

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos
utilizando reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo
DSA[®] ou de diamante dopado com boro (DDB)

Autor: **Marcos Spitzer**

Orientador: **Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

09/05

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos
utilizando reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo
DSA[®] ou de diamante dopado com boro (DDB)

Autor: **Marcos Spitzer**

Orientador: **Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005

S.P . – Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

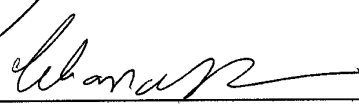
Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos
utilizando reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo
DSA[®] ou de diamante dopado com boro (DDB)

Autor: Marcos Spitzer


Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Departamento de Engenharia de Materiais - FEM



Prof. Dr.ª Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas – Departamento de Engenharia de Materiais - FEM



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim – IQ/UNICAMP
Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química – IQ



Prof. Dr. Julien François Coleta Boodts
Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química - IQ



Prof. Dr. Luís Alberto Avaca
Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos - IQSC

Campinas, 30 de Setembro de 2005.

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

Sp49e	<p>Spitzer, Marcos</p> <p>Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos utilizando reatores eletroquímicos, construídos de anodos tipo <i>DSA</i> ou de diamante dopado com boro (<i>DDB</i>) / Marcos Spitzer. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.</p> <p>Orientador: Rodnei Bertazzoli Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Filmes finos de diamantes. 2. Eletrodos de óxidos. 3. Oxidação eletrolítica. 4. Cloranfenicol. 5. Águas residuais – Eliminação. 6. Águas residuais – Purificação – Oxidação. 7. Reatores químicos. 8. Água – Reutilização. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.</p>
-------	--

Titulo em Inglês: Electrooxidation of chloramphenicol and other pollutants using electrochemical reactors composed with a *DSA* type anode or a boron-doped diamond anode

Palavras-chave em Inglês: Chloramphenicol, Dimensionally stable anode, Boron-doped diamond, Electrochemical oxidation, Wastewater, Aqueous effluent, Mass transfer controlled process, BDD, DSA

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Wilson de Figueiredo Jardim, Julien Françoise Coleta Boodts e Luis Alberto Avaca

Data da defesa: 30/09/2005

Dedico à minha esposa Renata
pelo seu amor, paciência e compreensão.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os integrantes do Laboratório de Engenharia Eletroquímica – FEM e em especial ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela orientação e por todas as oportunidades criadas durante o doutoramento.

A Claudinete e a Rita pela disposição de análises de microscopia e de fluorescência.

Ao CNPq pelo apóio financeiro.

E de modo geral, gostaria de agradecer a todos os professores e instrutores que contribuíram a minha formação tal qual ela agora se encontra. Não me falhando a memória, desde o pré-primário são mais de 120 profissionais aos quais dedico esse agradecimento.

Muito Obrigado.

*Apesar de acreditar que o futuro da sociedade seja malthusiano
esse trabalho contribui a um caminho oposto.*

*Eis que, os que tudo tem
nada valorizam.*

*Eis que, os nada tem
tudo dariam para ter.*

*Eis que, os que conquistaram
tornaram-se esnobes.*

Resumo

SPITZER, Marcos, *Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos utilizando reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo DSA[®] ou de diamante dopado com boro (DDB)*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 165 p. Tese (Doutorado).

O método de oxidação eletroquímica foi aplicado a soluções aquosas contendo cloranfenicol (CAP) e outros compostos orgânicos. Para isso, utilizou-se um anodo de óxido condutor, comercial, tipo DSA[®], de composição 70TiO₂-30RuO₂ e um anodo de diamante dopado com boro (DDB) tipo comercial. Cada anodo foi instalado em um reator tipo filtro-presa, em escala de bancada, para processamento de 2 a 3 L de solução em modo de batelo-reciclo. Inicialmente, nos reatores construídos foram realizados estudos voltamétricos, em modo hidrodinâmico. Sobre um catodo de aço inoxidável, antes da evolução de H₂, observou-se a redução do grupo NO₂ do CAP a HO-NH- a pH = 5, e em potenciais anódicos, sobre o DSA[®], observou-se o início reação de evolução de O₂ a partir de 1 V vs. ECS e que a presença de CAP reduz as correntes de evolução de O₂. Sobre o DDB, o CAP é oxidado a partir de 0,6 V resultado na passivação do anodo. A partir de 2,2 V observa-se o início da evolução de O₂ sobre o DDB, resultando na eliminação do filme passivador. Em seguida, eletrólises exaustivas foram realizadas, em modo galvanostático, com ambos os anodos, dentro da região de evolução de O₂. Cinéticas de pseudo-primeira ordem foram observadas dos decaimentos ds CAP sobre o DSA[®], na faixa de 50 a 180 mA cm⁻², e sobre o DDB, na faixa de 10 a 30 mA cm⁻². Os decaimentos da demanda química de O₂ (DQO) e do carbono orgânico total (COT) também apresentaram essa cinética quando as reações de oxidação sobre o DDB tornavam-se controladas pelos processos de transporte de massa. A partir de eletrólises de soluções de K₂SO₄ com o DDB observou-se a geração de H₂O₂. Os números adimensionais Sherwood (Se), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) foram determinados a partir de dados de transporte de massa obtidos a partir de cinéticas da degradação do CAP em função da vazão. No reator composto de DSA[®] observou-se um regime de fluxo laminar a baixo de Re = 2000 e um regime de fluxo turbulento acima desse valor, como esperado para um reator de placas paralelas. No reator de DDB, devido o aumento da área da secção transversal do compartimento entre eletrodos, há uma elevação de turbulência da face do anodo, impedindo a formação de um regime de fluxo laminar bem definido. Utilizando um efluente real contendo fenóis e derivados, foram aplicadas valores apropriados de densidade de corrente (J_{ap}) para aumento dos valores de eficiência de corrente e diminuição dos índices de consumo energético. Aplicando-se um perfil exponencial de J_{ap} (t) obteve-se um rendimento de corrente médio de 95 % e um consumo de 23,5 kWh por kg de O₂. Com isso foi possível propor um método de operação de reatores de DDB para elevação dos índices de eficiência. De modo geral, os anodos de Ti/70TiO₂-30RuO₂ e de DDB ótimos desempenhos para a eletroxidação de cloranfenicol (CAP) e outros compostos orgânicos e para redução da DQO e do COT.

Palavras Chave : cloranfenicol, anodo dimensionalmente estável, anodo de diamante, oxidação eletroquímica, controle por transporte de massa, DDB, DSA.

Abstract

SPITZER, Marcos, *Electrooxidation of chloramphenicol and other pollutants using electrochemical reactors composed with a DSA type anode or a boron-doped diamond anode*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 165 p. Tese (Doutorado)

Electrochemical oxidation was used as a method for organic pollutant degradation in aqueous media. In the technique was used in solutions containing chloramphenicol (CAP) and phenolic compounds. A commercial DSA[®] type anode, of composition 70TiO₂-30RuO₂, and a boron-doped diamond anode (BDD) were used. Each anode was mounted in a filter-press type reactor connected to a recirculating flow system with 3 L of capacity. Initially, voltammetric studies were carried out with electrochemical reactors operating in hydrodynamic mode. On the DSA[®] type anode O₂ evolution reaction was observed after 1 V vs. SCE and the current densities for O₂ evolution decreased when chloramphenicol was present in solution. On stainless steel cathode, before H₂ evolution, reduction of NO₂ group to HO-NH- group was observed for CAP molecule, at pH = 5. On DDB, the anode was passivated with an organic film at potentials from 0.6 V. Current responses on DDB anode were restored after anodic treatments within O₂ evolution range of potentials. On BDD, O₂ evolution took place after 2.2 V vs SCE. Galvanostatic experiments were carried out within the range of potentials for O₂ evolution. Pseudo-first order kinetics were observed for CAP concentration decay on the DSA[®] anode, when current densities (J_{ap}) were ranged from 50 to 180 mA cm⁻², and from 10 to 30 mA cm⁻² on DDB anode. Chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) showed linear concentration decays when the oxidation reactions were controlled by charge transfer process and it showed exponential decays when these reactions were controlled by mass transfer process. H₂O₂ production on DDB anode was investigated as function of J_{ap} . Dimensionless numbers and their mass transfer figures of merit were studied from mass transport data of CAP decays as function of several flow rates. In the reactor composed by DSA[®] anode, a laminar flow was observed below Reynolds (Re) equal 2000 and a turbulent flow was observed above this value. In the BDD reactor, the transition between laminar and turbulent flow was not observed. Using a real effluent composed by phenols and derivatives, appropriate values of J_{ap} was applied on DDB reactor to increase the anodic efficiency and to reduce the energy consumption per kg of O₂. Applying an exponential profile of J_{ap} in galvanostatic experiments, an anodic efficiency of 95% was reached, corresponding to an energy consumption of 23,5 kWh per kg of O₂. From these results an operation method of BDD reactors arose in order to increase the performance of this electrochemical device. Good performances were observed when DSA[®] and BDD anodes were used in electrochemical oxidation of chloramphenicol and other organic pollutants, especially in BDD case.

Keywords: chloramphenicol, dimensionally stable anode, boron-doped diamond, electrochemical oxidation, wastewater, aqueous effluent, mass transfer controlled process, BDD, DSA.

Índice

Lista de Figuras	1
Lista de Tabelas	18
Capítulo 1. Introdução	19
1.1 Objetivos	26
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	27
2.1 Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com anodos de óxidos condutores simultaneamente à evolução de O ₂	27
2.1.1 Anodos de óxidos do tipo ativos.....	32
2.1.2 Anodos de óxidos do tipo não ativos	32
2.2 Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com anodos de DDB simultaneamente à evolução de O ₂	35
2.3 Teoria da eletroxidação sobre anodos de DDB	48
Capítulo 3. Materiais e Métodos	52
3.1 Reagentes	52
3.2 Efluente de uma indústria de fenol	52
3.3 Reatores eletroquímicos	54
3.4 Preparação do anodo de DDB	56
3.5 Instalação do anodo de DDB na tampa de fechamento	58
3.6 Sistema de recirculação	60
3.7 Experimentos voltaméticos	61
3.8 Eletrólises a corrente constante	63
3.9 Potencias de célula e entre referência e anodo durante eletrólises exaustivas...	64
3.10 Eletrólises a corrente e potencial simultaneamente variáveis	65
3.11 Análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	67
3.12 Análises de UV-vis	68
3.13 Determinação do número de elétrons da reação de redução do CAP a pH = 5..	68
3.14 Determinação das concentrações de demanda química de oxigênio (DQO)	69
3.15 Determinação das concentrações de carbono orgânico total (COT)	69
3.16 Identificação de subprodutos via espectroscopia de massas	70
3.17 Determinação das concentrações de Cl ⁻ em solução	71
3.18 Determinação das concentrações de H ₂ O ₂ em solução	71
3.19 Determinação das concentrações de NO ₃ ⁻ em solução	73
3.20 Determinação dos valores de pH em solução	73
3.21 Determinação dos valores de condutividade em solução	73

Capítulo 4. Resultados obtidos com um anodo de DSA[®]	74
4.1 Estudo voltamétrico em sobrepotenciais positivos sobre DSA [®]	74
4.2 Estudo voltamétrico em sobrepotenciais negativos sobre aço inoxidável	76
4.3 Determinação do número de elétrons da reação de redução do CAP	78
4.4 Constante de transporte de massa do processo catódico	82
4.5 Variação de ($k_c A_c$) em função da velocidade linear do eletrólito	82
4.6 Experimentos galvanostáticos para degradação do CAP: efeito da variação da densidade de corrente e da velocidade linear do eletrólito	84
4.7 Estudo das cinéticas de degradação	85
4.8 Análises UV-vis	89
4.9 Redução da demanda química de oxigênio (DQO) com o anodo de DSA [®]	90
4.10 Redução do carbono orgânico total (COT) com o anodo de DSA [®]	91
4.11 Determinação da variação de pH	93
4.12 Identificação de alguns compostos intermediários	93
4.13 Estimativa do consumo e do custo energético	97
Capítulo 5. Resultados obtidos com um anodo de DDB	99
5.1 Estudo voltamétrico sobre DDB	99
5.2 Voltametrias cíclicas utilizando soluções de hidroquinona sobre o anodo de DDB	102
5.3 Eletrólises a corrente constante: estudo cinético em função da variação de J_{ap}	105
5.4 Estudo cinético da degradação do CAP	107
5.5 Análise da demanda química de oxigênio (DQO)	109
5.6 Cálculo de eficiência de corrente instantânea (ECI)	114
5.7 Análise do carbono orgânico total (COT)	116
5.8 Análise UV-vis	117
5.9 Variação de pH durante eletrólises a corrente constante	118
5.10 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio e de persulfato	119
5.11 Efeito de envelhecimento das soluções nas concentrações de CAP	124
5.12 Determinação do Estado de Oxidação (EO) médio do carbono orgânico	125
5.13 Determinação das concentrações de NO_3^- e Cl^-	127
5.14 Normalização entre carga aplicada e volume de solução tratado ($Ah L^{-1}$) para os anodos de DSA [®] e de DDB	130
5.15 - Estimativa do consumo e do custo energético.....	132
Capítulo 6. Figuras de mérito do transporte de massa do processo de oxidação sobre DDB	134

Capítulo 7. Otimização do desempenho do reator de anodo de DDB	142
7.1 Eletrólises galvanostáticas, mantendo-se $J_{ap} > J_{lim}$ e aplicando decaimentos lineares de J_{ap}	144
7.2 Eletrólises galvanostáticas, mantendo-se $J_{ap} > J_{lim}$ e aplicando decaimentos exponenciais de J_{ap}	148
7.3 Experimento comparativo realizado a $J_{ap}(t) = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	153
7.4 Recomendações para tratamento em escala industrial de efluentes utilizando reatores com anodos de DDB	155
Capítulo 8. Conclusões	157
Capítulo 9. Referências bibliográficas	159

Lista de Figuras

Figura 1.1: Fórmula estrutural do cloranfenicol (CAP).....	23
Figura 2.1: Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise e transição de uma cinética de ordem zero para uma cinética de pseudo-primeira ordem após DQO_t	50
Figura 3.1: Representação do reator eletroquímico tipo filtro prensa. A esquerda, vista frontal dos eletrodos. A direita, esquema da secção longitudinal do reator. Anodo (a), junta de borracha (b), contato elétrico (c), capilar de <i>Luggin</i> (d), catodo (e), junção líquida para o eletrodo de referência (f).....	54
Figura 3.2: Reator 3, composto com um anodo de DDB.....	55
Figura 3.3: Esquema da secção transversal do anodo de diamante sendo instalado em uma tampa de fechamento do reator eletroquímico. Tampa do reator (1), eletrodo (2), abertura para encaixe do eletrodo (3), apoio do eletrodo (4), PTFE (5), tampa de fechamento (6), aberturas (7) para instalação de parafusos.....	58
Figura 3.4: Representação do sistema de recirculação utilizado. Reator (1), medidor de vazão (2), bomba hidráulica (3), reservatório (4), amostrador (5), capilar de <i>Luggin</i> (6) trocador de calor (7).....	60
Figura 3.5: Potencial de célula (●) e entre anodo e eletrodo de referência (■) obtidos no reator 1 durante eletrólises de soluções de CAP em meio de K_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	64
Figura 3.6: Potencial de célula (●) e entre anodo e eletrodo de referência (■) obtidos no reator 2 durante eletrólises de soluções de CAP em meio de K_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	65
Figura 3.7: Curva analítica para determinação de Cl^- pelo método de tiocianato de mercúrio. Comprimento de onda = 455 nm	71
Figura 3.8: Curva analítica para determinação de NO_3^- pelo método de redução com cádmio e NO_2^- . Comprimento de onda = 400 nm	72
Figura 4.1: Voltamogramas obtidos na faixa de 0 a 2 V vs ECS, utilizando o eletrodo de DSA [®] como eletrodo de trabalho, na presença de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte (linha contínua) e na presença do eletrólito suporte e de CAP a 400 mg L^{-1} (linha pontilhada). No detalhe é observada uma ampliação das respostas voltamétricas obtidas na faixa de 1,8 a 2 V. Varredura de 100 mV s^{-1}	75
Figura 4.2: Respostas voltamétricas do eletrodo de aço inoxidável 316 em soluções contendo diferentes concentrações de CAP. No detalhe, a variação de corrente (Δi) em função da concentração de CAP a $-0,9V$. Velocidade de varredura igual a 100 mV s^{-1}	77

Figura 4.3: Espectros de absorvância UV-vis de uma solução contendo CAP (■), de uma solução de CAP após 60 min de eletrólise a $-0,9$ V sobre Pt (—) e de uma solução de CAP após redução com Zn a $\text{pH} = 3,8$ (.....).	79
Figura 4.4: Variação da corrente limite de redução do CAP em diferentes velocidades lineares do fluido. Velocidade de varredura igual a 100 mV s^{-1} .	83
Figura 4.5: Variação de $(k_c A_c)$ em função de da velocidade linear do eletrólito (ϑ). Número de Reynolds (Re) calculado conforme equação 6.2. $(k_c A_c)$ calculados a partir dos valores de Δi_{lim} a $-0,95$ V.	83
Figura 4.6: Efeito da densidade de corrente (J_{ap}) no decaimento da concentração de CAP: 50 mA cm^{-2} (●); 100 mA cm^{-2} (▲); 140 mA cm^{-2} (▽) e 180 mA cm^{-2} (◆).	84
Figura 4.7: Efeito da vazão de recirculação no decaimento da concentração do CAP (correspondendo a velocidades na faixa de $0,08 \text{ m s}^{-1}$ a $1,94 \text{ m s}^{-1}$).	85
Figura 4.8: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo.	87
Figura 4.9: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise realizadas em diferentes vazões. $J_{\text{ap}} = 95 \text{ mA cm}^{-2}$.	87
Figura 4.10: Variação de $(k_a A_a + k_c A_c)$ em função de J_{ap} . $(k_a A_a + k_c A_c)$ calculados a partir dos dados da Figura 4.8 e das equações 4.6 e 4.8.	88
Figura 4.11: Variação de $(k_a A_a + k_c A_c)$ em função da velocidade linear do eletrólito (ϑ) ou em função do número de Reynolds (Re). Constantes calculadas a partir dos dados da Figura 4.9 e das equações 4.6 e 4.8.	88
Figura 4.12: Espectros UV-vis de soluções de CAP eletrolisadas sobre DSA [®] a 140 mA cm^{-1} . Tempo de processamento: 0 h (1); 1,33 h (2); 2,93 h (3); 5,03 h (4); 7,03 (5). No detalhe, diminuição da absorvância a 280 nm em função do tempo de eletrólise. Diluição 1:2.	90
Figura 4.13: Diminuição da DQO de soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 25 mA cm^{-2} (■); 50 mA cm^{-2} (●); 100 mA cm^{-2} (▲); 140 mA cm^{-2} (▽); 180 mA cm^{-2} (◆). Velocidade de $0,42 \text{ m s}^{-1}$. $C_{0 \text{ CAP}} = 400 \text{ mg L}^{-1}$. $V = 2 \text{ L}$.	91
Figura 4.14: Diminuição do COT de soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 25 mA cm^{-2} (■); 50 mA cm^{-2} (●); 100 mA cm^{-2} (▲); 140 mA cm^{-2} (▽); 180 mA cm^{-2} (◆). Velocidade de $0,42 \text{ m s}^{-1}$. $C_{0 \text{ CAP}} = 400 \text{ mg L}^{-1}$. $V = 2 \text{ L}$.	92
Figura 4.15: Variação de pH durante uma eletrólise a 100 mA cm^{-2} utilizando o anodo de DSA [®] .	93

Figura 4.16: Normalização dos picos $m/z = 237$ (■); $m/z = 255$ (●); $m/z = 270$ (△); $m/z = 287$; (▼) e $m/z = 305$ (◆); $m/z = 321$ (○).....	94
Figura 4.17: Normalização dos picos $m/z = 113$ (■); $m/z = 122$ (●); $m/z = 138$ (△); $m/z = 150$ (▼) e $m/z = 166$ (◆).....	95
Figura 4.18: Adutos formados entre o eletrólito suporte e os intermediários durante análises de espectroscopia de massas.....	97
Figura 5.1: Respostas voltamétricas do anodo de DDB obtidas no reator eletroquímico na presença do eletrólito suporte de K_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva a) e na presença de CAP a 400 mg L^{-1} e do eletrólito suporte (curva b) na faixa de $0,4$ a 3 V vs. ECS (A). Efeito da concentração do CAP sobre as respostas de corrente do anodo DDB na faixa de $0,5$ a $1,3 \text{ V vs. ECS}$ (B). Valores das densidades de corrente observadas a $1,0 \text{ V}$ em função da concentração de CAP (C). Velocidade de varredura igual a 100 mV s^{-1}	100
Figura 5.2: Voltamogramas obtidos em 4 diferentes concentrações de hidroquinona (A) e variação de J_{lim} (a $1,7 \text{ V}$) em função da concentração da hidroquinona (B). Concentrações: $0,246 \text{ g L}^{-1}$ (1); $0,513 \text{ g L}^{-1}$ (2); $0,786 \text{ g L}^{-1}$ (3); $1,057 \text{ g L}^{-1}$ (4) de hidroquinona em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Varredura de 50 mV s^{-1} . Vazão de 565 L h^{-1}	103
Figura 5.3: Voltametrias cíclicas obtidas a partir de uma solução de hidroquinona a $1,057 \text{ g L}^{-1}$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sobre o DDB (A). Vazões: 80 L h^{-1} (1); 100 L h^{-1} (2); 120 L h^{-1} (3); 150 L h^{-1} (4); 200 L h^{-1} (5); 250 L h^{-1} (6). Varredura de 50 mV s^{-1} . Em (B) mostra-se a variação de k_m em função da velocidade do eletrólito (ϑ) e do número de Reynolds (Re).....	104
Figura 5.4: Decaimento da concentração de CAP em função do tempo de eletrólise: 5 mA cm^{-2} (■); $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (●); 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▼); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1}	105
Figura 5.5: Efeito da variação da vazão nos decaimentos das concentrações de CAP realizadas com o reator 3 a 15 mA cm^{-2} . Vazões: 80 L h^{-1} (■); 120 L h^{-1} (●); 180 L h^{-1} (▲); 240 L h^{-1} (▼); 300 L h^{-1} (◆); 565 L h^{-1} (○); 700 L h^{-1} (□); 800 L h^{-1} (*)......	106
Figura 5.6: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise obtidas em diferentes densidades de corrente: 5 mA cm^{-2} (■); $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (●); 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▼); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1}	107
Figura 5.7: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise obtidas em diferentes vazões, a 15 mA cm^{-2} (A). Vazões: 80 L h^{-1} (■); 120 L h^{-1} (●); 180 L h^{-1} (▲); 240 L h^{-1} (▼); 300 L h^{-1} (◆); 565 L h^{-1} (○); 700 L h^{-1} (□); 800 L h^{-1} (*). Variação de k_{CAP} em função da velocidade da solução na face dos eletrodos e em função do número de Reynolds (B).....	109
Figura 5.8: Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise: 5 mA cm^{-2} (■); $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (●); 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▼); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1}	110

Figura 5.9: Variação da DQO _t em função de J _{ap} (A) e de t _i em função de J _{ap} (B).....	111
Figura 5.10: Variação da eficiência de corrente instantânea (ECI) em função da eliminação da DQO (X), utilizando um anodo de DDB nas seguintes densidades de corrente: 10 mA cm ⁻² (▲); 15 mA cm ⁻² (▽); 21 mA cm ⁻² (◆) e 30 mA cm ⁻² (○). Vazão igual a 565 L h ⁻¹	115
Figura 5.11: Decaimento do COT em função do tempo de eletrólise: 5 mA cm ⁻² (■); 7,5 mA cm ⁻² (●); 10 mA cm ⁻² (▲); 15 mA cm ⁻² (▽); 21 mA cm ⁻² (◆) e 30 mA cm ⁻² (○). Vazão igual a 565 L h ⁻¹	116
Figura 5.12: Espectros UV-vis de soluções de CAP eletrolisadas sobre DDB a 15 mA cm ⁻¹ . Tempo de processamento: 0 h (1); 0,53 h (2); 1,32 h (3); 3,38 h (4); 4,72 h (5); 5,72 h (6); 6,80 h (7); 8,75 h (8); 9,77 h (9). Fator de diluição 1:10.....	118
Figura 5.13: Variação de pH das soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 5 mA cm ⁻² (■); 7,5 mA cm ⁻² (●); 10 mA cm ⁻² (▲); 15 mA cm ⁻² (▽); 21 mA cm ⁻² (◆) e 30 mA cm ⁻² (○).....	119
Figura 5.14: Concentrações de H ₂ O ₂ a partir da eletrólise de uma solução de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (A) e de uma solução de Na ₂ ClO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ (B). J _{ap} : 5 mA cm ⁻² (■); 15 mA cm ⁻² (▽) e 30 mA cm ⁻² (○).....	122
Figura 5.15: Decaimento das concentrações de CAP em função do tempo de eletrólise com o anodo de DDB a 15 mA cm ⁻² . Amostras coletadas e analisadas logo após a coleta (■) e amostras analisadas 24 h após a coleta (○).....	125
Figura 5.16: Variação do estado de oxidação médio do carbono remanescente em solução (EO) de soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 5 mA cm ⁻² (■); 7,5 mA cm ⁻² (●); 10 mA cm ⁻² (▲); 15 mA cm ⁻² (▽); 21 mA cm ⁻² (◆) e 30 mA cm ⁻² (○).....	126
Figura 5.17: Variação das concentrações de Cl ⁻ (●) e NO ₃ ⁻ (▲) durante uma eletrólise a 30 mA cm ⁻² com o anodo de DDB. Variação da concentração de Cl ⁻ (■) durante uma eletrólise a 100 mA cm ⁻² com o anodo de DSA [®] . Concentração inicial de CAP igual a 400 mg L ⁻¹	127
Figura 5.18: Diminuição das concentrações de CAP de soluções eletrolisadas com diferentes densidades de corrente. Anodo DSA [®] 25 mA cm ⁻² (■); 50 mA cm ⁻² (●); 100 mA cm ⁻² (▲); 140 mA cm ⁻² (▽); 180 mA cm ⁻² (◆). Anodo DDB: 5 mA cm ⁻² (■); 7,5 mA cm ⁻² (●); 10 mA cm ⁻² (▲); 15 mA cm ⁻² (▽); 21 mA cm ⁻² (◆); 30 mA cm ⁻² (○). Na Figura “A” comparou-se o desempenho relativo entre os anodos de DSA [®] e DDB e na Figura “B” ampliou-se a escala para a faixa de 0 a 2 Ah L ⁻¹	130
Figura 5.19: Diminuição das concentrações de DQO de soluções eletrolisadas com diferentes densidades de corrente. Anodo DSA [®] a 25 mA cm ⁻² (■); 50 mA cm ⁻² (●); 100 mA cm ⁻² (▲); 140 mA cm ⁻² (▽); 180 mA cm ⁻² (◆). Anodo DDB: 5 mA cm ⁻² (■); 7,5 mA cm ⁻² (●); 10 mA cm ⁻² (▲); 15 mA cm ⁻² (▽); 21 mA cm ⁻² (◆); 30 mA cm ⁻² (○).....	131

Figura 5.20: Diminuição das concentrações de COT de soluções eletrolisadas com diferentes densidades de corrente. Anodo DSA[®] a 25 mA cm⁻² (■); 50 mA cm⁻² (●); 100 mA cm⁻² (▲); 140 mA cm⁻² (▽); 180 mA cm⁻² (◆). Anodo DDB: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆); 30 mA cm⁻² (○).....131

Figura 6.1: Correlações Sherwood-Reynolds calculados a partir dos dados de transporte de massa obtidos com o reator 2 (A) e com o reator 3, (B). As curvas *a* e *b* foram obtidas a partir dos dados da Figura 4.5, as curvas *c* e *d* foram obtidas a partir dos dados da Figura 4.11, a curva *e* a partir dos dados da Figura 5.7 B e a curva *f* a partir da Figura 5.3 B.....138

Figura 7.1: Decaimento das concentrações de DQO (A) e do COT (B) em função do tempo de eletrólise: experimento 1 (○); experimento 2 (●); experimento 3 (▲). Nos detalhes, curvas de $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. *t*, assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$145

Figura 7.2: Variações de J_{ap} (■) e de J_{lim} (●) em função do tempo de eletrólise no experimento 1 (A), no experimento 2 (B) e no experimento 3 (C). Os valores de J_{lim} foram determinados a partir dos dados de DQO da Figura 7.1 e dos dados de k_{DQO} da Tabela 7.1.....147

Figura 7.3: Decaimento das concentrações de DQO (A) e do COT (B) em função do tempo de eletrólise: experimento 4 (□); experimento 5 (◆); experimento 6 (▼); experimento 7 (△); experimento 8 (*). Nos detalhes, curvas de $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. *t*, assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$148

Figura 7.4: Variações de J_{ap} (■) e de J_{lim} (●) em função do tempo de eletrólise no experimento 4 (A), 5 (B), 6 (C), 7 (D) e 8 (E). Os valores de J_{lim} foram determinados a partir dos dados de DQO da Figura 7.3 e dos dados de k_{DQO} da Tabela 7.3.....150

Figura 7.5: Variação de k_{DQO} (■), k_{COT} (●) e de kWh kg⁻¹ (▲) em função da eficiência de corrente média obtidas nos experimentos 4 a 8. As curvas foram extrapoladas para a eficiência de 100%. $k = UR \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$; consumo energético = $UR \times 10 \text{ kWh kg}^{-1}$152

Figura 7.6: Decaimento das concentrações de DQO (■) e de COT (●) de uma solução tratada a 50 mA cm⁻².....154

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Potenciais padrão de formação de alguns oxidantes químicos.....	40
Tabela 3.1: Concentrações de alguns compostos orgânicos presentes no efluente da Ródia.....	53
Tabela 3.2: Eletrodos utilizados, as dimensões dos eletrodos utilizados, espessura da junta de vedação, e área da secção transversal dos reatores utilizados.....	55
Tabela 3.3: Dados de J_{ap} a $t = 0$, tempo total de eletrólise e taxa de decaimento de J_{ap} ($(\partial J_{ap}/\partial t)$).....	66
Tabela 3.4: Parâmetros das curvas de decaimento exponenciais de J_{ap} aplicadas durante as eletrólises 5, 6, 7 e 8. $J_{ap}(t) / \text{mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1} = A + B \exp(-t / C)$	66
Tabela 4.1: Número de elétrons (n) trocados na reação de redução do CAP a pH = 5.....	79
Tabela 4.2: Identificação de alguns intermediários formados durante a eletrólise de soluções de CAP.....	96
Tabela 4.3: Estimativa do consumo e do custo energético por kg de DQO para eliminação de 90 % da DQO de soluções contendo inicialmente 400 mg L^{-1} de CAP.....	98
Tabela 5.1: Valores de k_{ap} obtidos a partir da degradação do CAP sobre o DDB na faixa de 10 a 30 mA cm^{-1} . Valores de $k_{ap}A$ também são mostrados.....	108
Tabela 5.2: Valores de DQO_t e de tempo de transição (t_t) para as transições de cinética.....	110
Tabela 5.3: Valores de k_{DQO} determinados a partir das curvas de DQO após t_t	113
Tabela 5.4: Estimativa do consumo e do custo energético por kg de DQO para eliminação de 90 % da DQO de soluções contendo inicialmente 400 mg L^{-1} de CAP.....	133
Tabela 6.1: Dados usados para a determinação dos números adimensionais R_h , R_e e Sc	137
Tabela 6.2: Valores das constantes m e n das curvas log log da Figura 6.1.....	138
Tabela 7.1: Valores de k_{DQO} , k_{COT} , obtidas após análise cinética dos dados da Figura 7.1 e valores de $\bar{\eta}$ e do consumo energético por kg de O_2	146
Tabela 7.2: Valores de k_{DQO} , k_{COT} , obtidas após análise cinética dos dados da Figura 7.3 e valores de $\bar{\eta}$ e do consumo energético por kg de O_2	149

Capítulo 1

Introdução

A água é um elemento essencial para a constituição e manutenção da vida e da atividade humana. Outros recursos físicos podem tornar a vida mais confortável mas a água torna a vida possível (Crósta, 2000). Historicamente, a existência e a abundância da água em terras agricultáveis permitiram a fixação do homem nômade. Como consequência, surgiram os primeiros adensamentos humanos e os desenvolvimentos das primeiras sociedades (Schwarzbold, 2000).

