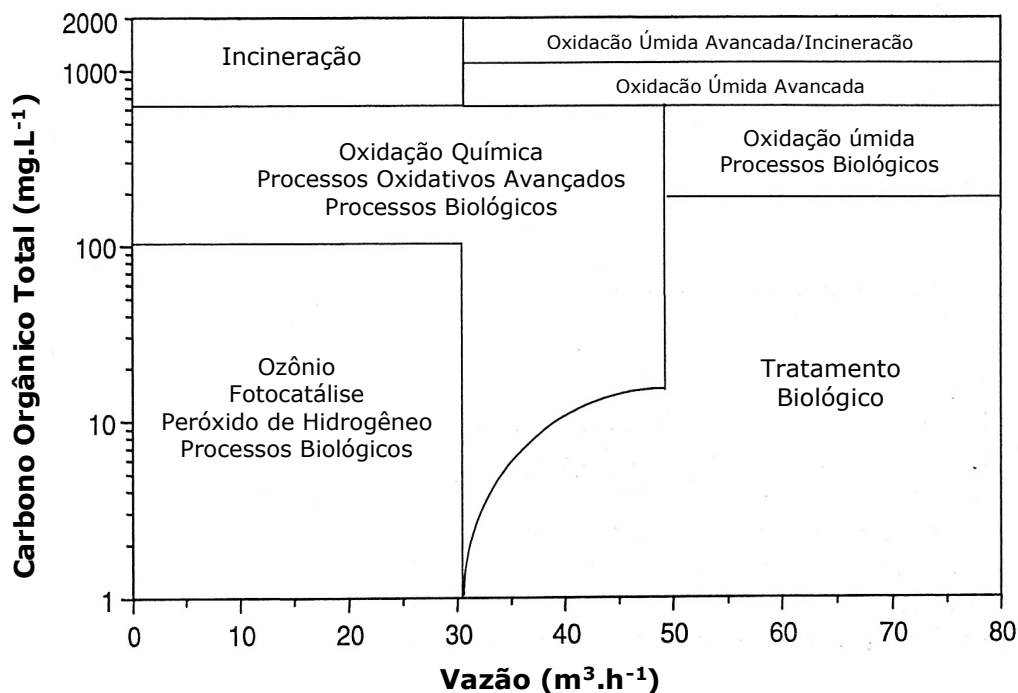


Figura 2.3: Diagrama de diversas tecnologias existentes para tratamento de água, em função do carbono orgânico total na solução e da vazão (FONTE: GÁLVEZ et al., 2001)

2.3. Processo Eletroquímico

O processo eletroquímico para tratamento de efluentes, ao contrário de outros processos químicos de oxidação, necessita apenas de energia elétrica para degradar os compostos orgânicos. Apenas a adição de sal é necessária, caso a condutividade do efluente não esteja adequada para o processo.

O uso de anodos dimensionalmente estáveis (DSA[®] - do inglês "Dimensionally Stable Anodes") para degradação de poluentes tem sido amplamente estudado. Inventado por Henry Beer em 1964, os DSA[®] são eletrodos de óxidos de metais nobres suportados em substrato de titânio metálico. Os óxidos de rutênio e irídio são muito utilizados, mas as combinações dos óxidos TiO₂, IrO₂, RuO₂ e Ta₂O₅ também são comuns (TRASATTI, 2000). Quando os óxidos de metais nobres são misturados com óxidos de não condutores ou semicondutores como TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, Co₃O₄, estes contribuem na estabilização e no aumento das propriedades catalíticas do material (PANIC et al., 2005).

A indústria de álcalis foi a responsável por impulsionar o desenvolvimento destes anodos e atualmente ainda são bastante utilizados por este setor produtivo. O DSA[®] podia ser produzido em diferentes formatos, o que permitiu a diminuição da distância entre anodo e catodo, reduzindo a queda ôhmica e o consumo energético. Assim, sua utilização tornou-se bastante interessante, inclusive para a oxidação de efluentes, devido a sua estabilidade, resistência à corrosão e boa capacidade eletrocatalítica (LANZA, 2001; TRASATTI, 2000).

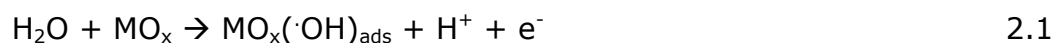
A degradação dos compostos via processo eletroquímico pode ocorrer de duas maneiras (SIMOND; SCHALLER; COMNINELLIS, 1997; MORAES, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009):

Eletrólise direta: transferência direta de elétrons na superfície do eletrodo. A cinética neste caso é lenta e a descontaminação não é favorável;

Eletrólise indireta: a degradação ocorre pelo envolvimento de espécies geradas eletroquimicamente, como os radicais hidroxila, formados a partir da descarga da água.

O mecanismo mais aceito de degradação eletroquímica indireta é através da oxidação dos compostos orgânicos por radicais hidroxila. A

formação dos radicais ocorre devido à descarga da água nos sítios ativos do anodo de óxido metálico (MO_x) (Equação 2.1) (FÓTI et al., 1997).



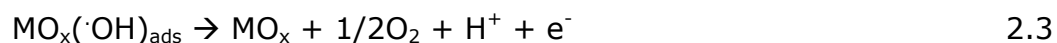
O material do eletrodo é uma característica importante para a oxidação eletroquímica, pois o mecanismo de reação entre os compostos a serem degradados e a superfície do eletrodo, assim como os produtos da reação, dependem do material do anodo (SIMOND; SCHALLER; COMNINELLIS, 1997).

O radical hidroxila pode ser adsorvido química ou fisicamente na superfície do anodo, dependendo da composição do eletrodo. Quando o radical é adsorvido fisicamente, o anodo é chamado de "não-ativo", pois a reação do composto orgânico é diretamente com o radical adsorvido, propiciando a completa oxidação dos poluentes (Equação 2.2) (COMNINELLIS, 1994 apud PELEGRINO, 2002).



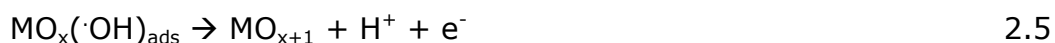
sendo x e y os coeficientes estequiométricos

Reações de evolução do oxigênio e formação de peróxido de hidrogênio (Equações 2.3 e 2.4) ocorrem paralelamente à reação de mineralização.



Quando o radical hidroxila interage com o oxigênio presente na estrutura do óxido do anodo, este é denominado "ativo", pois participa da reação.

O radical hidroxila adsorvido quimicamente no anodo promove a formação de superóxidos (MO_{x+1}), (Equação 2.5), que posteriormente reage com os compostos orgânicos (R), oxidando-os, conforme a Equação 2.6.



Entretanto, a reação de degradação do composto orgânico compete com a reação de evolução do oxigênio (Equação 2.7).



Dentre alguns anodos muito utilizados, pode-se citar como exemplo Pt, IrO_2 e RuO_2 como anodos ativos e PbO_2 , SnO_2 e BDD (diamante dopado com boro – "*boron doped diamond*") como não ativos.

A reação de oxidação que ocorre quando os anodos são ativos (oxidação parcial) (Equação 2.6) é mais seletiva que a reação com os anodos não-ativos (mineralização) (Equação 2.2), embora a oxidação completa do composto orgânico também possa ocorrer quando o anodo é ativo, sendo mais favorável em superfícies com alto sobrepotencial do oxigênio, que contêm PbO_2 , SnO_2 ou SbO_5 (PELEGRINO et al., 2002).

Na Figura 2.4 é mostrado um esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos na superfície do anodo, que é regenerado continuamente.

A descarga da água permite a formação dos radicais hidroxila na superfície do óxido metálico ($\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ - etapa "1"). Como descrito anteriormente, quando os radicais hidroxila interagem com o oxigênio da superfície do anodo (ativo), há formação do óxido superior MO_{x+1} (etapa "2"), que favorece a oxidação gradativa dos compostos orgânicos (etapa "3"). Caso contrário, quando os radicais ficam adsorvidos fisicamente à superfície do anodo, predomina-se a oxidação completa dos compostos (etapa "6"). Em ambas as situações a reação de evolução do oxigênio compete com a degradação dos compostos orgânicos (etapas "4" e "5").

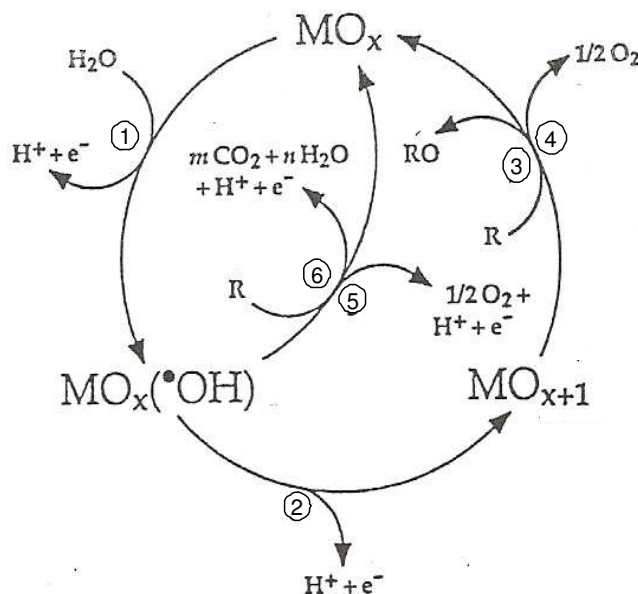


Figura 2.4: Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em anodos de óxidos metálicos (MO_x): 1 - descarga da água; 2 - formação do óxido superior; 3 - oxidação parcial dos orgânicos; 4 e 5 - evolução do oxigênio; 6 - oxidação completa dos orgânicos (FÓTI et al., 1997).

A interação entre o radical hidroxila e a superfície do eletrodo tem influência na competição entre as reações de degradação do composto e de evolução do oxigênio (Equações 2.6 e 2.7). Quanto mais fraca a interação, menor é a atividade eletroquímica para a evolução do oxigênio e a reação de

oxidação dos compostos orgânicos é favorecida (KAPALKA et al., 2008). Na Tabela 2.3 é mostrado o poder de oxidação para diferentes eletrodos e dentre os materiais apresentados, o BDD é o que mais inibe a reação de evolução do oxigênio e propicia a reação de oxidação dos compostos orgânicos.

Tabela 2.3: Poder de oxidação de materiais usados como anodo (KAPALKA et al., 2008).

Eletrodo	Potencial de Oxidação	Sobrepotencial de evolução do O ₂	Entalpia de adsorção M·OH	Poder de oxidação do anodo
RuO ₂ – TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4-1,7 V	0,18 V	Adsorção química	
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5-1,8 V	0,25 V	↑	↓
Ti/Pt	1,7-1,9 V	0,3 V		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0 V	0,5 V		
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9-2,2 V	0,7 V		
p-Si/BDD	2,2-2,6 V	1,3 V	Adsorção física	

Pelegri et al. (2000) comparou a eficiência de eletrodos com diferentes composições para a degradação de lignina: TiO₂/RuO₂ (90%/10%), TiO₂/SnO₂/RuO₂ (70%/20%/10%) e TiO₂/SnO₂/RuO₂ (30%/60%/10%) e a remoção do carbono orgânico total por processo fotoeletroquímico foi de 30, 35 e 70%, respectivamente. A maior porcentagem de SnO₂ (óxido não ativo) no eletrodo melhorou o processo provavelmente por favorecer a formação de radicais hidroxila e também por promover melhor separação de cargas, evitando a recombinação dos elétrons.

Como o eletrodo dos óxidos de titânio e rutênio favorece a oxidação por etapas das substâncias, durante a degradação do fenol utilizando este eletrodo há a formação de diversos intermediários, como foi mostrado na Figura 2.1 (mecanismo de degradação do fenol).

De acordo com Comninellis (1991), que estudou a degradação de fenol em eletrodo de platina em meio ácido, os principais intermediários da oxidação do fenol são a hidroquinona e a benzoquinona, mas não são encontrados em meio básico por serem instáveis nesse pH. O pH também interfere na formação de um filme polimérico durante a oxidação do fenol, que pode passivar a superfície do anodo. Em pH superior a nove, densidade de corrente inferior a 30 mA.cm^{-2} , temperatura maior que 50°C e altas concentrações de fenol, a formação do filme polimérico é favorecida. Neste mesmo estudo, a elevada degradação do COT não foi atribuída à oxidação dos ácidos maleico, oxálico e fumárico, pois o monitoramento da concentração destes ácidos mostrou uma lenta cinética de degradação (não foram mineralizados). Então os autores atribuíram a degradação tanto à oxidação via radical hidroxila como pela combustão direta (completa mineralização) do fenol e de seus intermediários aromáticos.

Iniesta et al. (2001) estudaram a oxidação eletroquímica de fenol em eletrodo de diamante dopado com boro e utilizando um potencial superior ao necessário para a descarga da água, evitou-se a formação do filme polimérico na superfície do anodo, devido às reações de oxidação no eletrodo por intermediários ativos, como os radicais hidroxila. Além de seu elevado poder de oxidação, a superfície do BDD é estável em uma ampla faixa de potencial.

Wo e Zhou (2001) estudaram a degradação de fenol em eletrodo $\beta\text{-PbO}_2$ e catodo de Ni-Cr-Ti e avaliaram as condições de pH inicial, temperatura e densidade de corrente. O aumento da temperatura e da densidade de corrente favoreceram a degradação de fenol e o pH ótimo encontrado foi 4. O aumento da densidade de corrente de $10,7$ a $27,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ favoreceu a oxidação direta de fenol em seus intermediários alifáticos. A menor

concentração inicial de fenol utilizada (100 mg.L^{-1}) também promoveu menor formação das quinonas como intermediários.

Comninellis (1993) estudou a degradação de fenol em eletrodo de SnO_2 dopado com antimônio. Foi realizada uma comparação entre os eletrodos de SnO_2 e de platina. O eletrodo de SnO_2 teve uma eficiência de degradação de COT muito mais significativa. Houve menor formação de intermediários aromáticos comparativamente ao eletrodo de platina. Os ácidos alifáticos também foram oxidados mais rapidamente com o SnO_2 , ao contrário do eletrodo de Pt, em que a oxidação destes compostos foi muito lenta e não foram totalmente degradados.

Qu e Zhao (2008) trabalharam com um eletrodo híbrido de BDD e TiO_2 , onde as partículas de TiO_2 foram depositadas em uma camada cristalina de BDD. O anodo demonstrou uma elevada atividade fotoeletroquímica para a degradação do corante Acid Orange II e de 2,4-diclorofenol. O eletrodo híbrido permitiu que se atingissem maiores correntes, provavelmente pelo aumento da área ativa do eletrodo, comparada com a área geométrica. A degradação do corante foi favorecida em meio básico, mas o efeito do pH não foi significativo.

Quando se trabalha com um potencial superior ao potencial de descarga da água ($1,2 \text{ V}$), garante-se que há evolução do oxigênio no processo, pois a aplicação de um potencial superior ao de redução do oxigênio faz com que a água seja oxidada. Conseqüentemente não haverá a formação do filme polimérico ou caso se forme, evitará que fique aderido à parede do eletrodo.

2.3.1. Oxidação eletroquímica com cloro ativo

Íons cloreto presentes no meio reacional sofrem oxidação na superfície do anodo, onde há formação de cloro, que por sua vez é hidrolisado a ácido hipocloroso, conforme as Equações 2.8 e 2.9 (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009):



O ácido hipocloroso permanece em equilíbrio com o íon hipoclorito ($\text{pK}_a = 7,55$) (Equação 2.10).



A Figura 2.5 mostra o diagrama de especiação para o cloro ativo. A espécie Cl_2 é predominante até um pH de 2,5 aproximadamente, e entre um pH de 2,5 e 8,0 a concentração de HClO é a mais elevada. A partir deste valor a maior quantidade no meio é da espécie ClO^- . A oxidação de compostos pelas espécies ativas de cloro é favorecida em meio ácido, pois os potenciais padrão do $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ e do HClO ($E^\circ = 1,36 \text{ V vs. EPH}$ e $E^\circ = 1,49 \text{ V vs. EPH}$, respectivamente) são superiores ao do ClO^- ($E^\circ = 0,89 \text{ V vs. EPH}$).

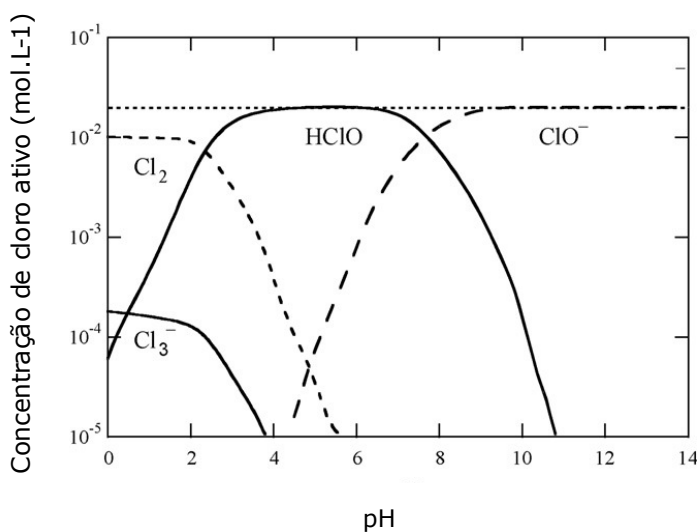


Figura 2.5: Diagrama de especiação das espécies de cloro ativo calculado durante a eletrólise de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Vários trabalhos comparam o uso de cloreto e sulfato como eletrólitos suporte e mostram que a presença de cloro ativo acelera significativamente a degradação (RAJKUMAR et al., 2005, PARK et al., 2008, COSTA; OLIVI, 2009, LI et al., 2009).

Rajkumar et al. (2005) estudaram a oxidação eletroquímica do fenol, variando a concentração de cloreto de 500 mg.L⁻¹ a 4500 mg.L⁻¹, mas esse aumento não influenciou o processo. O uso de sulfato como eletrólito reduziu a demanda química de oxigênio em 25 %, enquanto que na presença de cloreto a redução foi de 81 %.

2.4. Fotocatálise Heterogênea

A origem da fotocatálise heterogênea foi na década de setenta, devido a pesquisas para a produção de combustíveis a partir da energia solar utilizando células fotoeletroquímicas. A partir de 1983 surgiu a possibilidade de aplicação da fotocatálise para fins de despoluição, devido aos trabalhos de Pruden e Ollis, que estudaram a oxidação de clorofórmio e tricloroetileno em TiO₂ irradiado (NOGUEIRA, 1998).

A fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado em que um semicondutor fotocatalítico é irradiado com luz visível ou ultravioleta para a geração de radicais altamente reativos. Existem diversos catalisadores que são fotossensíveis, tais como TiO₂, ZnO, ZnS, CdS, WO₃ e óxidos de ferro, que são materiais economicamente acessíveis. Os óxidos metálicos semicondutores têm sido muito estudados e o TiO₂ se destaca por sua elevada estabilidade química, permitindo o uso em uma ampla faixa de pH, fotoestabilidade, não toxicidade e economicamente interessante.

O TiO₂ possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e "brookite", sendo a forma anatase a mais utilizada para a fotocatálise devido a sua maior atividade fotocatalítica. A forma rutilica apresenta a energia entre as bandas de valência e de condução maior do que para a forma alotrópica anatase. A

atividade e o mecanismo de reação do TiO_2 dependem, além da estrutura do TiO_2 , de fatores como impurezas e defeitos nas estruturas das moléculas, uma vez que a fotocatalise é um processo de superfície (ZIOILLI et, 1998). Quando o TiO_2 é introduzido em uma mistura de óxidos, além de ser um fotocatalisador do processo, também contribui para a estabilidade mecânica do material (PELEGRINI et al., 2000).

O mecanismo de ativação de uma partícula do semiconductor, que atua como um catalisador, está representado esquematicamente na Figura 2.6. A luz que incide na superfície do catalisador deve apresentar energia superior ao "band gap" do semiconductor (região entre as bandas de valência e de condução) suficiente para excitar os elétrons e gerar lacunas (h^+) na banda de valência (BV) e elétrons livres na banda de condução (BC). No caso do TiO_2 o "band gap" é de 3,2 eV. As lacunas propiciam reações de oxidação, permitindo a formação de radicais hidroxila devido à oxidação da água/hidróxido ou a oxidação de um composto (R), enquanto os elétrons promovem reações de redução, podendo formar agentes oxidantes como radicais superóxidos e peróxido de hidrogênio. Os pares elétron-lacuna gerados possuem vida média na ordem de nano segundos e caso não participem de nenhuma reação neste tempo, há recombinação e dissipação de energia (DOMÈNECH et al, 2001).

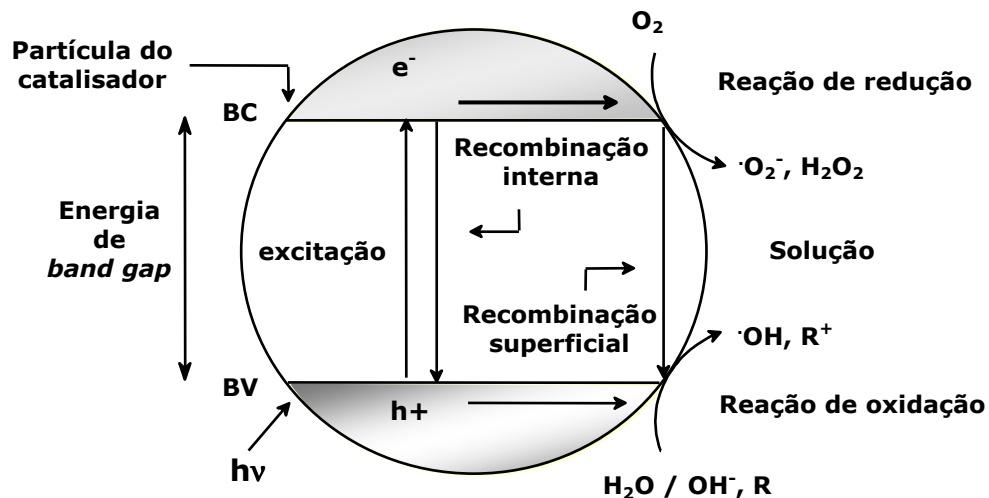
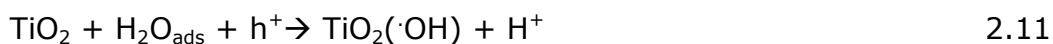


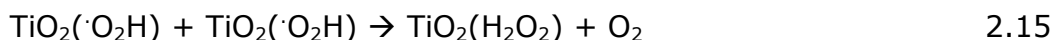
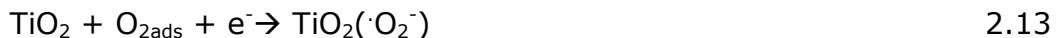
Figura 2.6: Fotoativação do catalisador (Adaptado de DONAIRE, 2001; TEIXEIRA, 1997; U.S.EPA, 1998)

As lacunas h^+ possuem potencial suficientemente positivo (+2,0 a +3,5 V), para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (NOGUEIRA, 1998).

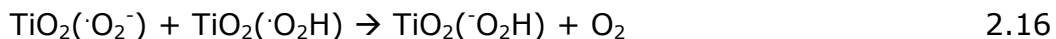
Os radicais hidroxila podem ser produzidos a partir das lacunas fotogeradas, tanto por moléculas de água como por grupos hidroxila adsorvidos na superfície do óxido (Equações 2.11 e 2.12) (ZIOILLI, 1998).



Alternativamente, os radicais também podem ser formados via elétrons e oxigênio, formando os superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) que podem gerar peróxido de hidrogênio, como mostram as Equações 2.13 a 2.17 (ZIOILLI, 1998).



Ou:



O peróxido de hidrogênio também pode formar mais radicais hidroxila (MORAES, 2004), como mostram as Equações 2.18 e 2.19.



O peróxido de hidrogênio pode reagir com os radicais hidroxilas presentes na solução formando radicais menos reativos ($\text{HO}_2\cdot$) (Equação 2.20) ou também pode reagir diretamente com as lacunas fotogeradas, diminuindo a eficiência do processo de degradação dos compostos (Equação 2.21). Assim, nos casos em que haja adição de peróxido de hidrogênio no meio reacional, deve-se atentar à quantidade adicionada para que não apresente um efeito inibidor (MORAES, 2004).



A oxidação do composto a ser degradado pode ocorrer direta ou indiretamente. Quando o composto reage diretamente com a lacuna, denomina-se oxidação direta (Equação 2.22) (MORAES, 2004).



Caso o composto reaja com os radicais hidroxila, formados a partir da reação da lacuna com a molécula de água adsorvida no catalisador, denomina-se oxidação indireta do composto (Equação 2.23 a 2.25).



Para que ocorra a formação dos oxidantes pela fotocatalise, o estado de excitação dos elétrons do catalisador é essencial, como mostrado nas Equações 2.11 e 2.13. A importância desta condição explica a utilização de semicondutores para a fotocatalise ao invés de condutores, que dissipam muito rapidamente a energia dos elétrons excitados (ZIOILLI, 1998).

Os processos de fotodegradação são razoavelmente eficientes quando se tem concentrações baixas ou médias dos contaminantes orgânicos (algumas centenas de ppm), variando de acordo com a natureza do contaminante. Para concentrações acima de 1000 ppm a fotocatalise geralmente não é uma opção conveniente.

O processo fotocatalítico pode ser utilizado para degradação de compostos presentes tanto em fase aquosa como gasosa. A região do espectro em que ocorre a absorção dos fótons pelo TiO_2 abrange radiações até 385 nm. No caso da utilização de energia solar, apenas três por cento do espectro solar pode ser aproveitado por este semicondutor (NOGUEIRA, 1998). Entretanto, diversos compostos orgânicos não biodegradáveis podem ser degradados utilizando-se radiação solar, como compostos orgânicos voláteis, produtos farmacêuticos, íon metálicos, cianetos, pesticidas, inativação de bactérias e vírus, dentre outros. Compostos fenólicos podem ser degradados a concentrações inferiores a 2 ppm de carbono orgânico total em presença de luz solar e íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (GÁLVEZ et al., 2001). A modificação do

catalisador pela incorporação de metais permite ampliar o espectro de absorção do TiO_2 , aumentando o desempenho do uso da radiação solar.

O catalisador, o pH, a temperatura, a intensidade da radiação, a configuração do reator, os aditivos utilizados, a natureza e a concentração do contaminante são parâmetros que influenciam no processo fotocatalítico e devem ser analisados de acordo com a finalidade do trabalho a ser desenvolvido.

Algumas características do catalisador são desejadas para que sua função de acelerar o processo seja mais bem aproveitada: grande área superficial, partículas com forma esférica e distribuição uniforme de tamanho e ausência de porosidade interna. A forma alotrópica anatase do dióxido de titânio possui elevada atividade fotocatalítica devido a sua capacidade de fotoadsorção e baixa recombinação elétron-lacuna (GÁLVEZ et al., 2001).

O pH é um parâmetro que influencia as reações fotocatalíticas, pois determina a carga da superfície do catalisador e também do composto a ser degradado. Como o ponto isoelétrico do TiO_2 é 6,25, em meio ácido ($\text{pH} < 6,25$) sua superfície apresenta carga positiva, enquanto que em $\text{pH} > 6,25$ apresenta carga negativa. Em pH ácido a taxa de degradação é favorecida quando os compostos são aniônicos, pois favorece a adsorção na superfície do catalisador e conseqüentemente a formação dos radicais hidroxila (BOSCO, 2008).

Diversos estudos de degradação fotocatalítica em TiO_2 mostraram melhores resultados com a diminuição do pH (BOSCO; LARRECHI, 2008, SUN et al., 2006; MANSILLA et al., 2006). Para a degradação de um corante azo, Sun et al. (2006) obtiveram $\text{pH} = 2,0$ como ponto ótimo, mas abaixo deste valor a eficiência da degradação voltou a diminuir, provavelmente pelo excesso de H^+ que interagiu com a ligação azo e diminuiu a reação com os radicais hidroxila.

A variação de temperatura do sistema reacional não é uma variável significativa para a mudança da velocidade das reações fotocatalíticas. A configuração do reator é importante principalmente quando se utiliza

catalisador suportado, pois é necessário garantir que a superfície do catalisador seja iluminada e também uma boa dinâmica do fluido para facilitar a transferência de massa (GÁLVEZ et al., 2001).

O rendimento do processo é bastante afetado pela recombinação elétron-lacuna no catalisador, liberando calor no sistema. Para minimizar este efeito e melhorar a eficiência do processo de fotocatalise, algumas estratégias têm sido realizadas para capturar os elétrons na banda de condução, impedindo que os mesmos retornem à banda de valência.

Alguns oxidantes são adicionados ao meio reacional para capturar os elétrons, sendo o oxigênio e o peróxido de hidrogênio os mais empregados. Teixeira (1997) estudou o efeito da adição de ar e H_2O_2 na degradação fotocatalítica de fenol. O aumento da vazão da corrente de ar melhorou a eficiência do processo e foi obtida uma vazão ótima, acima da qual a quantidade de ar era indiferente ao processo. A adição de peróxido de hidrogênio melhorou ainda mais a degradação, tanto por reduzir a recombinação de elétrons como pela formação de mais radicais, mas seu excesso diminuiu a eficiência do processo.

O uso do TiO_2 (ou de outro catalisador) pode ser suportado em uma superfície ou suspenso na solução. Em suspensão, a área superficial disponível no processo é consideravelmente maior, mas implica em mais uma etapa no tratamento: filtrar as partículas suspensas. Quando suportado em uma superfície, esta deve ser inerte ao meio reacional e a interação substrato-catalisador deve provocar a menor diminuição possível na atividade do catalisador. Devido ao atrito da solução aquosa na superfície, também é necessária uma boa aderência do TiO_2 no suporte para que a vida útil do catalisador não seja prejudicada. Apesar destes aspectos, o desenvolvimento de métodos de incorporação do TiO_2 nas superfícies do reator facilitou a aplicação da fotocatalise heterogênea em fase gasosa, além de possibilitar o uso da eletrólise simultaneamente com a fotocatalise quando o suporte é uma superfície metálica (CANDAL et al., 2001).

O processo eletroquímico em conjunto com a fotocatalise aumenta a eficiência de degradação, pois diminui a recombinação elétron-lacuna, uma vez que o processo eletroquímico garante o escoamento dos elétrons. Caso o sistema seja operado apenas com o processo fotocatalítico, a ligação das extremidades do anodo e do catodo (curto circuito) também permite aumentar a mobilidade dos elétrons, diminuindo a recombinação de cargas (FUKUNAGA, 2003; MORAES, 2004).

A eficiência do processo também pode ser melhorada modificando-se o semiconductor, pela deposição de metais em sua superfície e pelo uso de semicondutores dopados, que diminuem a recombinação elétron-lacuna e estendem a ativação do catalisador para maiores comprimentos de onda (DOMÈNECH et al., 2001).

Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico, diversos estudos mostram bons resultados combinando a fotocatalise com processos biológicos ou físico-químicos. A aplicação da fotocatalise apenas como uma etapa do tratamento permite que haja a diminuição do tempo de degradação dos poluentes e redução do custo do tratamento, tornando-o mais atrativo para sua aplicação prática (AUGUGLIARO et al., 2006).

2.5. Processo Fotoeletroquímico

As características dos óxidos metálicos abordados nos itens 2.3 e 2.4 permitem que eles atuem como anodo e fotocatalisador, tornando possível unir estas funções no processo fotoeletroquímico, que engloba os processos fotoquímico, fotocatalítico e eletroquímico simultaneamente.

Pela Figura 2.7 pode-se observar o mecanismo de formação dos radicais na superfície do anodo/catalisador e a oxidação fotoeletroquímica de compostos orgânicos. Para a formação dos radicais hidroxila, as reações indicadas pelas letras "a" e "b" mostram a ativação do TiO_2 pela incidência dos fótons da lâmpada ultravioleta e a descarga da água nos sítios positivos do

TiO₂, respectivamente. A reação "e" mostra a descarga das moléculas de água na superfície do anodo devido à eletrólise. As reações "c", "d" e "f" mostram a formação do óxido superior, a oxidação via óxido superior do composto orgânico e sua completa mineralização, respectivamente, assim como as reações paralelas de evolução do oxigênio.

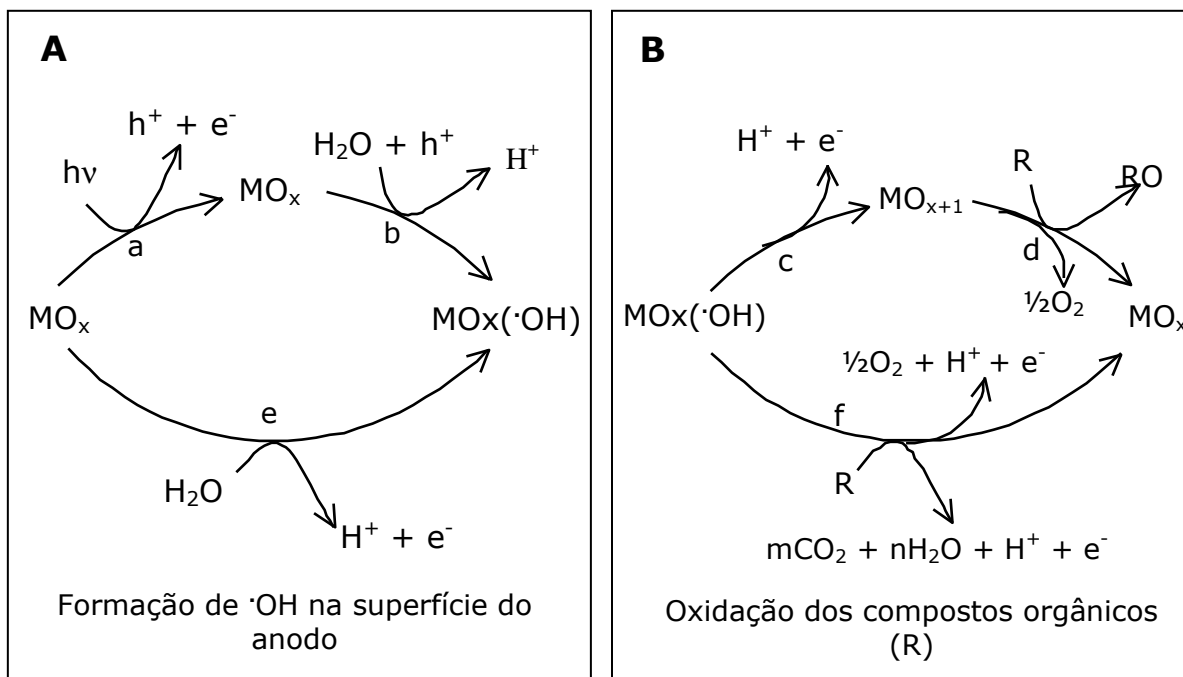


Figura 2.7: Mecanismo de oxidação fotoeletroquímica. A: formação dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo (MO_x) - "a", "b": processo fotocatalítico; "e": processo eletroquímico; B: oxidação dos compostos orgânicos - "c": formação do óxido superior, "d": oxidação parcial e evolução do oxigênio; "f": oxidação completa e evolução do oxigênio (FÓTI et al., 1997; BERTAZZOLI, 2002).

Diversos estudos mostram que há um efeito sinérgico no processo eletroquímico quando assistido por fotocatalise heterogênea. Pelegrini et al. (2000) estudou a degradação de lignina e a redução de COT e dos compostos fenólicos pelo processo fotoeletroquímico foi superior à soma das reduções dos processos fotocatalítico e eletroquímico separadamente.

Pelegri et al. (2001), utilizando solução sintética de fenol reduziu em 90 minutos 10 % de COT com processo fotocatalítico, 30 % com o eletroquímico e 70 % com o fotoeletroquímico com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} , enquanto que nas mesmas condições, mas em um efluente de indústria de papel e celulose, a redução de COT foi de 6, 19 e 39% para os processos fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico, respectivamente. Os resultados obtidos em termos de degradação e tempo foram muito mais satisfatórios quando comparados ao processo de tratamento convencional.

Bertazzoli (2002) estudou a descoloração e redução da carga orgânica de efluentes de indústria de papel e celulose, indústria têxtil e chorume, obtendo redução de COT de 35, 25 e 20%, respectivamente, após 4 horas de experimento a $26,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. A redução de 80 % das espécies fenólicas do efluente de papel e celulose e de mais de 70 % na coloração do chorume e do corante, mostra que o processo fotoeletroquímico pode transformar os compostos recalcitrantes em substâncias mais biodegradáveis, podendo ser utilizado como pré tratamento aos processos convencionais.

Fukunaga (2003) estudou a degradação fotoeletroquímica de um efluente real fenolado e obteve redução de praticamente 100 % de fenol e 60 % de carbono orgânico total após 5 horas de tratamento.

A degradação de corantes também se mostrou mais eficiente quando a eletrólise foi assistida pelo processo fotocatalítico (NEELAVANNAN e BASHA, 2008; MORAES et al., 2007).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve as características dos reatores, as condições experimentais utilizadas e a metodologia analítica. Primeiramente, foi realizada uma série de experimentos seguindo um planejamento experimental e posteriormente, nas melhores condições experimentais obtidas, testou-se o comportamento do processo na presença de cloro ativo.

3.1. Reatores

Os ensaios fotoeletroquímicos foram realizados em batelada, utilizando quatro reatores tubulares em série, conforme o esquema da Figura 3.1.

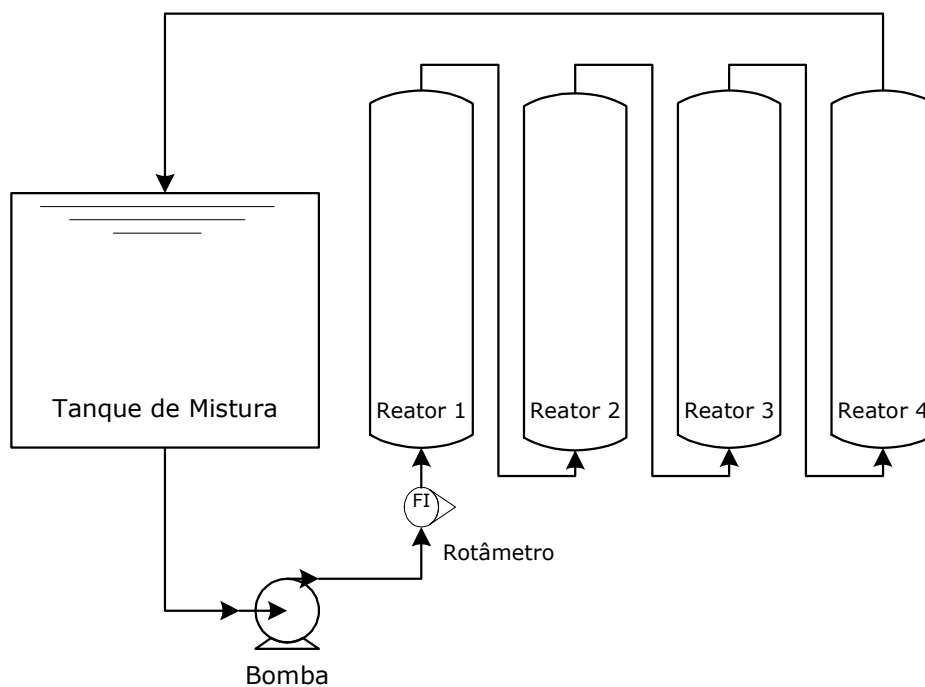


Figura 3.1: Esquema hidráulico do processo

Os reatores possuem área superficial interna de $0,18 \text{ m}^2$ cada (1 m de comprimento e 0,07 m de diâmetro). O anodo DSA[®] utilizado é o próprio corpo

do reator, feito de titânio revestido internamente com $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (70 %/30 %) fornecido pela De Nora do Brasil. No interior do reator apresenta-se o catodo, a uma distância de 3 mm do anodo, com diâmetro de 0,064 m. É formado por uma rede cilíndrica de titânio expandido composto por orifícios em forma de losangos diagonais de 8 mm por 4 mm.

Concentricamente ao catodo há um tudo de quartzo de 0,055 m, dentro do qual a lâmpada ultravioleta permanece protegida. As lâmpadas utilizadas são da marca Trojan – UV Max, com 100 W de potência em 254 nm ($40000 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 254 nm).

A unidade de tratamento e a montagem interna dos reatores são mostradas na Figura 3.2 e na Figura 3.3, respectivamente.