O aparecimento de muitas cidades ocorreu geralmente às margens de rios, lagos e oceanos. Já na Antiguidade água potável já era um recurso limitado em algumas cidades. A barragem mais antiga conhecida no mundo foi construída no Egito, cerca de 5 mil anos atrás, usada para armazenar água para beber e para a irrigação. A civilização Grega, apesar de não dispor de fartos recursos hídricos como a Egípcia e a Mesopotâmica, já a partir de 3000-2000 AC desenvolveu um rico sistema de coleta, armazenamento, e escoamento da água de chuva, assim como um sistema avançado de coleta de esgoto de banheiros e banhos. Nesse período, as cidades de Atenas e Knossos em Creta, por exemplo, desenvolveram uma legislação e instituições que regulamentavam e fiscalizavam a utilização dos recursos hídricos (Angelakis *et al.*, 2005).

O esforço romano para a construção de aquedutos também reflete a importância dada a esse recurso. À medida que as cidades romanas cresciam, aumentava também a necessidade de cada vez mais água para suprir a demanda das termas e das manufaturas de armamentos (Bono & Boni, 1996).

De modo geral, a partir do crescimento populacional, do nível de consumo das pessoas, das atividades agrícolas e industriais, aumentou-se também a demanda por água. Em países desenvolvidos atualmente utiliza-se muita água, em torno de 500 litros por pessoa por dia. Muito

dessa demanda origina-se de atividades que empregam muita água, como por exemplo, o cultivo de alimentos como arroz (4,5 m³ por kilo produzido), a manufatura de borracha sintética (3 m³ por kilo produzido) ou a produção de alumínio (1,5 m³ por kilo produzido) (Crósta, 2000).

Em muitos locais onde esse recurso era anteriormente abundante, agora está se tornando escasso. Segundo estimativas da SABESP (Companhia de Saneamento Básico de São Paulo), a partir do ano 2010 não haverá disponibilidade de água potável para o abastecimento da maioria dos grandes centros metropolitanos do país (Macedo, 2000).

Quando há abundância do recurso hídrico e quando a poluição associada à água descartada não oferece risco à população local ou simplesmente quando o efeito da poluição é negligenciado, a água é convenientemente captada, distribuída, utilizada e descartada (Tundisi, 2000).

Contudo, com o aumento da demanda de consumo, assim como a partir do surgimento de graves problemas de poluição ambiental devido ao descarte de águas não tratadas o modelo conveniente de utilização dos recursos hídricos passou a ser repensado e reestruturado (Rosa *et al.*, 2000).

Por uma questão de sustentabilidade, atualmente alguns esforços têm sido feitos para minimizar o desperdício de água nas linhas de distribuição e nos pontos de consumo, assim como, para aplicar, desenvolver e aperfeiçoar processos de tratamento e purificação das águas impróprias para o consumo e para atividade industrial, utilizando ou não águas já disponíveis localmente (Scott, 1995).

O planejamento e o uso racional dos recursos hídricos, bem como a discussão e implantação da norma ISO 14.000 (Reis e Queiroz, 2002; Bellesi *et al.*, 2005) têm colocado grandes desafios à sociedade, assim como para muitas empresas no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias, de novos processos e de novos materiais utilizados para o tratamento e purificação de águas e efluentes.

Além disso, principalmente pressões de ordem legal têm forçando as empresas a aceitar a responsabilidade do tratamento ou armazenamento de seus efluentes com o objetivo principal de minimizar a poluição (Scott, 1995) e/ou o impacto ambiental de suas atividades. Em função

disso, atualmente em muitas empresas têm-se desenvolvido processos produtivos de descarga zero de efluentes, ou ainda, adotarem soluções para as fontes de efluentes existentes ao longo da linha de produção, ao invés de tratá-los somente no final do processo produtivo (Scott, 1995; Reis e Queiroz, 2002)

Os efluentes aquosos contendo compostos orgânicos, por sua vez, podem ser tratados por oxidação química ou digestão biológica. Pesticidas, solventes orgânicos, olefinas, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, tensoativos e hidrocarbonetos policlorados são exemplos de compostos que podem ser oxidados por hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou O₃ para diminuição dos valores das demandas químicas de oxigênio (DQO) e dos índices de carbono orgânicos total (COT) (Gogate & Pandit, 2004a; Gogate & Pandit, 2004b; Bertanza & Pedrazzani, 2004)

Nos processos biológicos são utilizadas lagoas aeróbias, anaeróbias e de lodos ativados. Estes tratamentos diminuem as demandas químicas e bioquímicas de oxigênio com custos relativamente baixos. Contudo, esses processos requerem um longo tempo de residência para que o efluente alcance padrões adequados e são ineficientes na remoção da cor (Zhang *et al.* 1998; Zhang *et al.* 1999). Além disso, este tipo de tratamento exige uma grande área física para atender a demanda, com a agravante de que a vazão inconstante ou variações de concentração, pH ou temperatura podem provocar a morte ou a inibição do substrato bacteriológico (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

Há ainda uma limitação na aplicação dos processos biológicos de tratamento, como no caso de efluentes advindos da indústria farmacêutica que contenham compostos bactericidas (antibióticos) (Almeida *et al.*, 2004). Esses compostos exterminam os substratos bacteriológicos responsáveis pelo processo de digestão e nesses casos, a alternativa aos processos oxidativos (químico e biológico) é a redução do volume do efluente e a incineração, elevando o custo final do tratamento (Braile, 1993). A prática de incineração é um método de alto custo quando se aplica a soluções diluídas devido ao transporte do efluente até o local do incinerador e devido ao custo do combustível do incinerador (Scott, 1995).

A problemática de fármacos dissolvidos em água se estende dos efluentes gerados a partir da fabricação desses até os resíduos líquidos gerados após o consumo desses. Indivíduos ou

animais tratados com algum medicamento podem eliminar na urina, suor ou fezes as substâncias administradas ou alguns de seus metabólicos (Halling-Sørensen, *et al.*, 1998; Kummerer, 2001; Bound & Voulvoulis, 2004). Conseqüentemente, é relativamente comum encontrar em esgotos domésticos e principalmente em esgotos hospitalares algum nível de contaminação de fármacos consumidos pela população em questão. Podem ser encontrados desde analgésicos, antiinflamatórios, vasodilatadores, antifebris, entorpecentes, antiepiléticos, calmantes, estrogênios, corticoides, drogas para coração, asma, diabetes, e além disso, antibióticos (Halling-Sørensen, *et al.*, 1998; Kummerer, 2001, Urase & Kikuta, 2005). As concentrações desses compostos são bem inferiores às concentrações geralmente observadas nos efluentes das indústrias farmacêuticas, geralmente igual ou menor que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Yang & Carlson, 2004; Brillas *et al.*, 2005), mas no entanto, podem ser concentrados nos lodos ativados das estações de tratamento de esgotos (ETE) (Halling-Sørensen, *et al.*, 1998; Bila & Dezotti, 2003; Bound & Voulvoulis, 2004).

Recentemente foi verificado que organismos terrestres e aquáticos são afetados por estrogênios, resultando no desenvolvimento de anomalias e deterioração reprodutiva dos organismos expostos. Populações de peixes, no período de diferenciação sexual, podem ser feminizados na presença de estrogênios (Bila & Dezotti, 2003; Bound & Voulvoulis, 2004).

A presença de fármacos, em especial de antibióticos, pode interferir seriamente nos ecossistemas aquáticos. A primeira preocupação é a respeito da poluição causada e a segunda é a respeito da seleção gradativa de populações de microorganismos, como o caso de bactérias resistentes a um ou mais antibióticos (Halling-Sørensen, *et al.*, 1998; Bila & Dezotti, 2003; Bound & Voulvoulis, 2004). Esses microorganismos podem retornar ao contato humano desde que águas contaminadas sejam distribuídas mesmo após aplicação de processos de esterilização falhos ou ineficientes. Ou seja, a existência de fármacos em águas de distribuição gera um risco duplo à população, um devido à possibilidade de contato com microorganismos resistentes e o outro referente à ingestão involuntária de doses homeopáticas desses compostos (Andreozzi *et al.*, 2004; Bound & Voulvoulis, 2004; Wiegel *et al.*, 2004). Muitos fármacos são precariamente removidos nas estações de tratamento de água e esgoto, aumentando o risco de bioacumulação de antibióticos em humanos e animais (Andreozzi *et al.*, 2004; Urase & Kikuta, 2005). No entanto, os efeitos desse processo em humanos ainda não foram bem estabelecidos na literatura visto que as concentrações em que os seres humanos são expostos são algumas ordens de

grandeza inferiores às necessárias para causar a morte do indivíduo e também devido à complexidade de fármacos (e subprodutos) que a população está exposta (Wiegel *et al.*, 2004).

Um antibiótico de ampla utilização na medicina humana e animal é o cloranfenicol (2,2'-dicloro-N-(2-hidroxil-1-(hidroxil-metil)-2-(4-nitrofenil)etil)acetamida), (CAP), como mostrado na Figura 1.1. É um antibiótico sintético de amplo espectro de ação antimicrobiana, largamente utilizado em função de sua eficácia e de seu baixo custo. Ele se difunde através da membrana celular bacteriana e nos ribossomos bacterianos, o antibiótico impede a transferência de aminoácidos às cadeias peptídicas em formação. A principal aplicação deste antibiótico é indicada em casos de febre tifóide, meningite meningocócica, peste bubônica e em casos de infecções graves nas quais outros antibióticos menos tóxicos não são eficazes (Holt *et al.*, 1993; Grayson & Eckroth, 1982).

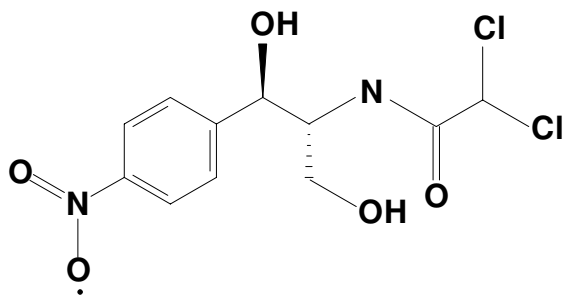


Figura 1.1: Fórmula estrutural do cloranfenicol (CAP).

A terapia com o CAP deve ser limitada àquelas infecções para quais os benefícios do medicamento excede os riscos das toxidades potenciais. Alguns de seus efeitos mais adversos estão relacionados à toxicidade hematológica, ao aparecimento de sintomas relacionados à Síndrome Cinzenta (*Grey Syndrome*) (Ambrose, 1984; Holt *et al.*, 1993; Knight, 1994) e até efeitos de seus metabólicos (a partir da redução do grupo nitro formando metabólicos nitrosos e hidroxilamínicos) sobre a molécula de DNA e suas bases (Holt & Bajoria, 1999; Tocher *et al.*, 1994). Os efeitos toxicológicos do CAP também foram muito bem documentados no trabalho de Holt e colaboradores (1993).

A acumulação de CAP foi observada em tecidos adiposos na forma de ésteres do tipo palmitato ou succionato (Duda & Kucharska, 1999). O CAP também é encontrado em tecidos nervosos, no fígado e na medula óssea. O acúmulo na medula óssea resulta em uma anemia aplástica irreversível (diminuição da concentração dos componentes celulares do sangue), sendo portanto, mais um exemplo de distúrbio causado pelo CAP (Holt *et al.*, 1993). O tratamento de animais, criados para o abate, com CAP assim como o seu efeito acumulativo (e de alguns derivados) potencializa a contaminação, ao nível de traços, dos alimentos dessas fontes (Akhtar *et al.*, 1996; Duda & Kucharska, 1999; Li *et al.*, 2001). No entanto, metabólicos na forma de CAP-álcool, CAP-ácido oxâmicos são mais solúveis em água e por isso são frequentemente encontrados na urina de animais (Cravedi *et al.*, 1994; Holt *et al.*, 1993; Akhtar *et al.*, 1996).

Miranda e colaboradores (1998) investigaram a incidência de resistência microbiana em uma espécie de *Aeromonas* isolada de ambientes aquáticos a uma série de antibióticos, incluindo cloranfenicol. Em outro estudo, de 101 linhagens de bactérias isoladas de águas subterrâneas coletadas de um distrito da cidade do Cairo, 18 apresentaram resistência ao cloranfenicol, e 77 à penicilina (Elzanfaly, 1991).

Nesse sentido, alguns esforços têm sido documentados referente à aplicação de tratamento biológico de efluentes de indústria farmacêuticas (Henry *et al.*, 1996; Saravanane *et al.*, 2001, Alexy *et al.*, 2004). Dependendo do processo ou atividade desenvolvidos na indústria farmacêutica (fermentação, extração, formulação ou síntese química) efluentes de maior ou menor biodegradabilidade são obtidos (Almeida *et al.*, 2004). No caso da presença de antibióticos, tratamentos biológicos não produzem resultados satisfatórios pois geralmente ocorre a morte ou a inibição das culturas (Alexy *et al.*, 2004).

Em relação ao CAP, recentemente foi relatada a degradação desse antibiótico em sedimentos originados em tanques de piscicultura em função da presença ou ausência de O₂ e de NaCl (Chien *et al.*, 1999). Partindo de soluções contendo aproximadamente 70 mg L⁻¹ de CAP, os autores observaram decaimentos da concentração de CAP em até 90% após 24 h de tratamento. No entanto, os autores não esclareceram qual foi o processo de degradação e também não discutiram a diminuição da DQO ou a formação de subprodutos.

Por outro lado, resultados mais animadores já foram reportados à medida que processos oxidativos avançados (POA) foram utilizados para o tratamento de efluentes de indústrias farmacêuticas. Desses, alguns exemplos são citados como os que utilizam O_3 (Balcioglu & Ötker, 2003; Almeida *et al.*, 2004), O_3/H_2O_2 (Balcioglu & Ötker, 2003; Zwiener & Frimmel, 2000; Andreozzi *et al.*, 2003), Fenton (Ferer *et al.*, 2003), Foto-Fenton (Alaton & Gurses, 2004), a combinação desses (Alaton & Dogruel, 2004), incluindo consorciação com processos biológicos (Hofl *et al.*, 1997; Alaton *et al.*, 2004; Almeida *et al.*, 2004). O_3 também tem sido aplicado em uma planta piloto, para remover fármacos e fragrâncias remanescentes em águas recebidas de uma estação de tratamento de esgoto municipal na Alemanha (Ternes *et al.*, 2003) ou para eliminação de fármacos em águas de abastecimento (Huber *et al.*, 2003).

Por isso, a associação de processos POA com tratamentos biológicos pode trazer alguns resultados positivos no tratamento de efluentes contendo antibióticos. Por exemplo, tratando um efluente contendo principalmente penicilina, representando uma DQO inicial de 830 mg L^{-1} , Alaton e colaboradores (2004) removeram a DQO inicial de 10 a 56 % e aumentaram o índice de biodegradabilidade DBO_5/DQO para 0,45. E após tratamento biológico de lodo ativado, o valor da DQO foi reduzido a 100 mg L^{-1} .

No entanto, métodos de ozonização para tratamento de efluentes e água de consumo, de modo geral, têm apresentado bons resultados em plantas de tratamento de pequena escala, porém são amplamente antieconômicos (Bond & Voulvoulis, 2004).

1.1 - Objetivos

Aplicar o método de oxidação eletroquímica para oxidação de compostos orgânicos utilizando um anodo comercial tipo DSA[®] ou um anodo revestido com um filme fino de diamante dopado com boro (DDB), utilizando para isso, reatores de escala de bancada.

A partir de uma metodologia investigativa, determinar as cinéticas de degradação de um composto refratário e tóxico, o cloranfenicol (CAP), e determinar a influência dos parâmetros densidade de corrente ou potencial aplicados, velocidade de recirculação e natureza do anodo sobre essas cinéticas, inclusive sobre as cinéticas de redução da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT).

Após o conhecimento da influência desses parâmetros aplicar o método de oxidação eletroquímica para tratar um efluente real contendo compostos de natureza refratária utilizando um reator eletroquímico com um anodo de DDB. Eficiências de corrente e estimativas do consumo energético serão avaliados e discutidos.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 - Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com anodos de óxidos condutores simultaneamente à evolução de O₂

Processos eletroquímicos também têm sido aplicados para o tratamento de efluentes da indústria farmacêutica (George *et al.*, 1995), mas no entanto, muito poucos são os trabalhos reportados na literatura. Resíduos contendo tetraciclina e gentamicina foram eletrolisados com anodos de carbono modificados e com anodos de Pt, sendo observado o aumento da biodegradabilidade dos resíduos após tratamento (Weichgrebe *et al.*, 2004). Outros trabalhos utilizaram anodos de Pt, em células eletroquímicas em escala de bancada, para eletrolisar corantes, que são utilizados em formulações, presentes em efluentes de indústria farmacêutica (Jain *et al.*, 2003; Jain *et al.*, 2004). A mineralização de paracetamol [*N*-(4-hidroxifenil)acetamida] também foi realizada com uma anodo de diamante dopado com boro (Brillas *et al.*, 2005), obtendo-se a mineralização do composto.

Nesse sentido, os processos de oxidação eletroquímica podem apresentar algumas vantagens como compatibilidade ambiental, pois não é necessária a adição de reagentes químicos que podem gerar subprodutos tóxicos no final do processo e pois, no final do processo, os compostos orgânicos são oxidados a CO₂ e H₂O; o processo pode ser facilmente automatizado pois as variáveis do processo (potencial, corrente, vazão, etc) podem ser facilmente monitoradas; o processo é versátil pois o módulo de tratamento eletroquímico não necessita de grande infraestrutura para ser instalado, incluindo espaço físico reduzido em relação às estações de tratamento biológico, e sendo aplicável *a priori* a qualquer tipo de poluente orgânico presente em uma solução aquosa. A partir dos processos oxidativos que ocorrem na superfície dos anodos, lodos e resíduos não são gerados após o tratamento (Rajeshwar & Ibañez, 1997; Jüttner *et al.*, 2000).

Portanto, a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*. Essa tecnologia dispensa o transporte e o armazenamento dos efluentes em extensas áreas, promove a degradação dos compostos orgânicos em um intervalo de tempo relativamente pequeno, além de usar apenas o elétron como reagente. Por esses motivos, a tecnologia eletroquímica tem sido aplicada como um meio eficiente para controle da poluição e tratamento de efluentes (Scott, 1995; Rajeshwar & Ibañez, 1997; Jüttner *et al.*, 2000).

Efluentes aquosos podem ser tratados anodicamente para oxidação parcial ou total dos contaminantes orgânicos. Com a oxidação parcial incorpora-se oxigênio à matéria orgânica, possibilitando a sua redução de toxicidade e aumento de sua biodegradabilidade, enquanto a oxidação total resulta em CO₂ e H₂O (Savall 1995; Rajeshwar, K.; Ibañez, 1997).

No entanto, o desenvolvimento, a construção e a aplicação dos tratamentos eletroquímicos de efluentes em larga escala estão vinculados à aplicação de materiais para a confecção dos eletrodos que tenham um bom poder eletrocatalítico conjugado a uma elevada resistência à corrosão. Também se buscam propriedades como estabilidade térmica e física, boa condutividade elétrica, ambientalmente sustentável (não poluidor e não contaminador) e baixo custo (Scott, 1995). Dentre os materiais disponíveis comercialmente, os eletrodos de óxidos condutores são uma opção extremamente interessante a ser considerada neste tipo de aplicação.

Nesse sentido, vários estudos têm sido realizados para o tratamento de efluentes contendo diferentes tipos de compostos orgânicos, utilizando células ou reatores de diferentes configurações e capacidades e com diferentes materiais de eletrodos. Efluentes da indústria papelreira (Pelegrini *et al.*, 2001), cianetos dissolvidos (Lanza e Bertazzoli, 2002A; Lanza e Bertazzoli, 2002b), efluentes de forte coloração provenientes de uma indústria têxtil (Bertazzoli & Pelegrini, 2002; Vaghela *et al.*, 2003), chorume de lixo doméstico (Moraes & Bertazzoli, 2005), efluentes contendo fenol e quinonas (Pellegrino *et al.*, 2002, Rajkumar & Palanivelu, 2004), p-nitrosodimetilamina (Feng *et al.* 2003), ácidos húmicos (Pinheiro *et al.*, 2005), uréia na presença de cloreto (Hernlem, 2005), ácido p-hidroxibenzoico na presença do cloreto (Polcaro *et al.*, 2002), por exemplo, foram tratados anodicamente com eletrodos dimensionalmente estáveis, do tipo Ti/70TiO₂-30RuO₂ na presença ou ausência da radiação UV. Nesses exemplos, a

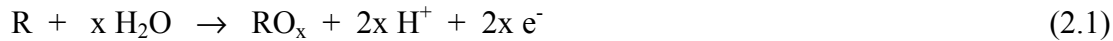
tecnologia eletroquímica se mostrou eficiente para remoção da cor e odor desses efluentes, assim como para uma redução significativa dos índices de carbono orgânico total.

Os eletrodos de óxidos de metais nobres suportados em substratos de titânio metálico, conhecidos mundialmente como os Anodos Dimensionalmente Estáveis (“Dimensionally Stable Anodes” - DSA[®]), foram patenteados por Henry Beer em 1965 (Trasatti, 2000). Esses eletrodos são preparados a partir da decomposição térmica de precursores contendo os íons de metais nobres desejáveis na composição final do revestimento. As patentes dos eletrodos DSA[®] foram adquiridas pelos irmãos Vittorio e Oronzio De Nora, que reconheceram a importância do invento e investiram na sua industrialização. Em 1968, foram desenvolvidas células eletrolíticas industriais em escala piloto voltadas para a indústria de produção de cloro e soda, utilizando esses eletrodos. Ainda hoje, essa é a principal aplicação dos eletrodos do tipo DSA[®] e onde alcançou um sucesso extraordinário, principalmente pela sua versatilidade (Trasatti, 2000).

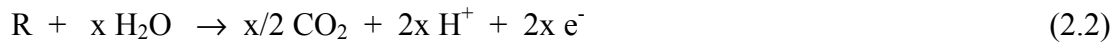
A característica dos eletrodos do tipo DSA[®] é a presença de metais nobres, principalmente Ru e Ir, suportados na superfície de titânio (Ti) ativado na forma de óxidos. Além desses metais, podem ser encontradas combinações de: TiO₂, IrO₂, RuO₂ e Ta₂O₅ (Motheo *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002). Outros eletrodos de óxidos podem receber adições de SnO₂, Sb₂O₅ ou PbO₂, em diferentes concentrações (Correa-Lozano *et al.*, 1997; Laurindo *et al.*, 2000; Certarolli & Andrade, 2003; Alves *et al.*, 2004; Chen & Chen, 2005).

A partir da década de 1990, os eletrodos de óxidos condutores foram aplicados em processos de oxidação de substâncias orgânicas em meio aquoso, especialmente ao tratamento de efluentes industriais (Comninellis 1994b; Savall, 1995; Simond *et al.*, 1997). Essa tecnologia eletroquímica é uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron.

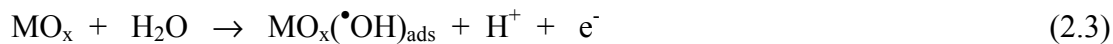
Os processos eletroquímicos de oxidação na superfície dos eletrodos de óxidos condutores ocorrem através da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água do meio aquoso para a espécie a ser oxidada. O processo de transferência anódica de oxigênio pode ser representado pela equação geral 2.1 (Simond *et al.*, 1997; Fóti *et al.*, Comninellis e De Battisti, 1996):



Neste caso, R representa a espécie orgânica eletroativa e RO_x é o produto de reação (espécie oxidada). Em um caso extremo, a espécie R pode ser mineralizada segundo a equação 2.2. Esse processo é conhecido como reação de combustão:



Nesse mecanismo, para os processos de degradação oxidativa de R em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos do revestimento, com a formação de radicais hidroxila ([•]OH) que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso dos eletrodos do tipo DSA[®], a partir da descarga anódica de moléculas de H₂O em meio ácido, ou da descarga de ⁻OH em meio básico, há a formação de radicais hidroxilas que podem ficar adsorvidos sobre a superfície ou podem reagir com o óxido metálico formando um óxido superior do tipo MO_{x+1} segundo as equações 2.3, 2.4 e 2.5 (Simond *et al.*, 1997; Fóti *et al.*, 1997; Comninellis e De Battisti, 1996):

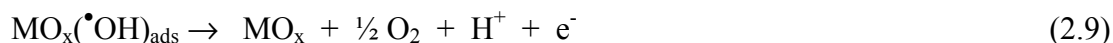


Compostos orgânicos (R) em contanto com as espécies MO_{x+1} e MO_x([•]OH)_{ads} são oxidados de modo que o oxigênio é gradativamente incorporado à estrutura do composto orgânico (R) até a sua total transformação em CO₂, como mostrado nas equações 2.6 e 2.7:



A equação 2.7 representa a reação de combustão do composto orgânico R e é favorecida em anodos que possuem a reação de evolução de O₂ deslocada para altos sobrepotenciais, como nos anodos de PbO₂, SnO₂, Sb₂O₅ e de diamante dopado com boro.

A evolução de oxigênio, representada pelas equações 2.8 e 2.9, é uma reação competitiva e responsável pelo decréscimo da eficiência elétrica do sistema.



A evolução de pode ser deslocada para potenciais mais positivos em anodos que recebem adição de SnO₂ (Alves *et al.*, 2004) ou PbO₂ (Laurindo *et al.*, 2000; Certarolli & Andrade, 2003) em concentrações que podem torná-los componentes principais.