Figura 3.2: Unidade de tratamento

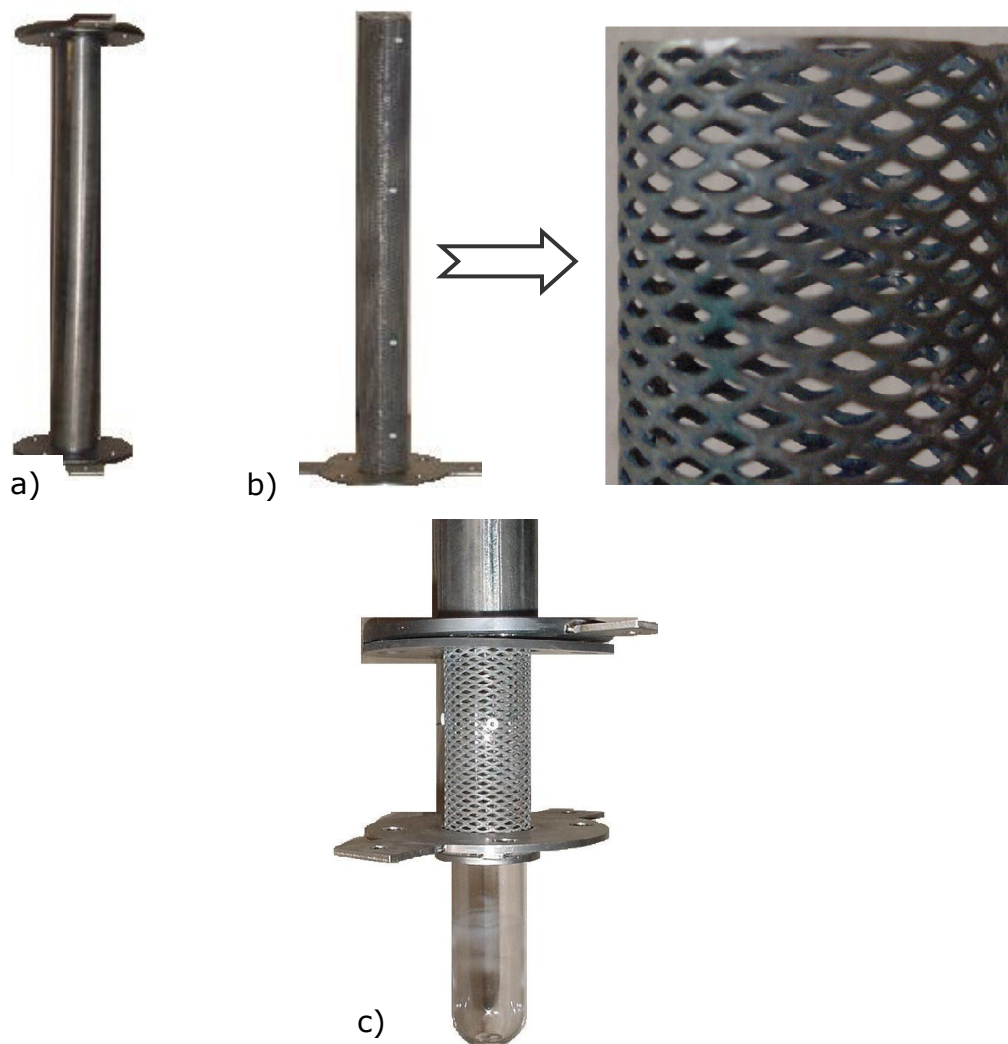


Figura 3.3: a) corpo do reator (anodo); b) grade de titânio (catodo); c) detalhe da montagem interna do reator, com o tubo de quartzo (no interior da grade) que abriga a lâmpada UV.

Foi utilizada uma fonte de corrente contínua da marca AMZ, capaz de gerar 1500 A.

3.2. Ensaios Experimentais

Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando-se um volume de 80 L de solução de fenol (Synth – 99%), sendo que a concentração inicial foi

mantida em 100 ppm em todos os experimentos. Este valor foi estipulado baseando-se na concentração média encontrada no efluente real fenolado estudado por Fukunaga (2003).

As variáveis estudadas foram a densidade de corrente, a vazão do efluente e o pH inicial. Durante os experimentos o pH foi apenas monitorado. Para o eletrodo utilizado ($\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$) não é recomendável que se utilize pH superior a 7, pois o dióxido de rutênio é solúvel em pH básico e o uso do equipamento nesta condição diminui a vida útil do anodo. Dessa forma, os níveis estudados do pH foram todos inferiores a 7.

A temperatura e a condutividade também foram monitoradas.

Utilizou-se um pHmetro portátil da marca Oakton (pH 10 Series pH / T°C meter) e um condutivímetro da marca Orion modelo 115.

Para atingir a densidade de corrente requerida, a condutividade da solução foi ajustada para minimizar o efeito da queda ôhmica, acrescentando-se $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de potássio (K_2SO_4 – marca Synth, pureza 99 %) como eletrólito suporte. Esta concentração de sal permitia que a condutividade da solução atingisse 13 mS.

3.2.1. Planejamento Fatorial

Para avaliar a interação entre as três variáveis estudadas, foi realizado um planejamento fatorial completo totalizando 11 ensaios ($2^3 + 3$ pontos centrais). A resposta do sistema foi averiguada pela concentração de carbono orgânico total (COT) e fenol.

Os níveis e os valores dos parâmetros de cada ensaio realizado estão detalhados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Ensaios Realizados – níveis e valores

Ensaios (ordem realizada)	pH _{inicial}	Vazão (L.h ⁻¹)	Densidade Corrente (mA.cm ⁻²)
1 (5)	- 1 (4,21)	- 1 (2549)	- 1 (40)
2 (3)	+ 1 (6,29)	- 1 (2549)	- 1 (40)
3 (7)	- 1 (4,21)	+ 1 (4751)	- 1 (40)
4 (6)	+ 1 (6,29)	+ 1 (4751)	- 1 (40)
5 (8)	- 1 (4,21)	- 1 (2549)	+ 1 (95)
6 (4)	+ 1 (6,29)	- 1 (2549)	+ 1 (95)
7 (10)	- 1 (4,21)	+ 1 (4751)	+ 1 (95)
8 (9)	+ 1 (6,29)	+ 1 (4751)	+ 1 (95)
9 (11)	0 (5,25)	0 (3650)	0 (67,5)
10 (2)	0 (5,25)	0 (3650)	0 (67,5)
11 (1)	0 (5,25)	0 (3650)	0 (67,5)

Inicialmente havia sido proposto um planejamento DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), que envolveria além dos experimentos realizados ($2^3 + 3$ pontos centrais), mais 6 experimentos (pontos axiais) que permitiriam obter um modelo de segunda ordem. Três ensaios nos pontos axiais foram realizados, mas os reatores começaram a perder eficiência pelo desprendimento do RuO_2 da superfície dos reatores. Quatro novos reatores passaram a ser utilizados e devido ao seu pouco uso, apresentaram resultados melhores, perdendo-se, então, a reprodutibilidade dos resultados já obtidos. Assim, não foi possível completar o planejamento com os pontos axiais.

Como o primeiro e o último experimento do planejamento experimental foram realizados no ponto central, pôde-se verificar que mesmo após a realização de todos os ensaios, os reatores continuaram a fornecer a mesma resposta, garantindo a confiabilidade dos resultados. O planejamento serviu como base para avaliar o comportamento das variáveis estudadas e também para definir os experimentos que foram realizados posteriormente, descritos no item 3.2.2.

3.2.2. Ensaios com Cloro Ativo

Após a finalização do planejamento experimental, realizaram-se ensaios com a adição de cloreto de sódio como eletrólito para verificar a influência da formação de cloro ativo no meio reacional. Como descrito anteriormente, estes ensaios foram conduzidos nos reatores novos.

Pelos resultados obtidos no planejamento experimental, optou-se por manter o pH em 4,21 e a vazão em 3650 L.h⁻¹. A densidade de corrente utilizada inicialmente foi de 40 mA.cm⁻², variando-se a concentração de NaCl de 0 a 2340 mg.L⁻¹.

Para cada concentração de NaCl utilizada, também adicionou-se sulfato de potássio para que a solução sempre permanecesse com uma concentração de 0,08 mol.L⁻¹ de sal. Posteriormente, a concentração de NaCl foi fixada em 250 mg.L⁻¹ e utilizou-se as densidades de corrente de 67,5 mA.cm⁻² e 95 mA.cm⁻². Os ensaios realizados estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Experimentos realizados com a adição de NaCl como eletrólito.

Ensaios	NaCl (ppm)	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)
Cl-1	0	40
Cl-2	50	40
Cl-3	250	40
Cl-4	2340	40
Cl-5	0	67,5
Cl-6	250	67,5
Cl-7	250	95

3.3. Métodos Analíticos

3.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total foi quantificado em um analisador da marca Shimadzu TOC-5000 APC do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

As amostras são injetadas em um forno a 680 °C, onde o carbono total da amostra é oxidado e o dióxido de carbono liberado na combustão é quantificado através de um analisador de infravermelho. Para a análise de carbono inorgânico, a amostra é acidificada e o dióxido de carbono liberado também é quantificado. A diferença entre o carbono total e o inorgânico fornece a concentração de carbono orgânico total remanescente na amostra.

Todas as amostras foram filtradas anteriormente às análises, utilizando-se unidades filtrantes acopladas em seringas. As unidades filtrantes utilizadas foram da marca Millipore, com membrana *durapore*, 0,22 µm de poro.

3.3.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A concentração de fenol e dos principais intermediários formados durante a oxidação (hidroquinona e benzoquinona) foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência, no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo Classvp, com detector de UV/Visível e coluna CLC-ODM (M) com diâmetro interno de 4,6 mm, 25 cm de comprimento e tamanho de partícula de 5 µm.

O método utilizado foi desenvolvido por Fukunaga (2003), com vazão da fase móvel de 1 mL/min e com eluição isocrática (força cromatográfica constante durante a separação).

A fase móvel foi adaptada de Fukunaga (2003), mas mantendo-se as mesmas proporções. Foi composta por uma mistura de 36,1 % de acetonitrila

(Tedia Brazil - 99,9 % grau HPLC), 60,1 % de água milli-Q e 3,8 % de ácido acético (Synth - 99 %). Foram injetados 50 µL de amostra, com temperatura do forno mantida em 26°C e o comprimento de onda para a detecção de 270 nm.

Os padrões utilizados para as curvas de calibração foram: fenol (Merck - 99,9 %), benzoquinona (Sigma - 99,5 %) e hidroquinona (Sigma - 99,9 %).

3.4. Estudo da Cinética de Degradação

A análise da cinética das curvas de degradação de carbono orgânico total foi feita para avaliar o desempenho dos processos.

A Equação 3.1 descreve de uma maneira geral a variação da concentração com o tempo para o processo em batelada.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad 3.1$$

$$\frac{dC}{C^n} = -kdt$$

em que k é a constante cinética e n é a ordem da reação.

Para $n = 0$, integrando a Equação 3.1, tem-se:

$$C - C_0 = -kt \quad 3.2$$

Para $n = 1$, integrando a Equação 3.1, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad 3.3$$

A constante cinética (k) é obtida pelo coeficiente angular dos gráficos da concentração em função do tempo para cinética de ordem zero ou de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo para cinética de primeira ordem. A linearidade destes gráficos indica a qual ordem cinética os dados se ajustam.

3.5. Regime de Escoamento

Para verificar qual o regime de escoamento do efluente durante os experimentos, calculou-se o número de Reynolds (Equação 3.4), que é um parâmetro adimensional que permite classificar o escoamento em laminar ou turbulento (McCabe, 2001).

$$Re = \frac{\rho v D_e}{\mu} \quad 3.4$$

sendo:

ρ = massa específica do fluido (kg.m^{-3});

v = velocidade média do fluido (m.s^{-1});

D_e = diâmetro equivalente (m);

μ = viscosidade do fluido ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Para escoamento em reator de seção anular com tubo cilíndrico em seu interior, o diâmetro equivalente é dado pela Equação 3.5 (McCABE, 1993 *apud* FILHO, 2005):

$$\begin{aligned} D_e &= D_{i \text{ reator}} - D_{e \text{ tubo}} \\ D_e &= 0,015 \text{ m} \end{aligned} \quad 3.5$$

sendo:

$D_{i \text{ reator}}$ = diâmetro interno do reator;

$D_{e \text{ tubo}}$ = diâmetro externo do tubo de quartzo.

Devido à falta de informações na literatura caracterizando os regimes de escoamento em seções tubulares, Filho (2005) determinou as faixas de Reynolds experimentalmente, que estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Reynolds para tubos de seção circular e anular.

Regime de escoamento	Reynolds – Seção circular (McCabe, 2001)	Reynolds – Seção anular (FILHO, 2005)
Laminar	< 2100	< 2300
Transição	2100-4000	2300-2870
Turbulento	> 4000	> 2870

3.6. Consumo Energético

O consumo energético do processo eletroquímico foi calculado pela Equação 3.6:

$$E = \frac{UIt}{(C_0 - C_f)10^{-6}V} \quad 3.6$$

sendo:

E (kWh.kg⁻¹) = energia consumida;

U (V) = tensão aplicada entre os eletrodos;

I (kA) = corrente;

t (h) = tempo do experimento;

C₀ = concentração inicial de fenol ou carbono orgânico total (mg.L⁻¹);

C_f = concentração final de fenol ou carbono orgânico total (mg.L⁻¹);

V (L) = volume tratado.

Para o processo fotocatalítico, utilizou-se a Equação 3.7:

$$E = \frac{Pt}{(C_0 - C_f)10^{-6}V} \quad 3.7$$

sendo:

P (kW) = soma da potencia das quatro lâmpadas utilizadas.

4. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da degradação fotoeletroquímica do fenol.

Verificou-se a influência das variáveis estudadas (vazão, pH inicial e densidade de corrente) no processo de degradação de fenol, hidroquinona, benzoquinona e carbono orgânico total. Para a avaliação da melhor condição do processo, o desempenho energético foi calculado para todos os ensaios realizados.

Definidos os melhores parâmetros de trabalho, também foram realizados alguns experimentos na presença de cloreto para avaliar o comportamento dos compostos monitorados e verificar os efeitos positivos ou negativos que o cloro ativo poderia ocasionar no processo estudado.

4.1. Ensaios de Degradação do Fenol

Os ensaios foram realizados seguindo o planejamento experimental, tendo-se como variáveis independentes a vazão, a densidade de corrente e o pH inicial, estudados respectivamente nas faixas de 2549 e 4751 L.h⁻¹, 40 e 95 mA.cm⁻² e 4,21 e 6,29, conforme mostrado anteriormente na Tabela 3.1. Obteve-se como resposta a degradação fotoeletroquímica do fenol, da carga orgânica total da solução e da formação dos intermediários hidroquinona e benzoquinona.

Para visualizar as cinéticas dos ensaios experimentais, a Figura 4.1 à Figura 4.10 mostram o decaimento das concentrações de COT, fenol e seus intermediários em função do tempo, nas densidades de corrente de 40, 95 e 67,5 mA.cm⁻² (ponto central). Utilizando a densidade de corrente de 40 mA.cm⁻² (Figura 4.1), a maior redução de carbono orgânico total da solução foi de 53 % na vazão de 4751 L.h⁻¹ e pH de 4,21, enquanto a degradação de fenol na mesma condição alcançou 97 % (Figura 4.2), indicando que a carga orgânica remanescente corresponde aos intermediários da reação.

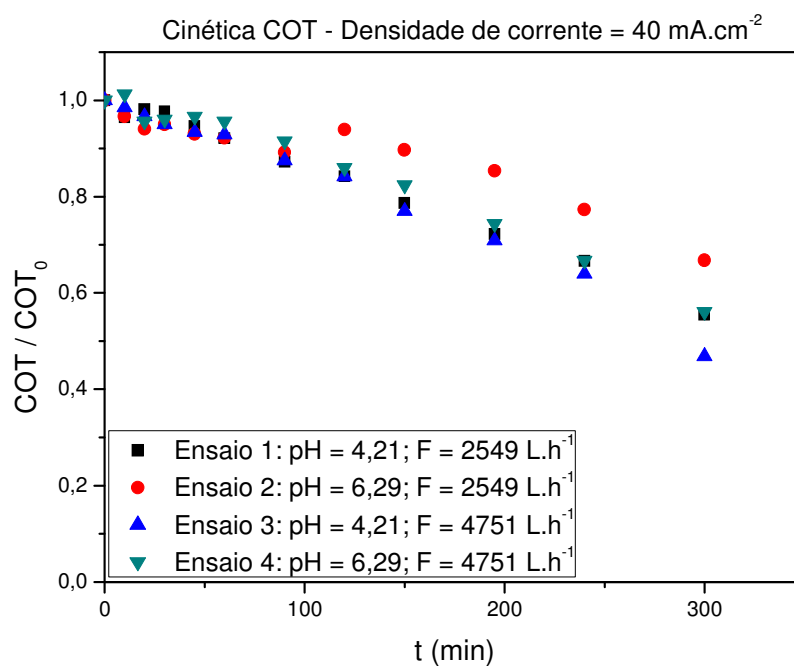


Figura 4.1: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total para densidade de corrente de 40 mA.cm⁻². C₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L⁻¹ K₂SO₄.

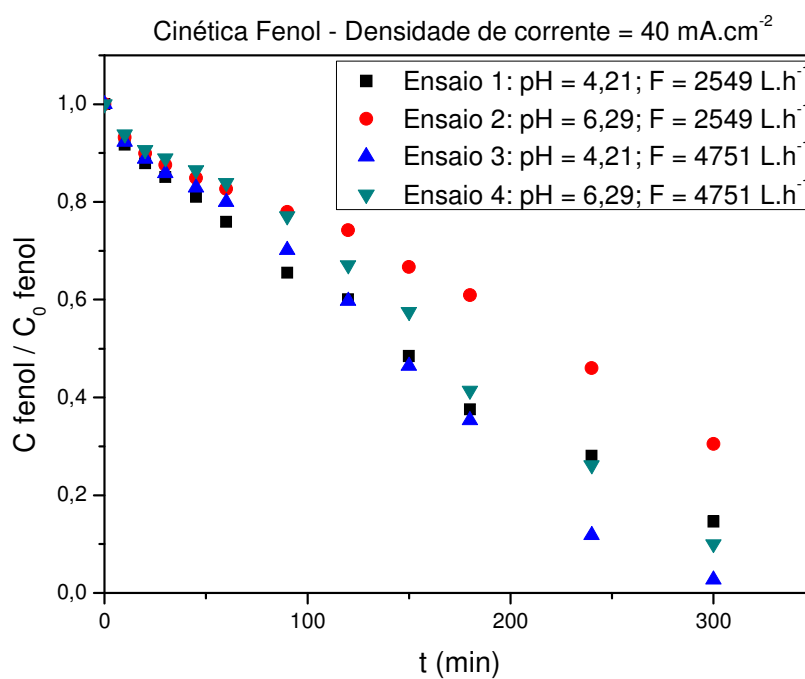


Figura 4.2: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de fenol para densidade de corrente de 40 mA.cm⁻². C₀ = 100 ppm fenol; 0,08 mol.L⁻¹ K₂SO₄.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram a evolução dos intermediários hidroquinona e benzoquinona, respectivamente. Suas concentrações aumentam durante todo o experimento e estão diretamente relacionadas à degradação do fenol, o que está de acordo com os estudos que mostram que estes compostos são produtos de oxidação do fenol (COMNINELLIS, 1991; PELEGRINO, 2002).

O mecanismo mais aceito da oxidação do fenol é primeiramente sua oxidação a hidroquinona, que posteriormente se oxida a benzoquinona (Figura 2.1), mas o fenol também pode oxidar-se diretamente a qualquer um destes dois intermediários.

A corrente de 40 mA.cm^{-2} não foi suficiente para oxidar esses produtos da degradação do fenol. Apenas no último ponto experimental dos ensaios com vazão de 4751 L.h^{-1} houve uma queda na concentração dos intermediários, pois decorrente da redução da concentração de fenol no meio reacional nesse instante ou da própria degradação desses compostos em outros produtos.

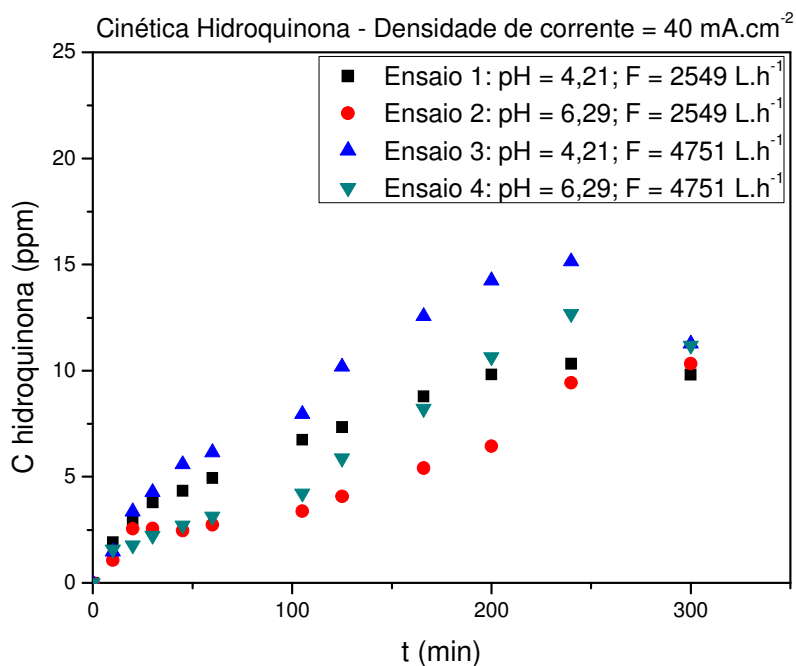


Figura 4.3: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de hidroquinona para densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} . $C_0 = 100 \text{ ppm}$ fenol; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

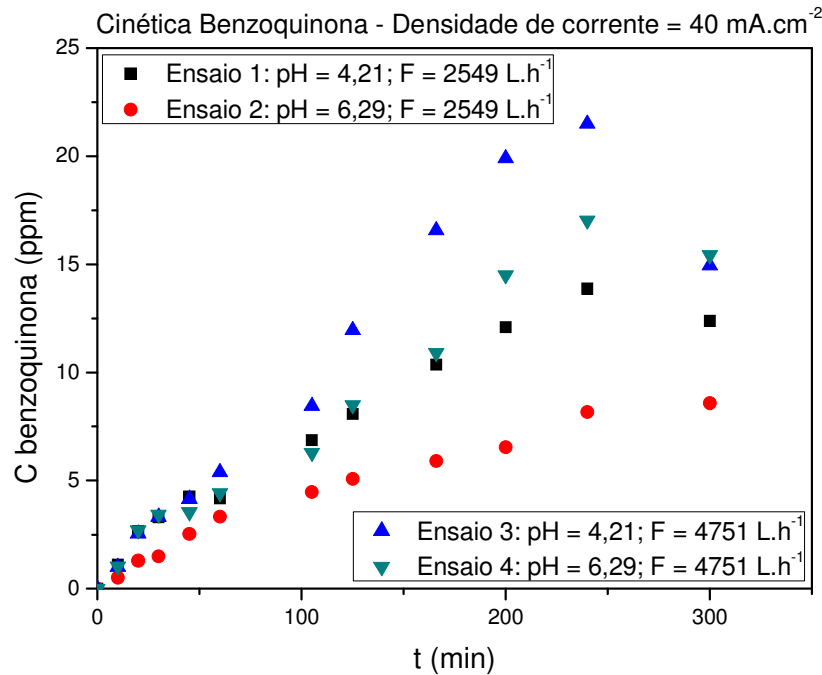


Figura 4.4: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de benzoquinona para densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} . $C_0 = 100 \text{ ppm}$ fenol; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

Os ensaios com densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} (Figura 4.5 e Figura 4.6) proporcionaram maior degradação da carga orgânica total, chegando a 73 % nos experimentos com vazão de 2549 L.h^{-1} e 99 % de degradação de fenol em todos os experimentos. As baixas concentrações de carga orgânica remanescente indicam a ocorrência de completa mineralização de grande parte dos compostos.

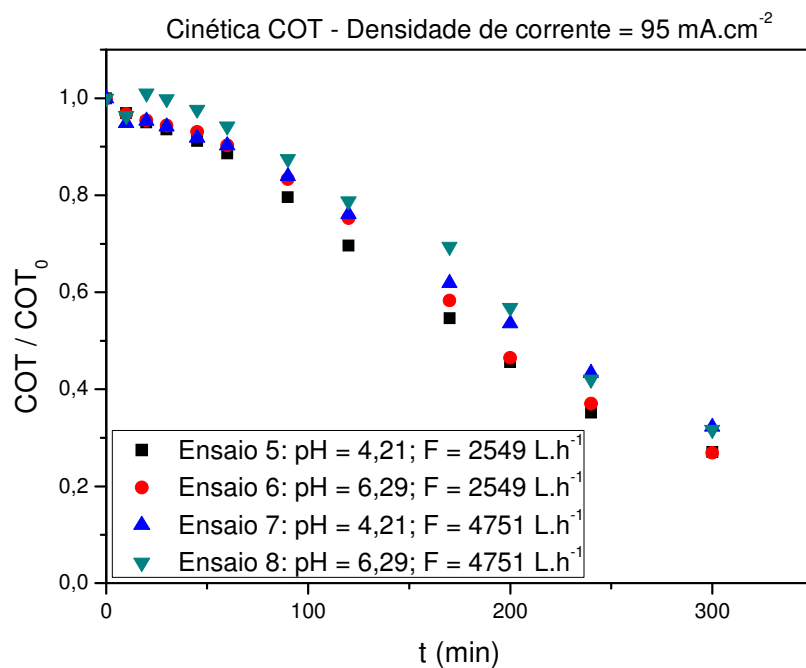


Figura 4.5: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total para densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} . $C_0 = 100 \text{ ppm}$ fenol; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

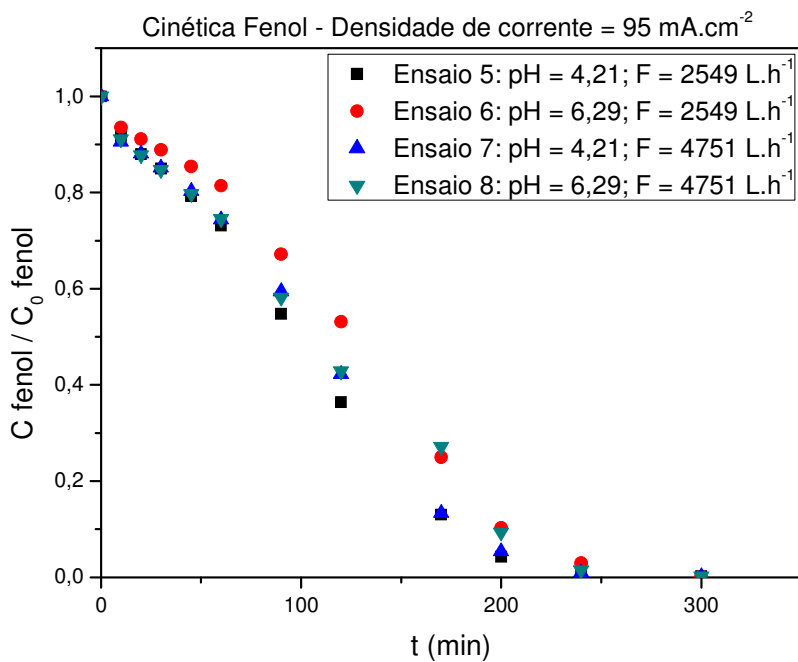


Figura 4.6: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de fenol para densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} . $C_0 = 100 \text{ ppm}$ fenol; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

Houve maior redução na concentração dos intermediários (Figura 4.7 e Figura 4.8) e assim como nos ensaios com densidade de 40 mA.cm^{-2} , as concentrações de hidroquinona e benzoquinona começaram a decair a partir do momento em que a concentração de fenol atingiu baixos valores, aproximadamente 10 % de seu valor inicial, pois a taxa de formação dos intermediários passou a ser menor que sua taxa de degradação.

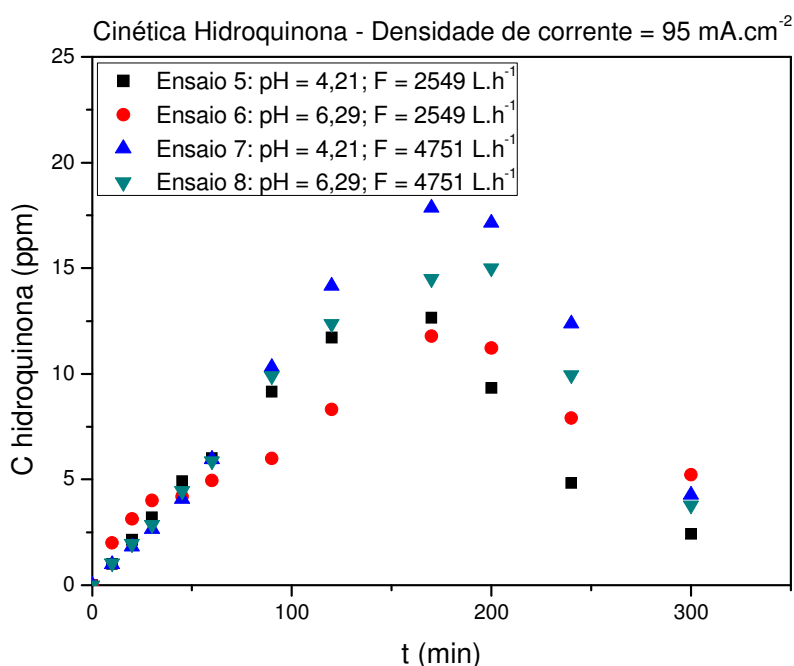


Figura 4.7: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de hidroquinona para densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} . $C_0 = 100 \text{ ppm}$ fenol; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

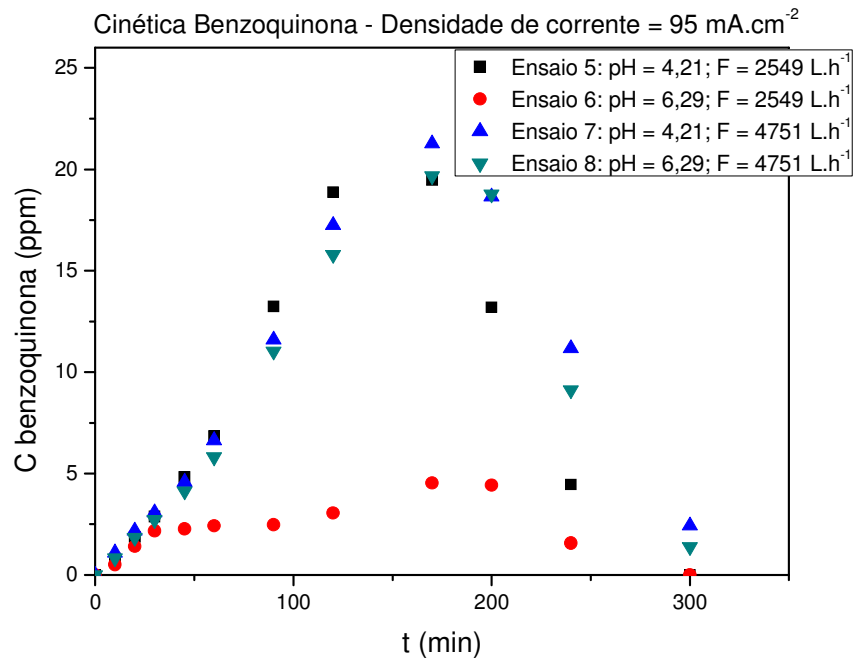


Figura 4.8: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de benzoquinona para densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} . $C_0 = 100 \text{ ppm}$ fenol; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram os resultados dos experimentos de carga orgânica e fenol no ponto central, na densidade de corrente de $67,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. A degradação de carbono orgânico total atingiu 65% de redução, valor intermediário ao das demais correntes utilizadas. Assim como nos ensaios com densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} , a redução de fenol atingiu 99 %, mas a cinética de degradação foi mais lenta neste caso.

A repetição de experimentos na mesma condição permite avaliar se o processo é robusto e se os desvios experimentais interferem significativamente nos resultados.

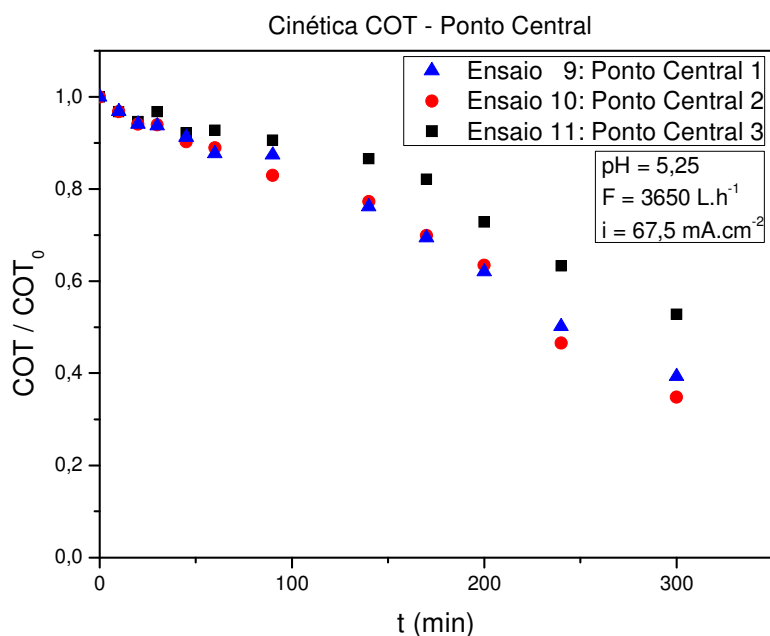


Figura 4.9: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total para densidade de corrente de $67,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ponto central). $C_0 = 100$ ppm fenol; $0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

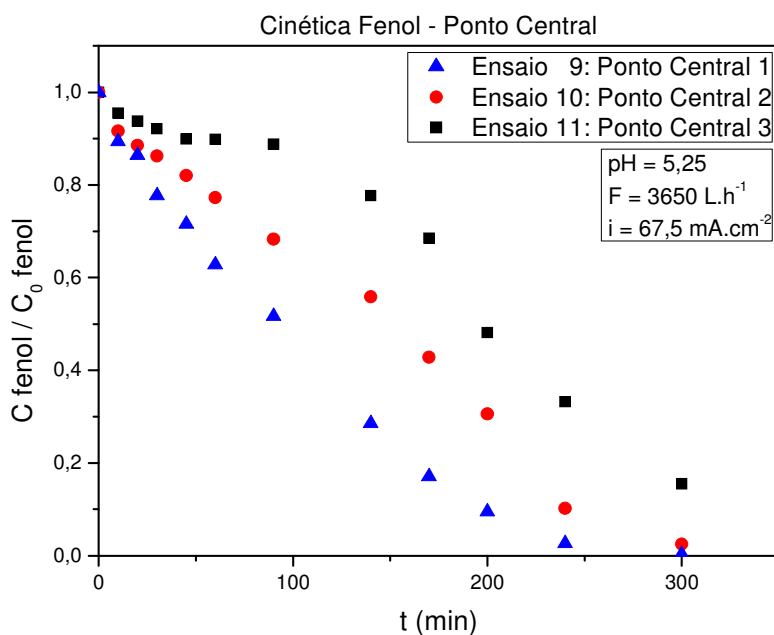


Figura 4.10: Cinéticas da degradação fotoeletroquímica de fenol para densidade de corrente de $67,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. $C_0 = 100$ ppm fenol; $0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

As cinéticas da hidroquinona e da benzoquinona seguem uma mesma tendência por ambas serem produtos de oxidação do fenol, mas em alguns experimentos a concentração de benzoquinona atingiu valores mais altos que de hidroquinona e vice-versa. Estes compostos formam um par redox (Figura 4.11) e suas concentrações no meio reacional também podem variar dependendo do favorecimento da reação de oxidação ou redução.

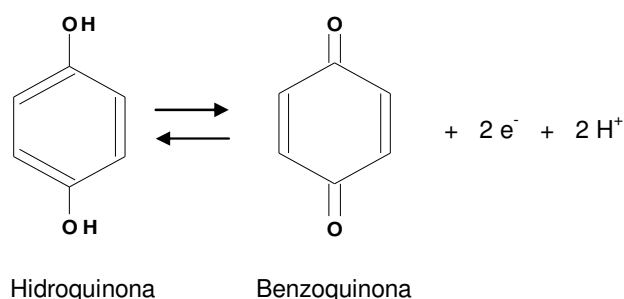


Figura 4.11: Reação do par redox hidroquinona e benzoquinona (Fukunaga, 2003)

Durante todos os experimentos o pH diminuía no decorrer do ensaio devido à liberação de íons H^+ na reação de redução da água, estabilizando-se em torno de 4.

A solução tornava-se marrom alaranjada com o tempo de processamento. De acordo com Fukunaga (2003), a benzoquinona é o composto responsável por esta coloração típica, mas possivelmente outros compostos formados também contribuem para o escurecimento do efluente.

4.1.1. Resposta do Planejamento Experimental

O planejamento completo de experimentos permite verificar quais variáveis têm maior influência no processo e também possibilita a obtenção de um modelo a partir do qual é possível estimar respostas de condições que não foram realizadas experimentalmente, dentro das faixas estudadas.

A Tabela 4.1 mostra a carga orgânica total degradada para cada ensaio experimental realizado. As triplicatas no ponto central são para averiguar a repetibilidade do processo.

O primeiro e o último experimentos foram realizados na condição do ponto central (ensaios 11 e 9, respectivamente) para verificar se o processo permaneceria na mesma condição após todos os ensaios do planejamento terem sido realizados. Nas repetições do ponto central o carbono orgânico total degradado em termos de concentração foi de 43,38, 43,12 e 42,14 mg.L⁻¹, mostrando que o processo é robusto e apresenta pouca variabilidade.

Em termos percentuais existe uma diferença nos valores, pois pequenas variações no volume inicial da solução (80 L) refletiam na concentração inicial dos experimentos. Assim, a análise estatística foi feita em termos de carbono orgânico degradado.

Tabela 4.1: Planejamento experimental e respostas do processo

Ensaio	pH	Vazão (F)	Densidade de Corrente (i)	pH	Vazão (L.h ⁻¹)	i (mA.cm ⁻²)	COT degradado (ppm)	COT degradado (%)	Degradação Fenol (%)
1	-	-	-	4,21	2549	40	30,17	44,52	85,36
2	+	-	-	6,29	2549	40	22,78	33,22	69,49
3	-	+	-	4,21	4751	40	37,61	53,14	97,26
4	+	+	-	6,29	4751	40	30,55	43,86	89,95
5	-	-	+	4,21	2549	95	53,09	72,95	99,84
6	+	-	+	6,29	2549	95	52,78	73,14	99,90
7	-	+	+	4,21	4751	95	47,93	67,78	99,81
8	+	+	+	6,29	4751	95	46,56	68,36	99,83
9	0	0	0	5,25	3650	67,5	43,38	60,67	99,66
10	0	0	0	5,25	3650	67,5	43,12	65,21	97,54
11	0	0	0	5,25	3650	67,5	42,14	47,19	84,46

Os valores apresentados na Tabela 4.1 mostram que as diferenças na degradação de COT com o aumento ou diminuição do pH e da vazão não foram tão significativas quanto às diferenças na degradação com a alteração da densidade de corrente.

Os ensaios 5 e 6 (densidade de corrente de 95 mA.cm⁻² e vazão de 2549 L.h⁻¹) foram os que apresentaram os melhores resultados, ambos com uma degradação de 73 % de carbono orgânico total e mais de 99 % de fenol. Os ensaios 7 e 8 também apresentaram resultados muito semelhantes entre si, mostrando que o pH não influenciou significativamente no processo.

Na menor densidade de corrente (40 mA.cm⁻²) a degradação melhorou com o aumento da vazão e a diminuição do pH, sendo que a melhor condição

ocorreu no ensaio 3 (maior vazão e menor pH), com 38 % de degradação de COT e 97 % de fenol.

Com os resultados obtidos de degradação de carbono orgânico total, é possível fazer uma análise estatística para verificar o grau de importância das variáveis estudadas, ou seja, se agregam significativamente um efeito positivo ou negativo no processo.

Os coeficientes de regressão estão apresentados na Tabela 4.2, a um nível de confiança de 95 %.

Tabela 4.2: Coeficientes de regressão a 95 % de confiança

Fatores	Coeficiente Regressão	Erro Padrão	t (4)	p-valor
Média	40,9191	0,6208	65,91	<0,0001
pH	-2,0163	0,7280	-2,77	0,0503
Vazão (F)	0,4787	0,7280	0,66	0,5467
Densidade de Corrente (i)	9,9063	0,7280	13,61	0,0002
pH x F	-0,0912	0,7280	-0,13	0,9063
pH x i	1,5963	0,7280	2,19	0,0934
F x i	-3,3238	0,7280	-4,57	0,0103

O termo linear da densidade de corrente foi o mais significativo dentre todas as variáveis, seguido de sua interação com a vazão, pois apresentaram p-valor inferior a 0,05. Como o pH apresentou p-valor próximo a 0,05, optou-se por incluir esta variável como um termo significativo.

O modelo com os termos significativos está descrito na Equação 4.1:

$$\text{Carga degradada} = 40,9191 - 2,0163.\text{pH} + 9,9063.i - 3,3238.F.i \quad 4.1$$

A análise de variância (ANOVA) forneceu um coeficiente de determinação (R^2) de 95,85 %, indicando que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

Como o ajuste dos dados experimentais foi adequado, as superfícies de resposta foram construídas para uma melhor visualização da resposta do processo com as variações dos parâmetros estudados (Figura 4.12).