A oxidação parcial ou direta de R depende da existência das espécies MO_{x+1} ou MO_x(•OH)_{ads} na superfície do anodo. Dependendo da interação dos radicais •OH com os óxidos metálicos haverá a formação de MO_{x+1} ou não. Se o MO_x possuir um de potencial situado na faixa de potencial delimitada pelo limite termodinâmico para a reação de evolução de oxigênio (1,23 V vs. EHS) e pelo potencial do par redox H₂O/H₂O₂ (1,77 V vs. EHS), a espécie MO_x será oxidada pelo radical a MO_{x+1}. Quando esse tipo de interação ocorre, os anodos são denominados como ativos, como por exemplo, Ti/IrO₂, que possui um par redox IrO₂/IrO₃ em 1,35 V vs. EHS (Fóti *et al.*, 1997). Nesse caso, a existência das espécies MO_{x+1} predominará às MO_x(•OH)_{ads}. No entanto, esse modelo não considera o fato que havendo um par redox MO_x/ de sobrepotencial menor do que o da formação do •OH (E⁰ = 2,8 V, Tabela 2.1), a espécie MO_{x+1} pode ser formada independente da presença do •OH, desde que o sobrepotencial do par redox seja atingido.

Em anodos de óxido em que não é possível se encontrar um par redox na faixa de 1,23 V a 1,77 V, preferencialmente haverá a formação das espécies MO_x(•OH)_{ads}, e o anodo será denominado como não ativo. Exemplos desse comportamento são os observados nos anodos de PbO₂ e SnO₂. Contudo, na prática, todos os óxidos apresentam um comportamento misto, visto que em um anodo não ativo sempre existirão sítios não completamente oxidados, de mesma forma que não se pode excluir a evolução de oxigênio a partir de radicais •OH fisicamente adsorvidos em anodos tipo ativos (Fóti *et al.*, 1997).

No Brasil, um dos pioneiros no estudo eletroquímico de diferentes eletrodos de óxidos condutores foi o Prof. Julien Boodts, contribuindo em diversos aspectos à introdução desse tipo

de material à comunidade científica do país. Como exemplo, suas contribuições à elucidação do mecanismo de evolução de O₂ em anodos do tipo Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Ce_xO₂ ou Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Pt_xO₂ são apresentadas respectivamente nos trabalhos de Alves *et al*, 1994 e de Silva *et al*, 1996.

2.1.1 Anodos de óxidos do tipo ativos

Em função dessas características, um mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, especialmente de fenóis, foi proposto considerando anodos do tipo ativos. O mecanismo proposto envolve sucessivas etapas de oxidação dos compostos alvos até a formação final de CO₂. Inicialmente, moléculas de fenol são hidroxiladas pela ação de radicais •OH formando compostos aromáticos intermediários, como hidroquinona, catecol, benzoquinona, seguido da abertura desses anéis formando ácidos alifáticos e a oxidação desses à CO₂ (Comninellis & Pulgarin, 1991).

Diferentes rendimentos podem ser observados durante a oxidação do fenol dependendo do material utilizado como anodo. Comninellis (1994b) observou rendimentos até 5 vezes maiores quando anodos de SnO₂ eram utilizados no lugar de anodos de Pt ou RuO₂, por exemplo. Em outro estudo, a oxidação do fenol em anodos de SnO₂ e usando H₂O₂/Fe²⁺ observou-se mecanismos muito semelhantes, visto que os radicais hidroxila, em ambos os processos são responsáveis pela oxidação do fenol (Comninellis, 1992a; Comninellis & Pulgarin, 1991).

2.1.2 Anodos de óxidos do tipo não ativos

Um reator tipo filtro prensa também foi utilizado em um estudo comparativo dos desempenhos de anodos comerciais do tipo Ti/70TiO₂-30RuO₂ e Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂ (Pellegrino *et al.*, 2002). Processando 500 mL de uma solução de fenol a 100 mg L⁻¹ a 0,24 m s⁻¹ e na faixa de 15 a 150 mA cm⁻², observaram constantes cinéticas de oxidação do fenol vinte vezes maiores quando o anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂ foi utilizado em relação ao anodo de Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂. Observaram também que a geração de benzoquinona e hidroquinona no anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂ é muito mais favorecida do que no anodo de Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂.

A eletroxidação de fenol também tem sido utilizada para a determinação relativa das atividades electrocatalíticas de anodos tipo DSA[®], de composições Ti/70MO₂-30RuO₂ e Ti/30MO₂-70IrO₂, onde M = Ti ou Sn (Alves *et al.*, 2004). Observaram maiores velocidades de remoção do fenol em anodos do tipo Ti/70IrO₂-30TiO₂, Ti/70IrO₂-30SnO₂ e Ti/70TiO₂-30RuO₂, respectivamente, e alta remoção do COT da solução com o anodo Ti/70TiO₂-30RuO₂, visto que os anodos Ti/70IrO₂-30TiO₂ e Ti/70IrO₂-30SnO₂ oxidam os ácidos alifáticos em velocidades menores.

Anodos tipo DSA[®] também têm sido utilizados para oxidar metanol (Malpass & Motheo, 2001), formaldeído (Motheo *et al.*, 2000; Malpass & Motheo, 2001), acetaldeído e propionaldeído (Malpass & Motheo, 2003a), e ácido fórmico (Motheo *et al.*, 2000; Malpass & Motheo, 2001). Utilizando uma célula electroquímica tipo filtro prensa, de compartimento catódico e de compartimento anódico separados por uma membrana IONAC AM 3470, contendo eletrodos de 14 cm² de área, Motheo e colaboradores (2000) observaram uma maior atividade electrocatalítica do anodo Ti/60TiO₂-20IrO₂-20RuO₂ na degradação do formaldeído do que em relação aos anodos Ti/70TiO₂-30RuO₂ e Ti/70TiO₂-30IrO₂. Motheo & Pinheiro (2000) também utilizaram anodos dessas mesmas composições, mas com de 90 cm² de área, para oxidar ácidos húmicos, sendo o melhor desempenho observado para o anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂. Utilizando a mesma célula, mas com um anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂, Malpass e Motheo (2003b) observaram que as taxas de conversão de formaldeído, acetaldeído, propionaldeído e ácidos orgânicos e posteriormente a CO₂, dependem das quantidades das formas ceto-enol presentes em solução.

Soluções de fenol e um efluente de uma indústria de papel da região de Campinas-SP também foram electrolisadas com um reator de escala de bancada de 0,5 L de capacidade, composto de um catodo de tela de Ti e um anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂, de 100 cm² de área (Pelegriani *et al.*, 2001). Com o auxílio de uma lâmpada de Hg de 125 W fotólises e electrólises assistidas também foram realizadas. Observaram que o efeito do processo de electrólise fotoassistida era maior do que os efeitos somados dos processos electroquímico e fotoquímico. A sinergia observada foi devida, possivelmente, à redução da recombinação elétrons/buracos da superfície do anodo quando essa era polarizada e simultaneamente assistida com radiação UV.

Efeito semelhante também foi observado durante a descoloração de corantes reativos sobre anodos de Ti/70TiO₂-30RuO₂ em eletrólises fotoassistidas (Pelegri *et al.*, 1999).

Chorume de lixo, efluente de indústria papelreira e soluções do corante azul reativo 19 foram processados via eletrólise assistida em um reator eletroquímico de 20 L de capacidade. Para isso utilizou-se uma lâmpada de alta pressão de Hg de 400 W (Bertazzoli & Pelegri, 2002). Observaram durante o tratamento do efluente da indústria papelreira uma redução de 60 % da cor, 35 % do COT e 80 % dos fenóis totais após 240 min de eletrólise fotoassistida, a 26,5 mA cm⁻². De modo geral observaram que o processo é muito eficiente para tratamento de soluções de forte coloração e para aumento da biodegradabilidade de compostos recalcitrantes.

Soluções de ácidos p-hidroxibenzóico e aspártico e efluentes de atividade agro-industrial de produção de óleo de oliva também foram eletrolisadas na presença de NaCl (Polcaro *et al.*, 2002). Utilizaram um reator constituído de um anodo tipo DSA[®] na forma de grade (5x11 cm²) disposta entre dois catodos e observaram que as velocidades de degradação foram maiores na presença de Cl⁻. Apesar da formação de compostos intermediários potencialmente tóxicos observaram que a toxicidade do efluente era substancialmente reduzida após a remoção dos compostos fenólicos.

Em função dessas características, um reator tubular tipo *flow by* foi desenvolvido, em escala piloto, com um anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂ e um catodo de Ti e aplicado para tratamento de chorume de lixo. Apesar da característica refratária dessa solução, Moraes e Bertazzoli (2005) obtiveram 73 % de remoção da DQO e 57 % da remoção do COT a 116 mA cm⁻² em 180 min de processamento, a uma vazão de 2000 L h⁻¹.

No tratamento eletroquímico de efluentes com anodos de DSA[®], na presença de Cl⁻ é observado a formação de Cl₂/ClO⁻, que contribui para a formação de subprodutos organoclorados, incluindo compostos orgânicos clorados voláteis. Cl₂/ClO⁻ também podem ser formados a partir do Cl⁻ liberado após a mineralização de organoclorados (Bunce *et al.*, 1997; Azzam *et al.*, 2000; Polcaro *et al.*, 2000). A presença de Cl₂/ClO⁻ acelera a degradação de fenol mas, no entanto, essas eletrólises necessitam ser conduzidas à exaustão total do COT para eliminação dos subprodutos organoclorados gerados (Comninellis & Nerini, 1995). Na degradação de 4-clorofenol, altas taxas de eliminação do composto foram observadas por Azzam

e colaboradores (2000) a pH = 12,6, considerando a faixa estudada de pH de 2,0 a 12,6. Segundo esses autores a forma iônica do composto prevalecente em pH = 12,6 que seria mais oxidável do que a forma não iônica.

2.2 - Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com anodos de DDB simultaneamente à evolução de O₂

O diamante possui diversas propriedades de interesse tecnológico como elevada dureza e resistência elétrica, estabilidade química, alta condutividade térmica, alta mobilidade elétron e vacância, e transparência óptica desde o ultravioleta até o infravermelho longínquo (Xu *et al.*, 1997; Ono *et al.*, 1999; Bin, 2000; Barros *et al.*, 2005).

É um dos materiais mais isolantes da natureza, pois possui uma larga banda *gap*, ($E_g = 5,5$ eV), possibilitando várias aplicações eletrônicas. No diamante, cada átomo de carbono se encontra ligado tetraedricamente com outros quatro átomos de carbono, usando orbitais sp^3 (Xu *et al.*, 1997). No caso de filmes dopados com boro, os átomos de boro substituem alguns átomos de carbono durante o crescimento do filme (Brunet *et al.*, 1997). Essa dopagem agrega propriedades semicondutoras ao filme, possibilitando várias aplicações eletroquímicas (Xu *et al.*, 1997; Brunet *et al.*, 1997; Pleskov, 2002).

Energeticamente, os átomos de boro atuam como receptores de elétrons pois possuem uma banda condutora 0,35 V acima da banda de valência do diamante. A temperatura ambiente, os elétrons são termicamente promovidos à banda condutora do boro, deixando vacâncias na banda de valência do diamante (Xu *et al.*, 1997).

Dois métodos básicos de síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (*chemical vapor deposition*, sigla CVD), e o crescimento a alta pressão e a alta temperatura (Barros *et al.*, 2005). O crescimento do filme pode ser realizado a partir de misturas diluídas de vapor de um hidrocarboneto (por exemplo, metano), em hidrogênio, como também vapor de metanol, acetona ou etanol. Métodos de ativação muito usados são o de crescimento da fase vapor assistida por filamento aquecido ou por plasma de microondas ou de rádio-frequência (Xu *et al.*, 1997; Frida *et al.*, 1999; Tröster *et al.*, 2002; Barros *et al.*, 2005). Nesses processos, a

mistura gasosa é energeticamente ativada formando radicais metil e hidrogênio atômico, considerando o exemplo de uma mistura gasosa de hidrogênio e metano. Dependendo do método usado, frações volumétricas de 0,5 a 2 % são usadas de C/H, a pressões de 10 a 100 torr, temperatura do substrato entre 800 a 1000°C, e temperaturas do filamento aproximadamente 2100°C. A dopagem com boro pode ser realizada adicionando-se à mistura gasosa B₂H₆. O hidrogênio atômico tem um importante papel durante o crescimento, pois suprime a formação de carbono amorfo e também abstrai hidrogênio da superfície em crescimento (Xu *et al.*, 1997; Pleskov, 2002).

A eletrodeposição de filmes finos de carbono contendo carbonos do tipo sp³ e sp² também pode ser realizada sobre catodos de p-Si (100) ou sobre vidros condutores (He *et al.*, 2005). Os valores de densidades de corrente aplicados assim como a natureza do solvente utilizado como fonte de carbono são alguns dos parâmetros que determinam as quantidades de carbono sp³ e de hidrogênio nos filmes eletrodepositados.

Substratos de Si do tipo p podem ser utilizados para o crescimento de diamante (Xu *et al.*, 1997; Tröster *et al.*, 2002; Ferreira, *et al.*, 2005), como também outros materiais (Barros *et al.*, 2005), por exemplo, substratos metálicos de zircônio (Perret *et al.*, 1999; Frida *et al.*, 1999), substratos de titânio (Perret *et al.*, 1999; Frida *et al.*, 1999; Fisher *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2003; Diniz *et al.* 2003; Chen *et al.*, 2004), de niobium (Frida *et al.*, 1999; Santana *et al.* 2005), tântalum, tungstênio e grafite (Frida *et al.*, 1999). Substratos metálicos oferecem uma maior resistência mecânica do que substratos de silício. Por outro lado, sérios problemas de adesão entre o filme e o substrato metálico ainda são observados, devido à existência de tensões interfaciais originadas dos diferentes coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato (Fisher *et al.*, 1998; Diniz *et al.* 2003).

Eletrodos tipo Diachem[®] têm sido desenvolvidos com altas áreas, de 50 x 100 cm, sob diferentes tipos de substratos e também em outras geometrias, para diferentes aplicações industriais (Fryda *et al.*, 2003). Segundo esses autores, os filmes de diamante dopado com boro apresentam resistividade de 5 a 100 mΩ cm.

Os filmes de diamante também apresentam uma morfologia policristalina, com contornos de grãos na superfície e uma pequena fração molar de carbono sp² (Xu *et. all*, 1997; Fisher *et al.*,

1998; Hian *et al.*, 2003). Filmes com cristais de diferentes tamanhos podem ser obtidos, de aproximadamente 15 nm a 1-3 μm (Muna *et al.*, 2004).

Os eletrodos revestidos com diamante dopado com boro (DDB) também têm apresentado propriedades eletroquímicas extremamente atrativas. Apresentam uma ampla faixa de potencial para a descarga da água (aproximadamente de $-1,25\text{ V}$ a $2,3\text{ V}$ vs. EHS, a 10^{21} átomos de B cm^{-3} , em superfície recém preparada, com terminações C-H) (Martin *et al.*, 1996) ou também uma janela de $-1,3\text{ V}$ a $2,8\text{ V}$ em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (Tröster *et al.*, 2002). Além disso, possuem uma alta estabilidade química e física em meio ácido, baixas capacitâncias de dupla camada em relação ao carbono vítreo, o que o torna um excelente material para várias aplicações eletroquímicas (Martin *et al.*, 1996; Xu *et al.*, 1997; Fryda *et al.*, 1999; Pleskov, 2002; Tröster *et al.*, 2002; Yoshimura *et al.*, 2002; Rychen *et al.*, 2003; Muna *et al.*, 2004).

Em meio aquoso, altos sobrepotenciais são observados para início da evolução de oxigênio e da evolução de hidrogênio nos eletrodos de DDB devido à falta de sítios ativos em que os intermediários das reações acima citadas ficam adsorvidos (Martin *et al.*, 1996). No entanto, é observado que a reação de evolução de oxigênio é antecipada para sobrepotenciais menores quando a concentração de boro aumenta. A 1300 ppm de boro é observado que a evolução de oxigênio ocorre a partir de $2,1\text{ V}$ vs. Ag/AgCl, antecipando para $1,8\text{ V}$ vs. Ag/AgCl a 2900 ppm, em meio de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Fryda *et al.*, 1999).

A resposta eletroquímica desses eletrodos também é dependente da existência superficial de funcionalidades carbono-oxigênio. Quando recém sintetizados, a superfície do DDB é hidrofóbica devido à existência de terminações C-H, no entanto, a polarização anódica transforma essa superfície em hidrofílica, devido às terminações C-OH e devido à presença de carbono sp^2 (Katsuki *et al.*, 1998; Fryda *et al.*, 1999; Plescov, 2002; Kaibara *et al.*, 2003; Barros *et al.*, 2005). Com a mudança dos grupos funcionais terminais é reconhecido que camadas passivadoras [ou “bloqueadoras” segundo a denominação sugerida por Becker e Jüttner, 2003 e Suffredine e colaboradores (2004b)] se formam na superfície, de menor condutividade, devido a eliminação do dopante superficial ou pela existência das terminações C-OH (Kondo *et al.*, 2003). A partir de análises ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) da superfície do DDB

observou-se que a razão O/C aumenta de 0,08 a 0,22 depois de uma polarização anódica a 10 mA cm⁻², durante 30 min (Gandini *et al.*, 2000).

Com a presença de carbono amorfo sp² em superfícies de DDB recém preparado (Yagi *et al.*, 1999; Ferro e De Batiisti, 2002; Duo *et al.*, 2003) a irreversibilidade observada para o par redox Fe(CN)₆³⁺/ Fe(CN)₆⁴⁺ é substancialmente reduzida.

A forma e a intensidade da oxidação eletroquímica superficial de um anodo DDB influenciam na resposta eletroquímica do eletrodo (Ferro *et al.*, 2005). A partir da conversão de grupos funcionais menos oxidados (C-OH por exemplo) em grupos mais oxidados (carboxílicos, ésteres, éteres, por exemplo), o eletrodo perde atividade eletroquímica.

Pré-tratamentos catódicos também podem modificar as respostas eletroquímicas de DDB. A observação de comportamentos reversíveis do par redox Fe(CN)₆³⁺/ Fe(CN)₆⁴⁺ e do aumento da atividade eletroanalítica são atribuídos à eliminação de um filme “bloqueador” da superfície do DDB (Becker e Jüttner, 2003; Suffredine *et al.*, 2004).

Nos eletrodos de DDB, a partir da reação de decomposição da água, radicais hidroxila ([•]OH) passam a ser produzidos e são um dos intermediários no processo de evolução de oxigênio, como mostrado na equação 2.10:



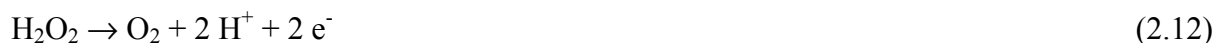
Em eletrodos considerados não ativos, como por exemplo o DDB, os radicais hidroxila ficam adsorvidos na superfície do DDB e pouco interagem com a mesma. A superfície atua como apenas um coletor de elétrons, sem possuir qualquer sítio catalítico para reagentes ou produtos adsorvidos do meio aquoso. Em um eletrodo não ativo apenas reações fora de esfera (no caso em de reagentes e produtos que não interagem fortemente com a superfície do eletrodo) e a reação de descarga da água são, em princípio, as únicas reações possíveis (Marselli *et al.*, 2003).

A energia de ativação aparente (ΔG^\ddagger) da reação de evolução de O₂ sobre DDB foi recentemente determinada e um valor relativamente alto foi observado, igual a 106 kJ mol⁻¹ (Suffredini *et al.*, 2004a). Segundo os autores, altos valores de ΔG^\ddagger são em consequência da pouca interação entre as moléculas de água com a superfície do DDB e isso também explicaria a

extensa janela de sobrepotenciais observada para esse eletrodo. Outro fator que determina a extensão dessa janela é o grau de dopagem (Fryda *et al.*, 1999).

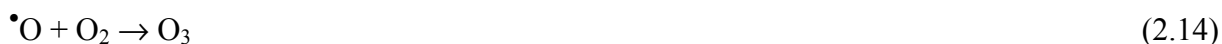
Deteção dos radicais $\bullet\text{OH}$ produzido a partir da descarga da água têm sido realizada utilizando-se compostos seqüestradores desses radicais. Ressonância de spin eletrônico (ESR – *electron spin ressonance*) foi aplicada para a deteção de um radical hidroxílico formado pela adição de $\bullet\text{OH}$ ao composto 5,5-dimetil-1-óxido-N-pirrolina e também pela hidroxilação do ácido salicílico (Marselli *et al.*, 2003). Com o mesmo objetivo, detectou-se a fluorescência do composto 7-hidroxicumarim, formado a partir da oxidação do cumarin por radicais $\bullet\text{OH}$ eletrogerados com um anodo de DDB (Komatsu *et al.*, 2003).

A partir da combinação de radicais $\bullet\text{OH}$ há a formação de uma significativa quantidade de H_2O_2 durante eletrólises exaustivas (Marselli *et al.*, 2003). O H_2O_2 ou difunde-se para o corpo da solução ou é oxidado para oxigênio, conforme mostrado nas equações 2.11 e 2.12 (Michaud *et al.*, 2003):



A formação de O_3 também foi observada a partir de eletrólises, em diferentes densidades de corrente, utilizando anodos de DDB em HClO_4 1 mol L^{-1} e em H_2SO_4 1 mol L^{-1} (Katsuki *et al.*, 1998; Michaud *et al.*, 2003; Park, 2003; Rychen *et al.*, 2003; Da Silva *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2005). No entanto, foi observado que a formação O_3 no DDB ocorre com menores eficiências de corrente menores do que em anodos de PbO_2 (Michaud *et al.*, 2003).

Uma rota proposta para a geração de O_3 considera a oxidação do $\bullet\text{OH}$ formando oxigênio molecular, $\bullet\text{O}$, conforme mostrado nas equações 2.13, 2.14 e 2.15 (Michaud *et al.*, 2003):



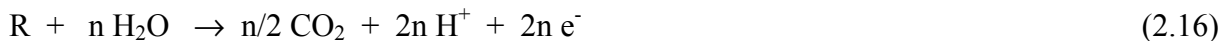
Por meio das equações 2.12 e 2.15 o O_2 é produzido a partir da descarga da água (Michaud *et al.*, 2003; Santana *et al.*, 2005). Nesse processo, os radicais $\bullet OH$ formados podem ser envolvidos em reações de oxidação de compostos orgânicos presentes no eletrólito. Os oxidantes H_2O_2 e O_3 gerados eletroquimicamente também podem contribuir nesse processo, pois também possuem potenciais padrão de formação igualmente altos. Na Tabela 2.1 os potenciais padrão de formação de uma série de oxidantes são mostrados, na qual se observa que o radical $\bullet OH$ é um forte oxidante, abaixo apenas do F_2 (Lide, 1997; Tröster *et al.*, 2002).

Tabela 2.1: Potenciais padrão de formação de alguns oxidantes químicos.

Oxidante	E° / V
Flúor (F^-/F_2)	2,87
Radical hidroxila ($H_2O/\bullet OH$)	2,80
Ozônio (O_2/O_3)	2,07
Persulfato ($SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$)	2,01
Peróxido de hidrogênio (H_2O/H_2O_2)	1,77
Íon permanganato (MnO_2/MnO_4^-)	1,67
Dióxido de cloro (Cl^-/ClO_2^-)	1,57
Ozônio (H_2O/O_3)	1,51
Cloro (Cl^-/Cl_2)	1,36
Dicromato ($Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$)	1,23
Oxigênio (H_2O/O_2)	1,23

Nos anodos DDB, as moléculas orgânicas (R) podem ser completamente oxidadas a CO_2 e H_2O , sem a participação de espécies intermediárias presentes na superfície polarizada do

mesmo. Este processo também é denominado de combustão eletroquímica (equação 2.16). Essas características tornam os eletrodos de DDB ideais para a combustão de substâncias orgânicas (Comninellis, 1994; Bellagamba *et al.*, 2002; Marselli *et al.*, 2003; Martínez-Huitle *et al.*, 2004).



Por causa disso, a aplicação de anodos DDB para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos para a purificação de água e para o tratamento efluentes apresenta uma série de vantagens. Processos que aplicam anodos de DDB podem ser considerados ambientalmente amigáveis, pois são métodos limpos que destroem compostos orgânicos tóxicos em meio aquoso, impedindo que os mesmos se acumulem nesses ambientes (Fryda *et al.*, 1999; Tröster *et al.*, 2002; Kraft *et al.*, 2003; Polcaro *et al.*, 2003b; Ouattara *et al.*, 2004).

Nestes processos, o radical hidroxila ($\bullet OH$) desempenha um papel fundamental, pois o alto potencial de oxidação do radical hidroxila promove o ataque às substâncias orgânicas, subtraindo átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações a partir de reações de adição nucleofílica (Rajeshwar & Ibañez, 1997).

Inúmeros são os trabalhos reportados na literatura recente a respeito da aplicação de anodos de DDB na eletroxidação de compostos orgânicos tóxicos, ou potencialmente tóxicos. Muitos desses trabalhos também visam consolidar um método alternativo aos tradicionais procedimentos de oxidação biológica, química ou de incineração.

Há trabalhos que aplicam eletrodos de DDB na oxidação de compostos orgânicos utilizando células eletroquímicas de três eletrodos, com áreas de eletrodos de alguns centímetros quadrados. Moléculas relativamente simples têm sido oxidadas sobre anodos de DDB. Ácido oxálico (Marselli *et al.*, 2003, Martínez-Huitle *et al.*, 2004), ácido fórmico (Marselli *et al.*, 2003), ácido maleico (Kraft *et al.*, 2003), fenol (Iniesta *et al.*, 2001a), 2-naftol (Panizza & Cerisola, 2003) e mistura de fenóis (Morão *et al.*, 2004), EDTA, efluentes de uma indústria papelreira (Kraft *et al.*, 2003) e corantes utilizados em indústria têxtil (Cerón-Rivera *et al.*, 2004).

No estudo da eletroxidação de misturas de ácido fórmico e ácido oxálico, conduzido por Marselli e colaboradores (Marselli *et al.*, 2003), foi verificado que a oxidação do ácido fórmico

precede à do ácido oxálico, atribuído, possivelmente, às diferentes reatividades de ambos os compostos frente aos radicais $\bullet\text{OH}$.

Martínez-Huitle e colaboradores investigaram a reatividade do ácido oxálico frente uma série de diferentes anodos (Martínez-Huitle *et al.*, 2004). Observaram que anodos de DDB e Ti/PbO_2 apresentaram os melhores rendimentos do que eletrodos de Pt, Au e $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. O excelente desempenho do DDB foi atribuído aos processos de incineração que ocorrem em sua superfície, e de mesmo modo, o anodo de Ti/PbO_2 apresentou um melhor desempenho em relação aos outros eletrodos de óxidos metálicos pois, nesse tipo de eletrodo, o ácido adsorve em sítios $\text{Pb}^{(\text{IV})}$, facilitando a oxidação do mesmo.

Um estudo comparativo também foi realizado para oxidação de 2-naftol utilizando anodos de DDB, Ti/PbO_4 e $\text{Ti/Ti}_{0,5}\text{-Ru}_{0,45}\text{-Sn}_{0,05}\text{O}_2$ (Panizza & Cerisola, 2003). Foi observado que o 2-naftol polimeriza-se na superfície desses anodos a partir de aproximadamente 0,8 V *vs.* EHS até o potencial de descarga do solvente. A partir de polarizações dentro da região de evolução de oxigênio, foi observado que o filme polimérico era removido das superfícies do DDB e do Ti/PbO_4 , restaurando a atividade desses anodos, no entanto, o mesmo não foi observado para o anodo de $\text{Ti/Ti}_{0,5}\text{-Ru}_{0,45}\text{-Sn}_{0,05}\text{O}_2$.

Uma discussão sobre a ocorrência de reações paralelas à oxidação de compostos orgânicos foi realizada por Kraft e colaboradores (Kraft *et al.*, 2003). Devido às múltiplas reações que podem ocorrer com certos elementos ou compostos devido à alta reatividade dos radicais $\bullet\text{OH}$, os autores discutem a formação de organoclorados, a oxidação de cloreto a clorato e perclorato e a produção de nitritos e nitratos a partir da amônia dissolvida e do nitrogênio de compostos nitrogenados. Observaram que, em um efluente contendo inicialmente cloreto e compostos organoclorados, a concentração de compostos organoclorados aumenta nos primeiros instantes da eletrólise, enquanto que a concentração de cloreto sempre diminui. Posteriormente, a concentração de organoclorados também diminui. Atribuíram a diminuição da concentração de cloreto devido a oxidação do mesmo à clorato e à perclorato. Contudo, os autores se abstêm de qualquer comentário sobre a produção de Cl_2 /hipoclorito durante a eletrólise como causa do aumento das concentrações iniciais dos compostos organoclorados.

Os mesmos autores, ao eletrolisar uma solução de trietanolamina a $1,49 \text{ g L}^{-1}$ a $27,9 \text{ mA cm}^{-2}$ detectaram o aumento das concentrações de NH_3 e NO_2^- no início da eletrólise, e a diminuição dessas concentrações no fim da eletrólise, enquanto a concentração de NO_3^- sempre aumentou. Devido à formação de NO_2^- e NO_3^- os mesmos autores aplicaram um eletrodo de DDB, como catodo, para redução eletroquímica desses íons e obtiveram resultados satisfatórios.