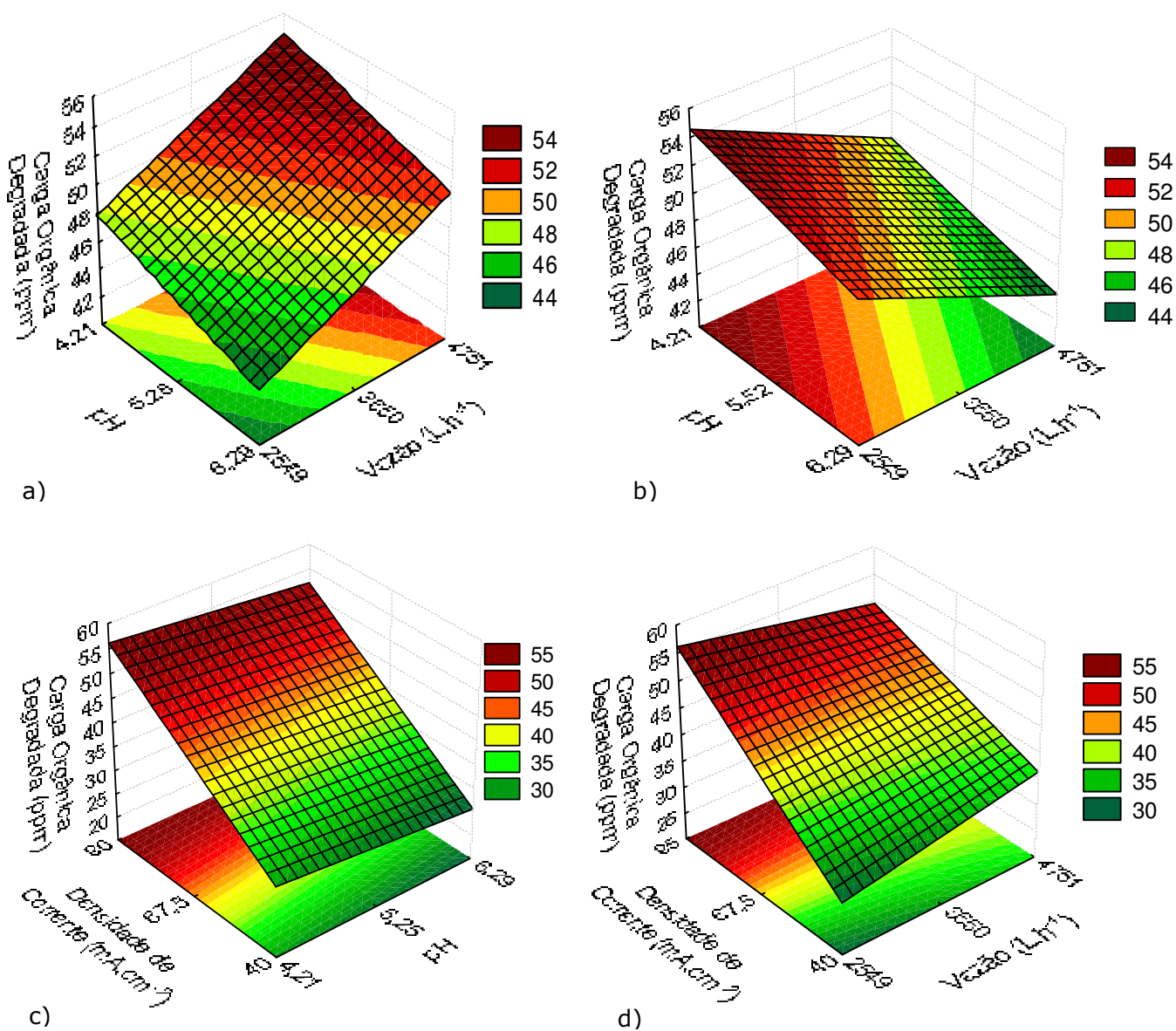


Figura 4.12: Superfícies de resposta: a) F x pH ($i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$); b) F x pH ($i = 95 \text{ mA.cm}^{-2}$); c) i x pH ($F = 2549 \text{ L.h}^{-1}$); d) i x F (pH = 4,21).

Assim como diversos resultados presentes na literatura, a diminuição do pH contribuiu para a degradação fotoeletroquímica dos compostos orgânicos, mesmo que não tenha sido tão expressivo quanto à densidade de corrente.

Bosco e Larrechi (2006) obtiveram melhores resultados para a degradação fotocatalítica de fenol em pH = 2,5 comparado com pH = 10,0. Diversos outros estudos de degradação fotocatalítica em TiO₂ também mostraram melhores resultados com a diminuição do pH (SUN et al., 2006; MANSILLA et al., 2006; NEELAVANNAN e BASHA, 2008).

Na degradação eletroquímica do fenol, Wu e Zhou (2001) estudaram o pH na faixa de 3 a 7,5 e obtiveram a melhor condição em pH 4.

A degradação eletroquímica de fenol em meio ácido inibe a formação de um filme polimérico sobre a superfície do anodo, que pode inativá-lo. Além disso, o dióxido de carbono liberado durante a oxidação dos orgânicos não reage com os íons OH⁻ presentes em meio básico, que ocasionaria a formação de carbonatos e bicarbonatos (CO₃²⁻ e HCO₃²⁻) e conseqüentemente desativariam os radicais hidroxila (COMNINELLIS, 1991).

O aumento da vazão e a diminuição do pH levaram a um efeito positivo no processo na densidade de corrente de 40 mA.cm⁻². Utilizando-se a densidade de corrente de 95 mA.cm⁻², no entanto, o aumento da vazão levou a uma queda na degradação da carga orgânica (diminuição de 5 %).

O aumento da densidade de corrente promove a formação de mais radicais hidroxila, mas também há um aumento na reação de evolução de oxigênio. A maior turbulência das bolhas de oxigênio na vazão de 4751 L.h⁻¹ talvez tenha contribuído de alguma forma para a redução da eficiência do processo na densidade de 95 mA.cm⁻²: pode ter sido um obstáculo para que os poluentes atingissem a superfície do eletrodo e ocorresse a reação.

De qualquer maneira, este efeito inverso da vazão nas diferentes densidades de corrente não foi significativo e como descrito no item 3.2.1, não foi possível realizar os experimentos dos pontos axiais do planejamento

experimental, que envolveria mais duas vazões de trabalho e esta questão poderia ser mais explorada.

O pH e a vazão contribuíram na melhoria do processo, mas estas variáveis tiveram pouca influência quando comparadas com a densidade de corrente dentro da faixa estudada. O efeito expressivo da densidade de corrente em relação às demais variáveis era esperado, uma vez que está diretamente relacionada ao aumento da transferência de carga na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, ao aumento das taxas das reações.

Tendo como base as melhores condições experimentais obtidas, realizaram-se alguns ensaios com cloro ativo para verificar se a degradação seria intensificada.

4.1.2. Estudo da Cinética de Degradação

A análise das cinéticas de degradação foi feita para avaliar o desempenho dos processos e o ajuste das curvas de decaimento de carbono orgânico total.

Para verificar se as curvas obedeciam a uma cinética de ordem zero ou de primeira ordem, utilizaram-se as Equações 3.2 e 3.3, respectivamente. O coeficiente angular de ambas as equações forneceram a constante cinética (k) dos processos.

As curvas de degradação de carbono orgânico total dos ensaios do planejamento experimental (Figura 4.1, Figura 4.5 e Figura 4.9) se ajustaram à cinética de ordem zero.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são mostrados os ajustes dos ensaios com densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} e também do ponto central, na densidade de $67,5 \text{ mA.cm}^{-2}$.

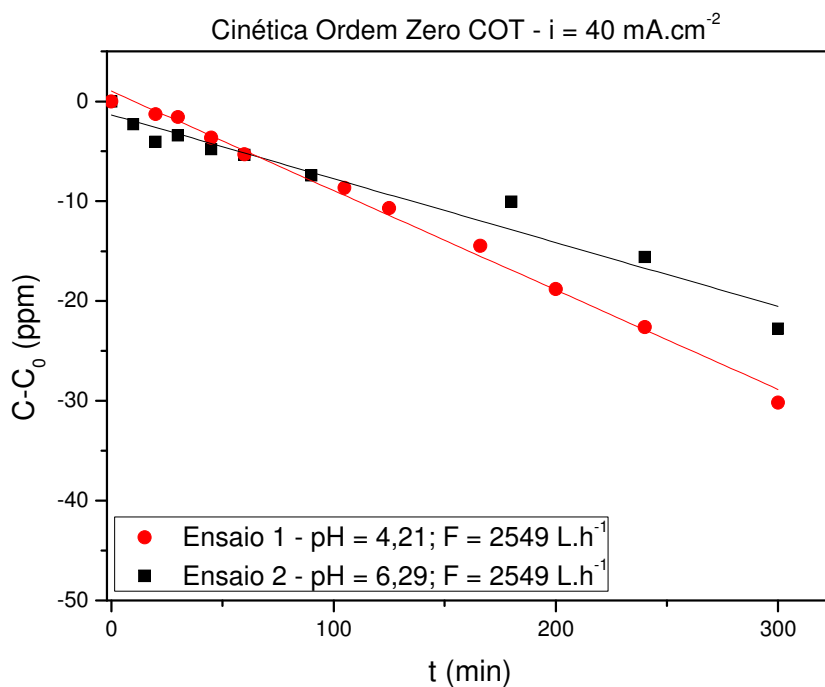


Figura 4.13: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios 1 e 2 do planejamento experimental; $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$.

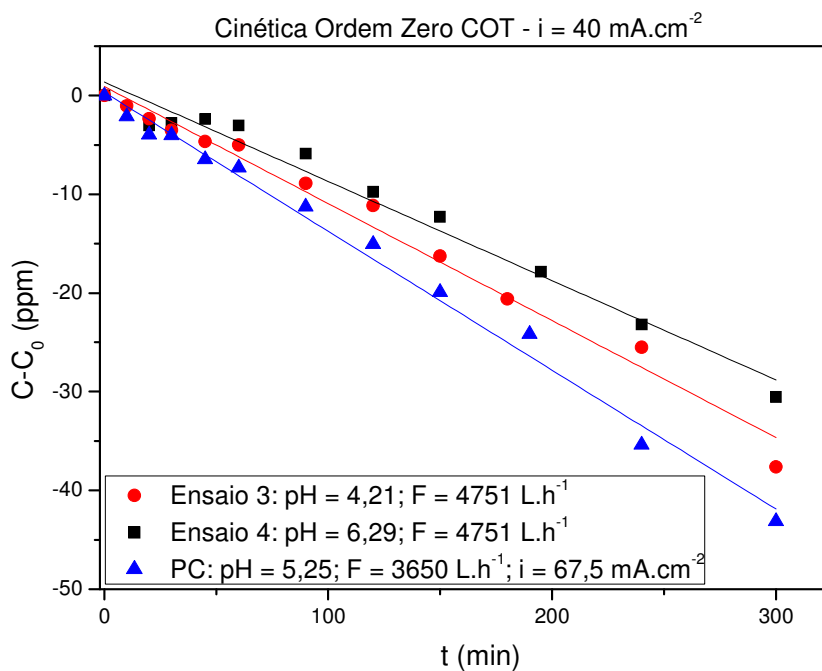


Figura 4.14: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios 3 e 4 do planejamento experimental ($i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$) e do ponto central - PC ($i = 67,5 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Para os ensaios na densidade de corrente de 95 mA.cm^{-2} , as curvas são mostradas na Figura 4.15. Nesta corrente, a cinética de ordem zero também foi a que melhor se adequou aos dados, mas em cada curva foram realizados três ajustes em diferentes fases do experimento.

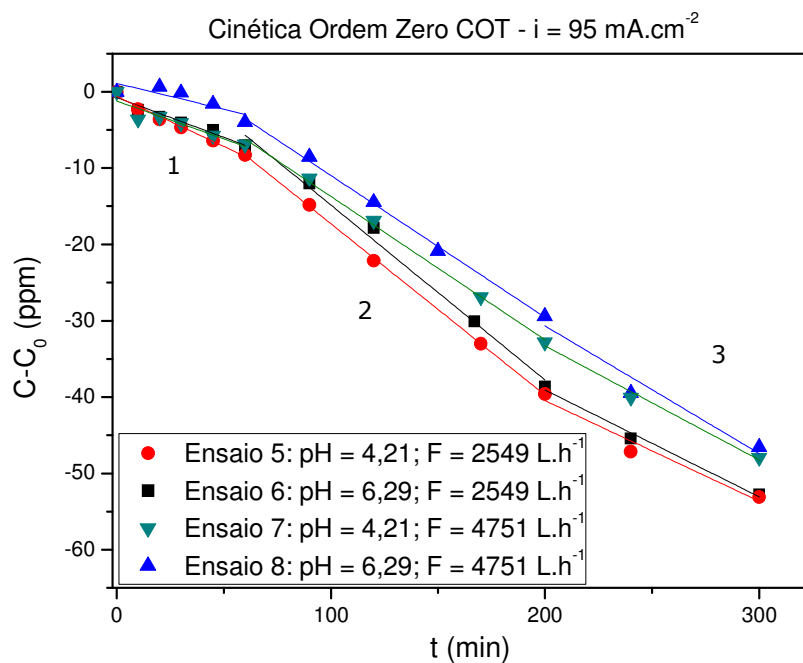


Figura 4.15: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios do planejamento experimental; $i = 95 \text{ mA.cm}^{-2}$

As cinéticas estão representando o decaimento de carbono orgânico total, que engloba a degradação de diversos compostos orgânicos que apresentam cinéticas distintas.

Na Figura 4.15 o ajuste na fase inicial do processo provavelmente é devido à predominância do fenol na solução. Conforme a concentração dos produtos de oxidação do fenol aumenta, altera-se a cinética. Nesta fase, a maioria dos intermediários formados possuem uma estrutura molecular semelhante, o que pode explicar o bom ajuste na segunda fase. Estes intermediários também são degradados, transformando-se em outros

subprodutos, como os compostos alifáticos, e uma terceira fase pode ser considerada. O terceiro ajuste mostrado na Figura 4.15 inicia-se aproximadamente em 200 minutos de experimento, justamente quando a concentração dos intermediários hidroquinona e benzoquinona começou a decair, conforme pode ser verificado na Figura 4.7 e Figura 4.8.

As respectivas constantes cinéticas (k) e os coeficientes de determinação (R^2) estão na Tabela 4.3.

As constantes cinéticas reafirmam o desempenho dos experimentos, sendo que quanto maior a eficiência do processo tem-se maiores valores de k . A degradação é favorecida principalmente com o aumento da densidade de corrente, como já abordado no item 4.1. A diminuição do pH também contribui para o processo, mas não na mesma proporção que a corrente.

Tabela 4.3: Constantes cinéticas (k) e coeficientes de determinação (R^2) para o ajuste de ordem zero das cinéticas de COT dos ensaios do planejamento experimental

Ensaio	i (mA.cm ⁻²)	pH	Vazão (L.h ⁻¹)	COT degradado (ppm)	* k (mg.L ⁻¹ .s ⁻¹)	* R^2
1	40	4,21	2549	30,17	0,0996	0,9938
2	40	6,29	2549	22,78	0,0640	0,9511
3	40	4,21	4751	37,61	0,1185	0,9827
4	40	6,29	4751	30,55	0,1006	0,9758
5	95	4,21	2549	53,09	¹ 0,1311 ² 0,2245 ³ 0,1319	¹ 0,9794 ² 0,9996 ³ 0,9332
6	95	6,29	2549	52,78	¹ 0,1043 ² 0,2292 ³ 0,1400	¹ 0,9420 ² 0,9896 ³ 0,9832
7	95	4,21	4751	47,93	¹ 0,0993 ² 0,1879 ³ 0,1495	¹ 0,8427 ² 0,9967 ³ 0,9832
8	95	6,29	4751	46,56	¹ 0,0676 ² 0,1860 ³ 0,1672	¹ 0,6273 ² 0,9970 ³ 0,9090
PC	67,5	5,25	3650	43,38	0,1407	0,9901

* 1, 2, 3 - Constantes cinéticas e coeficientes de correlação referentes às três etapas identificadas na Figura 4.15.

O ajuste dos dados à cinética de ordem zero explica a contribuição proporcionada pelo aumento da densidade de corrente, pois nesta cinética a taxa da reação independe da concentração do soluto, mas é influenciada pela disponibilidade de reagente no meio reacional, que neste caso está atrelada à formação de radicais hidroxila.

4.1.3. Consumo Energético

Como a energia elétrica é o principal insumo para o tratamento fotoeletroquímico, é necessário conhecer o consumo e o custo energético do processo. Para isso, tanto o consumo quanto o custo foram calculados em relação à quantidade de carbono orgânico total e fenol completamente oxidados durante as cinco horas de experimento.

O aumento da densidade de corrente permite que uma maior quantidade de radicais hidroxila esteja disponível no meio reacional, mas esse aumento também favorece a reação paralela de evolução do oxigênio. A degradação dos compostos não é diretamente proporcional com o aumento da corrente, o que pode ser verificado nos resultados obtidos (Tabela 4.4).

Existe um valor ótimo de corrente, acima do qual não há um aumento apreciável na degradação dos compostos a ponto de justificar o elevado aumento no consumo energético. Neste trabalho não foi possível realizar esta análise e encontrar a corrente limite, mas o cálculo do consumo energético permitiu avaliar a melhor condição dentre as densidades de corrente estudadas.

A Tabela 4.4 mostra o consumo energético requerido para oxidar um quilograma de carbono orgânico total em cada ensaio do planejamento experimental realizado, calculados a partir das Equações 3.6 e 3.7. Os consumos em kWh.kg⁻¹ dos processos eletroquímico e fotocatalítico e seus respectivos custos estão estratificados e correspondem à energia consumida como se cada um destes processos fosse responsável por toda a degradação

obtida no processo fotoeletroquímico, pois não foi realizado nenhum ensaio com apenas um destes processos separadamente.

Os custos foram calculados com base no preço da tarifa média de 2009 da classe de consumo industrial: R\$ 0,2193/kWh (ANEEL, 2009).

Tabela 4.4: Consumo energético para degradação de COT nos ensaios do planejamento experimental

Ensaio	pH	Vazão (L.h ⁻¹)	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	COT Degradado (ppm)	COT Degradado (%)	Consumo energético					
						Eletroquímico		Fotoquímico		Consumo Total (kWh/kg _{COT})	Custo Total (R\$/ kg _{COT})
						Consumo (kWh/kg _{COT})	Custo (R\$)	Consumo (kWh/kg _{COT})	Custo (R\$)		
1 (5)	4,21	2549	40	30,17	44,52	2503	548,89	757	166,06	3261	714,94
2 (3)	6,29	2549	40	22,78	33,22	2511	550,66	996	218,38	3507	769,04
3 (7)	4,21	4751	40	37,61	53,14	2026	444,30	625	137,13	2652	581,43
4 (6)	6,29	4751	40	30,55	43,86	2510	550,29	763	167,21	3272	717,50
5 (8)	4,21	2549	95	53,09	72,95	4658	1021,44	448	98,31	5107	1119,75
6 (4)	6,29	2549	95	52,78	73,14	4908	1076,18	445	97,50	5353	1173,68
7 (10)	4,21	4751	95	47,93	67,78	5082	1114,41	491	107,64	5573	1222,05
8 (9)	6,29	4751	95	46,56	68,36	5109	1120,19	494	108,33	5603	1228,52
9 (11)	5,25	3650	67,5	43,38	60,67	4100	898,94	553	121,34	4653	1020,28
10 (2)	5,25	3650	67,5	43,12	65,21	3831	839,96	551	120,86	4382	960,83
11 (1)	5,25	3650	67,5	42,14	44,52	4431	971,62	605	132,71	5036	1104,33

Ao mesmo tempo em que o aumento da densidade de corrente contribuiu significativamente no desempenho de degradação do carbono orgânico, também elevou o custo total do tratamento, principalmente pelo consumo do processo eletroquímico devido à alta corrente utilizada. O ensaio 3 (densidade = $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 4,21$; $F = 4751 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) foi o mais eficiente em termos energéticos, consumindo 2652 kWh por quilograma de carga orgânica degradada.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram graficamente a variação de carbono orgânico total e do consumo energético em função da densidade de corrente, para os ensaios com vazão de $2549 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $4751 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente, ambos em $\text{pH} = 4,21$. Para a densidade de $67,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ só foram realizados ensaios na condição do ponto central (vazão de $3650 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,25$), mas de qualquer maneira seu resultado foi apresentado no gráfico (referente ao ensaio 9) apenas para uma melhor visualização do comportamento do aumento da densidade de corrente.

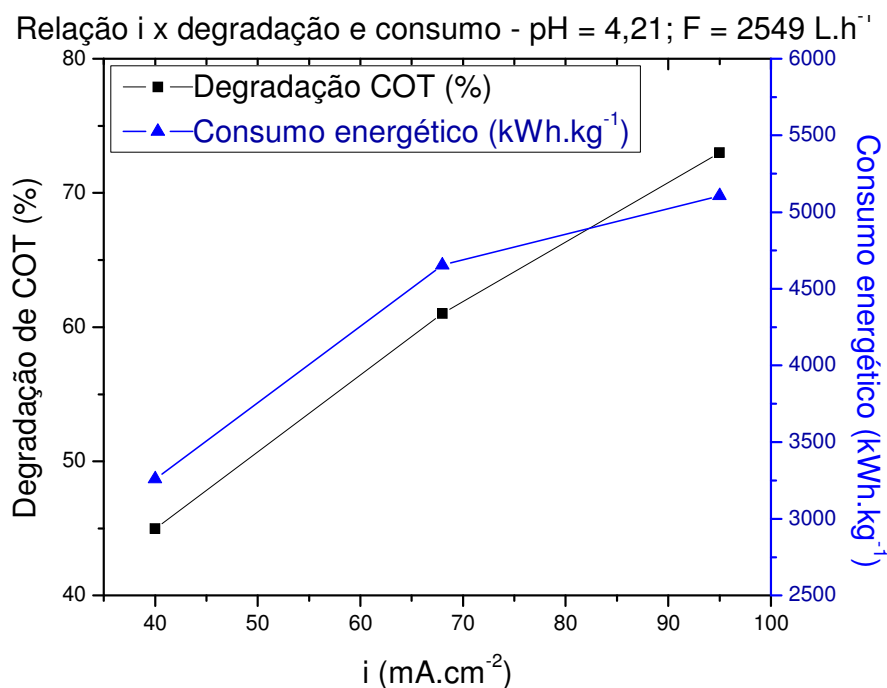


Figura 4.16: Variação do consumo energético e da degradação de carbono orgânico total em função da densidade de corrente; $F = 2549 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

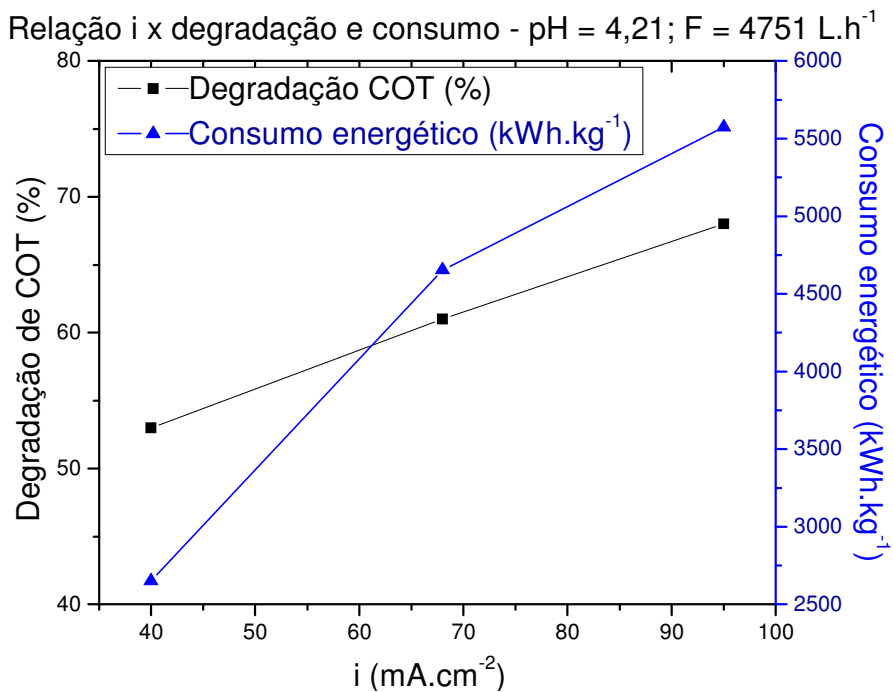


Figura 4.17: Variação do consumo energético e da degradação de carbono orgânico total em função da densidade de corrente; F = 4751 L.h⁻¹.

Em relação ao fenol, a Tabela 4.5 mostra o consumo energético e o respectivo custo de sua completa degradação nos ensaios do planejamento experimental.

Tabela 4.5: Consumo energético para degradação de fenol

Ensaio	pH	Vazão (L.h ⁻¹)	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Fenol Degradado (%)	Consumo energético					
					Eletroquímico		Fotoquímico		Consumo Total (kWh/kg _{Fenol})	Custo Total (R\$/ kg _{Fenol})
					Consumo (kWh/kg _{Fenol})	Custo (R\$)	Consumo (kWh/kg _{Fenol})	Custo (R\$)		
1 (5)	4,21	2549	40	85,36	905	198,45	274	60,04	1179	258,49
2 (3)	6,29	2549	40	69,49	845	185,26	335	73,47	1180	258,73
3 (7)	4,21	4751	40	97,26	786	172,41	243	53,21	1029	225,63
4 (6)	6,29	4751	40	89,95	854	187,23	259	56,89	1113	244,12
5 (8)	4,21	2549	95	99,84	2517	551,96	242	80,49	2760	632,45
6 (4)	6,29	2549	95	99,90	2638	578,49	239	52,41	2877	630,90
7 (10)	4,21	4751	95	99,81	2451	537,43	237	51,91	2688	589,34
8 (9)	6,29	4751	95	99,83	2442	535,42	236	51,78	2678	587,20
15 (11)	5,25	3650	67,5	99,66	1766	387,16	238	52,26	2004	439,43
16 (2)	5,25	3650	67,5	97,54	1780	390,31	256	56,16	2036	446,47
17 (1)	5,25	3650	67,5	84,46	2377	521,24	325	71,19	2702	592,44

Assim como para a degradação de carbono orgânico total, o ensaio 3 também apresentou a melhor eficiência energética para a degradação de fenol, com um consumo correspondente a 1029 kWh.kg^{-1} .

Este valor está coerente com o resultado obtido por Pelegrino et al. (2002), que degradou 99,6 % de fenol em cinco horas a partir de uma solução com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} deste composto, utilizando densidade de corrente de 100 mA.cm^{-2} . O consumo energético foi em torno de 1000 kWh por quilograma de fenol.

Para a degradação fotoeletroquímica de um corante, Moraes et al. (2007) utilizou três lâmpadas UV e densidade de corrente de 80 mA.cm^{-2} em um reator semelhante ao utilizado no presente trabalho, obtendo um consumo energético de 1388 kWh.kg^{-1} .

4.2. Ensaios de Degradação do Fenol com Cloro Ativo

Para verificar a influência de íons cloreto no meio reacional, foram realizados experimentos utilizando cloreto de sódio como eletrólito, conforme descrito no item 3.2.2. Os reatores utilizados neste caso eram mais novos que aqueles dos ensaios do planejamento experimental, o que já foi abordado no item 3.2.1.

Escolha das Condições Experimentais

Para cada concentração de cloreto de sódio estudada, acrescentou-se também sulfato de potássio de modo que a concentração total de sal no meio reacional sempre permanecesse $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$. Análises de carbono orgânico total, fenol, hidroquinona e benzoquinona foram realizadas durante as 5 horas de experimento. A concentração inicial de fenol foi mantida em 100 ppm.

Nos ensaios realizados anteriormente no item 4.1 (planejamento experimental), a eficiência energética foi superior na menor densidade de corrente estudada (40 mA.cm^{-2}), o que foi mostrado no item 4.1.3. Optou-se,

então, por iniciar os experimentos com cloreto fixando a densidade de corrente nesse valor.

Tendo como base as respostas obtidas nos ensaios do planejamento experimental para a densidade de corrente de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, verificou-se que o aumento da vazão e a diminuição do pH favorecem a degradação dos compostos orgânicos. Mesmo que a influência destas variáveis no processo tenha sido mínima, o pH foi mais significativo que a vazão, pois apresentou um p-valor de 0,0503, inferior ao da vazão (0,5467). Assim, optou-se por utilizar o menor pH (4,21) nos ensaios com íons cloreto. A vazão, cujo valor é praticamente indiferente, foi mantida no nível intermediário ($3650 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$).

Primeiramente, os ensaios foram realizados com densidade de corrente de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, com concentrações de cloreto de sódio de 0, 50, 250 e 2340 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Posteriormente, maiores densidades de corrente também foram avaliadas ($67,5$ e $95 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Resultados

O primeiro ensaio realizado com cloreto de sódio foi na concentração de 50 ppm, cujo resultado mostrou uma redução de carbono orgânico total de 56 %, degradação inferior ao ensaio na ausência de NaCl (61 %). Para verificar se esta situação poderia ter ocorrido pela baixa formação de espécies ativas de cloro, aumentou-se a concentração de íons cloreto no meio reacional e utilizando $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl, a degradação de COT passou para 64 %. Maiores concentrações de NaCl, que poderia favorecer a formação de mais espécies ativas, não melhorou o processo e ainda reduziu a degradação de COT, que foi apenas de 42 % para a concentração de $2340 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

Assim, as condições que proporcionaram maior degradação da carga orgânica foram com 250 ppm (64 %) e na ausência de NaCl (61 %). Estes resultados podem ser visualizados na Figura 4.18.

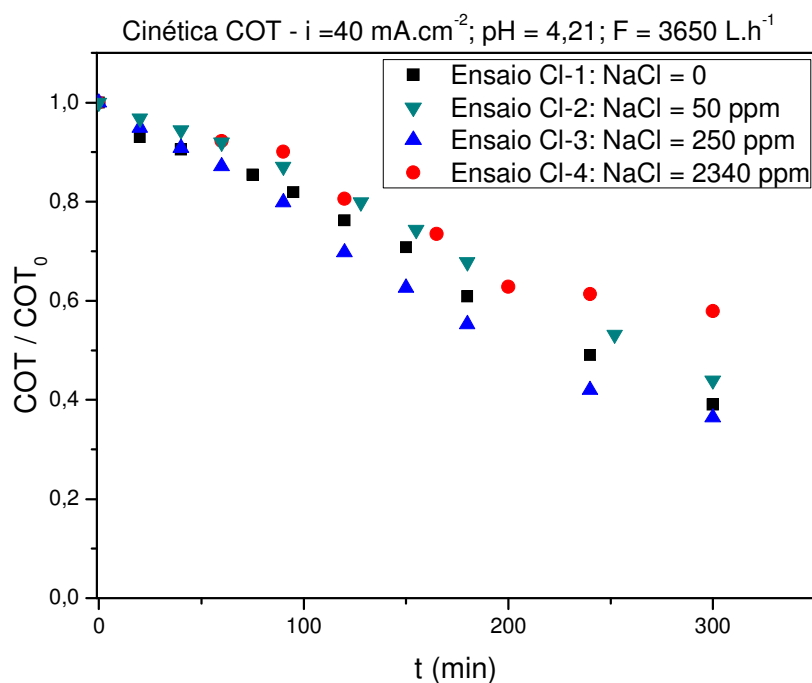


Figura 4.18: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total: densidade de corrente = 40 mA.cm^{-2} , variando-se a concentração de NaCl; $\text{pH} = 4,21$; $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$; C_0 fenol = 100 ppm .

A presença de íons cloreto no meio reacional pode ter propiciado a formação de compostos organoclorados no meio reacional, principalmente quando foi utilizada a concentração de 2340 mg.L^{-1} de NaCl. Caso realmente tenha ocorrido a formação de cloro-fenóis, além destes compostos terem consumido o cloro que formaria as espécies ativas, provavelmente eram menos suscetíveis à degradação pelos radicais hidroxila.

Diversos trabalhos de degradação eletroquímica de efluentes de indústria de papel (EL-ASHTOUKHY et al., 2009), óleo de oliva (UM et al., 2008), curtume (COSTA e OLIVI, 2009) e fenol (INIESTA et al., 2001; LI et al., 2009) mostram que o aumento de cloreto de sódio favorece o processo de degradação. Entretanto, nos estudos de degradação de fenol na presença de NaCl em que houve o monitoramento de halogenados, comprovou-se que realmente há formação de organoclorados. (BOGDANOVSKII et al., 2001; RAJKUMAR et al., 2005; PARK et al., 2008).

Para verificar a influência da densidade de corrente na presença de NaCl, prosseguiu-se com experimentos com maiores correntes (67,5 e 95 mA.cm⁻²) na melhor condição obtida anteriormente (250 ppm de NaCl). Na Figura 4.19 são mostradas as curvas de degradação obtidas.

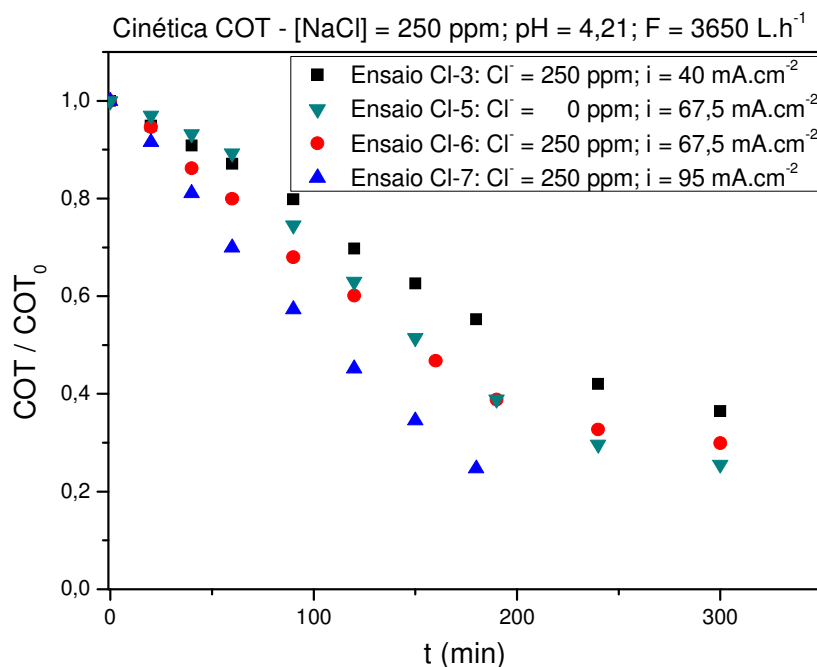


Figura 4.19: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de carbono orgânico total: NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h⁻¹; C₀ fenol = 100 ppm.

O experimento na densidade de 95 mA.cm⁻² foi interrompido após 3 horas de tratamento devido à elevada temperatura que o sistema atingiu (70 °C), superior à temperatura suportada pelas tubulações de PVC (aproximadamente 60 °C), impedindo a continuidade do experimento.

O aumento da densidade de corrente contribuiu para a degradação dos compostos orgânicos. A degradação de COT com 250 ppm de NaCl passou de

64 % (na densidade de 40 mA.cm^{-2}) para 70 % na densidade de $67,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e para 75 % (em 3 horas) na densidade de 95 mA.cm^{-2} .

No gráfico da Figura 4.19 também está a curva de degradação na ausência de NaCl na densidade de corrente de $67,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, cuja degradação foi de 74 % do carbono orgânico total. Esta redução de COT foi maior do que a degradação utilizando 250 ppm de NaCl na mesma corrente (70 %). Em termos de concentração, estas reduções de 74 % e 70 % de COT com 0 e 250 ppm de NaCl, respectivamente, correspondem a 61 e 54 ppm, respectivamente. Já na densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} , o desempenho dos processos com 0 e 250 ppm de NaCl foi muito próximo, ambos degradando 49 ppm de COT. Ou seja, com 250 ppm de NaCl, aumentando-se a densidade de corrente de 40 para $67,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, a degradação passou de 49 ppm para 54 ppm, enquanto que na ausência de NaCl passou de 49 ppm para 61 ppm.

Apesar da diferença do COT degradado ter sido pequena, a maior quantidade de radicais hidroxila formada com o aumento da corrente pode ter contribuído menos significativamente para o processo com NaCl, devido à provável presença dos compostos orgânicos clorados.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram as cinéticas de degradação do fenol variando-se a concentração de NaCl e a densidade de corrente, respectivamente. O aumento da quantidade de cloreto de sódio na solução favoreceu a transformação do fenol em compostos intermediários, tanto que na maior concentração de NaCl (2340 ppm) o fenol só foi detectado no início do processo. Em todas as condições experimentais, independente das concentrações de NaCl e das correntes utilizadas, a quantidade de fenol remanescente foi inferior a 1 % de sua concentração inicial.

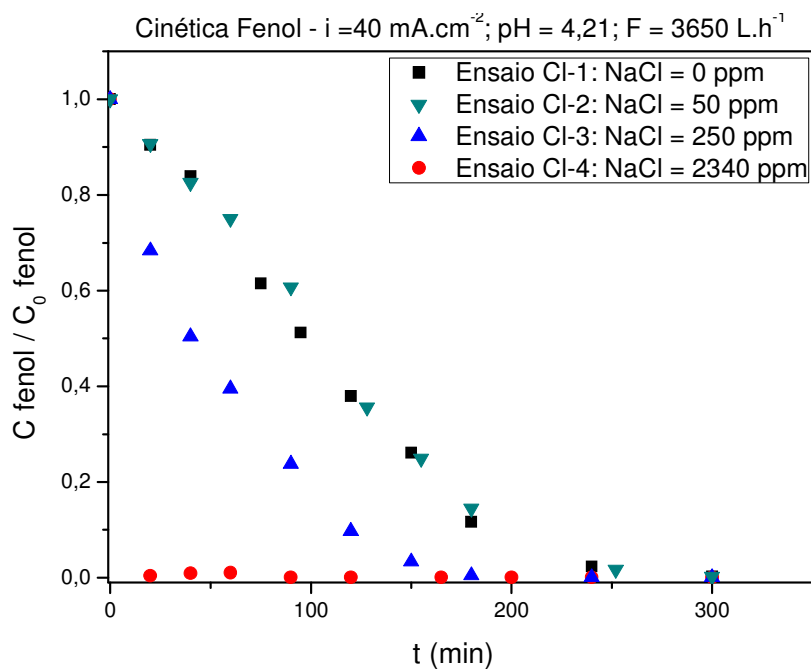


Figura 4.20: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de fenol na densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} , variando-se a concentração de NaCl; $\text{pH} = 4,21$; $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$; $C_0 \text{ fenol} = 100 \text{ ppm}$.

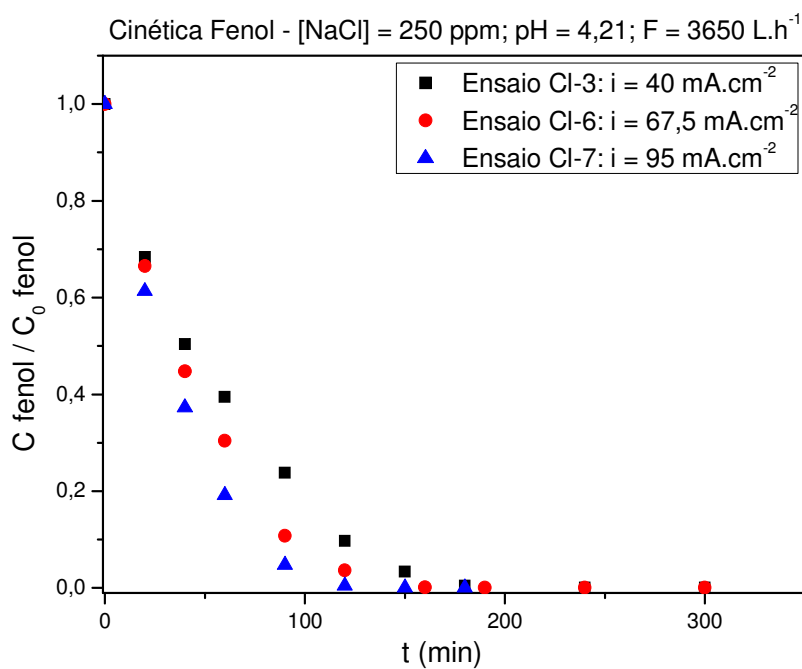


Figura 4.21: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de fenol com $\text{NaCl} = 250 \text{ ppm}$, variando-se a densidade de corrente; $\text{pH} = 4,21$; $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$; $C_0 \text{ fenol} = 100 \text{ ppm}$.

Os gráficos das Figuras 4.22 e 4.23 mostram as cinéticas da hidroquinona variando-se a concentração de NaCl e a densidade de corrente, respectivamente. Para a benzoquinona, os gráficos são mostrados nas Figuras 4.24 e 4.25.

No experimento com 250 mg.L^{-1} de cloreto de sódio, a hidroquinona foi rapidamente formada e transformada em benzoquinona, em todas as correntes utilizadas. A cinética destes intermediários está diretamente relacionada com a cinética do fenol, como pode ser claramente visualizado no ensaio com 2340 mg.L^{-1} de NaCl. Na ausência do fenol, seus principais produtos de oxidação (hidroquinona e benzoquinona) não foram formados. Pelo carbono orgânico remanescente neste experimento (60 % da concentração inicial), o fenol ao invés de ser degradado, muito provavelmente foi transformado em intermediários que não a hidroquinona e a benzoquinona.