Considerando ainda os trabalhos realizados em células eletroquímicas para oxidação de compostos organoclorados também foi observado a liberação de Cl^- a partir da eletrólise de pentaclorofenol, sobre DDB a $3 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ (Codognoto *et al.*, 2003), e durante eletrólises de soluções contendo herbicidas clorados (Brillas *et al.*, 2004).

Os íons Cl^- em solução são oxidados nos eletrodos de DDB a Cl_2/ClO^- e essas espécies participam de reações paralelas no interior da solução, promovendo a formação organoclorados com os compostos orgânicos que ainda não foram oxidados diretamente na superfície do DDB (Van Hege *et al.*, 2002; Brillas *et al.*, 2004). Pequenas concentrações de Cl_2/ClO^- foram detectadas, por exemplo, no início da eletrólise de concentrados salinos, obtidos de processos de osmose reversa, mas perto do final das eletrólises, quando os valores de DQO e COT já eram pequenos, observaram o aumento das concentrações de Cl_2/ClO^- pois era menor o consumo de Cl_2/ClO^- para a formação de organoclorados (Van Hege *et al.*, 2002).

Em escala de bancada, também foram reportados trabalhos de aplicação de anodos de DDB para mineralização de anilina (Mitadera *et al.*, 2004) e uma série de corantes reativos, incluindo corantes com o grupo cromóforo azo (Chen *et al.*, 2003). Foi verificado um ótimo desempenho do anodo DDB na mineralização da anilina, em pH ácido, em comparação com outros métodos de degradação eletroquímica. A partir da mineralização da anilina, a um potencial de 3 V vs. ECS , ocorre a formação de CO_2 e de NO_3^- (Treimer *et al.*, 2001; Mitadera *et al.*, 2004).

A inativação eletroquímica de triclosan também já foi realizada com anodos de DDB (Wang e Farrell, 2004). Triclosan é um agente antimicrobiano de ampla ação antibacteriana e mundialmente consumido por mais de 30 anos. A partir de eletrólises exaustivas, observaram uma redução de 4 ordens de grandeza da concentração do triclosan, e 80% de redução de COT. Atribuíram à disparidade a formação de intermediários como ácidos cloroacéticos e clorofenóis. Apesar das baixas densidades de corrente aplicadas, de 2 a 6 mA cm^{-2} , a toxicidade das soluções

foi reduzida proporcionalmente às concentrações do triclosan e com isso, foi proposto que tratamentos eletroquímicos podem ser aplicados para transformação do triclosan em subprodutos mais “amigáveis” e em substituição aos convencionais métodos de tratamento com lodo ativado.

A mineralização de paracetamol (*N*-(4-hidroxifenil)acetamida) também foi realizada com uma anodo de DDB (Brillas *et al.*, 2005). Observaram que a mineralização ocorreu independente do pH, na faixa de 2 a 12, e que era favorecida com a elevação da temperatura. Os autores detectaram, durante as eletrólises, a presença de NH_4^+ e de NO_3^- e afirmaram que a acumulação de NO_3^- provinha da mineralização de compostos intermediários nitrogenados. No entanto, para a determinação da eficiência de corrente do processo de mineralização, propuseram o valor teórico de COT a partir da reação de combustão do paracetamol na qual consideraram a formação de NH_4^+ e não do NO_3^- . Deste modo, os valores dos dados de eficiência de corrente obtidos e discutidos eram maiores do que se tivessem sido calculados com base na reação que prevê a formação de NO_3^- . Com esse artifício, os autores apresentaram valores de eficiência de corrente maiores do que verdadeiramente representam. Também não discutiram a possibilidade de formação de NH_4^+ a partir da redução catódica do NO_3^- .

Anodos de DDB também têm sido aplicados em reatores eletroquímicos, tipo *flow by*, de escala de bancada, para oxidação de diferentes compostos orgânicos. Áreas de anodo usualmente empregadas variam entre 50 a 100 cm^2 , sendo os reatores operados na forma de batelo-reciclo, de capacidade de processamento de 0,5 a 5 L de eletrólito. Catodos de zircônio (Gandini *et al.*, 2000), de aço inoxidável (AISI 304) (Cañizares *et al.*, 2003a), ou com uma tela de aço inoxidável (Polcaro *et al.*, 2003b), dispostos paralelamente ao anodo, a uma distância de 9 a 10 mm (Gandini *et al.*, 2000; Tröster *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2003a) também têm sido aplicados.

Diversos compostos orgânicos têm sido eletrolisados, como por exemplo, ácidos carboxílicos (Gandini *et al.*, 2000; Cañizares *et al.*, 2003a), poliacrilatos (Bellagamba *et al.*, 2002), fenol (Perret *et al.*, 1999; Panizza *et al.*, 2001b; Cañizares *et al.*, 2002, Diniz *et al.*, 2003), 2-naftol (Panizza *et al.*, 2001a; Panizza & Cerisola, 2003) efluente contendo uma mistura de fenóis (Polcaro *et al.*, 2003a; Polcaro *et al.*, 2003b), efluente contendo tanino vegetal (Boye *et al.*, 2005); polihidroxibenzenos (Cañizares *et al.*, 2004a), 1,2-difeniletanos (Zollinger *et al.*, 2004), ácido benzóico (Montila *et al.*, 2002), clorofenóis (Gherardini *et al.*, 2001; Rodrigo *et al.*, 2001; Cañizares *et al.*, 2003b; Cañizares *et al.*, 2004b), cianeto (Perret *et al.*, 1999; Cañizares *et*

al., 2005), 4-nitrofenol (Cañizares *et al.*, 2004d), 2,4-dinitrofenol (Cañizares *et al.*, 2004c), 2,4,6-trinitrofenol (Nasr & Abdellatif, 2005) 4,6-dinitro-*o*-cresol (Flox *et al.*, 2005), 3-metilpiridina (Iniesta *et al.*, 2001b), surfactantes tipo sódio dodecilbenzenosulfonato (SDS) e cloreto de hexadeciltrimetilamonium (HDACl) (Lisses *et al.*, 2003), diuron e 3,4-dicloroanilina (Polcaro *et al.*, 2004) e ácido cloroanílico (Marínez-Huitle *et al.*, 2004).

A partir da oxidação eletroquímica de uma mistura de ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido oxálico e ácido maleico), em uma situação em que as reações de oxidação estavam controladas pelos processos de transporte de massa, observou-se que a velocidade de degradação do ácido maleico era maior do que dos outros ácidos (Cañizares *et al.*, 2003a). Apesar das diferentes cinéticas, foi verificado que todos os ácidos eram totalmente oxidados a CO₂.

Durante a oxidação eletroquímica de fenol em reatores compostos de anodos de DDB foi verificado que em baixas densidades de corrente (baixas concentrações de $\bullet\text{OH}$ em relação à concentração de fenol) havia o favorecimento à formação de subprodutos menos oxidáveis como quinona, benzoquinona (Polcaro *et al.*, 2003b) e ácidos carboxílicos como ácido maleico e ácido oxálico (Cañizares *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2004a). No entanto, foi verificado que as concentrações desses ácidos sempre superaram, em algumas ordens de grandeza, as concentrações de quinona e hidroquinona (Cañizares *et al.*, 2002).

Isso de modo semelhante também foi verificado durante a oxidação de 12 mmol L⁻¹ de ácido benzóico a 20 mA cm⁻² (Montila *et al.*, 2002). Nesse estudo verificou-se a formação dos ácidos salicílico, 2,5-hidroxibenzóico, e hidroquinona, a nível de traços, no entanto, os autores não mostraram valores de concentrações desses subprodutos em função do tempo de eletrólise.

Em alguns estudos também foi verificado que os processos de oxidação do fenol são acelerados com o aumento da temperatura, no entanto, com efeito contrário nos processos de oxidação dos ácidos maleico e oxálico. (Cañizares *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2004a).

Muitos autores defendem a posição de que a completa mineralização de fenóis, clorofenóis, nitrofenol e anilina em anodos de DDB e PbO₂ ocorre a partir da adição de um grupo OH formando compostos do tipo polihidroxibenzeno, em seguida com a formação de quinonas.

Em seguida, ocorreria a abertura dos anéis aromáticos formando ácidos carboxílicos, seguido da oxidação desses a CO_2 (Cañizares *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2004a; Cañizares *et al.*, 2004c).

Em relação à mineralização de clorofenóis em um reator de DDB foram detectados alguns intermediários desse processo, justificando as etapas acima citadas (Cañizares *et al.*, 2003b; Cañizares *et al.*, 2004b). Utilizando soluções de 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, a concentrações de $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e a densidades de corrente de 30 mA cm^{-2} foi observada a dehalogenação desses compostos resultando na formação de compostos aromáticos não clorados. Ácidos carboxílicos, como fumárico, maleico, oxálico e fórmico, também foram quantificados, evidenciando a abertura dos anéis aromáticos. Também foram quantificadas as concentrações de Cl_2/ClO^- e a do ácido tricloroacético, comprovando a reação entre Cl_2/ClO^- e os ácidos C_4 . A evolução de CO_2 e a de foram justificadas a partir da oxidação dos ácidos carboxílicos clorados e não clorados, respectivamente. No entanto, os autores não afirmaram se as reações de oxidação eletroquímica dos clorofenóis estavam ou não controladas pelos processos de transporte de massa e qual a influência dessa limitação sobre a concentração e a existência desses intermediários, visto que os anodos de DDB também promovem a eletrocombustão de compostos orgânicos (Gherardini *et al.*, 2001; Bellagamba *et al.*, 2002).

O grupo de Cañizares também propôs um mecanismo para eletroxidação de 4-nitrofenol (Cañizares *et al.*, 2004d) e 2,4-nitrofenol (Cañizares *et al.*, 2004c). De modo semelhante aos clorofenóis, o primeiro estágio do tratamento de nitrofenóis proposto seria a substituição do grupo NO_2^- havendo a formação de fenóis. A oxidação do fenol e das quinonas ocorreriam, segundo esses autores, através das etapas já anteriormente comentadas .

Em outro trabalho, a degradação eletroquímica de diuron (um herbicida, de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2$) e de um derivado desse, a 3,4-dicloroanilina, foram realizadas em um reator com anodo de DDB a 15 mA cm^{-2} e a 51 mA cm^{-2} e $\text{Re} = 13\,250$ (Polcaro *et al.*, 2004). Segundo os autores, devido a não detecção de intermediários em análises de CLAE, propuseram que a partir da mineralização do diuron havia a formação de NH_4^+ e de Cl^- . Os autores também afirmam que a formação de intermediários como fenóis, compostos cíclicos, assim como ácidos orgânicos, é favorecida quando a densidade de corrente aplicada (J_{ap}) representa aproximadamente 10% da densidade de corrente limite (J_{lim}) necessária para mineralizar o compostos alvo. Nessa condição, a mineralização não é uma reação apreciável apesar de se

observar uma remoção do reagente (no caso do 3,4-dicloroanilina) controlada pelos processos de transporte de massa e de se observar o acúmulo de intermediários na solução. Contudo, quando altos valores de J_{ap} são aplicados em relação a J_{lim} (>250%) uma quantidade excedente de radicais $\bullet OH$ na superfície do anodo seriam gerados a ponto de proporcionar a total mineralização dos compostos intermediários ainda mesmo na superfície do DDB.

Quando a produção de radicais hidroxila não é suficiente para promover as reações de total mineralização, de uma mistura de compostos, a oxidabilidade de cada composto torna-se um parâmetro importante na seletividade do processo (Polcaro *et al.*, 2003a). Se a velocidade de oxidação do composto original é maior do que dos subprodutos formados, a concentração do composto pode ser mínima na superfície do eletrodo a ponto de tornar a sua remoção da solução um processo controlado por transporte de massa. Subprodutos que apresentam uma velocidade menor de oxidação se acumularão na superfície do eletrodo sendo que uma parcela poderá se difundir para o interior da solução, possibilitando a identificação desses intermediários (Polcaro *et al.*, 2003a).

A oxidação eletroquímica de soluções contendo 20 mg L^{-1} ($61,5 \text{ mmol L}^{-1}$) de dodecilbenzenosulfonato de sódio ($(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3Na$, SDS) ou 20 mg L^{-1} de cloreto de hexadeciltrimetilamônio ($(C_{16}H_{33})N^+(CH_3)_3 Cl^-$, HDACl) também foram realizadas com um reator de DDB com 70 cm^2 de área (Lissens *et al.*, 2003). Observaram uma redução de 83 % do COT inicial da solução do surfactante aniônico e 68 % do COT inicial da solução do surfactante catiônico, após uma carga aplicada de $2,7 \text{ A h}^{-1} \text{ dm}^{-3}$. Observaram também que após $0,4 \text{ A h}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ houve a redução de apenas 2% do COT da solução do surfactante aniônico a $\text{pH} = 4$, e redução de 22 % quando a mesma solução tinha $\text{pH} = 10$. Segundo os autores, valores de pH básicos influenciam uma ou mais etapas do mecanismo de oxidação desse surfactante. No entanto, os autores nada comentaram sobre a existência ou não de micelas em solução e até que ponto as cinéticas de degradação são influenciadas pela existência ou não de micelas, e como a concentração micelar crítica (CMC) desses surfactante varia em função do pH . Considerando que o valor da CMC do SDS é igual a $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$ (Singh *et al.*, 2003), no início da eletrólise os autores eletrolisaram preferencialmente micelas e não monômeros.

Dodecil benzeno sulfonato de sódio e águas residuárias de um lavador de automóveis foram eletrolisadas com reatores compostos de DDB ou de TiRuSnO_2 , ambos de 25 cm^2 de área (Panizza *et al.*, 2005). Com o anodo de óxido ternário observaram a completa remoção de COT somente quando as eletrólises foram realizadas na presença de Cl^- . No caso do DDB, a total mineralização do surfatante foi observada e esse eletrodo mostrou-se mais eficiente (em termos de maior velocidade de degradação e no aspecto do consumo energético) do que o anodo de óxido ternário no tratamento da solução simulada e do efluente obtido em um lavador de automóveis.

2.3 - Teoria da eletroxidação sobre anodos de DDB

As condições operacionais dos reatores eletroquímicos de DDB podem alterar profundamente os índices de eficiência de corrente e energética, dos processos de eletroxidação de compostos orgânicos.

Eficiência de corrente instantânea (ECI) é a relação entre a corrente efetivamente utilizada para a eletroxidação de compostos orgânicos (I_{ef}) e a corrente aplicada no sistema (I_{ap}) no instante t , ou seja (Comninellis e Pulgarin, 1991):

$$ECI = \frac{I_{ef}(t)}{I_{ap}(t)} \quad (2.17)$$

Desse modo pode-se estimar a atividade de um material utilizado como anodo para a oxidação de uma ou mais espécies orgânicas. Altos valores de ECI podem ser obtidos quando o material utilizado como anodo favorece as reações de eletroxidação e reduz reações paralelas de evolução de oxigênio.

Em sistemas eletroquímicos que estão controlados por processos de transporte de massa, a corrente de eletroxidação de compostos orgânicos é dada a partir dos valores de corrente limite (I_{lim}) do sistema:

$$I_{lim}(t) = nAFk_m C(t) \quad (2.18)$$

onde $I_{lim}(t)$ é a corrente limite (A) no tempo t , n é o número de elétrons trocados na reação de eletroxidação, A é a área do anodo (m^2), F é a constante de Faraday ($C\ mol^{-1}$), k_m é a constante de transporte de massa no reator eletroquímico e $C(t)$ é a concentração das espécies orgânicas ($mol\ L^{-1}$) no tempo t .

Considerando reatores de DDB e um comportamento ideal dos anodos de DDB (ou seja, as reações de eletroxidação sejam rápidas e completas, a ponto de transformarem diretamente todos os compostos orgânicos em CO_2 e H_2O), pode-se estimar os valores de $I_{lim}(t)$ a partir dos valores de DQO (t) do eletrólito, conforme a equação abaixo (Gherardini *et al.*, 2001; Panizza *et al.*, 2001b; Bellagamba *et al.*, 2002; Montilla *et al.*, 2002):

$$I_{lim}(t) = 4AFk_m DQO(t) \quad (2.19)$$

Conseqüentemente, ECI pode ser calculada a partir da remoção da DQO durante o processo de eletroxidação (Panizza *et al.*, 2001b; Montilla *et al.*, 2002):

$$ECI = 4FV \frac{[DQO_{(t)} - DQO_{(t+\Delta t)}]}{I_{ap}\Delta t} \quad (2.20)$$

sendo $DQO(t)$ e $DQO(t+\Delta t)$ são as demandas químicas de oxigênio no tempo t e $t+\Delta t$ (em $mol\ O_2\ dm^{-3}$), respectivamente, I_{ap} é a corrente aplicada (A), F é a constante de Faraday ($96485\ C\ mol^{-1}$) e V é o volume de eletrólito (dm^3).

Dependendo da corrente ou (densidade de corrente J_{ap}) aplicada no sistema, dois diferentes regimes podem ser identificados. Quando $J_{ap} > J_{lim}$ a eletrólise estará controlada pelos processos de transporte de massa e quando $J_{ap} < J_{lim}$, a eletrólise estará controlada pela corrente aplicada (Gherardini *et al.*, 2001; Panizza *et al.*, 2001a; Bellagamba *et al.*, 2002; Montilla *et al.*, 2002).

Na primeira situação, o decaimento da DQO apresentará uma cinética de pseudo-primeira ordem e haverá um decréscimo da eficiência de corrente (e elétrica também) devido o favorecimento da reação de evolução de O_2 . Na segunda situação, a ECI será de 100% e o decaimento da DQO apresentará uma cinética de ordem zero (Gherardini *et al.*, 2001; Panizza *et al.*, 2001a; Bellagamba *et al.*, 2002; Montilla *et al.*, 2002).

O ponto de transição da cinética de ordem zero para pseudo-primeira ordem ocorre a um valor de DQO de transição (DQO_t) a um dado valor de tempo de transição (t_t). Nesse ponto, J_{ap} é igual a J_{lim} do sistema. Na Figura 2.1 mostra-se uma curva de decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise, operado em modo galvanostático, na qual definem-se as regiões em que $J_{ap} < J_{lim}$, $J_{ap} > J_{lim}$ e o ponto de DQO_t e t_t em que $J_{ap} = J_{lim}$.

Na literatura já foram demonstrados vários exemplos de eletrólises sobre anodos de DDB em que se observou ECI igual ou próximo a 100%. Como exemplo, a mineralização do 2-naftol foi realizada por Panizza & Cerisola (2004b) utilizando anodos de DDB e PbO_2 . Partindo de soluções a 5 mmol L^{-1} do compostos, valores de ECI de até 100% foram obtidas nos primeiros instantes das eletrólises, realizadas a 25 mA cm^{-2} . Eficiências de até 60% foram obtidas com os anodos de PbO_2 nas mesmas condições experimentais. Anodos de PbO_2 também são anodos de um alto sobre potencial para a evolução de oxigênio, no qual a descarga da água também envolve a produção de radicais $\bullet OH$, mas no entanto, apesar dessas características, não apresentam os mesmos rendimentos que os anodos de DDB.

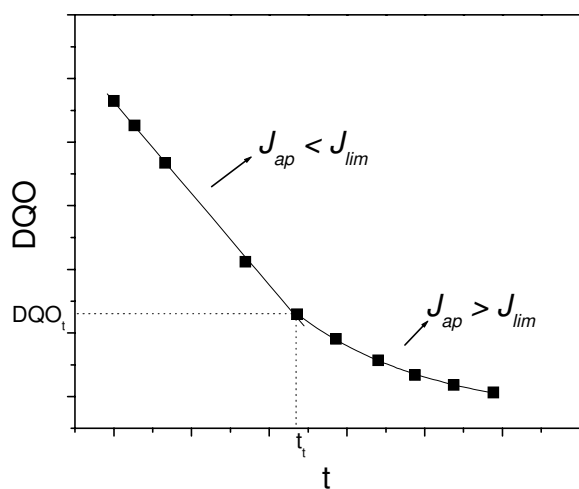


Figura 2.1: Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise e transição de uma cinética de ordem zero para uma cinética de pseudo-primeira ordem após DQO_t .

A partir do sucesso demonstrado nesses trabalhos de que anodos de DDB promovem a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em um estado de excelência, já são observadas o registro de algumas patentes referente ao processo de tratamento eletroquímico de efluentes utilizando anodos de DDB e também referente ao dispositivo eletroquímico (reator), compostos de eletrodos de DDB (Carey *et al.*, 1993; Isao 2003; Isao 2004). Resumidamente, essas patentes referem-se ao método de tratamento eletroquímico de solutos orgânicos presentes em efluentes para torná-los aceitáveis para a sua descarga no meio ambiente, utilizando eletrodos de diamante condutores.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 - Reagentes

Cloranfenicol, (CAP), (56-75-7), de massa molecular = 323 g L⁻¹, (*Sigma*), K₂SO₄ (Ecibra, 99%), acetonitrila (*Tedia Company, USA*, padrão CLAE). Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio. As soluções de CAP foram preparadas com água padrão Mili-Q, utilizando K₂SO₄ (Synth, 99,0%) como eletrólito suporte, a uma concentração de 0,1 mol L⁻¹, correspondendo a um valor de condutividade igual a 21,0 mS a 25,4 °C. Soluções de H₂SO₄ ou KOH 1 mol L⁻¹ foram utilizadas para ajuste do pH das soluções igual a 5. As soluções de CAP foram utilizadas em experimentos eletroquímicos de voltametria e de eletrólise exaustiva. Soluções de CAP são relativamente estáveis na faixa de pH entre 4,0 a 9,5 durante 24 h, a 25 °C (Grayson & Eckroth, 1982).

As soluções de cloranfenicol eletrolisadas foram preparadas com o objetivo de simular um efluente de uma indústria farmacêutica ou laboratório. Apesar de se utilizar um reagente de excelente pureza em um método oxidativo/destrutivo, havia a necessidade de controle das condições iniciais de concentração, pH, condutividade, dessas soluções, para se viabilizar o estudo comparativo dos diferentes parâmetros eletroquímicos desse processo abordados nesse trabalho.

3.2 - Efluente de uma indústria de fenol

Utilizou-se um lote de efluente da indústria Rhodia produtora de fenol e derivados, da região de Campinas-SP. O lote foi coletado junto à entrada da estação de tratamento de efluentes da empresa e o mesmo foi caracterizado. Nesse efluente há mais de uma dezena de compostos orgânicos provenientes da rota química de síntese do fenol a partir da oxidação do cumeno,

incluindo fenol, hidroquinona, dimetilfenilcarbinol, acetofenona, hidroperóxido de cumeno (Fukunaga, 2003). O efluente apresentou 3,7 g O₂ L⁻¹ de DQO, 1,2 g de COT, pH = 3,8 e condutividade igual a 24 mS a 25 °C. Na Tabela 3.1 mostram-se valores das concentrações dos principais constituintes do efluente, quando esse foi coletado na Rhodia em 02/2002 (Fukunaga, 2003).

Tabela 3.1: Concentrações de alguns compostos orgânicos presentes no efluente da Rhodia.

composto	Concentração / mg L ⁻¹
fenol	110
hidroquinona	20
hidroperóxido de cumeno	90
dimetil fenil carbinol	30
acetofenona	160
benzoquinona	não detectado

Esse efluente foi utilizado em eletrólises realizadas com o reator 3, composto de um anodo de DDB, no entanto foi inicialmente diluído com uma solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ na proporção de 1:2. O pH dessa solução era igual a 4,2 e a condutividade igual a 22 mS a 27 °C. A diluição foi necessária para redução do valor da corrente limite inicial da solução e com isso, adequar os valores de corrente aplicados com a capacidade da fonte de tensão/corrente disponível.

Nos experimentos eletroquímicos somente as reduções de DQO e COT foram monitoradas, e não as concentrações de cada constituinte separadamente. Com esses experimentos focalizou-se o estudo da eficiência de corrente do sistema em função de alguns parâmetros eletroquímicos e isso foi possível a partir do monitoramento das cinéticas de redução de grandezas representativas de uma solução, que contém uma infinidade de compostos, como a DQO e o COT.

3.3 - Reatores eletroquímicos

Os reatores eletroquímicos, tipo filtro prensa e de um compartimento, foram construídos a partir da usinagem de placas de acrílico para alojar, em cada uma delas, o catodo e o anodo, respectivamente. Na Figura 3.1 mostra-se um esquema dos reatores eletroquímicos utilizados, na Figura 3.2 mostra-se o reator 3 e na Tabela 3.2 mostra-se dados dos reatores como tipo de eletrodos utilizados, as dimensões dos eletrodos utilizados (área do anodo igual a área do catodo), espessura da junta de vedação, e área da secção transversal do compartimento entre os eletrodos.

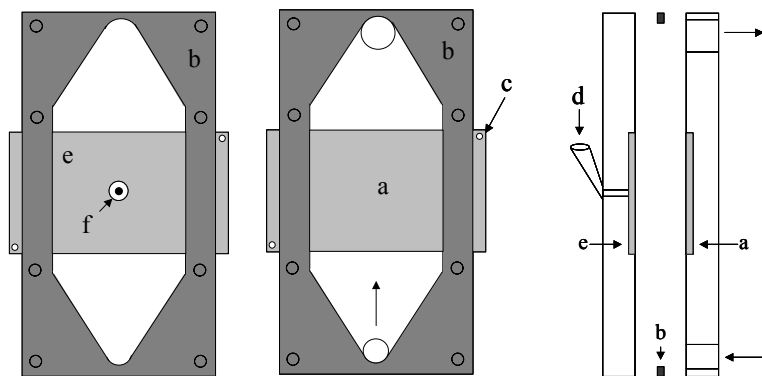


Figura 3.1: Representação do reator eletroquímico tipo filtro prensa. A esquerda, vista frontal dos eletrodos. A direita, esquema da secção longitudinal do reator. Anodo (a), junta de borracha (b), contato elétrico (c), capilar de *Luggin* (d), catodo (e), junção líquida para o eletrodo de referência (f).

Como mostrado na Figura 3.1, na tampa de fechamento do catodo foi instalado um suporte para o eletrodo de referência, um capilar de *Luggin* e uma junção líquida. Em cada reator, a distância que separava a junção líquida da superfície do anodo era igual ou menor que a espessura da junta de borracha. O capilar de *Luggin* foi preenchido com uma solução de $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$. A junção líquida sempre foi mantida hidratada com essa solução. Durante os experimentos, a diferença de pressão entre a pressão do compartimento entre eletrodos e a pressão atmosférica era positiva, e isso impedia o escoamento da solução de KCl para o interior do compartimento, evitando a contaminação por Cl^- das soluções eletrolíticas.



Figura 3.2: Reator 3, composto com um anodo de DDB.

Tabela 3.2: eletrodos utilizados, as dimensões dos eletrodos utilizados, espessura da junta de vedação, e área da secção transversal dos reatores utilizados.

	Reator 1	Reator 2	Reator 3
dimensões das placas de acrílico / mm	300 x 130 x 15	300 x 150 x 15	300 x 150 x 15
anodo	Ti/70TiO ₂ -30RuO ₂	Ti/70TiO ₂ -30RuO ₂	Si/DDB
catodo	aço inoxidável 304	Ti/70TiO ₂ -30RuO ₂	Ti/70TiO ₂ -30RuO ₂
dimensões dos eletrodos / mm	70 x 100	100 x 100	70 x 85
espessura da junta / mm	3,0	2,0	2,0
Distância entre eletrodos / mm	3,0	2,0	6,8
área secção transversal / 10 ⁻⁴ m ²	2,1	2,0	5,0

Os eletrodos comerciais de titânio, do tipo DSA[®], revestido com a composição de óxidos 70% TiO₂ e 30% RuO₂, foram adquiridos da De Nora do Brasil Ltda e anodo de diamante dopado com boro (DDB) foi adquirido do CSEM (*Centre Suisse Electronique*). O anodo consiste de uma chapa de 1 mm de espessura de silício tipo p de resistividade de 1 a 3 mΩ cm, revestido com um filme de diamante dopado com boro de 1 a 5 μm de espessura, com resistividade de 15 (± 30 %) mΩ cm, correspondendo a uma concentração de boro de 3500 a 5000 ppm.

Depois de instalados nos reatores, os anodos de DSA[®] foram condicionados aplicando-se uma densidade de corrente igual a 15 mA cm⁻², durante 30 min e o anodo de DDB foi acondicionado aplicando-se uma densidade de corrente de 15 mA cm⁻² (equivalente de 3 a 4 V vs. ECS) durante 12 h. Após os condicionamentos, foi verificado que as superfícies dos anodos eram hidrofílicas.

3.4 - Preparação do anodo de DDB

Para a aplicação de eletrodos de diamante em reatores eletroquímicos é necessário que se tenha, além das propriedades químicas e eletroquímicas, uma certa resistência mecânica (Spitzer e Bertazzoli, 2005). Maior é a dificuldade quanto maior é a área de eletrodo que se pretende instalar no reator, especialmente quando os filmes finos de diamante são disponíveis comercialmente em substratos de silício de 1 mm de espessura.

Outro problema encontrado para o desenvolvimento de reatores com eletrodos de diamante é a dificuldade para eliminação de vazamentos de eletrólito (Spitzer e Bertazzoli, 2005). Devido à fragilidade desses eletrodos, é muito difícil pressionar esses eletrodos contra juntas e guarnições de vedação sem que os mesmos se quebrem. Com isso, os reatores podem apresentar vários pontos de vazamento.

A utilização de adesivos químicos que impermeabilizam as bordas e contornos desses eletrodos também não é uma prática eficaz (Barros *et al.*, 2005). Em eletrodos de diamante, tanto quando utilizados como catodo ou como anodo, a evolução de gases (de hidrogênio no catodo e

oxigênio no anodo), provoca o descolamento e desprendimento desses adesivos. E além disso, os adesivos aplicados no anodo são oxidados pelos radicais hidroxila produzidos a partir da descarga da água. Com isso, no anodo, além do desprendimento provocado pela evolução de oxigênio, os adesivos também são degradados.

Por isso, nesse trabalho foi desenvolvido um procedimento de instalação de chapas de silício revestidas com DDB para aplicação em reatores eletroquímicos. Resumidamente, o procedimento consiste na colagem da chapa de silício em uma chapa de aço inoxidável para aumento da resistência mecânica e homogeneização da distribuição de corrente e instalação desse conjunto apropriadamente em um suporte isolante.

Para isso, uma placa de silício condutor do tipo p de dimensões 1x80x90 mm, revestida em um dos lados com um filme de diamante dopado com boro, foi colada em uma placa de aço inoxidável 304, de dimensões 10x80x90 mm. Foi realizada uma inspeção visual das superfícies a serem unidas para se verificar a ausência de ranhuras, rachaduras, trincas, etc, e em seguida verificou-se o encaixe das superfícies. O encaixe foi perfeito, sem a existência de folgas e empenamentos.

A superfície do silício foi lavada com acetona e seca ao ar. A superfície do aço inoxidável foi submetida a um jateamento de areia para remoção de óxidos superficiais e aumento da rugosidade. Em seguida essa superfície foi lavada com acetona e seca ao ar.

Em seguida dissolveu-se 3 a 8 g de uma cola epóxi condutora PX GRAPHPOXY, marca Dylon, em 3 a 10 mL de acetona. Logo após a completa dissolução, aplicou-se uma fina camada de cola de 0,5 a 2 mm de cola sobre toda a superfície de aço inoxidável. Logo em seguida colocou-se a placa de silício sobre a fina camada de cola e aplicou-se uma pressão de fechamento de 0,03 a 0,08 kg cm⁻². O excesso de cola das bordas foi retirado e o conjunto foi colocado em uma estufa. Em seguida realizou-se um aquecimento até 155 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹. O sistema permaneceu nessa temperatura durante 50 minutos. O resfriamento da estufa foi realizado a uma taxa aproximada de 10 °C h⁻¹.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, mediu-se a resistência ôhmica do eletrodo. O valor da resistência medido foi de 1,3 Ω.

Também foi verificado se o processo de colagem foi totalmente uniforme ao longo de todo o perímetro da placa de silício. Se houvesse falta de cola em algum ponto do perímetro entre a placa e o distribuidor de corrente, o apoio mecânico da placa seria comprometido, favorecendo o surgimento de tensões e o aparecimento de trincas ou fissuras na placa de silício.

3.5 - Instalação do anodo de DDB na tampa de fechamento

Após montagem do anodo, o mesmo foi instalado na tampa de fechamento do reator, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.3. Necessariamente, a tampa de fechamento deve ser usinada a partir de um material isolante eletricamente e de elevada resistência mecânica para suportar as tensões de fechamento (Spitzer e Bertazzoli, 2005).

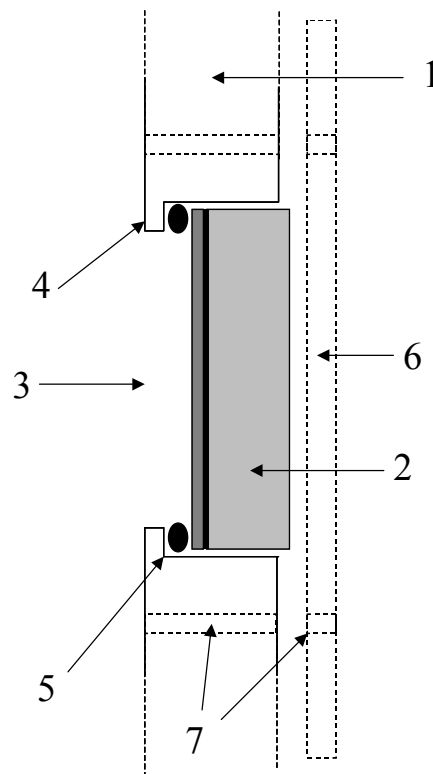


Figura 3.3: Esquema da seção transversal do anodo de diamante sendo instalado em uma tampa de fechamento do reator eletroquímico. Tampa do reator (1), eletrodo (2), abertura para encaixe do eletrodo (3), apoio do eletrodo (4), PTFE (5), tampa de fechamento (6), aberturas (7) para instalação de parafusos.

Conforme mostrado na Figura 3.3, a tampa de fechamento (1), foi usinada em acrílico de modo a permitir a existência de uma abertura em sua superfície (3), de área que permite alojar o eletrodo (2) dentro dessa abertura. No entanto, na abertura da tampa foi usinado um apoio (4), de 5 mm de largura, cuja função é servir de apoio para uma guarnição de PTFE expandido (5) e o eletrodo (2). Esse apoio existe ao longo do perímetro do eletrodo, permitindo a vedação ao longo de todo o perímetro do eletrodo. Quanto maior a largura desse apoio melhor é a sua resistência mecânica, permitindo maiores pressões de fechamento, melhorando a vedação.

A guarnição de PTFE expandido (5) é uma peça essencial para a perfeita vedação do eletrodo (Spitzer e Bertazzoli, 2005). Comercialmente, o PTFE expandido pode ser encontrado na forma de cordões de vários diâmetros, sob a denominação Quimflex[®]. Sua função é garantir uma perfeita vedação e servir como uma espécie de um apoio mecânico macio (tipo “almofada”) para não danificar a superfície do diamante. O PTFE é um material perfluorado bem resistente à oxidação química, especialmente em relação à oxidação provocada pelos radicais HO[•], que são produzidos na superfície do eletrodo de diamante. A guarnição deve possuir o tamanho igual ao perímetro da borda do eletrodo e espessura de 3 a 5 mm. Maiores valores da espessura da guarnição facilitam os processos de vedação e acomodação do eletrodo, no entanto, afastam os eletrodos um do outro, aumentando a queda ôhmica da célula eletroquímica e conseqüentemente o consumo energético.

Para fixação do eletrodo na moldura primeiramente colocou-se a guarnição de PTFE (5) sobre o apoio (4) da tampa (1), como mostrado na Figura 3.2. Em seguida, acomodou-se o eletrodo (2), pressionando a tampa (1) e o eletrodo (2) um contra o outro, com uma tampa de fechamento (6), para provocar a deformação da guarnição (5). As aberturas (7) são as aberturas para parafusos que mantêm unidas a moldura e a tampa de fechamento.

À medida que a guarnição se deformava ela se ajustava sobre as superfícies eliminando todos os pontos de vazamento do eletrólito. Havendo necessidade de remoção do eletrodo de seu suporte há a necessidade de substituição da guarnição de PTFE.

Com esta estrutura de vedação do eletrodo impediu-se qualquer contato do eletrólito suporte com a cola epóxi, evitando a sua hidrólise e eliminando, portanto, possíveis falhas de contato elétrico entre o distribuidor de corrente e a placa de silício revestida com diamante.

3.6 - Sistema de recirculação

O sistema de recirculação (Souza & Bertazzoli, 1997; Widner *et al.*, 1998), de 3,5 L de capacidade, era composto de uma bomba hidráulica, do tipo selo magnética, de 1/6 HP, de um reservatório de PVC, de um amostrador, de um medidor de vazão (*Glymwed*, Itália) e de um condensador reto para auxílio no controle da temperatura. Na Figura 3.3 mostra-se um esquema do sistema de recirculação utilizado.

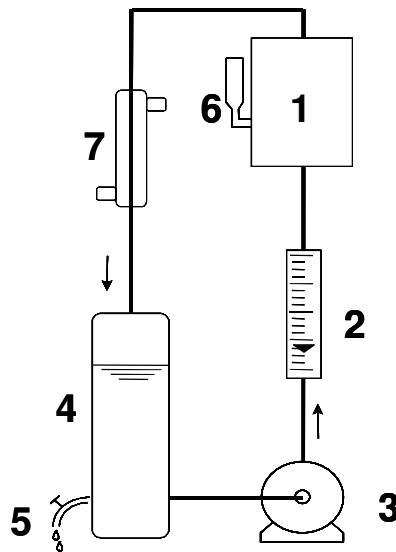


Figura 3.4: Representação do sistema de recirculação utilizado. Reator (1), medidor de vazão (2), bomba hidráulica (3), reservatório (4), amostrador (5), capilar de *Luggin* (6) trocador de calor (7).

Após uma hora de recirculação do eletrólito, a temperatura do eletrólito estabilizava em $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$, portanto, foi essa temperatura utilizada em que todos os experimentos realizados com reatores. A temperatura dos experimentos não realizados com reatores foi de $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

3.7 - Experimentos voltaméticos

Em todos esses experimentos eletroquímicos foram utilizados com um galvanostato/potentiostato, modelo PGSTAT 30, da Autolab. Foi utilizado também um *booster* de corrente de 20 A, da Autolab, para os experimentos em que a corrente excedia 1 A.

Os experimentos voltaméticos realizados com os reatores eletroquímicos foram obtidos em modo hidrodinâmico. Com esse estudo procurou-se identificar possíveis picos de corrente referente a algum processo redox e também se procurou identificar a existência ou não de patamares de corrente limite. Os estudos foram realizados em potenciais anódicos com os materiais de anodos DSA[®] e DDB e em potenciais catódicos utilizando aço inoxidável como catodo. Considerando que os reatores utilizados não possuíam divisão entre os compartimentos catódico e anódico, foi necessário investigar os processos que ocorrem em toda faixa de potencial de estabilidade do solvente.

Considerando uma faixa de potencial anódico, voltametrias cíclicas foram obtidas com o reator 1, a velocidade de $0,42 \text{ m s}^{-1}$, polarizando-se o anodo de DSA[®] na faixa de 0 a 2 V vs. ECS, a 100 mV s^{-1} , na presença de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, a $\text{pH} = 5$, e na presença do eletrólito suporte e de CAP a 400 mg L^{-1} , a $\text{pH} = 5$.

Em potenciais catódicos em um estudo preliminar identificou-se uma região de potencial antes da evolução de H_2 em que a redução do grupo NO_2 da molécula do CAP ocorre. Por isso, voltametrias cíclicas foram realizadas com um catodo de aço inoxidável variando-se a concentração de CAP (119 mg L^{-1} , 227 mg L^{-1} , 333 mg L^{-1} e 437 mg L^{-1}) a velocidade do eletrólito constante de $0,42 \text{ m s}^{-1}$, e variando-se a velocidade de $0,15 \text{ m s}^{-1}$ a $1,06 \text{ m s}^{-1}$ mantendo-se a concentração de CAP igual a 200 mg L^{-1} . A partir dos dados de corrente limite obtidos foi realizado um estudo dos processos de transporte de massa nos regimes de fluxo laminar e turbulento.

Para realização dos experimentos voltaméticos em potenciais negativos, o borbulhamento de N_2 foi realizado no interior das soluções, com o auxílio de uma placa porosa de porcelana, mergulhada no interior das soluções contidas no reservatório do sistema de recirculação.

Borbulhamentos prévios foram realizados durante 15 min, com o sistema de recirculação acionado, e também durante os experimentos.

Também foram realizadas voltametrias cíclicas com o anodo de DDB (reator 3), a velocidade de $0,32 \text{ m s}^{-1}$, polarizando-se o na faixa de 0,4 V a 3 V vs. ECS, na presença do eletrólito suporte para identificação da janela de potencial de estabilidade do solvente, e também na presença de CAP a 400 mg L^{-1} .

Após verificação de ondas de corrente antes do início da reação de evolução do O_2 devido à presença de CAP, um estudo mais detalhado foi realizado na faixa de 0,7 V a 1,25 V vs. ECS e variando-se a concentração de CAP: 100 mg L^{-1} , 200 mg L^{-1} , 300 mg L^{-1} e 400 mg L^{-1} . Após cada voltametria, o anodo de DDB foi polarizado a 3 V, durante 30 s, para remoção de um filme orgânico passivador. A partir de dados de corrente limite, o número de elétrons trocados foi estimado e algumas reações de formação do filme passivador foram propostas.

Nos estudos voltamétricos das soluções de CAP utilizou-se sempre soluções de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, a $\text{pH} = 5$ e velocidades de varredura iguais a 100 mV s^{-1} .

Devido aos problemas de passivação do anodo de DDB antes da evolução do O_2 na presença do CAP, voltametrias foram obtidas de um par redox já muito bem estudado e de comportamento relativamente definido: benzoquinona/hidroquinona.

Para isso, voltamogramas foram obtidos na faixa de 0 a 2,5 V vs. ECS, a 50 mV s^{-1} , para determinação de valores de corrente limite das seguintes soluções de hidroquinona (Ecibra, 99-100%) em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . As concentrações de hidroquinona utilizadas foram: $0,246 \text{ g L}^{-1}$, $0,513 \text{ g L}^{-1}$, $0,786 \text{ g L}^{-1}$ e $1,057 \text{ g L}^{-1}$.

Com a solução de $1,057 \text{ g L}^{-1}$ de hidroquinona, na mesma faixa de potencial, a 50 mV s^{-1} , voltamogramas foram obtidos para determinação de valores de corrente limite em função da vazão. As vazões utilizadas foram 75 L h^{-1} , 100 L h^{-1} , 120 L h^{-1} , 150 L h^{-1} , 200 L h^{-1} e 250 L h^{-1} .

A partir desse estudo utilizando a hidroquinona, dados de constantes de transporte de massa do reator foram obtidos na região de potencial antes da evolução de O_2 , podendo então ser

comparados com os dados de transporte de massa do reator obtidos a partir da oxidação de orgânicos, inclusive CAP, na região de evolução de O_2 .

3.8 - Eletrólises a corrente constante

Eletrólises exaustivas foram realizadas de soluções contendo CAP em modo galvanostático. A partir dessas eletrólises, cinéticas da degradação do CAP foram determinadas em função de diferentes valores de J_{ap} , a vazão constante, e também foi realizado um estudo cinético variando-se a vazão de experimentos realizados sempre em um mesmo valor de J_{ap} . Esses estudos foram realizados para os anodos de DSA[®] e DDB.

Explicando melhor, soluções de CAP a 100 mg L^{-1} foram eletrolisadas, em modo galvanostático, utilizando do anodo de DSA[®] (reator 1), a $v = 0,42 \text{ m s}^{-1}$, utilizando 4 diferentes densidades de corrente: 50 mA cm^{-2} , 100 mA cm^{-2} , 140 mA cm^{-2} e 180 mA cm^{-2} . De modo semelhante, soluções de CAP a 100 mg L^{-1} foram eletrolisadas, em modo galvanostático a 95 mA cm^{-2} , utilizando do anodo de DSA[®] (reator 2), em eletrólises a diferentes vazões, 60 L h^{-1} , 250 L h^{-1} , 420 L h^{-1} , 600 L h^{-1} , 850 L h^{-1} , 1100 L h^{-1} , 1200 L h^{-1} e 1400 L h^{-1} , correspondendo a uma faixa de velocidade linear de $0,08 \text{ m s}^{-1}$ a $1,94 \text{ m s}^{-1}$.

Soluções de CAP a 100 mg L^{-1} e a 400 mg L^{-1} , em $K_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram eletrolisadas, em modo galvanostático, utilizando o anodo de DDB (reator 3), a $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$, utilizando diferentes densidades de corrente: 5 mA cm^{-2} , $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e 30 mA cm^{-2} . Necessitou-se realizar eletrólises em uma concentração maior de CAP para melhorar a razão sinal/ruído nas determinações de DQO e COT.

Soluções de 3 L de CAP a 400 mg L^{-1} , em $K_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, também foram eletrolisadas a 30 mA cm^{-1} , utilizando o anodo de DDB (reator 3), em vazões correspondendo a uma ampla faixa de Reynolds. Cinéticas de degradação do CAP foram determinadas nas vazões de: 80 L h^{-1} , 120 L h^{-1} , 180 L h^{-1} , 240 L h^{-1} , 300 L h^{-1} , 565 L h^{-1} , 700 L h^{-1} e 800 L h^{-1} .

3.9 – Potencias de célula e entre referência e anodo durante eletrólises exaustivas

Durantes as eletrólises exaustivas a corrente constante dados de diferença de potências de célula e entre anodo e eletrodo de referência foram obtidos e esses dados são mostrados na Figura 3.5 e 3.6, representando, respectivamente, os dados obtidos com o reator 1 (anodo de DSA[®]) e com o reator 3 (anodo de DDB). Ao longo das eletrólises, os potenciais permaneciam relativamente constantes, mas eram sensíveis a variação da temperatura. Os dados de ambas as Figura foram obtidas nas eletrólises de soluções de CAP contendo 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄.

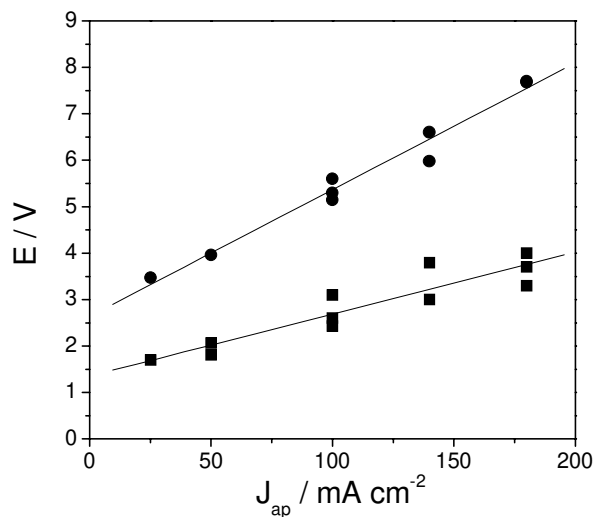


Figura 3.5: Potencial de célula (●) e entre anodo e eletrodo de referência (■) obtidos no reator 1 durante eletrólises de soluções de CAP em meio de K₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹.

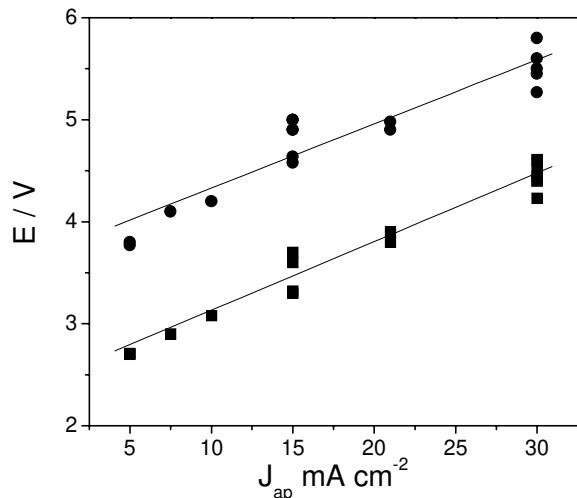


Figura 3.6: Potencial de célula (●) e entre anodo e eletrodo de referência (■) obtidos no reator 2 durante eletrólises de soluções de CAP em meio de K_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.10 - Eletrólises a corrente e potencial simultaneamente variáveis

Considerando eletrólises realizadas na forma de batelo-reciclo, foi observado que a corrente limite da solução diminui com o tempo de processamento. Se a corrente aplicada for mantida constante, a eficiência de corrente gradativamente diminuirá ao longo do experimento.

Por isso, foi proposto realizar eletrólises a potencial e corrente variáveis, com o reator 3, para que o decaimento da corrente limite fosse acompanhado também por um decaimento da corrente aplicada, com o objetivo de melhorar os índices de eficiência de corrente e elétrica. Por isso, as correntes foram aplicadas com decaimentos lineares ou exponenciais, e sempre satisfazendo a condição de $J_{ap} > J_{lim}$, para manter as reações de oxidação controladas pelos processos de transporte de massa.

Para isso foi utilizado o efluente real da indústria Rhodia produtora de fenol e derivados, por conter um amplo espectro de compostos orgânicos recalcitrantes. Com isso também foi possível avaliar como a presença de muitos compostos orgânicos na solução afeta os processos de transporte de massa, em comparação com as soluções de, predominantemente, um único composto, como o CAP.

Realizou-se também um experimento a densidade de corrente constante e igual a 50 mA cm⁻² (experimento 9) para efeito comparativo entre os valores de eficiência de corrente e consumo energético obtidos em cada experimento (eletrólise).

As condições experimentais aplicadas nos experimentos de decaimento linear de J_{ap} são apresentadas na Tabela 3.3 e as condições experimentais aplicadas nos experimentos de decaimento exponencial de J_{ap} são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.3: Dados de J_{ap} a t = 0, tempo total de eletrólise e taxa de decaimento de J_{ap} ((∂J_{ap}/∂t)).

Experimento	J _{ap} em t = 0 / mA cm ⁻²	Tempo de eletrólise / h	(∂J _{ap} /∂t) / A s ⁻¹
1	135	4,94	- 4,76x10 ⁻⁶
2	129	5,32	- 6,00x10 ⁻⁶
3	105	4,94	- 4,86x10 ⁻⁶

Tabela 3.4: Parâmetros das curvas de decaimento exponenciais de J_{ap} aplicadas durante as eletrólises 5, 6, 7 e 8. J_{ap}(t) / mA cm⁻² h⁻¹ = A + B exp(-t / C).

Experimento	A	B	C	Tempo de eletrólise / h
4	10,21	111,2	2,158	6,25
5	9,567	102,9	2,152	5,42
6	8,323	90,62	2,158	6,25
7	7,566	82,38	2,158	6,25
8	6,408	69,93	2,158	6,25

3.11 - Análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Para monitorar as reações, pequenas alíquotas (aproximadamente 10 mL) de solução foram coletadas em certos intervalos. As análises de CLAE foram realizadas com um cromatógrafo líquido de alta eficiência, da *Shimadzu*, modelo LC10AD, (*Kyoto*, Japão). A coluna utilizada foi uma LC18, da Supelcosil™, de dimensões 4,6 mm de diâmetro, 250 mm de comprimento e tamanho de partícula igual a 5 µm. As condições da análise de CLAE foram: temperatura da coluna, 25 °C; comprimento de onda de detecção, 280 nm; fase móvel A, água/acetonitrila (80/20 v/v); fase móvel B, (65/35 v/v); vazão de 1 mL min⁻¹ a 50 % fase A; volume injeção, 20 µL. As fases móveis eram previamente filtradas com uma membrana filtrante de Nylon 66, de 0,45 µm x 47 mm, da Supelco. Aproximadamente 3 min antes do início das análises e durante as mesmas, as fases móveis foram purgadas com hélio. Antes de cada injeção, as amostras eram filtradas utilizando-se uma membrana de 0,45 µm. O tempo de retenção observado para o CAP foi de 9,5 a 10 min. Foram utilizadas as condições analíticas referentes às fases móveis e à coluna C₁₈ sugeridas por Sadana e Ghogare (1991).

Para determinação das concentrações de CAP realizou-se uma curva de calibração na faixa de 5 a 130 mg L⁻¹ de CAP, utilizando soluções padrões nas seguintes concentrações: 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 130 mg L⁻¹.

3.12 - Análises de UV-vis

As análises no UV-vis foram realizadas com um espectrofotômetro *Shimadzu*, modelo UV-1601PC. Utilizou-se cubetas de quartzo, de 1 cm de caminho óptico, e todas as soluções analisadas foram devidamente diluídas, quando necessário, para que os valores de absorvância medidos não ultrapassassem o valor igual a 1. O mesmo instrumento também foi utilizado para análise de cloretos. Antes da realização das leituras, aguardava-se 20 min para estabilização do sinal.

3.13 - Determinação do número de elétrons da reação de redução do CAP a pH = 5

Em uma célula de 200 mL, fechada e de dois compartimentos, foi realizada uma eletrólise a $-0,9$ V vs. ECS, durante 60 min, para a redução eletrolítica do grupo nitro do CAP, sobre platina, a $\text{pH} = 5 \pm 0,3$ e sob borbulhamento constante de N_2 . O borbulhamento garantiu a agitação da solução. O monitoramento do pH foi realizado um eletrodo de potencial de hidrogênio instalado na célula e o controle do pH foi realizado adicionando-se pequenas alíquotas de $10 \mu\text{L}$ de uma solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} durante a eletrólise. O incremento de volume devido a essas adições foi desprezado. A solução continha 224 mg L^{-1} de CAP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 . Também foi realizada uma eletrólise nas mesmas condições com uma solução contendo apenas o K_2SO_4 . Esse experimento foi realizado em duplicata.

Utilizou-se também um procedimento de redução química do grupo nitro do CAP com Zn^0 em pó em pH ácido para efeito comparativo com o eletroquímico (Feng *et al.*, 1998). A redução química foi realizada a $\text{pH} = 3,8$ ajustado com HCl, com uma solução contendo 54 mg L^{-1} de CAP. Após as reações, os espectros de UV-vis foram obtidos das soluções obtidas nas etapas eletroquímica e química, e ao compara-los foi possível identificar, em ambos, uma banda de absorção da hidroxilamina.

3.14 - Determinação das concentrações de demanda química de oxigênio (DQO)

Foram realizadas análises de demanda química de oxigênio (DQO) com um analisador HACH, modelo DR/2010. Em um tubo, foram adicionados 40 mg de HgSO_4 (Synth, 98%), $2,50 \text{ mL}$ de H_2SO_4 (conc) (Ecibra, 95-98%), contendo $0,36 \%$ de Ag_2SO_4 (Synth, 99%), adicionando-se cuidadosamente em seguida $0,300 \text{ mL}$ de água destilada, seguido de $0,500 \text{ mL}$ de uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N e $2,00 \text{ mL}$ da amostra. Os tubos tampados hermeticamente eram aquecidos a 150°C , durante 2 h . Após resfriamento, os tubos eram limpos com uma flanela macia e analisados a 620 nm no analisador Hach (Hach, 1997)

Nessa temperatura, os compostos orgânicos são oxidados pelos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, havendo a formação de íons Cr^{3+} , de coloração verde. Os íons Ag^+ agem como catalisadores e os íons Hg^{2+} como complexantes de cloretos interferentes (Hach, 1997).

Esse procedimento foi calibrado a partir de uma solução de fenol a 100 mg L⁻¹. Realizando a calibração em triplicada, o valor obtido da DQO foi igual a 95% em relação ao valor esperado para a mesma solução.

3.15 - Determinação das concentrações de carbono orgânico total (COT)

A determinação de COT foi realizada com um analisador da *Shimadzu*, modelo TOC 5000 A. O princípio da análise consiste na incineração do carbono total (CT) contido na amostra com o auxílio de um catalisador de Pt a 680 °C. O CO₂ produzido é resfriado, desunificado e quantificado em um analisador de infra-vermelho. Em seguida, o carbono inorgânico (CI) é quantificado a partir da acidificação de uma alíquota da amostra seguido de arraste do CO₂ inorgânico com um gás inerte até o detector. O valor de COT é determinado a partir da diferença entre CT e CI (Shimadzu, 1997).

O equipamento foi calibrado utilizando-se uma solução padrão de CT, de 1000 mg C L⁻¹, obtida a partir da dissolução de 2,125 g de biftalato de potássio em 1 L de água deionizada, e utilizando uma solução padrão de CI, de 1000 mg C L⁻¹, obtida a partir da dissolução de 3,50 g de bicarbonato de sódio em 1 L de água deionizada (Shimadzu, 1997).

3.16 - Identificação de subprodutos via espectroscopia de massas

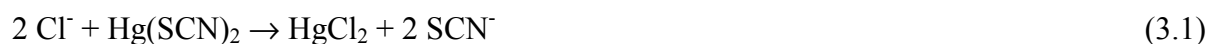
A técnica de espectroscopia de massas de ionização por *eletrospray* (ESI-MS, Q-Tof Micromass) foi utilizada para o monitoramento da degradação e a identificação dos principais intermediários formados durante eletrólises de soluções de CAP a 100 mg L⁻¹, a 100 mA cm⁻², utilizando o reator 1, a 500 L h⁻¹. Essas análises foram realizadas em colaboração Prof. Dr. Marcos Eberlin, do Laboratório Thomson – IQ/Unicamp.

Para as análises de ESI-MS foi necessário extrair o eletrólito suporte de cada amostra com um cartucho de C-18 tipo Sep-Pak[®]. Primeiramente, com uma seringa de 10 mL, adicionava-se 3 mL de acetonitrila (Tedia, padrão CLAE), em seguida 3 mL da amostra, seguindo 3 mL de água destilada, seguido de 2 mL de acetonitrila para extração dos compostos orgânicos retidos no

cartucho C-18. À fração coletada adicionava-se 50 µL de NH₄OH_(conc) ou CH₃COOH_(conc) e em seguida adicionava-se uma fração dessa solução no analisador de massas. Nessa técnica, a solução é pulverizada em uma câmara de vácuo para a evaporação do solvente. Com a redução e extinção do volume da gota, os íons são eventualmente transferidos para a fase gasosa em um processo brando e eficaz.