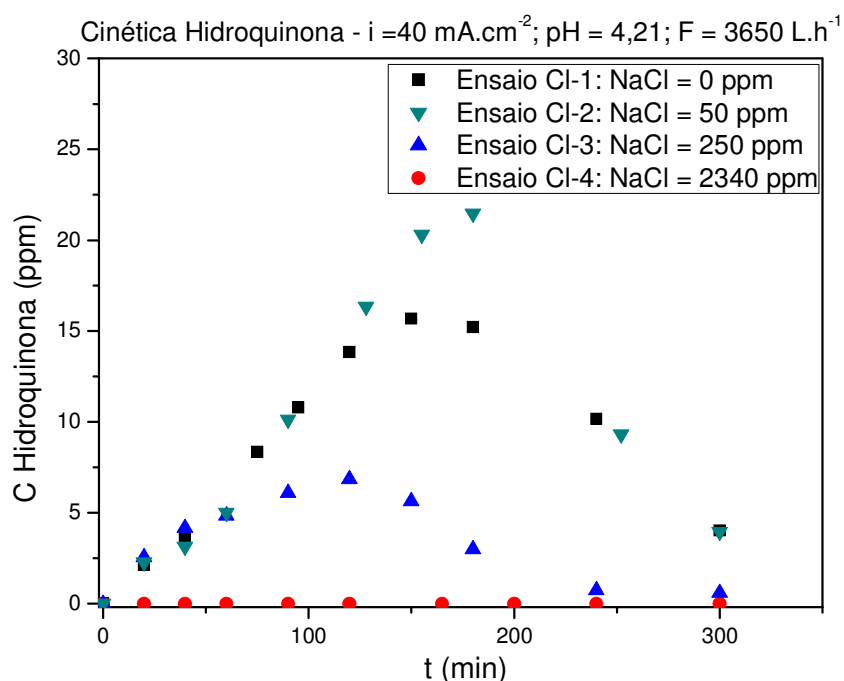


Figura 4.22: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de hidroquinona na densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} , variando-se a concentração de NaCl; $\text{pH} = 4,21$; $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$; C_0 fenol = 100 ppm .

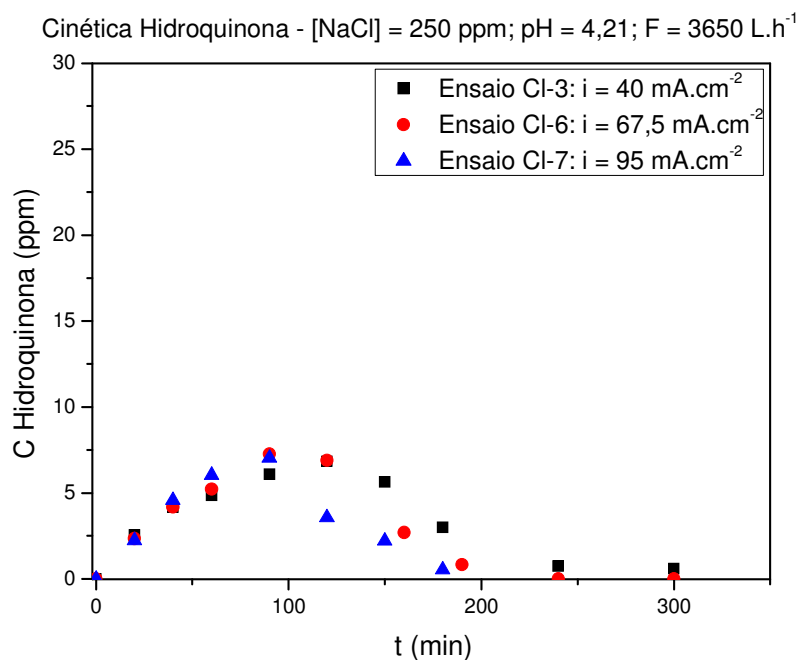


Figura 4.23: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de hidroquinona com NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h⁻¹; C₀ fenol = 100 ppm.

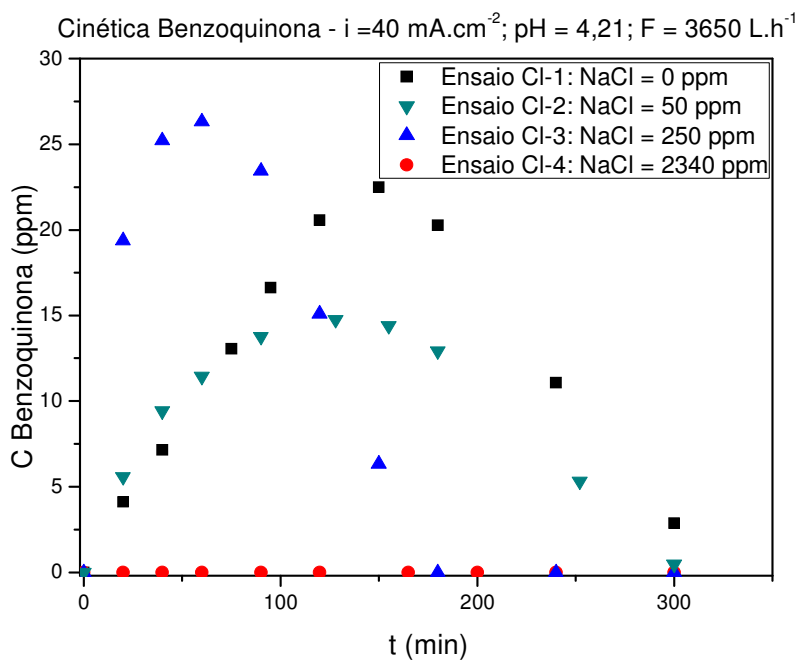


Figura 4.24: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de benzoquinona com NaCl = 250 ppm, variando-se a densidade de corrente; pH = 4,21; F = 3650 L.h⁻¹; C₀ fenol = 100 ppm.

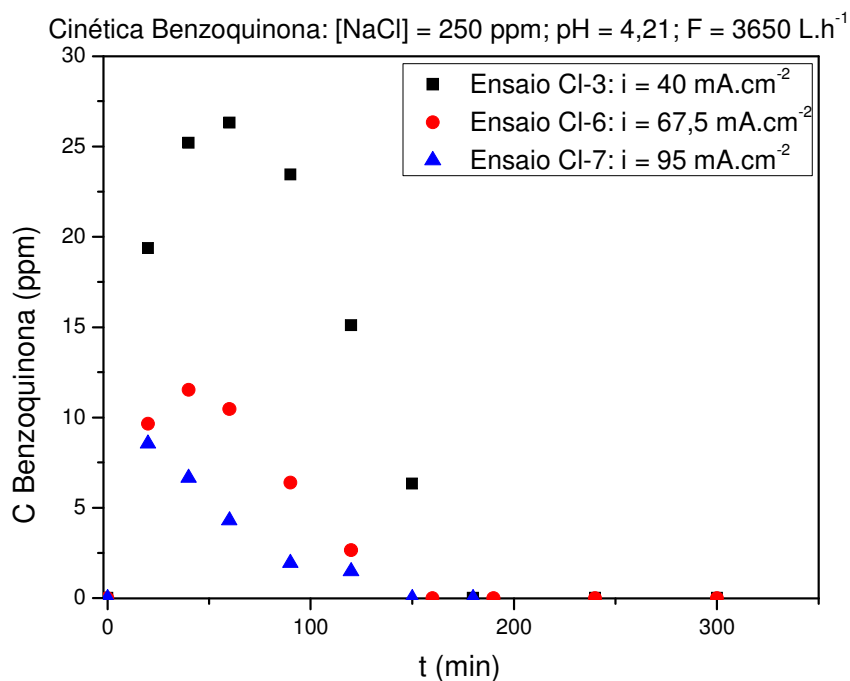


Figura 4.25: Cinéticas de degradação fotoeletroquímica de benzoquinona na densidade de corrente = 40 mA.cm⁻², variando-se a concentração de NaCl; pH = 4,21; F = 3650 L.h⁻¹; C₀ fenol = 100 ppm.

Os reatores utilizados, mais novos que aqueles usados nos ensaios do planejamento experimental, permitiram que mesmo na densidade de 40 mA.cm⁻² a hidroquinona e a benzoquinona pudessem ser formadas e posteriormente degradadas, ao contrário das cinéticas mostradas anteriormente nas Figuras 4.3 e 4.4, em que apenas no último ponto experimental a degradação desses compostos se iniciou. No ensaio sem NaCl nos reatores novos (i = 40 mA.cm⁻², pH = 4,21, F = 3650 L.h⁻¹), as concentrações máximas de hidroquinona e benzoquinona (16 e 22 mg.L⁻¹, respectivamente) foram muito próximas daquelas obtidas com os reatores mais gastos no ensaio 3 (i = 40 mA.cm⁻², pH = 4,21, F = 4751 L.h⁻¹), conforme mostrado nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. A diferença foi no tempo de degradação destes intermediários, que se iniciou após 3 horas de experimento nos reatores novos, enquanto que anteriormente foi apenas no último ponto amostrado, após 5 horas de experimento.

Na Tabela 4.6 são mostrados detalhadamente os resultados obtidos de COT e fenol em cada experimento.

Tabela 4.6: Experimentos com cloreto de sódio – pH = 4,21; F = 3650 L.h⁻¹

Ensaio	NaCl (ppm)	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Degradação COT (ppm)	Degradação COT (%)	Degradação Fenol (%)
Cl-1	0	40	49,38	60,94	99,69
Cl-2	50	40	43,14	56,06	99,79
Cl-3	250	40	49,74	63,52	99,89
Cl-4	2340	40	31,7	42,08	99,90
Cl-5	0	67,5	61,03	74,46	não analisado
Cl-6	250	67,5	54,35	70,14	99,90
Cl-7	250	95	58,97*	75,31	99,89

* Duração do ensaio: 3 horas

Os intermediários formados durante a oxidação do fenol dependem da composição do anodo e do eletrólito suporte utilizado. Os sulfatos (K₂SO₄ ou NaSO₄) favorecem a formação de hidroquinona, catecol, benzoquinona, enquanto os cloretos formam os clorofenóis. Entretanto, os organoclorados não são produzidos quando se utiliza anodos de SnO₂/Ti e IrO₂/Ti (PARK et al, 2008).

Ao contrário dos experimentos utilizando somente sulfato de potássio, os ensaios com cloreto de sódio não resultaram em uma solução com coloração marrom, pois houve pouca formação das quinonas, que foram degradadas completamente. Outra característica também verificada foi o aumento do pH nos experimentos com cloreto, que segundo Rajkumar et al. (2005), pode ser atribuído à diminuição da concentração de H⁺ ou à formação de um tampão com o íon bicarbonato que se forma durante a degradação eletroquímica. O mesmo autor analisou a formação de compostos organoclorados e apesar de também terem sido degradados, a concentração destes compostos ao final do

processo diminuiu aproximadamente 50 %. Park et al. (2008), utilizando anodo de $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2$ e densidade de corrente de $14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ degradou os cloro-fenóis formados no processo após uma hora de experimento.

Em efluentes que já apresentem concentrações elevadas de cloreto de sódio, como em efluentes de curtumes, cuja concentração de cloreto pode atingir valores de 1500 a 28000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (COSTA; OLIVI, 2009), o uso do processo eletroquímico dispensa a adição de qualquer reagente, mas deve ser usado com cautela devido aos organoclorados que podem se formar.

Quando é necessário aumentar a condutividade do efluente, apesar do cloreto apresentar menor custo do que o sulfato de potássio, a formação dos organoclorados adiciona ao processo uma nova variável que deve ser monitorada, pois são compostos mais tóxicos que os intermediários benzoquinona e hidroquinona. O uso do cloreto pode inviabilizar o processo por demandar maior tempo de processamento para garantir que a concentração remanescente dos compostos clorados atinja valores adequados.

4.2.1. Estudo da Cinética de Degradação – Ensaios com NaCl

As curvas dos ensaios utilizando cloreto de sódio se ajustaram melhor à cinética de ordem zero e assim como nos experimentos do planejamento experimental, também foram realizados até três ajustes distintos em cada curva. As cinéticas de carbono orgânico total englobam diversos compostos, que são subprodutos da oxidação do fenol. Cada mudança na inclinação das curvas indica a alteração da predominância de compostos semelhantes no meio reacional.

As cinéticas de degradação e suas respectivas regressões lineares são mostradas nas Figuras 4.26 e 4.27.

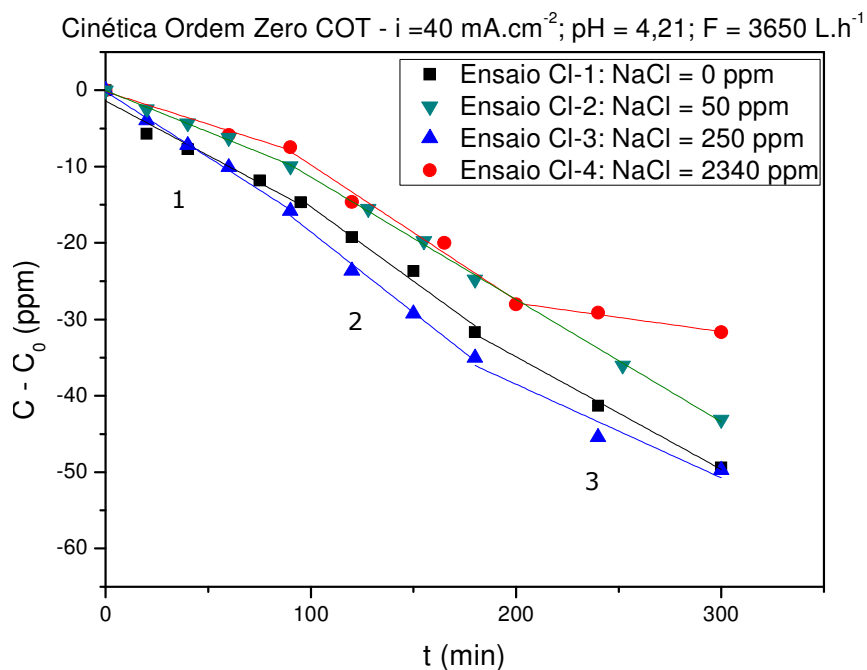


Figura 4.26: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios utilizando NaCl; $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$, variando-se a concentração de NaCl; $\text{pH} = 4,21$; $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$.

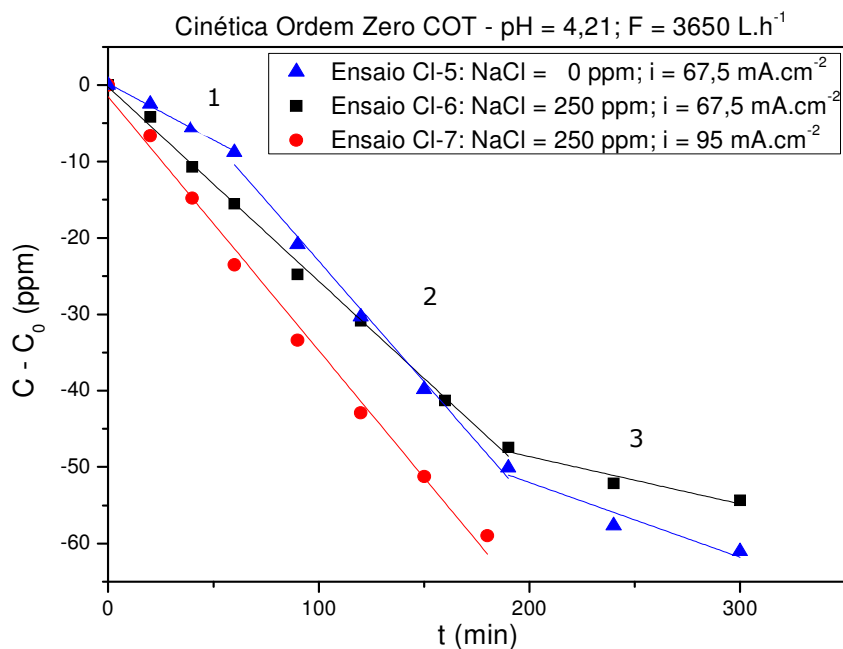


Figura 4.27: Ajuste de ordem zero das cinéticas de carbono orgânico total dos ensaios utilizando NaCl (50 ppm), variando-se a densidade de corrente; $\text{pH} = 4,21$; $F = 3650 \text{ L.h}^{-1}$.

A Tabela 4.7 mostra as constantes cinéticas e os coeficientes de determinação correspondentes.

Tabela 4.7: Constantes cinéticas (k) e coeficientes de determinação (R^2) para o ajuste de ordem zero das cinéticas de COT dos ensaios utilizando NaCl

Ensaio	NaCl (ppm)	i (mA.cm ⁻²)	COT degradado (ppm)	*k (mg.L ⁻¹ .s ⁻¹)	*R ²
Cl-1	0	40	49,38	¹ 0,1429 ² 0,1948 ³ 0,1475	¹ 0,9532 ² 0,9748 ³ 0,9947
Cl-2	50	40	43,14	¹ 0,1080 ² 0,1602	¹ 0,9952 ² 0,9987
Cl-3	250	40	49,74	¹ 0,1717 ² 0,2111 ³ 0,1226	¹ 0,9967 ² 0,9896 ³ 0,8919
Cl-4	2340	40	31,70	¹ 0,0850 ² 0,1773 ³ 0,0373	¹ 0,9686 ² 0,9739 ³ 0,9745
Cl-5	0	67,5	61,03	¹ 0,1478 ² 0,3158 ³ 0,0979	¹ 0,9947 ² 0,9906 ³ 0,8575
Cl-6	250	67,5	54,35	¹ 0,2544 ³ 0,0620	¹ 0,9969 ² 0,8682
Cl-7	250	95	58,97**	0,3326	0,9924

* ^{1, 2, 3} - Constantes cinéticas e coeficientes de correlação referentes às três etapas identificadas na Figura 4.26 e na Figura 4.27.

** Duração do ensaio: 3 horas

O decaimento linear da concentração de COT, característica da cinética de ordem zero, indica que o fator limitante deste processo é a formação de radicais oxidantes no meio reacional, a utilização de maiores densidades de corrente nos experimentos permitiria verificar o limite deste controle no sistema. Com maiores densidades de corrente, há maior formação de radicais hidroxila e quando existe um excesso destes radicais na solução em relação à concentração do composto a ser oxidado, o sistema passa a seguir uma cinética de primeira ordem.

Entretanto, devido à utilização de quatro reatores com área de 0,18 m² cada, não foi possível utilizar densidades de corrente maiores por demandar elevadas correntes, inviabilizando o processo pela fonte de energia utilizada, pela quantidade de sal que seria necessária e também pelo consumo energético.

4.2.2. Consumo Energético – Ensaios com NaCl

Para os ensaios utilizando cloreto de sódio, a maior eficiência energética obtida para o tratamento de carbono orgânico total foi no ensaio Cl-3 (250 ppm de NaCl e densidade de corrente de 40 mA.cm⁻²) com um consumo de 2032 kWh por quilograma de COT, conforme mostra a Tabela 4.8.

O experimento na ausência de NaCl (ensaio Cl-1) apresentou um consumo semelhante, de 2072 kWh por quilograma de COT.

Tabela 4.8: Consumo energético para degradação de COT com cloreto de sódio; pH = 4,21; vazão = 3650 L.h⁻¹

Ensaio	[NaCl] (ppm)	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	COT degradado (ppm)	COT degradado (%)	Consumo energético					
					Eletroquímico		Fotoquímico		Consumo Total (kWh/kg _{COT})	Custo Total (R\$/ kg _{COT})
					Consumo (kWh/kg _{COT})	Custo (R\$)	Consumo (kWh/kg _{COT})	Custo (R\$)		
CI-1	0	40	49,38	60,94	1556	341,27	516	113,10	2072	454,36
CI-2	50	40	43,14	56,06	1746	382,89	570	125,04	2316	507,93
CI-3	250	40	49,74	63,52	1533	336,18	499	109,32	2032	445,50
CI-4	2340	40	31,70	42,08	2335	511,99	755	165,64	3090	677,63
CI-5	0	68	61,03	74,46	2552	559,48	425	93,24	2977	652,72
CI-6	250	68	54,35	70,14	2725	597,62	454	99,45	3179	697,06
CI-7*	250	95	58,97	75,31	2460	539,51	255	55,94	2716	595,45

* Duração do ensaio: 3 horas

Na Tabela 4.9 estão os valores para a degradação de fenol nos ensaios utilizando NaCl. Para o cálculo do consumo energético foram consideradas as 5 horas de experimento, apesar do fenol ter sido quase totalmente degradado em um tempo inferior, conforme suas cinéticas de degradação, mostradas anteriormente na Figura 4.20.

Tabela 4.9: Consumo energético para degradação de fenol com cloreto de sódio; pH = 4,21;

vazão = 3650 L.h⁻¹

Ensaio	[NaCl] (ppm)	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Fenol Degradado (%)	Consumo energético					
				Eletroquímico		Fotoquímico		Consumo Total (kWh/kg _{Fenol})	Custo Total (R\$/ kg _{Fenol})
				Consumo (kWh/kg _{Fenol})	Custo (R\$)	Consumo (kWh/kg _{Fenol})	Custo (R\$)		
CI-1	0	40	99,69	787	172,49	261	57,16	1047	229,65
CI-2	50	40	99,79	769	168,54	251	55,04	1020	223,58
CI-3	250	40	99,89	779	170,80	253	55,54	1032	226,35
CI-4	2340	40	99,90	752	164,92	243	53,35	995	218,27
CI-5	0	68	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CI-6	250	68	99,90	1485	325,65	247	54,19	1732	379,84
CI-7*	250	95	99,89	1445	316,87	150	32,86	1595	349,72

* Duração do ensaio: 3 horas; NA: não analisado

4.3. Temperatura e Regime de Escoamento

Em relação à temperatura, a mesma foi apenas monitorada durante os experimentos pela dificuldade em seu controle devido ao grande volume de solução utilizado. Sua elevação mais brusca ocorria no início do processo. As variações diminuían com o tempo, principalmente nas correntes mais baixas, conforme mostra a Figura 4.28.

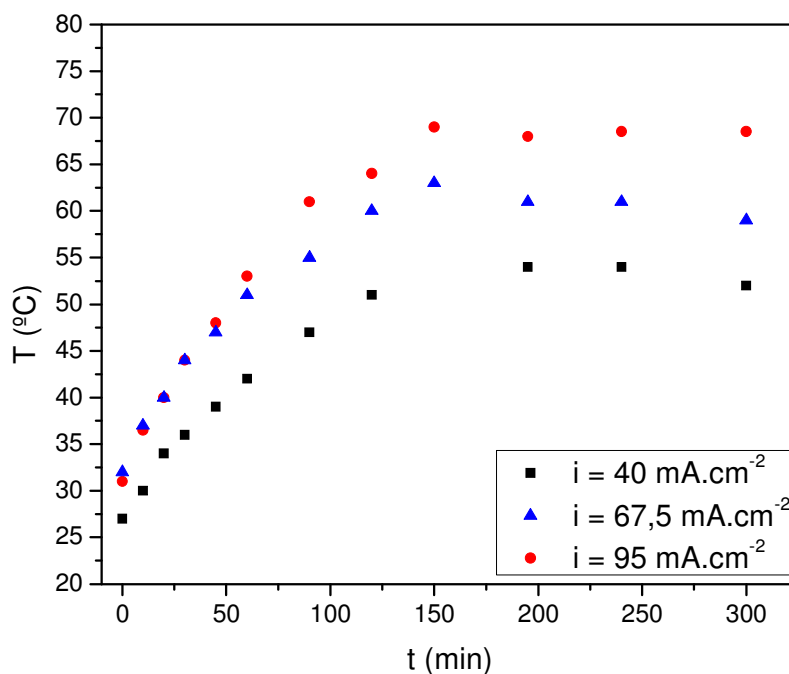


Figura 4.28: Variação da temperatura com o tempo. Tratamento fotoeletroquímico de fenol: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $0,08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

Mesmo que a variação de temperatura apresente-se como uma fonte de imprecisão no ajuste da cinética e no cálculo de k , os resultados foram coerentes com a eficiência de cada ensaio. De acordo com Gálvez et al. (2001), a variação da temperatura não influencia significativamente a velocidade das reações fotocatalíticas. Wu e Zhou (2001) mostraram o efeito positivo da temperatura (5, 25 e 40 °C) na cinética de degradação de fenol e

benzoquinona, mas a degradação não foi significativamente afetada pelo aumento de 25 para 40 °C.

Apesar da presença da tela de titânio (catodo) promover uma significativa turbulência no sistema, para verificar o regime de escoamento do fluido nos experimentos foi calculado o número de Reynolds pela Equação 3.4, considerando:

$$\rho_{\text{água}} = 998 \text{ kg.m}^{-3};$$

$$\mu_{\text{água}} = 0,001 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1};$$

$$D_e = 0,015 \text{ m};$$

$$v = 0,6885 \text{ m.s}^{-1} \text{ (vazão} = 3650 \text{ L.h}^{-1}\text{)}.$$

Obteve-se Reynolds de 7198, 10307 e 13416 para as vazões de 2549, 3650 e 4751 L.h⁻¹, respectivamente, caracterizando um escoamento turbulento. Como só foram realizados experimentos no regime turbulento e em somente um diâmetro do reator, não é possível inferir com rigor sobre a influência da transferência de massa no sistema.

4.4. Comparações e melhores resultados

O ensaio CI-1 (NaCl = 0 ppm; densidade = 40 mA.cm⁻²; pH = 4,21; F = 3650 L.h⁻¹) foi realizado nos reatores mais novos e por isso seu consumo energético (2072 kWh.kg⁻¹) e a carga degradada (49 mg.L⁻¹) foram melhores que o ensaio 3 do planejamento experimental (densidade = 40 mA.cm⁻²; pH = 4,21; F = 4751 L.h⁻¹), que conforme mostrado na Tabela 4.4, apresentou a melhor eficiência energética dentre os ensaios do planejamento (COT degradado = 38 mg.L⁻¹; consumo energético = 2651 kWh.kg⁻¹). A vazão não é uma variável significativa, permitindo a comparação entre estes dois experimentos.

A Tabela 4.10 mostra a queda na eficiência energética e na degradação devido ao desgaste do catalisador dos reatores.

Tabela 4.10: Comparação entre os ensaios antes e após a troca dos reatores, ambos na ausência de NaCl.

	Ensaio 3 - planejamento experimental (Tabela 4.4)	Ensaio CI-1 - reatores novos (Tabela 4.8)
i (mA.cm ⁻²)	40	40
pH	4,21	4,21
Vazão (L.h ⁻¹)	4751	3650
COT degradado (ppm)	37,61	49,38
Consumo energético (kWh.kg ⁻¹)	2651	2072
R\$.kg ⁻¹	581,43	454,36

A comparação entre os ensaios com as melhores eficiências energéticas está na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Ensaios com os melhores desempenhos energéticos

	Ensaio CI-1 - reatores novos (Tabela 4.8)	Ensaio CI-3 - reatores novos (Tabela 4.8)
i (mA.cm ⁻²)	40	40
pH	4,21	4,21
Vazão (L.h ⁻¹)	3650	3650
NaCl (ppm)	0	250
COT degradado (mg.L ⁻¹)	49,38 (61%)	49,74 (64%)
Consumo energético (kWh.kg _{COT} ⁻¹)	2072	2032
R\$.kg _{COT} ⁻¹	454,36	445,50
Fenol degradado (mg.L ⁻¹)	97,70 (99,7%)	97,90 (99,9%)
Consumo energético (kWh.kg _{Fenol} ⁻¹)	1047	1032
R\$.kg _{Fenol} ⁻¹	229,65	226,35

A presença de cloreto de sódio não trouxe benefícios à degradação fotoeletroquímica e ainda acarretou na formação dos compostos organoclorados. A adição deste sal como eletrólito no processo não é a melhor opção.

Apesar do eletrodo de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ não favorecer a oxidação completa imediata dos compostos orgânicos, por ser um eletrodo ativo, os resultados mostraram uma redução considerável da carga orgânica.

A redução de 61 e 64 % de COT em cinco horas é significativa e está coerente com trabalhos encontrados na literatura. Fukunaga (2003) obteve 60 % de degradação de COT, redução de 75 % de DQO e quase 100 % de oxidação de fenol após 5 horas de exposição fotoeletroquímica de um efluente real, utilizando densidade de corrente de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e eletrodo de $70\%\text{TiO}_2/30\%\text{RuO}_2$. O efluente utilizado foi de uma empresa fabricante de fenol que utiliza processo biológico para o tratamento de seu efluente fenolado, que reduz cerca de 98 % de demanda química de oxigênio após cinco a sete dias de tratamento.

Di Iglia (2002) utilizou anodo tridimensional de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ para degradação eletroquímica de fenol e obteve redução de praticamente 100 % de fenol e 52 % de COT após 5 horas de tratamento, utilizando densidade de corrente de $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para uma condição de 80 % de remoção de fenol em $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o consumo do processo foi de 675 kWh por quilograma de fenol.

Weiss e Serrano (2008) estudaram a degradação eletroquímica de fenol em eletrodo de PbO_2 e BDD. Após 5 horas de experimento, com densidade de corrente de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a redução foi de aproximadamente 60 % com o eletrodo de PbO_2 e 93 % com o eletrodo de BDD. Para avaliar a toxicidade do efluente, foi considerado que a concentração dos intermediários aromáticos deveria ser inferior a 1% da concentração inicial do fenol, que foi atingido em 5 horas com um consumo de $80 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ para o BDD com 47

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $330 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ para o PbO_2 com $142 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este resultado também é coerente com o presente estudo, pois o consumo energético correspondente em volume para o ensaio 1 é de $102 \text{ kWh}\cdot\text{m}^3$.

O elevado consumo energético inviabiliza o uso do processo fotoeletroquímico (ou mesmo o fotocatalítico e eletroquímico separadamente) para a degradação completa dos poluentes, mas torna-se interessante quando utilizado apenas como uma etapa do processo de tratamento (AUGUGLIARO et al., 2006; WU e ZHOU, 2001).

De acordo com Wu e Zhou (2001), o efluente torna-se menos tóxico e mais biodegradável quando os aromáticos provenientes da degradação do fenol são oxidados e apenas os compostos alifáticos estão presentes. Estes autores estudaram a degradação eletroquímica do fenol em eletrodo de PbO_2 para verificar as melhores condições em que o fenol se oxida diretamente aos ácidos orgânicos, minimizando a formação das quinonas, que são mais tóxicas que o próprio fenol. Utilizando concentração inicial de fenol mais baixa e maiores densidades de corrente levaram à menor formação de benzoquinona, além de favorecerem sua degradação. O uso de temperaturas mais elevadas também contribuiu para uma cinética mais favorável de oxidação da benzoquinona. O monitoramento dos intermediários mostrou que a toxicidade do efluente atingiu um valor adequado após 120 minutos de tratamento e os compostos presentes eram majoritariamente alifáticos.

No ensaio com melhor desempenho (ensaio CI-1), as concentrações finais de hidroquinona e benzoquinona foram de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Considerando que o COT remanescente foi de $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pode-se afirmar que a composição final do efluente era em grande parte de compostos alifáticos. Uma avaliação da toxicidade do efluente seria um parâmetro importante a ser analisado, para verificar qual a concentração final de aromáticos é adequada para que o efluente possa ser encaminhado à degradação biológica.

Os processos fotoeletroquímicos possuem a vantagem de degradar os compostos em um curto período de tempo, quando comparado aos processos biológicos e não há formação de lodo. Os avanços nas pesquisas deste tipo de tratamento provavelmente permitirão a redução no custo do processo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de degradação fotoeletroquímica do fenol mostrou-se bastante eficaz, principalmente quando foi utilizada a maior densidade de corrente (95 mA.cm^{-2}), levando a uma degradação de 99 % de fenol e redução de 73 % de carbono orgânico total. Dentre as variáveis estudadas (densidade de corrente, pH e vazão), a densidade de corrente foi a variável mais significativa, apresentando efeito positivo no processo. A diminuição do pH contribuiu para a degradação enquanto o aumento da vazão melhorou o processo na densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} e proporcionou um efeito negativo na densidade de 95 mA.cm^{-2} . Tanto o pH como a vazão contribuíram de forma menos expressiva, com pouca influência no processo.

Apesar do aumento da densidade de corrente aumentar a degradação dos compostos orgânicos, a menor corrente utilizada apresentou o menor consumo energético e custo de tratamento. No ensaio com melhor desempenho energético houve uma redução de 61 % do carbono orgânico total e degradação de 99,7 % do fenol (pH = 4,21; vazão = 3650 L.h^{-1} ; $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$), apresentando um consumo energético de 2072 kWh por quilograma de COT (R\$ 454,36.kg⁻¹) completamente oxidado. Este resultado foi muito semelhante ao experimento em que foi adicionado 250 mg.L^{-1} de cloreto de sódio.

Nos experimentos com cloreto de sódio, o fenol foi rapidamente transformado em intermediários diferentes daqueles que estavam sendo monitorados (hidroquinona e benzoquinona). A presença de cloreto não contribuiu para a melhoria do processo, provavelmente devido à formação de compostos organoclorados, que além de serem recalcitrantes e mais tóxicos que outros intermediários de oxidação do fenol, também consumiram o cloro presente no meio reacional que poderia reagir como cloro ativo.

Os resultados obtidos neste estudo foram muito similares a trabalhos realizados em escala laboratorial. A ampliação de escala limitou o uso de densidades de correntes mais elevadas, devido à corrente total requerida para a área superficial dos reatores. Mas como a melhor eficiência energética

ocorreu na menor densidade utilizada ($40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), a limitação quanto a elevadas correntes não prejudicou o processo.

O tratamento fotoeletroquímico é um processo robusto e de simples operação, que dispensa a adição de reagentes e não transfere o poluente de fase. É indicado para tratar efluentes específicos (corrente segregada) do processo, que contenham substâncias recalcitrantes e também são interessantes para operar anteriormente aos processos biológicos, facilitando a biodegradação.

Seu uso como um pré-tratamento reduz o consumo energético e sendo utilizado anteriormente a um processo biológico, diminui significativamente o tempo despedido durante a biodegradação. Dessa forma, o processo fotoeletroquímico passa a ser mais atrativo economicamente. Entretanto, é essencial o aperfeiçoamento das condições de processo, assim como melhorias dos materiais utilizados como catalisador/anodo e desenvolvimento de novas técnicas de recobrimento da superfície do reator.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar os processos eletroquímico e fotocatalítico separadamente para verificar a contribuição individual na degradação e o consumo energético relativo a cada um destes processos.

Utilizar novas técnicas de incorporação do catalisador no reator com a finalidade de aumentar a área superficial e prolongar sua vida útil, o que contribuiria significativamente na redução do consumo energético do processo.

Analisar os compostos intermediários formados durante o processo quando há presença de íons cloreto na solução.

Verificar as possíveis melhorias que o processo foto-eleto-Fenton pode proporcionar.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL (2009). Disponível em: <http://rad.aneel.gov.br/reportserverSAD?%2fSAD_REPORTS%2fSAMP_TarifaMedCConsumoRegiao&rs:Command=Render>. Acesso: 07/2009.

AUGUGLIARO, V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 7, p.127-144, 2006.

BERTAZZOLI, R., PELEGRINI, RONALDO. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, p.477-482, 2002.

BOGDANOVSKII, G. A., SAVEL'eva, T. V., SABUROVA, T. S. Phenol conversions during electrochemical generation of active chloride. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 37, n. 8, p.865-869, 2001.

BOSCO, M., LARRECHI, M. S. Rapid and quantitative evaluation of the effect of process variables on the kinetics of photocatalytic degradation of phenol using experimental design techniques and parallel factor (PARAFAC) analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Tarragona, v. 380, p.1203-1207, 2008.

BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p.265-288, 2008.

CANDAL, Roberto J. et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. In: BLESA, Miguel A. (Comp.). **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata: Digital Grafic, 2001. Cap. 7, p. 143-161.

COMNINELLIS, C., PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 21, p.703-708, 1991.

COMNINELLIS, C., PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 23, p.108-112, 1993.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal Of Electrochimica Acta**, Lausanne, v. 39, p.1857-1862, 1994. *apud* PELEGRINO, Rosângela L. et al. Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 13, n. 1, p.60-65, 2002.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2009). Ficha de Informação de Produto Químico. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HIDROQUINONA>. Acesso:07/2009.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): Resolução 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 09/2008.

COSTA, Carla Regina; OLIVI, Paulo. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. **Electrochimica Acta**, v. 54, p.2046-2052, 2009.

DI IGLIA, R. A. **Remoção eletroquímica de fenol em efluentes aquosos utilizando célula de fluxo com anodo tridimensional do tipo ADE[®]**. 2002. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson Figueiredo; LITTER, Marta I.. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, Miguel A. (ed.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. La Plata: Digital Grafic, 2001. Cap. 1, p. 3-25.

DONAIRE, Patrícia P. Rosvald. **Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocátalise heterogênea**. 2001. 160 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

EL-ASHTOUKHY, E.-S.Z., AMIN, N. K., ABDELWAHAB, O. Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor, **Chemical Engineering Journal**. v. 146, p.205-210, 2009.

FILHO, Hélio Gabardo. **Estudo e Projeto de Reatores Fotoquímicos para Tratamento de Efluentes Líquidos**. 2005. 156 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes, **Current Topics in Electrochemistry**. v. 5, p.71-90, 1997.

FRANÇA, Rita Borges. **Cryptosporidium spp., Giárdia spp. E ovos de helmintos em esgoto hospitalar: destruição e análise de dano estrutural dos protozoários após o processo fotoeletroquímico**. 2007. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

FUKUNAGA, Mara Terumi. **Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida**. 2003. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GÁLVEZ, Julián Blanco et al. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: BLESA, Miguel A. (Comp.). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata: Digital Grafic, 2001. Cap. 3, p. 51-75.

INIESTA, J. et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, Alicante, v. 46, p.3573-3578, 2001.

INIESTA, J. et al. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. **Water Research**, v. 35, n. 14 p.3291-3300, 2001.

KAPALKA, Agnieszka; FÓTI, György; COMNINELLIS, Christos. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal Of Applied Electrochemistry**, Lausanne, v. 38, p.7-16, 2008.

LANZA, Marcos Roberto de Vasconcelos. **Tratamento eletroquimico de efluentes cianidricos usando eletrodos comerciais de oxidos de metais nobres**. 2001. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

LI, Miao et al. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 162, p.455-465, 2009.

MANSILLA, H. D. et al. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. **Journal Of Photochemistry And Photobiology: A: Chemistry**, Concepción, v. 181, p.188-194, 2006.

MARÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; BRILLAS, Enric. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Milão, v. 87, p.105-145, 2009.

McCABE, Warren L, SMITH, Julian C., HARRIOT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York, USA: McGraw-Hill, 2001.

MORAES, Peterson B.. **Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida**. 2004. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MORAES, P. B.; PELEGRINO, R. R. L., BERTAZZOLI, R. Degradation of Acid Blue 40 dye solution and dye house wastewater from textile industry by photo-assisted electrochemical process. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 42, p.2131-2138, 2007.

NEELAVANNAN, M. G.; BASHA, C. Ahmed. Electrochemical-assisted photocatalytic degradation of textile washwater. **Separation And Purification Technology**, v. 61, p.168-174, 2008.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 1, p.69-72, 1998.

PANIC, V. et al. On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, p.67-76, 2005.

PARK, Hyunwoong; VECITIS, Chad D.; HOFFMANN, Michael R.. Solar-powered electrochemical oxidation of organic compounds coupled with the cathodic production of molecular hydrogen. **Journal Of Phys. Chem. A**, v. 112, p.7616-7626, 2008.

PELEGRINI, R. et al. Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 30, p.953-958, 2000.

PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S., DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide

electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 13, p.2849-2853, 2001.

PELEGRINO, Rosângela L. et al. Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p.60-65, 2002.

QU, J., ZHAO, X. Design of BDD-TiO₂ hybrid electrode with P-N function for photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants. **Environmental Science Technology**, v. 42, p.4934-4939, 2008.

RAJESHWAR, Krishnan; IBANEZ, Jorge. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**. USA: Academic Press, 1997.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANIVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. **Chem. Eng. Technol.**, v. 28, n. 1, p.98-105, 2005.

Rhodia (2008). Disponível em: <http://www.rhodia-pi.com.br/fra_idx.asp?pagina=fenol&LANG=por>. Acesso: 09/2008.

Rhodia (2007) – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ); Versão 0.9P; 27/04/2007. Disponível em: <http://www.brenntagla.com/pt/downloads/brochures/FISPQ_-_MSDS_-_HOJA_DE_SEGURIDAD/F/Fenol.pdf>. Acesso: 08/2008.

RODRIGUES, Kelly de Araújo et al. Influência da glicose sobre o consumo de fenol por *Aspergillus niger* an 400 em reatores em batelada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p.222-228, 2007. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522007000200013&lng=&nrm=iso>. Acesso em: 16/10/2008.

SIMOND, O., SCHALLER, V., COMNINELLIS, Ch. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, Lausanne, v. 42, p.2009-2012, 1997.

SIMOND, O., COMNINELLIS, Ch. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion[®] as electrolyte. **Electrochimica Acta**, Lausanne, v. 42, p.2013-2018, 1997.

SUN, J., WANG, X., SUN, J., SUN, R., SUN, S., QIAO, L. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange F using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Henon, v. 260, p.241-246, 2006.

TAHAR, N. B., SAVALL, A. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. **Electrochimica Acta**, v. 54, p.4809-4816, 2009.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa. **Destruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea**. 1997. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.2377-2385, 2000.

UN, U. T. et al. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p.445-452, 2008.

U.S.E.P.A. - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Estados Unidos) (Org.). **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes.** Washington, 1998.

U.S.E.P.A. - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Estados Unidos) (Org.). **Toxicological Review of Phenol.** Washington, 2002.

U.S.E.P.A. - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2000). Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/hydroqui.html#ref2>. Acesso em: 04/2008:.

U.S.E.P.A. - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2000b). Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/quinone.html>. Acesso em: 04/2008.

WEISS, E., SERRANO, K. G. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 38, p.329-337, 2008.

WU, D., LIU, M., DONG, D., ZHOU, X. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. **Microchemical Journal**, v. 85, p.250-256, 2007.

WU, Z., ZHOU, M. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process. **Environmental Science Technology**, v. 35, p.2698-2703, 2001.

YAVUZ, Y., KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**, B136, p.296-302, 2006.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F.. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 3, n. 21, p.319-325, 1998.