3.17 - Determinação das concentrações de Cl⁻ em solução

A análise de cloretos em solução foi realizada a partir do método de tiocianato de mercúrio (HACH, 1997). O método consiste na reação do cloreto com o tiocianato de mercúrio com a liberação dos íons tiocianato, conforme mostrado na equação 3.1. Os íons tiocianato, por sua vez, reagem com os íons Fe³⁺ para formarem o complexo de tiocianato férrico de coloração alaranjada, equação 3.2. A quantidade de complexo formado é proporcional à quantidade de cloreto na solução.



Para isso, em cada determinação utilizou-se 2,5 mL de amostra, na qual era adicionada 200 µL de solução de tiocianato de mercúrio a 1,5 g L⁻¹ (HACH, 22121-29) e em seguida, era adicionado 100 µL de uma solução de íons férrico (5 a 10 % de perclorato férrico, HACH, 22122-42). Após dois minutos, a absorbância da amostra era determinada a 455 nm. Para isso, uma curva de analítica foi construída na faixa de 0 a 25 mg L⁻¹ de Cl⁻, como mostrado na Figura 3.7.

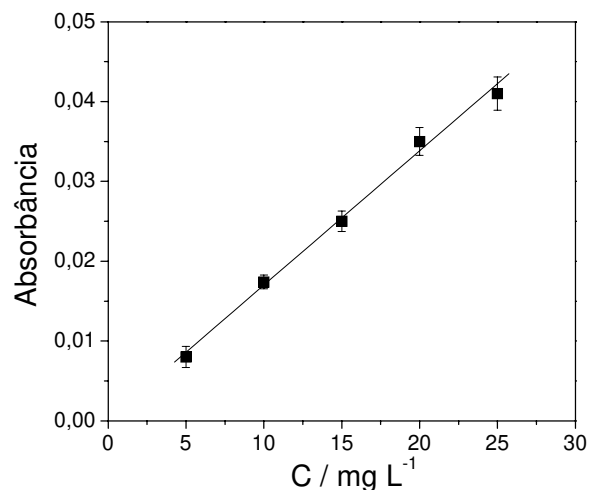


Figura 3.7: Curva analítica para determinação de Cl⁻ pelo método de tiocianato de mercúrio. Comprimento de onda = 455 nm.

3.18 - Determinação das concentrações de H₂O₂ em solução

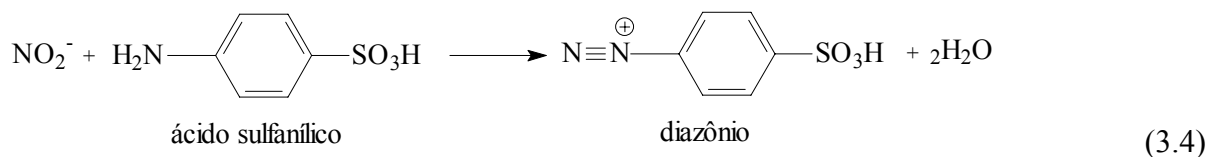
Concentrações de H₂O₂ foram determinadas utilizando-se o titulador *Metrohm*, modelo 402 *Tritino*, usando um eletrodo indicador Pt combinado com um eletrodo de calomelano saturado, e como titulante uma solução de KMnO₄ 0,0205 mol L⁻¹, padronizada com oxalato de sódio, seco a 120°C, durante 120 minutos. Amostras de 1 a 5 mL da amostra foram tituladas em um meio de H₂SO₄ a 5 % V/V.

3.19 - Determinação das concentrações de NO₃⁻ em solução

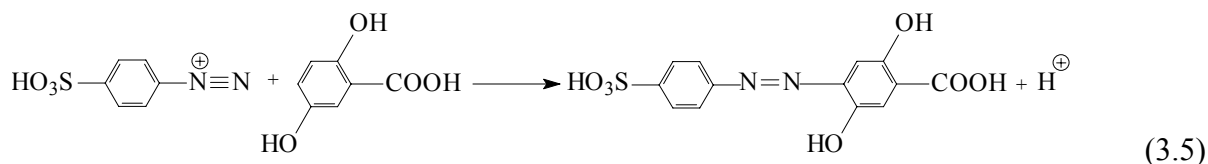
As concentrações de NO₃⁻ em solução foram determinadas pelo método de redução do NO₃⁻ a NO₂⁻ na presença de cádmio, equação 3.3: (Eaton *et al.*, 1995; Hach, 1997)



Os ions NO₂⁻ em meio ácido reagem com o ácido sulfanílico, formando um sal de diazônio, equação 3.4:



O sal de diazônio reage com o ácido 2,5-dihidroxibenzoico, forma o ácido 3-(3-sulfofenilazo)-2,5-dihidroxibenzoico, de coloração amarelada em solução, equação 3.5:



As análises foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro UV-vis da *Shimadzu*, modelo UV-1601PC, ajustado 400 nm. Para isso, colocava-se 5.0 mL da amostra em um tubo de ensaio, em seguida adicionava-se o conteúdo do envelope *Nitraver 5* (Hach, 14035-99), e agitava-se o tubo durante 1 min, seguido de 5 min de repouso. Em seguida, a solução era transferida para a cubeta e o valor da absorvância era determinado. Construiu-se uma curva analítica, conforme mostrado na Figura 3.8, utilizando-se soluções padrões de NaNO_3 a 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} .

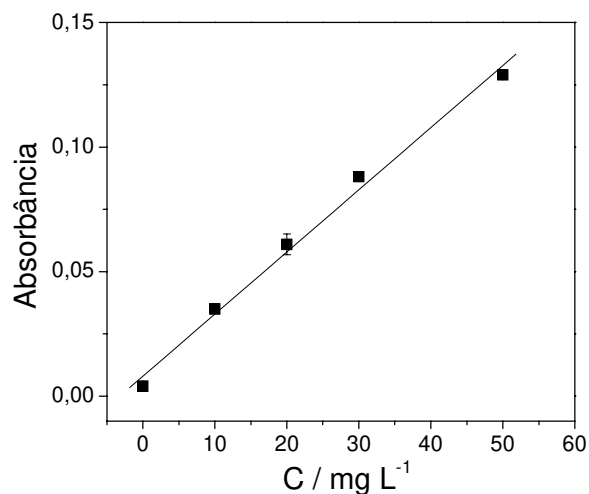


Figura 3.8: Curva analítica para determinação de NO_3^- pelo método de redução com cádmio e NO_2^- . Comprimento de onda = 400 nm.

3.20 - Determinação dos valores de pH em solução

As medidas de pH foram realizadas com um eletrodo de vidro combinado da marca Digimed, conectado a um analisador da marca Orion, modelo 720A.

3.21 - Determinação dos valores de condutividade em solução

As medidas de condutividade foram realizadas com um condutivímetro portátil da marca Orion, modelo 115.

Capítulo 4

Resultados obtidos com um anodo de DSA[®]

4.1 - Estudo voltamétrico em sobrepotenciais positivos sobre DSA[®]

Primeiramente, um estudo voltamétrico foi realizado com o reator 1 para a identificação de potenciais de possíveis reações redox na região de potencial de estabilidade do solvente.

Os experimentos de voltametria hidrodinâmica foram realizados com o próprio reator eletroquímico, operando a uma vazão de 500 L h^{-1} , correspondendo a uma velocidade linear igual a $0,42 \text{ m s}^{-1}$. No primeiro experimento foram realizadas voltametrias deslocando o potencial para valores mais positivos utilizando o eletrodo de DSA[®] como eletrodo de trabalho. Em um segundo experimento, foram realizadas voltametrias em potenciais varrendo o potencial para valores mais negativos utilizando o eletrodo de aço inoxidável como eletrodo de trabalho. Foi investigado também a existência ou não de pares redox do CAP em potenciais negativos sobre o aço inoxidável pois o CAP sofre redução sobre catodos de grafite (Feng *et al.*, 1998), e também porque o reator utilizado não era dividido em compartimentos anódicos e catódicos por uma membrana.

Na Figura 4.1 voltametrias cíclicas são observadas na faixa 0 a 2 V *vs.* ECS, obtidas sobre o anodo de DSA[®]. Na faixa de 0 a 1 V não são observadas ondas de oxidação do CAP. Com isso constata-se que o revestimento de $70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$ não possui atividade eletrocatalítica para a oxidação do CAP na região de estabilidade da água.

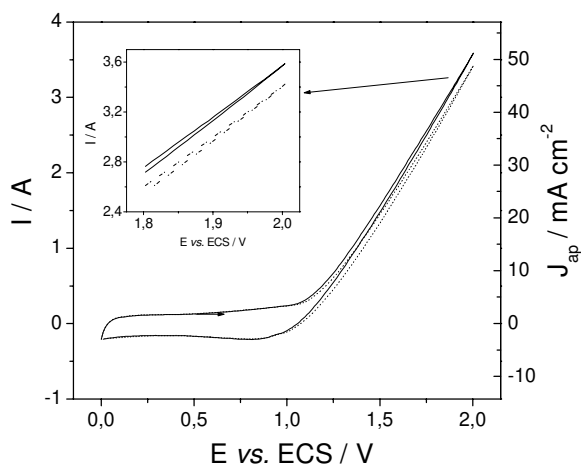


Figura 4.1: Voltamogramas obtidos na faixa de 0 a 2 V vs ECS, utilizando o eletrodo de DSA[®] como eletrodo de trabalho, na presença de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte (linha contínua) e na presença do eletrólito suporte e de CAP a 400 mg L⁻¹ (linha pontilhada). No detalhe é observada uma ampliação das respostas voltamétricas obtidas na faixa de 1,8 a 2 V. Varredura de 100 mV s⁻¹.

A partir de 1 V é observado o aumento das correntes anódicas devido à reação de evolução de oxigênio. Contudo, é observado que, em função da presença do CAP, o sobrepotencial da reação de evolução de oxigênio aumenta. Como consequência, as correntes anódicas observadas acima de 1 V na presença do CAP são menores do que na presença apenas do eletrólito suporte. Ou seja, a oxidação do CAP ocorre no anodo de DSA[®] em potenciais em que a evolução de oxigênio é simultânea.

A oxidação de compostos orgânicos com esse tipo de revestimento ocorre a partir da transferência de átomos de oxigênio da água para o composto orgânico. Essa transferência ocorre pela intercessão de grupos superficiais do revestimento de óxido metálico do eletrodo, ativados a partir da descarga da água (Fóti *et al.*, 1997 Simond *et al.*, 1997).

Nessa primeira etapa, com a descarga da água há a formação de radicais hidroxila ([•]OH) que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso dos eletrodos do tipo 70TiO₂-30RuO₂,

no revestimento a espécie RuO_2 , há a formação das espécies RuO_{x+1} , como já mostrado na equação 2.5.

As espécies RuO_{x+1} e $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$ são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos, conforme mostrado nas equações 2.6 e 2.7 e também responsáveis pela desprendimento de oxigênio, conforme mostrado nas equações 2.8 e 2.9. As reações de oxidação e de desprendimento de oxigênio são reações competitivas e ambas consomem as espécies RuO_{x+1} e $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$ resultando na regeneração do óxido metálico RuO_x .

Considerando os voltamogramas da Figura 4.1, a diminuição das correntes de evolução de O_2 acima de 1 V em função da presença de CAP pode ser devido à inibição da formação das espécies $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$ e conseqüentemente a formação de O_2 , ao consumo das espécies $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$ e RuO_{x+1} resultando em uma diminuição das correntes associadas à evolução de oxigênio (Malpass & Motheo, 2003), ou devido a presença de espécies orgânicas em determinados sítios ativos da superfície (por efeito de adsorção ou polimerização), resultando no aumento da queda ôhmica do sistema.

Em comparação com alguns estudos já divulgados na literatura, compostos orgânicos podem diminuir ou aumentar o sobrepotencial da reação de evolução de O_2 em anodos de óxidos condutores. A $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2CO , em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 constata-se a diminuição do sobrepotencial da evolução de O_2 no anodo de $70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$ ou o aumento desse sobrepotencial na presença de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (Malpass & Montheo, 2003). De modo semelhante, soluções de i-propanol em H_2SO_4 1 mol L^{-1} também antecipam a reação de evolução de O_2 em anodos de Ti/IrO_2 , enquanto que soluções de ácido maleico aumentam o sobrepotencial sobre esse mesmo anodo (Fóti *et al.*, 1997).

4.2 - Estudo voltamétrico em sobrepotenciais negativos sobre aço inoxidável

Também foram obtidas respostas voltamétricas de soluções contendo CAP utilizando o eletrodo de aço inoxidável 316 do reator 1 como eletrodo de trabalho. As curvas voltamétricas, mostradas na Figura 4.2, foram realizadas na faixa de 0 a $-0,95 \text{ V vs. ECS}$. Utilizou-se uma solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 5$ e soluções de CAP a 119 mg L^{-1} , 227 mg L^{-1} , 333 mg L^{-1} e

437 mg L⁻¹. No detalhe, mostra-se a variação da corrente (Δi) em função da concentração de CAP no potencial de $-0,9$ V.

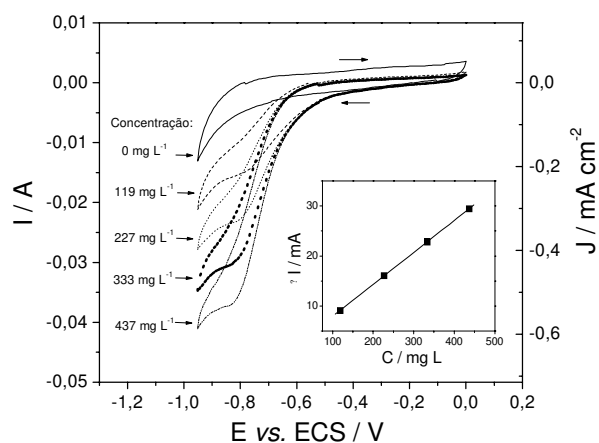


Figura 4.2: Respostas voltamétricas do eletrodo de aço inoxidável 316 em soluções contendo diferentes concentrações de CAP. No detalhe, a variação de corrente (Δi) em função da concentração de CAP a $-0,9$ V. Velocidade de varredura igual a 100 mV s⁻¹.

É observado que a partir de $-0,4$ V as correntes catódicas dos voltamogramas obtidos na presença do CAP são maiores do que na presença do eletrólito suporte apenas. A partir de $-0,8$ V é observado a formação de um patamar de corrente indicando que a partir desse potencial a reação passa a ser controlada pelos processos de transporte de massa. Foi observado também que os valores de corrente limite são proporcionais às concentrações de CAP, na faixa de 119 mg L⁻¹ a 437 mg L⁻¹, conforme verificado no detalhe da Figura 4.2.

Com esses resultados verifica-se que o CAP pode ser reduzido na superfície do aço inoxidável. Portanto, considerando um reator eletroquímico sem separação por uma membrana entre os compartimentos anódico e catódico e que o mesmo seja utilizado com o objetivo de oxidar compostos orgânicos em solução (com anodos de DSA[®] ou DDB), reações de redução do grupo nitro do CAP, e do grupo nitro de eventuais subprodutos formados nos processos anódicos, também ocorrerão no catodo. Com isso, tanto as reações catódicas e como as anódicas contribuirão para a diminuição da concentração do CAP em solução, apesar da possibilidade da espécie reduzida no catodo ser oxidada novamente no anodo, haverá a contribuição de ambos os processos nas cinéticas de decaimento da concentração de CAP em função do tempo de eletrólise.

A regeneração da espécie HO-NH-CAP a O₂N-CAP no anodo, apesar de possível, considera-se pouco provável, pois sob intensa evolução de O₂ no anodo, qualquer outro grupo funcional do CAP é passível de oxidação, gerando portanto, não O₂N-CAP, mas O₂N-subproduto.

Em um trabalho publicado recentemente por Hattori e colaboradores (2003) também foi constatado uma contribuição positiva dos processos catódicos no tratamento eletroquímico de soluções contendo um corante amarantho. Observaram que as taxas de eliminação da coloração dependiam também do material utilizado como catodo. Observaram que o anodo DDB e o catodo Ti apresentaram os melhores desempenhos. Por outro lado, a mineralização do corante e dos intermediários produzidos catodicamente era realizada a uma velocidade maior com um anodo de DDB do que com um anodo de Pt.

4.3 - Determinação do número de elétrons da reação de redução do CAP

Foram realizadas eletrólises a -0,9 V vs. ECS, sob constante nitrogação, para determinação do número de elétrons trocados durante a reação de redução do CAP a pH = 5 ± 0,3. Eletrólises foram realizadas em uma solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e em uma solução de CAP a 224 mg L⁻¹.

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores de carga obtidos na eletrólise do eletrólito suporte (q_{br}), na eletrólise da solução de CAP (q_{CAP}), a diferença entre esses valores de carga calculada pela equação (4.1) (Δq), o número de moles de CAP consumido em cada eletrólise (Δmol_{CAP}), e o número de elétrons n calculado pela equação (4.2) :

$$\Delta q = q_{CAP} - q_{br} \quad (4.1)$$

$$n = \frac{\Delta q}{F \Delta n_{CAP}} \quad (4.2)$$

Com a determinação do número de elétrons da reação de redução do CAP a pH = 5 pode-se determinar a reação de redução do antibiótico (equação 4.3). Considerando 4 elétrons trocados,

a reação de redução consiste na redução do grupo nitro do CAP (O_2N-) em hidroxilamina (HO-NH-).

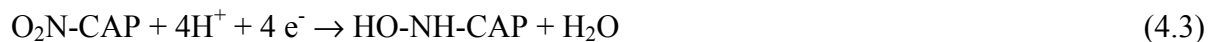


Tabela 4.1: Número de elétrons (n) trocados na reação de redução do CAP a pH = 5

	q_{CAP} / C	q_{br} / C	$\Delta q / C$	$\Delta mol_{CAP} / mol$	n
experimento 1	4,86	1,17	3,69	$0,92 \times 10^{-5}$	4,2
experimento 2	4,84	1,16	3,68	$0,93 \times 10^{-5}$	4,1

A presença de hidroxilamina na solução após a eletrólise a $-0,9$ V foi confirmada a partir da obtenção do espectro UV-vis dessa solução. Para comparação, obteve-se também o espectro UV-vis da solução de CAP tratada com Zn metálico, em pó, a pH = 3,8, acidificada com HCl, meio pelo qual também se gera hidroxilamina. Esses espectros, juntamente com o espectro de uma solução padrão de CAP, são mostrados na Figura 4.3.

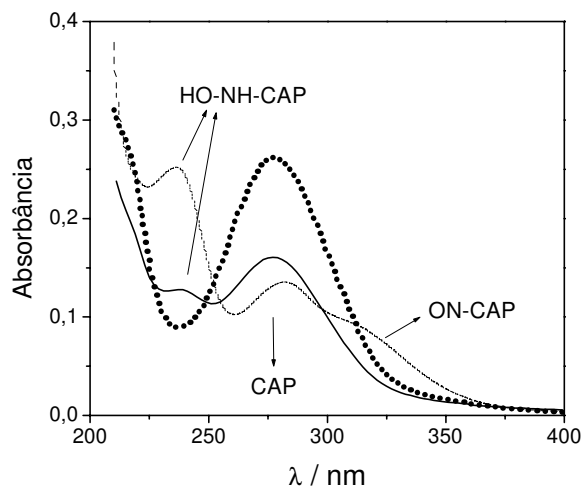


Figura 4.3: Espectros de absorvância UV-vis de uma solução contendo CAP (■), de uma solução de CAP após 60 min de eletrólise a $-0,9$ V sobre Pt (—) e de uma solução de CAP após redução com Zn a pH = 3,8 (·····).

Os produtos da reação de redução do grupo NO_2 pelo zinco metálico dependem do pH da solução em que essa reação é realizada. Em meio fortemente ácido, $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ por exemplo, o principal produto da reação é a amina ($\text{H}_2\text{N-}$). Em soluções ácidas mais diluídas, a redução parcial do grupo nitro ocorre com a formação das funções hidroxilamina (HO-NH-) e nitroso (ON-) (Feng *et al.*, 1998). Por esse motivo, a redução do CAP com Zn foi realizada em $\text{pH} = 3,8$ para a obtenção de hidroxilamina e para a comparação de seu espectro UV-vis com o espectro do produto formado na eletrólise a $-0,9 \text{ V}$.

Analisando os espectro da Figura 4.3, observam-se bandas de absorção do CAP a 278 nm , da HO-NH-CAP a 236 nm e do NO-CAP a 314 nm . Após a eletrólise a $-0,9 \text{ V}$ foi observada somente uma banda de absorção correspondente à hidroxilamina, enquanto após a redução com zinco, foram observadas também as bandas de absorção da hidroxilamina e do NO-CAP . Portanto, a partir do aparecimento da banda em 236 nm e da determinação do número de elétrons da reação confirma-se que grupo NO_2 do CAP é reduzido à hidroxilamina em $\text{pH} = 5$.

Com a geração da hidroxilamina há a formação de um novo par redox em solução, em potenciais mais positivos, entre HO-NH-CAP/NO-CAP . No entanto, a oxidação da hidroxilamina a NO-CAP é um processo desfavorecido em pH ácido, um dos motivos de não se observar um par redox nos voltamogramas da Figura 4.2. O outro motivo da não observação de um par redox na Figura 4.2 seria o efeito da renovação da solução próxima ao catodo, pois as voltametrias da Figura 4.2 foram realizadas em modo hidrodinâmico. A hidroxilamina produzida na primeira varredura seria arrastada da superfície do catodo para o interior da solução a ponto de, após a reversão do sentido da varredura, não haver hidroxilamina suficiente para ser oxidada a NO-CAP para produzir um pico de corrente detectável.

No trabalho de Feng e colaboradores (1998), utilizando um catodo de grafite e em pH ácido, também não foi observado o par redox HO-NH-CAP/NO-CAP em voltamogramas obtidos a partir de uma solução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CAP. Observaram apenas um pico de redução do $\text{NO}_2\text{-CAP}$ a HO-NH-CAP em $-0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, em um meio de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, em $\text{pH} = 8$, foi possível observar um par redox em torno de $-0,1 \text{ V}$, correspondendo ao para redox HO-NH-CAP/NO-CAP .

Em função desses resultados, ao se eletrolisar uma solução de CAP em um reator de um compartimento, composto de um catodo de aço inoxidável e um anodo de DSA[®] (ou DDB), uma das reações possíveis no catodo é a redução do grupo nitro a hidroxilamina da molécula de CAP. No entanto, é pouco provável que a hidroxilamina seja oxidada a NO-CAP no anodo, visto que o pH no anodo, sob intensa evolução de O₂, é sempre ácido. Do mesmo modo, no catodo, sob condições de intensa evolução de H₂, o pH no catodo é sempre alcalino e isso desfavorece a reação de redução do grupo nitro a hidroxilamina. Essas condições são muito diferentes das condições de eletrólise realizada para determinação do número de elétrons da reação de redução. Nesse caso, foi aplicado um potencial igual a -0,9 V e sob condições de evolução de H₂ bem menos intensa.

A exemplo da redução eletroquímica do grupo NO₂ do nitrobenzeno, vários produtos podem ser formados dependendo da natureza do eletrodo e das condições da solução, nos quais se incluem a fenilhidroxilamina (PhNHOH), a anilina (PhNH₂), o azobenzeno (Ph-N=N(O)-Ph) e o azo benzeno (Ph-N=N-Ph) (Oliveira, 2003).

Em um trabalho cujo objetivo era oxidar eletroquimicamente p-nitrofenol sobre um anodo de DDB mas utilizando um reator de um compartimento e com um catodo de aço inoxidável 304, foi observada a formação de um filme sólido e de coloração marrom na superfície do catodo, durante as eletrólises exaustivas (Cañizares *et al.*, 2004d). Segundo os autores, no catodo o nitrobenzeno era reduzido a anilina, e sob as condições de pH básico, a anilina se polimerizava formando o filme acima citado.

Da mesma forma, um filme sólido e de coloração marrom foi observado sobre o catodo de aço inoxidável utilizado no reator 1 desse trabalho. No entanto, o filme formado devido a polimerização do CAP não era capaz de passivar o catodo. Era possível utilizar o reator durante dezenas de horas sem necessitar qualquer rotina de manutenção e limpeza. Por esse motivo, utilizou-se um catodo de Pt para se determinar o número de elétrons da reação de formação da HO-NH-CAP. A partir da comparação entre as características físicas do filme observado nesse trabalho e do filme descrito no trabalho de Cañizares e colaboradores (2004d), possivelmente as mesmas reações de polimerização que ocorrem para o nitrobenzeno também ocorrem para o CAP.

Com a utilização de um reator eletroquímico de um compartimento em eletrólises de CAP verifica-se que há a formação de intermediários estruturalmente muito semelhantes ao CAP e que podem representar alguma toxidez em potencial, no entanto, com o prosseguimento da eletrólise, os intermediários que são eventualmente gerados no processo catódico, também são oxidados a CO_2 e H_2O pelos processos anódicos.

Sendo assim, para esse tipo de tratamento a utilização de uma membrana para separar os compartimentos anódico e catódico é dispensável. Para uma posterior aplicação desse processo em escala industrial, a não utilização de membrana simplifica em muito o projeto inicial do reator, assim como os seus custos de instalação e operação.

4.4 - Constante de transporte de massa do processo catódico

Dispondo de valores de corrente limite em função da concentração do CAP, como mostrado no detalhe Figura 4.2 e do número de elétrons trocados da reação correspondente, pode-se calcular a constante de transporte de massa da reação de redução do CAP na superfície do catodo de aço inoxidável (k_c) a partir da equação 2.18.

O valor calculado de k_c obtido foi igual a $7,6 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ e o valor multiplicado pela área de reação A_c é igual a $5,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

4.5 - Variação de ($k_c A_c$) em função da velocidade linear do eletrólito

Também foi realizado um estudo voltamétrico sobre o aço inoxidável mantendo-se a concentração do CAP a 200 mg L^{-1} , variando-se a velocidade linear do eletrólito (ϑ). Foram obtidas voltametrias lineares na faixa de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $-1,1 \text{ V vs. ECS}$, variando a velocidade da solução entre $0,15 \text{ m s}^{-1}$ a $1,06 \text{ m s}^{-1}$. Os resultados são apresentados na Figura 4.4.

A partir dos dados da Figura 4.4, calculou-se os valores de ($k_c A_c$) em função de da velocidade linear do eletrólito. Na Figura 4.5 é observado um contínuo aumento do produto $k_c A_c$ em função da velocidade.

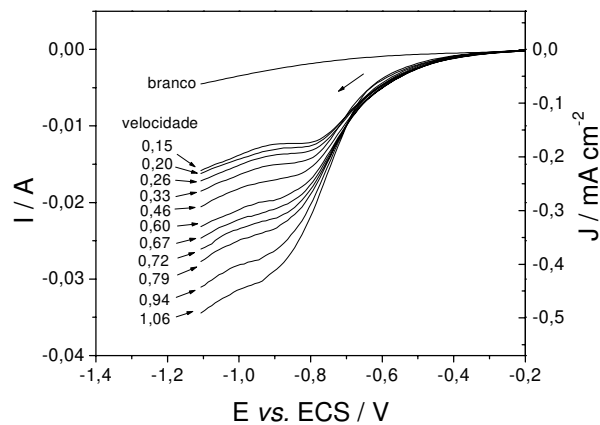


Figura 4.4: Variação da corrente limite de redução do CAP em diferentes velocidades lineares do fluido. Velocidade de varredura igual a 100 mV s^{-1} .

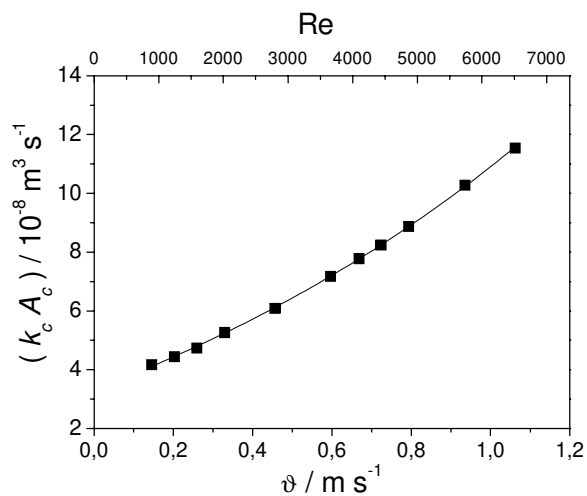


Figura 4.5: Variação de $(k_c A_c)$ em função de da velocidade linear do eletrólito (ϑ). Número de Reynolds (Re) calculado conforme equação 6.2. $(k_c A_c)$ calculados a partir dos valores de Δi_{lim} a $-0,95 \text{ V}$.

4.6 - Experimentos galvanostáticos para degradação do CAP: efeito da variação da densidade de corrente e da velocidade linear do eletrólito

Diferentes eletrólises foram realizadas, a corrente constante, para a degradação do CAP e de seus subprodutos por oxidação e redução simultâneos. Em um primeiro momento, foram realizadas eletrólises em diferentes densidades de corrente mantendo a vazão constante, e posteriormente, foram realizadas eletrólises a uma densidade de corrente constante e variando-se a vazão. Assim foi possível verificar o efeito da variação da densidade de corrente e da vazão na degradação do CAP e determinar as melhores condições de operação do reator.

As curvas de decaimento da concentração do CAP, obtidas em eletrólises nas densidades de corrente 50 mA cm^{-2} , 100 mA cm^{-2} , 140 mA cm^{-2} e 180 mA cm^{-2} são mostradas na Figura 4.6. Nesses experimentos a vazão foi mantida constante em 500 L h^{-1} ($0,42 \text{ m s}^{-1}$). Nessa Figura é observado que a velocidade de degradação aumenta com a corrente até atingir um limite em 140 mA cm^{-2} .

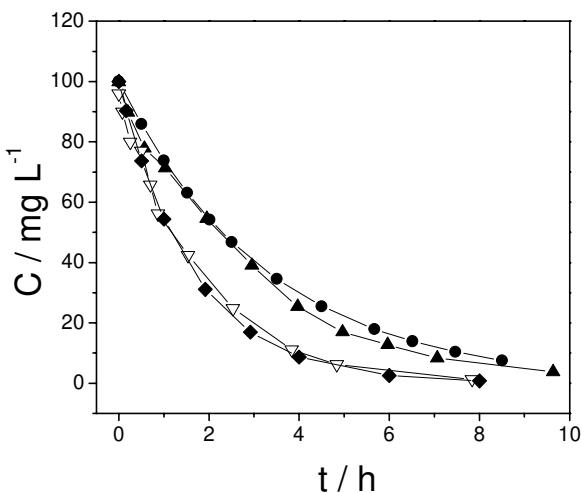


Figura 4.6: Efeito da densidade de corrente (J_{ap}) no decaimento da concentração de CAP: 50 mA cm^{-2} (●); 100 mA cm^{-2} (▲); 140 mA cm^{-2} (▽) e 180 mA cm^{-2} (◆).

O efeito da variação da vazão de recirculação sobre as velocidades de degradação do CAP foi estudado na faixa de 60 L h^{-1} a 1400 L h^{-1} (velocidade linear de $0,08 \text{ m s}^{-1}$ a $1,94 \text{ m s}^{-1}$),

usando uma densidade de corrente de 95 mA cm^{-2} . Foi observado que, quanto maior a vazão maior é a velocidade de degradação do CAP e, como consequência, também foram observados decaimentos tipo exponenciais, conforme se observa na Figura 4.7. A faixa de vazões utilizadas corresponde a valores de Reynolds de 362 a 8458, o que significa operar o reator desde um regime de fluxo laminar até o turbulento.

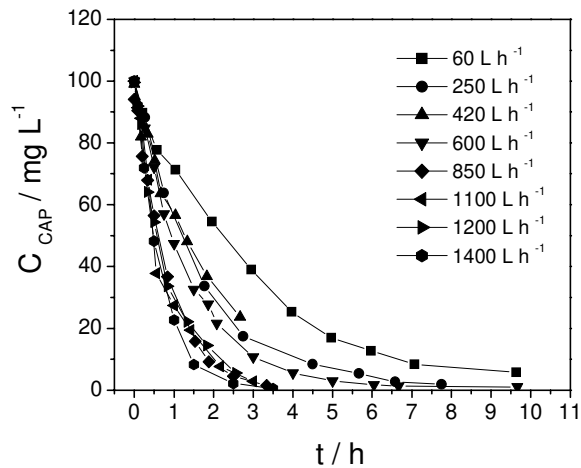


Figura 4.7: Efeito da vazão de recirculação no decaimento da concentração do CAP (correspondendo a velocidades na faixa de $0,08 \text{ m s}^{-1}$ a $1,94 \text{ m s}^{-1}$).

4.7 - Estudo das cinéticas de degradação

Para um decaimento de pseudo-primeira ordem, a concentração da espécie de interesse varia em função do tempo segundo a equação abaixo:

$$\frac{dC_{(t)}}{dt} = -st \quad (4.4)$$

Integrando-se a equação acima no intervalo de 0 ao tempo t , tem-se:

$$C_{(t)} = C_{(0)} \exp(-st) \quad (4.5)$$

Considerando a forma logarítmica da equação acima:

$$\ln(C_{(t)}/C_{(0)}) = -st \quad (4.6)$$

a constante s pode ser determinada aplicando-se a relação (4.6) nos dados de decaimento da espécie de interesse. Ou seja, a constante s será igual a inclinação das curvas $\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs. t e é um indicativo do desempenho do reator eletroquímico.

Considerando que a degradação do CAP ocorre em função das contribuições anódica e catódica, a constante s torna-se proporcional à constante de transporte de massa aparente do processo anódico (k_a) e à constante de transporte de massa catódica (k_c), ponderadas pelas áreas dos eletrodos:

$$s = \left(\frac{k_a A_a + k_c A_c}{V} \right) \quad (4.7)$$

onde V é o volume da solução tratada.

Contudo, considerando que a área geométrica de anodo, A_a , é igual a área de catodo, A_c , tem-se que:

$$s = \frac{(k_a + k_c)}{V} A \quad (4.8)$$

Utilizando os dados das Figuras 4.6 e 4.7, e considerando um decaimento de pseudo-primeira ordem das concentrações, a relação $\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs. t foi calculada, obtendo-se as curvas mostradas nas Figuras 4.8 e 4.9. Com a obtenção de linhas retas da relação $\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs. t foi confirmado que o decaimento da concentração do CAP segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

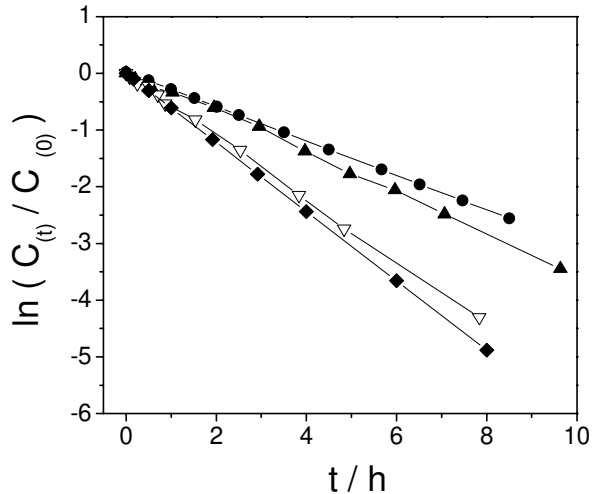


Figura 4.8: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise obtidas em diferentes densidades de corrente: 50 mA cm⁻² (●); 100 mA cm⁻² (▲); 140 mA cm⁻² (▽) e 180 mA cm⁻² (◆).

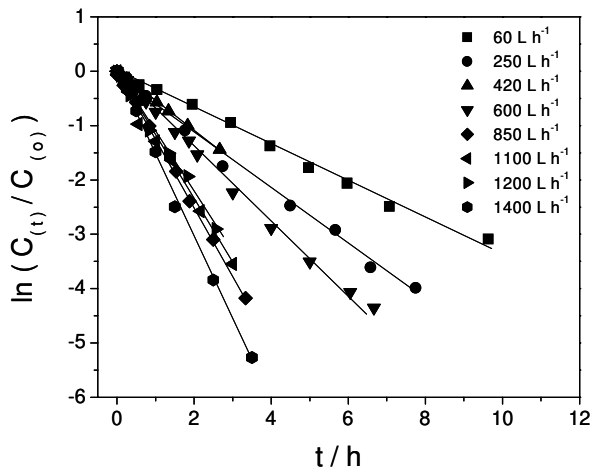


Figura 4.9: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise realizadas em diferentes vazões. $J_{ap} = 95$ mA cm⁻².

Com a determinação dos valores de s foi possível verificar o desempenho da célula eletroquímica em função da variação da densidade de corrente (J_{ap}) e da velocidade (ϑ) e, conseqüentemente, determinar as melhores condições de operação da mesma. Na Figura 4.10 mostra-se a variação de $(k_a A_a + k_c A_c)$ em função de J_{ap} . Na Figura 4.11 mostra-se a variação de $(k_a A_a + k_c A_c)$ em função de ϑ .

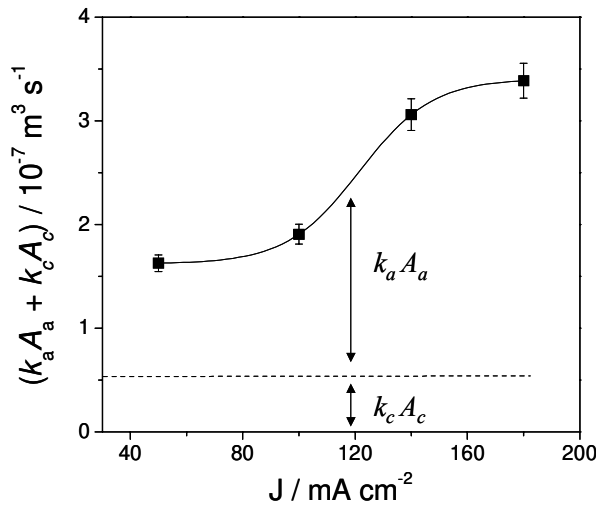


Figura 4.10: Variação de $(k_a A_a + k_c A_c)$ em função de J_{ap} . $(k_a A_a + k_c A_c)$ calculados a partir dos dados da Figura 4.8 e das equações 4.6 e 4.8.

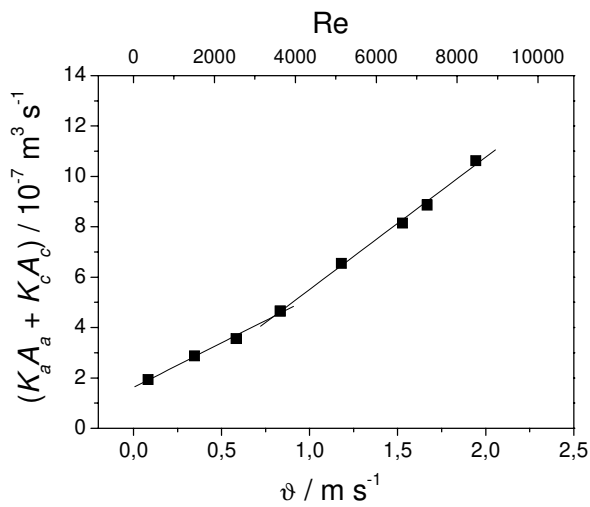


Figura 4.11: Variação de $(k_a A_a + k_c A_c)$ em função da velocidade linear do eletrólito (v) ou em função do número de Reynolds (Re). Constantes calculadas a partir dos dados da Figura 4.9 e das equações 4.6 e 4.8.

Na Figura 4.10 observa-se o aumento de $k_a A_a$ na faixa de 50 a 140 mA cm⁻² seguido de sua estabilização a partir de 140 mA cm⁻². Acima de 140 mA cm⁻² $k_a A_a$ torna-se constante pois a difusão do CAP para o anodo passa a controlar o processo anódico. Acima desse ponto, toda a carga extra adicionada ao sistema destina-se à geração de oxigênio resultando, portanto, uma diminuição da eficiência de corrente. Portanto, a densidade de corrente recomendada para operação do reator é igual a 140 mA cm⁻².

Na Figura 4.10 também verifica-se que na faixa de densidade de corrente estudada, $k_a A_a$ é sempre maior que $k_c A_c$, mostrando portanto, que a maior contribuição para a degradação do CAP é dada pelos processos oxidativos.

Na Figura 4.11 é observado o efeito da variação da velocidade do eletrólito (vazão) sobre as constantes ($k_a A_a + k_c A_c$). Na faixa de velocidade estudada, é observado um aumento aproximadamente de uma ordem de grandeza nas constantes ($k_a A_a + k_c A_c$), ou seja, o aumento da velocidade favorece os processos de transporte de massa no reator.

Na mesma Figura, é observada uma mudança de inclinação da curva em torno de $Re = 3000$. Para um reator eletroquímico de eletrodos planos e paralelos, essa mudança de inclinação é esperada quando existe uma transição de um regime de fluxo laminar para um regime turbulento. A transição é esperada na faixa de 2000 a 3000 Reynolds, contudo, essa faixa pode variar dependendo das dimensões do reator e da rugosidade dos eletrodos (Pletcher & Walsh, 1993)

Com isso, verifica-se que a operação em regime turbulento possibilita maiores taxas de remoção do antibiótico e uma maior eficiência do processo.

4.8 - Análises UV-vis

Na Figura 4.12 são mostrados espectros UV-vis de soluções de CAP obtidas durante a eletrólise sobre DSA[®] a 140 mA cm⁻¹. Nessa Figura é observada a redução de intensidade de absorvância de uma banda de absorção situada em 280 nm e é observado um aumento de absorvância na faixa de 320 a 500 nm.

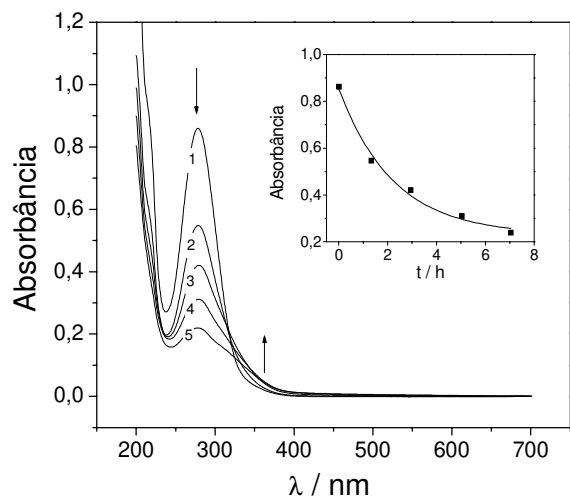


Figura 4.12: Espectros UV-vis de soluções de CAP eletrolisadas sobre DSA[®] a 140 mA cm^{-1} . Tempo de processamento: 0 h (1); 1,33 h (2); 2,93 h (3); 5,03 h (4); 7,03 (5). No detalhe, diminuição da absorbância a 280 nm em função do tempo de eletrólise. Diluição 1:2.

A redução da banda a 280 nm ocorre devido à eliminação do CAP da solução, no entanto, o aparecimento de coloração na solução pode ser devido à formação de intermediários que absorvam nessa faixa do espectro como quinonas, por exemplo, (Fukunaga, 2003). No detalhe dessa Figura é observado o decaimento da absorbância a 280 nm em função de tempo de eletrólise. Os mesmos resultados também foram observados durante as eletrólises realizadas a 50 mA cm^{-1} , 100 mA cm^{-1} e 180 mA cm^{-1} .

4.9 - Redução da demanda química de oxigênio (DQO) com o anodo de DSA[®]

Na Figura 4.13 são apresentados dados de decaimento da DQO aplicando-se diferentes densidades de corrente: 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} , 100 mA cm^{-2} , 140 mA cm^{-2} e 180 mA cm^{-2} . São verificados perfis lineares dos decaimentos da DQO a 25 mA cm^{-2} e a 50 mA cm^{-2} e perfis aparentemente exponenciais nas demais densidades de corrente. Após 8 h observou-se redução de 12 % da DQO a 25 mA cm^{-2} e 50 % a 180 mA cm^{-2} .

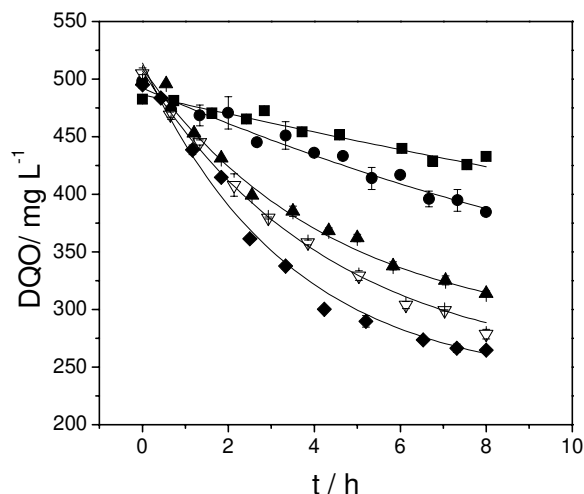


Figura 4.13: Diminuição da DQO de soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 25 mA cm⁻² (■); 50 mA cm⁻² (●); 100 mA cm⁻² (▲); 140 mA cm⁻² (▽); 180 mA cm⁻² (◆). Velocidade de 0,42 m s⁻¹. C₀CAP = 400 mg L⁻¹. V = 2 L.

Em função desse comportamento a relação $\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ vs. t foi aplicada aos dados das curvas obtidas a 100 mA cm⁻², 140 mA cm⁻² e 180 mA cm⁻² mas no entanto, não se verificaram linhas retas após o tratamento. Com isso mostrou-se que apesar de decaimentos aparentemente exponenciais ainda não se observam cinéticas de pseudo-primeira ordem para a redução da DQO nessas densidades de corrente.

4.10 - Redução do carbono orgânico total (COT) com o anodo de DSA[®]

Na Figura 4.14 são apresentados dados de decaimento do COT aplicando-se diferentes densidades de corrente: 25 mA cm⁻², 50 mA cm⁻², 100 mA cm⁻², 140 mA cm⁻² e 180 mA cm⁻². São verificados perfis lineares dos decaimentos da COT a 25 mA cm⁻², 50 mA cm⁻², 100 mA cm⁻² e a 140 mA cm⁻² e um perfil aparentemente exponencial a 180 mA cm⁻². Após 8 h observou-se redução 45 % do COT a 180 mA cm⁻².

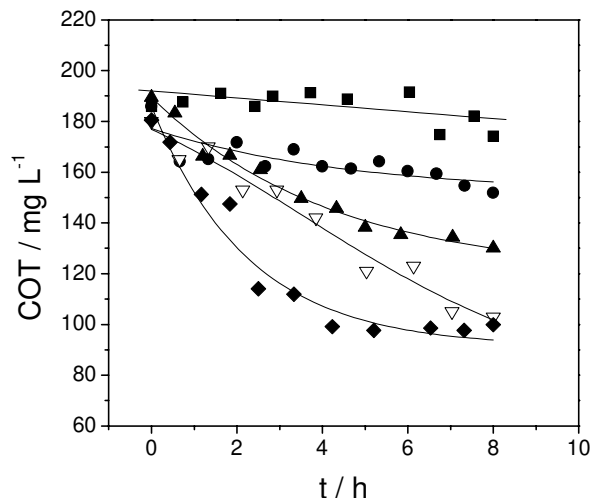


Figura 4.14: Diminuição do COT de soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 25 mA cm^{-2} (■); 50 mA cm^{-2} (●); 100 mA cm^{-2} (▲); 140 mA cm^{-2} (▽); 180 mA cm^{-2} (◆). Velocidade de $0,42 \text{ m s}^{-1}$. $C_{0 \text{ CAP}} = 400 \text{ mg L}^{-1}$. $V = 2 \text{ L}$.

De modo semelhante ao comportamento observado nas curvas de decaimento da DQO, o aumento das densidades de corrente também acelera as reduções de COT. Com o aumento das densidades de corrente há uma maior produção das espécies MO_{x+1} e $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ que contribuem positivamente sobre os decaimentos de DQO e COT. Apesar de baixos valores de densidades de corrente não favorecerem significativamente as eliminações de DQO e COT, elas não são muito significativas para a redução das concentrações de CAP. Na Figura 4.6 o decaimento do CAP observado a 50 mA cm^{-2} é igualmente significativo em relação ao observado a 100 mA cm^{-2} , por exemplo. Isso indica que os subprodutos formados da oxidação parcial do CAP possuem uma oxidabilidade diferente em relação ao CAP.

Em relação aos decaimentos observados para o CAP, Figuras 4.6 e 4.7, densidades de corrente relativamente baixas, como 50 mA cm^{-2} ,

Na faixa de densidade de corrente estudada observa-se que o fator limitante para a velocidade de redução da DQO e COT é a concentração das espécies MO_{x+1} e $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ na superfície do eletrodo e não a concentração de compostos orgânicos nessa superfície.

4.11 - Determinação da variação de pH

Foram realizadas algumas medições de pH durante uma eletrólise realizada a 100 mA cm^{-2} com o anodo de DSA[®]. A partir dos dados apresentados na Figura 4.15, verifica-se que ao final da eletrólise o pH estabiliza em aproximadamente 3,5, possivelmente em função do acúmulo de ácidos orgânicos formados durante a eletrólise. Nesse pH, a função acetamida da molécula do CAP ou de algum intermediário é passível de hidrólise.

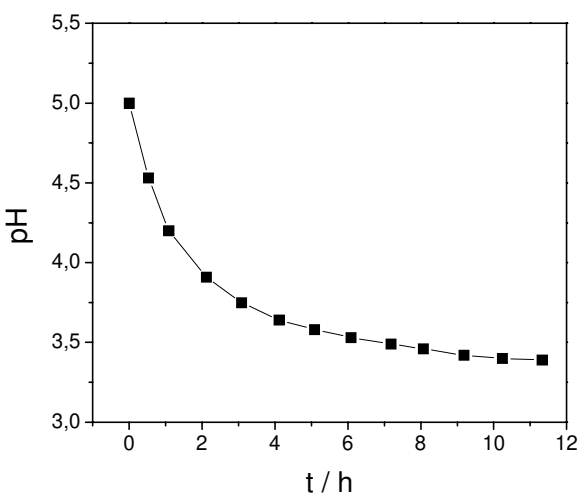


Figura 4.15: Variação de pH durante uma eletrólise a 100 mA cm^{-2} utilizando o anodo de DSA[®].

4.12 - Identificação de alguns compostos intermediários

Alguns compostos intermediários foram identificados com a técnica de espectroscopia de massas durante um experimento eletroquímico realizado a 100 mA cm^{-2} , com o reator 1, ao longo de 11 horas de eletrólise, aproximadamente.

Inicialmente foi observada a formação de vários intermediários durante as primeiras horas de eletrólise sendo que as intensidades relativas da maioria desses intermediários (representadas pelas intensidades dos picos de massa/carga) aumentavam no início da eletrólise e diminuía ao final. Foi verificado que até o tempo de 238 min o CAP era o pico majoritário ($m/z = 321$), e a partir de 298 min, o pico $m/z = 166$ tornou-se o majoritário. Por isso, na Figura 4.16 primeiramente mostram-se as variações das intensidades relativas dos picos de maior razão m/z

em relação à intensidade do pico do CAP, e na Figura 4.17 as variações das intensidades dos picos de menor razão m/z , normalizados em relação ao pico $m/z = 166$.

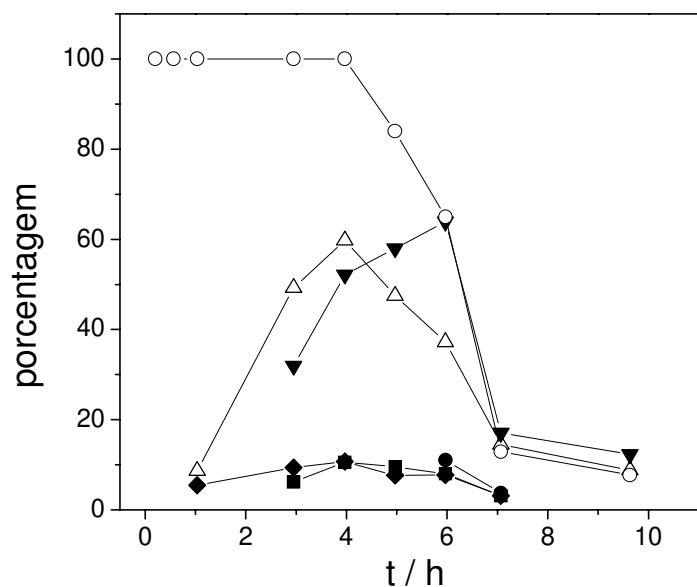


Figura 4.16: Normalização dos picos $m/z = 237$ (■); $m/z = 255$ (●); $m/z = 270$ (△); $m/z = 287$; (▼) e $m/z = 305$ (◆); $m/z = 321$ (○).

Na Figura 4.16 observa-se que a intensidade relativa do CAP diminui, enquanto os picos 287 e 270 aumentam inicialmente e diminuem ao final da eletrólise. Na Figura 4.17, o mesmo é observado para os picos 122, 138 e 150. Esse comportamento durante a eletrólise é característico para intermediários que são inicialmente formados a partir do CAP em seguida são transformados em outros compostos de menor massa molecular. A baixa intensidade dos picos 237, 255 e 305, por exemplo, indica que esses intermediários não são os principais subprodutos formados.

Na Figura 4.17 não são observados os picos referentes aos ácidos orgânicos como ácido oxálico ($m/z = 89$), ou ácido maleico ($m/z = 115$), pois, considerando o método de extração em fase sólida para eliminação do K_2SO_4 , os intermediários muito solúveis em água também foram eliminados juntamente com o eletrólito suporte.

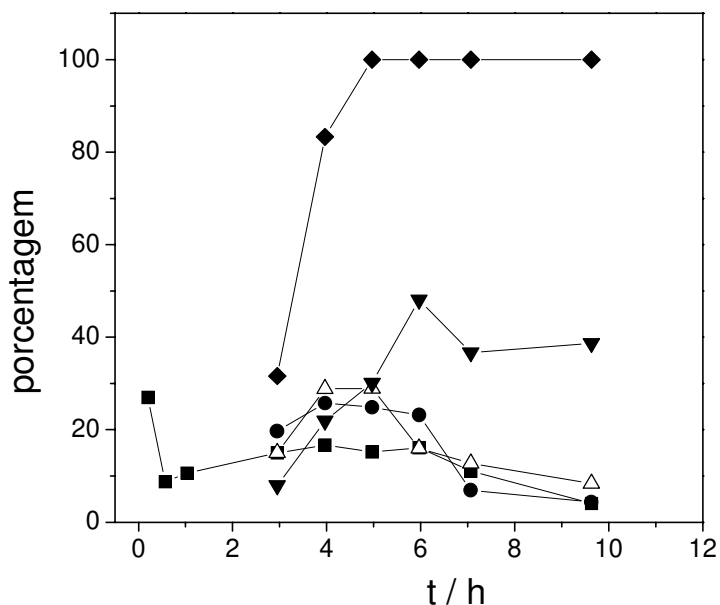


Figura 4.17: Normalização dos picos $m/z = 113$ (■); $m/z = 122$ (●); $m/z = 138$ (△); $m/z = 150$ (▼) e $m/z = 166$ (◆).

Após a identificação dos principais intermediários, realizou-se a fragmentação de alguns intermediários e análise dos fragmentos formados para determinação das possíveis estruturas dos intermediários analisados. Na Tabela 4.2 mostram-se os fragmentos obtidos com a fragmentação de quatro intermediários em que foi possível propor uma estrutura. Os compostos 1 e 2 também foram confirmados a partir da comparação dos espectros de fragmentação obtidos nesse trabalho com espectros da literatura (NIST Chemistry WebBook, 2003).

Os compostos 3 e 4 resultaram da substituição de um Cl por H e a redução do grupo NO_2 a NO. A substituição do Cl ocorre pelos processos catódicos, enquanto a formação da função NO ocorre possivelmente pela oxidação da hidroxilamina. Os compostos 1 e 2 confirmam a quebra da estrutura principal do CAP pela rota oxidativa. Considerando o fragmento $m/z = 122$ formado a partir da fragmentação do ácido p-nitrobenzóico é muito provável que o composto observado na Figura 4.17 de massa igual a 122 seja o nitrobenzeno.

Tabela 4.2: Identificação de alguns intermediários formados durante a eletrólise de soluções de CAP.

número	composto	Massa molecular / g mol ⁻¹	m/z ⁻ dos principais fragmentos (intensidade relativa)
1	Ácido p-nitrosobenzóico	151	106 (100); 150 (38)
2	Ácido p-nitrobenzóico	167	122 (100); 166 (50)
3	2-cloro-N-(2-hidroxil-1-(hidroxil-metil)-2-(4-nitrosofenil)etil)acetamida	272	136 (100); 160 (15); 178 (40); 271+2 (90)
4	2-N-(2-hidroxil-1-(hidroxil-metil)-2-(4-nitrofenil)etil)acetamida	288	151 (12); 176 (28); 194 (100); 287+2 (63)

No anel aromático, com a substituição de grupos funcionais muito eletronegativos por outros menos eletronegativos ou até doadores de densidade eletrônica, há o favorecimento do ataque nucleofílico ao anel. Isso ocorre, por exemplo, quando grupos NO₂ são substituídos por NH₂. Compostos aromáticos com grupos doadores de densidade eletrônica são susceptíveis à oxidação, resultando em maiores eficiências de corrente. Segundo Savall (1995), com a utilização de reatores sem membrana, o tratamento de nitroaromáticos é acelerado à medida que se proporciona a redução catódica do grupo NO₂ para funções menos eletronegativas, como NO e NH-OH.

Milano e colaboradores (1995) determinaram alguns intermediários formados durante a oxidação fotoquímica de CAP na presença de Fe/H₂O₂. Observaram que o grupo carboxílico e o grupo NO₂ do ácido p-nitrobenzóico eram substituídos por hidroxilas formando p-nitrofenol ou fenol. Em seguida, os anéis aromáticos eram abertos formando os ácidos carboxílicos fumário, maleico e oxálico e finalmente, CO₂, H₂O, NO₃⁻ e Cl⁻. Segundo Comninellis e Pulgarin (1991), os mecanismos de eletroxidação de fenol em um anodo de Pt e de oxidação via reação de Fenton são semelhantes.

A partir da técnica de fragmentação também se determinou que os compostos $m/z = 305$ e $m/z = 287$ observados eram provenientes da decomposição do íon de CAP logo após a sua formação. Também se observou a formação de inúmeros adutos entre o eletrólito suporte e os intermediários, como mostrado na Figura 4.18. Esses artefatos observados durante as análises de espectroscopia de massas impediram a determinação de rotas de reações mais completas.

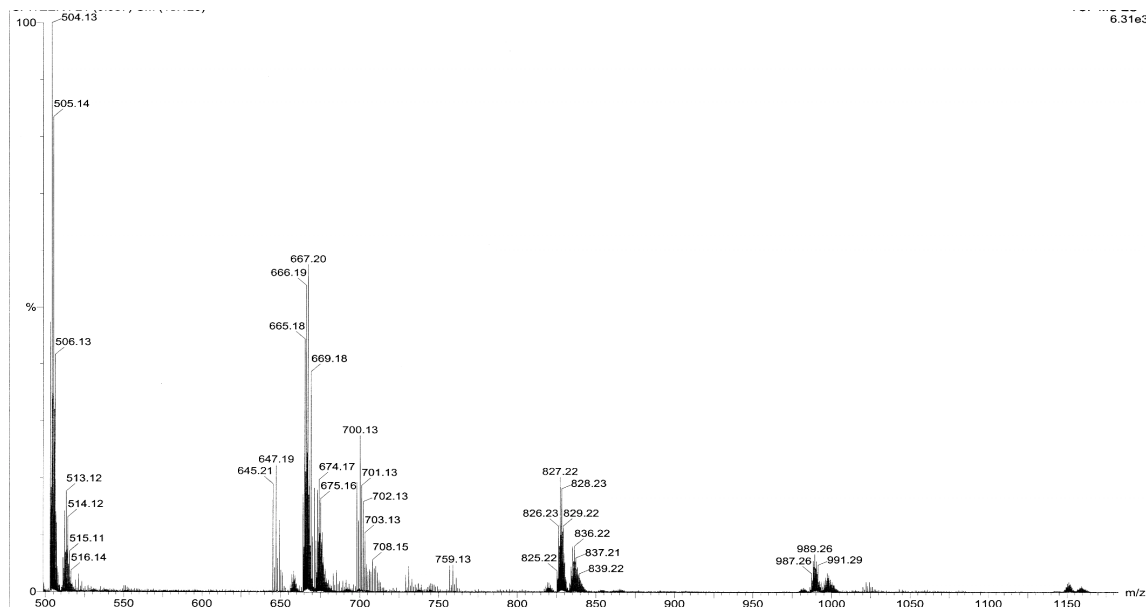


Figura 4.18: Adutos formados entre o eletrólito suporte e os intermediários durante análises de espectroscopia de massas.

4.13 - Estimativa do consumo e do custo energético

Uma estimativa do consumo energético dado em kWh por kg de DQO foi realizada, considerando uma redução de 90 % da DQO. A partir disso estimou-se o custo energético do reator considerando uma redução de 90 % da DQO e o valor de R\$ 0,18 do kWh industrial para a região sudeste, conforme tabela da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel). Os dados são mostrados na Tabela 4.3.

São observados relativamente altos valores de consumo energético, que aumentam com os valores de J_{ap} . O custo energético em qualquer densidade de corrente é consideravelmente elevado, na ordem de centenas de reais por kg de O_2 ou metro cúbico de efluente.

Pelegrino e colaboradores (2002) também observaram valores de consumo energéticos semelhantes, variando de 500 a 3000 kWh por kg de fenol na faixa de 50 a 150 mA cm⁻², utilizando um reator com anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂ para tratar soluções contendo inicialmente 100 mg L⁻¹ de fenol.

Tabela 4.3: Estimativa do consumo e do custo energético por kg de DQO para eliminação de 90 % da DQO de soluções contendo inicialmente 400 mg L⁻¹ de CAP.

J _{ap} / mA cm ⁻²	Consumo energético / kWh kg ⁻¹ O ₂	Custo energético / R\$ / kg ⁻¹ O ₂	Custo energético / R\$ / (m ³) ⁻¹ de efluente
50	1.115	201	86
100	1.670	301	129
140	1.952	351	151
180	1.882	339	146

De modo semelhante, Iniesta e colaboradores (2002) estimaram o consumo energético de um reator eletroquímico tipo filtro prensa, utilizando membrana e possuindo 63 cm³ de área de anodo, aplicado para o tratamento de efluentes contendo fenóis. Utilizando um anodo de Ti/PbO₂, a 100 mA cm⁻², para redução da DQO de 3160 mg L⁻¹ a 400 mg L⁻¹, o consumo foi estimado em 40 kWh kg⁻¹.

Em eletrodos de óxido de Ti/70TiO₂-30RuO₂ um dos fatores que contribui para elevação do consumo energético é a reação de evolução de O₂ que é simultânea aos processos de oxidação. Em anodos em que o sobrepotencial dessa reação é maior, como por exemplo Ti/PbO₂ ou DDB, o consumo energético é reduzido substancialmente.

Capítulo 5

Resultados obtidos com um anodo de DDB

5.1 - Estudo voltamétrico sobre DDB

Primeiramente foi realizado um estudo voltamétrico em potenciais positivos utilizando um reator eletroquímico composto de um anodo de DDB. Na Figura 5.1 (A) são mostrados os voltamogramas obtidos apenas com o eletrólito suporte (curva *a*) e com o eletrólito suporte acrescido de CAP a 400 mg L^{-1} (curva *b*), na faixa de 0,4 a 3 V. Na Figura 5.1 (B) é observado o efeito da concentração do CAP nas respostas de corrente na faixa de 0,5 V a 1,3 V vs. ECS e na Figura 5.1 (C) mostra-se a relação entre a densidade de corrente observada a 1,0 V em função da concentração de CAP. Os voltamogramas foram obtidos após o condicionamento do anodo, descrito no item 3.3.

Na Figura 5.1 (A), a partir da análise da curva *a*, é observado que somente a partir de 2,2 V há um abrupto aumento da corrente devido ao início da reação de evolução de O_2 . Comparando os voltamogramas apresentados nas Figuras 4.1 e 5.1 observa-se que o início da evolução de O_2 sobre o DDB excede em 1 V, aproximadamente, em relação ao anodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$. Isso significa que a janela de estabilidade da água no anodo de DDB é maior do que em relação ao $\text{DSA}^{\text{®}}$ utilizado nesse trabalho, correspondendo a resultados semelhantes já reportados para esse mesmo anodo em soluções de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Tröster *et al.*, 2002) ou em H_2SO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Rychen *et al.*, 2003).

Com a análise da curva *a*, na faixa de 0,7 a 2,7 V valores maiores de correntes foram observados na presença de 400 mg L^{-1} de CAP, mostrando que a reação de evolução de oxigênio e de ozônio até 2,7 V é antecipada na presença do antibiótico. No entanto, a partir de 2,7 a 3 V as correntes de evolução de O_2 são menores em relação ao eletrólito suporte. A presença de

compostos orgânicos na superfície do anodo podem contribuir para aumento da queda ôhmica do sistema, resultado na diminuição das correntes.

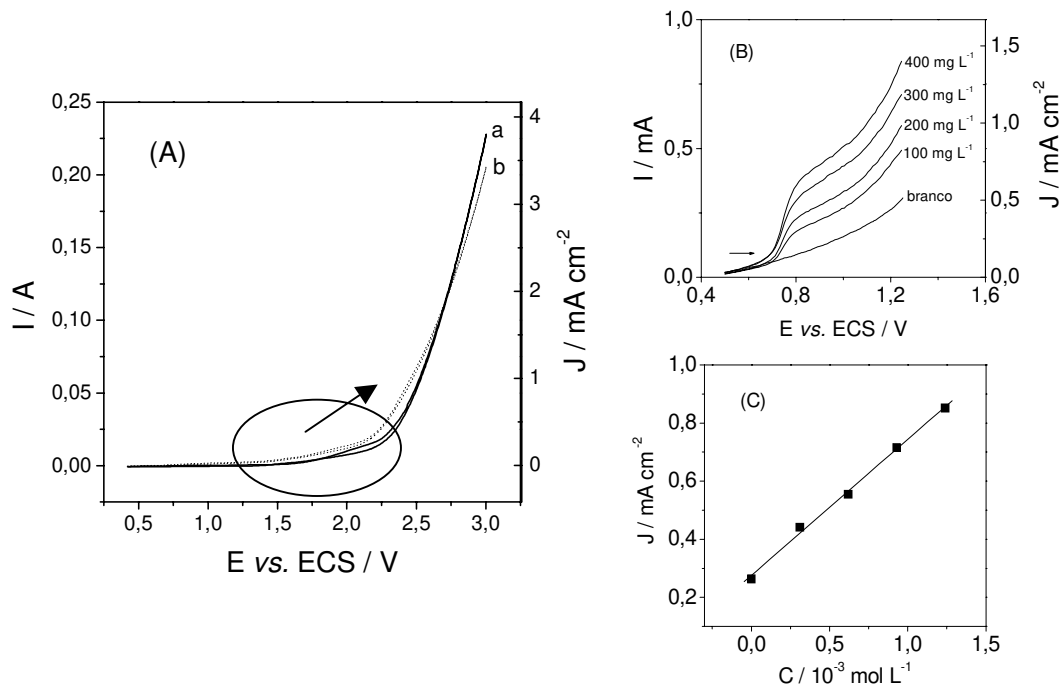


Figura 5.1: Respostas voltamétricas do anodo de DDB obtidas no reator eletroquímico na presença do eletrólito suporte de K_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva a) e na presença de CAP a 400 mg L^{-1} e do eletrólito suporte (curva b) na faixa de 0,4 a 3 V vs. ECS (A). Efeito da concentração do CAP sobre as respostas de corrente do anodo DDB na faixa de 0,5 a 1,3 V vs. ECS (B). Valores das densidades de corrente observadas a 1,0 V em função da concentração de CAP (C). Velocidade de varredura igual a 100 mV s^{-1} .

De modo semelhante, na presença de soluções de ácido oxálico, ácido fórmico (Gandini *et al.* 2000; Marselli *et al.* 2003; Martinez-Huitl *et al.* 2004) ou ácido maleico (Cañizares *et al.* 2003a) também é observado a antecipação da reação de evolução de O_2 . Esse fenômeno não é discutido em profundidade por esses autores e o comentário realizado é que esses compostos (ou alguns de seus intermediários) favorecem a reação de descarga da água e/ou a oxidação do eletrólito suporte.

Na Figura 5.1 (B) é observado que a partir de 0,6 V as correntes aumentam na presença do CAP, em relação ao eletrólito, devido ao começo de uma reação de oxidação do composto na

superfície do DDB. Nas varreduras reversas, não apresentadas na Figura 5.1 (B), não foi observado um pico de corrente reverso, mostrando que essa reação de oxidação é um processo irreversível.

Com a realização de varreduras sucessivas na região anterior à evolução do O_2 foi observado que as correntes diminuíram, resultando em progressiva passivação do eletrodo. O valor das correntes somente era restabelecido após polarização do anodo a 3 V durante no mínimo 30 s.

A oxidação do CAP a partir de 0,6 V resultou na formação de um filme orgânico passivador na superfície do DDB. Esse filme foi removido através da polarização em potenciais onde havia a formação de radicais $\bullet OH$.

De modo semelhante, a formação de filmes orgânicos sobre DDB é um fenômeno freqüentemente observado a potenciais antes de evolução de O_2 para diferentes tipos de compostos orgânicos. Filmes passivadores ocorrem sobre DDB a partir de soluções contendo, por exemplo, 2-naphthol (Panizza *et al.*, 2001a; Panizza & Cerisola, 2003), ácido benzóico em meio de $HClO_4$ 0,5 mol L^{-1} (Montila *et al.*, 2002), de pentaclorofenol em meio de tampão de fosfato 0,1 mol L^{-1} a pH = 5,5 (Codognoto *et al.* 2003) e de 2,4,6-trinitrofenol em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} (Nasr & Abdellatif, 2005). Nesses casos, o filme era removido da superfície do anodo utilizando-se *iso*-propanol (Panizza *et al.*, 2001a; Montila *et al.*, 2002) ou acetonitrila (Codognoto *et al.* 2003) ou por polarização do eletrodo em potenciais dentro da região de evolução de O_2 (Panizza *et al.*, 2001a; Montila *et al.*, 2002; Nasr & Abdellatif, 2005).

Em alguns casos foi verificado que os filmes orgânicos se originam de reações de polimerização (Panizza *et al.*, 2001a; Codognoto *et al.* 2003; Cañizares *et al.*, 2004a) entre espécies radicalares formadas a partir da oxidação seletiva do composto orgânico em questão. Esse assunto será discutido melhor no próximo item, pois o número de elétrons trocados entre o CAP e o DDB pode ser estimado.

5.2 - Voltametrias cíclicas utilizando soluções de hidroquinona sobre o anodo de DDB

Voltametrias cíclicas foram realizadas sobre o anodo de DDB, em modo hidrodinâmico, com soluções de hidroquinona em diferentes concentrações e em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Soluções de hidroquinona foram utilizados nesse estudo para determinação de correntes limites do sistema e com isso, foi possível determinar a constante de transporte de massa do reator (k_m) na vazão de 565 L h^{-1} , em uma região de potencial antes da evolução de O_2 . Em seguida, com o valor dessa constante foi possível estimar o número de elétrons trocados na reação de oxidação do CAP observada a partir de $0,6 \text{ V}$.

Em meio ácido, a hidroquinona é oxidada a benzobenzoquinona trocando dois elétrons e dessa forma, não produz compostos que têm a propriedade de passivar o anodo, como observado para o CAP.

Na literatura, para a determinação de k_m de reatores compostos de anodos de DDB utiliza-se soluções de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Apesar de k_m representar as características dos processos de transporte de massa de cada reator individualmente, um valor de k_m igual a $2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ foi obtido no trabalho de Gandini e colaboradores (2000) e igual a $1,5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ no trabalho de Montilla e colaboradores (2002). Não se utilizou o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ nesse trabalho para não contaminar o sistema com íons ferro pois, como será mostrado a seguir, concentrações de H_2O_2 também foram determinadas durante algumas eletrólises.

Na Figura 5.2 A são verificados voltamogramas obtidos em quatro diferentes concentrações de hidroquinona e na Figura 5.2 B é verificado a variação de J_{lim} (a $1,7 \text{ V}$) em função da concentração da hidroquinona.

Nos voltamogramas da Figura 5.2 (A) é observado um aumento das correntes a partir de $0,6 \text{ V}$ indicando o potencial de início da reação de oxidação da hidroquinona e a partir de $1,2 \text{ V}$ é observado a formação de patamares de corrente nos quatro voltamogramas apresentados. Nos voltamogramas 1 e 2 é observado um outro aumento dos valores de corrente a partir de $2,2 \text{ V}$, mostrando o início da reação de evolução de O_2 . No voltamograma 1 também é observada uma histerese entre as duas varreduras, pois na varredura de ida, o começo da oxidação da hidroquinona ocorre em um sobrepotencial maior do que o observado na varredura reversa. Nas

varreduras reversas não é observado picos de corrente referente à oxidação da benzoquinona à hidroquinona, pois as voltametrias foram realizadas em modo hidrodinâmico e também porque o estudo foi realizado em uma janela de potenciais positivos.

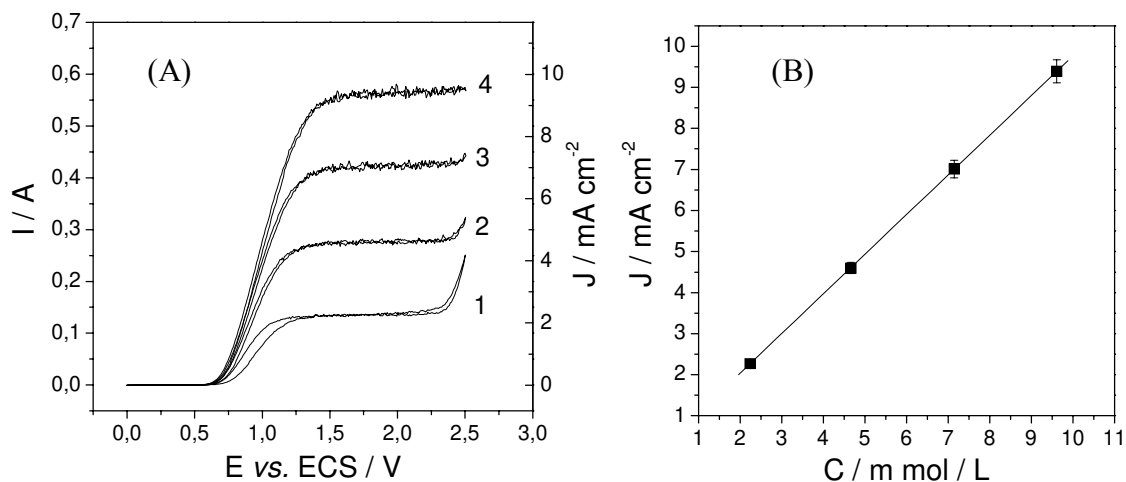


Figura 5.2: Voltamogramas obtidos em 4 diferentes concentrações de hidroquinona (A) e variação de J_{lim} (a 1,7 V) em função da concentração da hidroquinona (B). Concentrações: 0,246 g L⁻¹ (1); 0,513 g L⁻¹ (2); 0,786 g L⁻¹ (3); 1,057 g L⁻¹ (4) de hidroquinona em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Varredura de 50 mV s⁻¹. Vazão de 565 L h⁻¹.

Considerando a troca de dois elétrons na reação de oxidação da hidroquinona a benzoquinona e considerando o valor da inclinação da curva apresentada na Figura 5.2 B (0,966 A L cm⁻² mol⁻¹), calculou-se o valor de k_m igual a $5,0 \times 10^{-5}$ m s⁻¹.

Com o valor de k_m foi possível estimar o valor da espessura da camada de difusão (δ), a partir da equação 5.1, considerando a faixa de valores obtidos para o coeficiente de difusão da hidroquinona por Fóti e colaboradores (1997), situado entre $4,0 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ a $4,4 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹.

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (5.1)$$

A faixa de valores de δ obtido foi de $8,0 \times 10^{-6}$ m a $8,8 \times 10^{-6}$ m, faixa essa coerente com os valores de δ geralmente encontrados na literatura, na ordem de 10^{-3} cm (Pletcher & Walsh, 1993).

A partir do valor de k_m e do valor da inclinação da curva apresentada na Figura 5.1 C, foi estimado também o número de elétrons trocados na reação de oxidação do CAP observada a partir de 0,7 V a 1,8 V sobre o DDB. O valor da inclinação da curva da Figura 5.1 C é igual a $4,68 \text{ A m mol}^{-1}$ e utilizando o valor de k_m obteve-se o valor de 0,97 para o número de elétrons trocados entre o CAP e o DDB no potencial a partir de 0,7 V. A troca de 1 elétron entre o CAP e o anodo resulta na formação de um cátion radical que pode ser o precursor de reações de polimerização, resultando em oligômeros e/ou polímeros de baixa solubilidade na superfície do anodo.

Voltametrias cíclicas utilizando uma solução de hidroquinona a $1,057 \text{ g L}^{-1}$ também foram obtidas sob DDB em função da vazão, em potenciais positivos. Os voltamogramas são apresentados na Figura 5.3 A na faixa de 80 L h^{-1} a 250 L h^{-1} , correspondendo de 500 a 2000 Reynolds, aproximadamente.

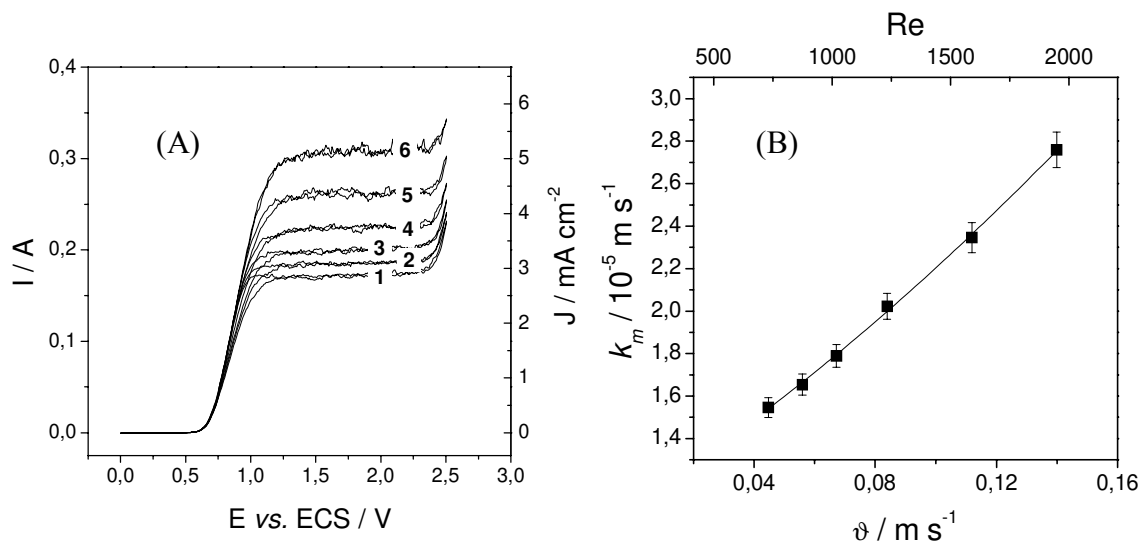


Figura 5.3: Voltametrias cíclicas obtidas a partir de uma solução de hidroquinona a $1,057 \text{ g L}^{-1}$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sobre o DDB (A). Vazões: 80 L h^{-1} (1); 100 L h^{-1} (2); 120 L h^{-1} (3); 150 L h^{-1} (4); 200 L h^{-1} (5); 250 L h^{-1} (6). Varredura de 50 mV s^{-1} . Em (B) mostra-se a variação de k_m em função da velocidade do eletrólito (ϑ) e do número de Reynolds (Re).

A partir dos valores de corrente (obtidos a 1,5 V) dos patamares de corrente observados nos voltamogramas na faixa de 1,1 a 2,2 V, valores de k_m foram determinados, utilizando-se a

equação 2.18, para cada vazão. Esses valores são apresentados na Figura 5.3 B, em função da velocidade do eletrólito no compartimento entre os eletrodos, e em função do número Reynolds. A partir da variação de k_m em função de Reynolds foi possível determinar a relação dos números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt para o reator utilizado, como mostrados no capítulo 6.

5.3 - Eletrólises a corrente constante: estudo cinético em função da variação de J_{ap}

Experimentos galvanostáticos foram realizados na região de evolução de oxigênio para a oxidação do CAP, aplicando-se diferentes densidades de corrente (J_{ap}) no anodo de DDB. Na Figura 5.4 são mostradas as curvas de decaimento do CAP em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente a corrente 5 mA cm^{-2} , $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e a 30 mA cm^{-2} .

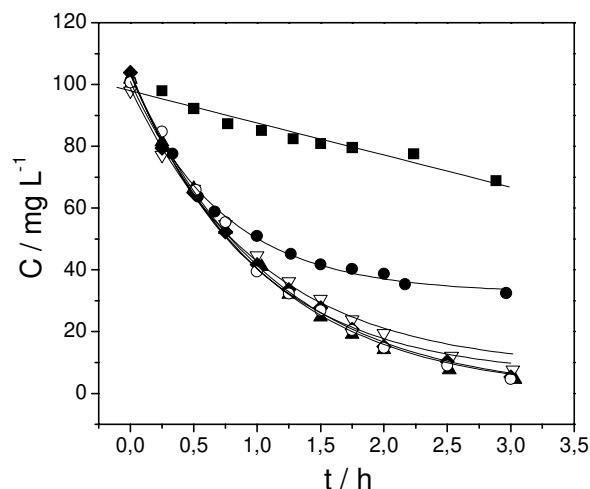


Figura 5.4: Decaimento da concentração de CAP em função do tempo de eletrólise: 5 mA cm^{-2} (■); $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (●); 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▽); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1} .

Na Figura 5.4 é observado que o perfil de decaimento a 5 mA cm^{-2} é linear e para os demais decaimentos os perfis são do tipo exponenciais. A $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ o perfil apresenta um

perfil semelhante ao de decaimento exponencial e as curvas obtidas na faixa de 10 mA cm⁻² a 30 mA cm⁻² estão praticamente sobrepostas e apresentam decaimentos notadamente exponenciais.

O perfil da curva obtida a 5 mA cm⁻² é conseqüente da condição de $J_{ap} < J_{lim}$ durante todo o tempo de processamento. Por outro lado, na faixa de 10 a 30 mA cm⁻² verifica-se a situação em que $J_{ap} > J_{lim}$, indicando que o valor de J_{lim} a uma concentração de 100 mg L⁻¹ de CAP é igual a um valor situado na faixa de 7,5 mA cm⁻² a 10 mA cm⁻².

Também foi determinado o efeito da vazão sobre as cinéticas de decaimento das concentrações de CAP quando eletrolisadas no reator com DDB. Eletrólises foram realizadas em uma ampla faixa de vazões, de 80 L h⁻¹ a 800 L h⁻¹, cobrindo uma ampla faixa de Reynolds.

O efeito da variação da vazão sobre as curvas de decaimento é verificado na Figura 5.5. As curvas apresentam um perfil de decaimento tipo exponencial e é observado um efeito positivo do aumento da vazão sobre os perfis de decaimento.

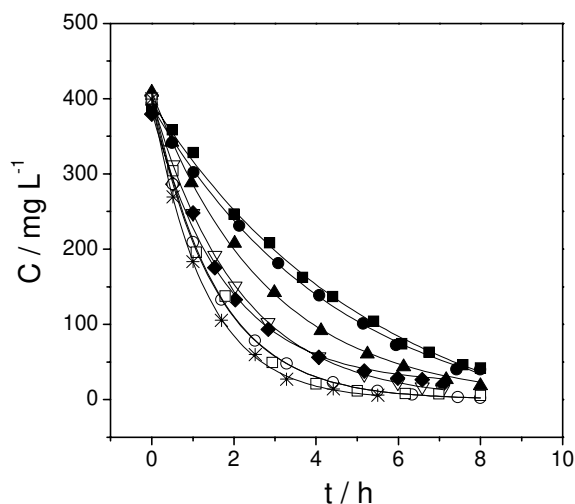


Figura 5.5: Efeito da variação da vazão nos decaimentos das concentrações de CAP realizadas com o reator 3 a 15 mA cm⁻². Vazões: 80 L h⁻¹ (■); 120 L h⁻¹ (●); 180 L h⁻¹ (▲); 240 L h⁻¹ (▽); 300 L h⁻¹ (◆); 565 L h⁻¹ (○); 700 L h⁻¹ (□); 800 L h⁻¹ (*).

5.4 - Estudo cinético da degradação do CAP

Utilizando os dados da Figura 5.4 e considerando um decaimento de pseudo-primeira ordem das concentrações, a relação $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t foi calculada, obtendo-se as curvas mostradas nas Figuras 5.6. A obtenção de linhas retas da relação $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t confirmou que os decaimentos são do tipo exponencial e que a reação de oxidação é uma reação de pseudo-primeira ordem e controlada pelos processos de transporte de massa (Ragnini *et al.* 2000; Bellagamba *et al.* 2002). Não foi possível obter uma linha reta para curva de decaimento do CAP obtida a $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

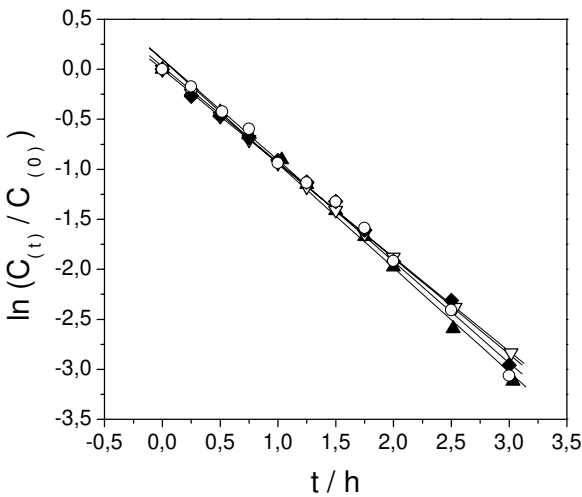


Figura 5.6: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise obtidas em diferentes densidades de corrente: 5 mA cm^{-2} (■); $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (●); 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▽); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1} .

A inclinação s das curvas de $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t é um indicativo do desempenho do reator eletroquímico, sendo diretamente proporcional à área do catodo A e inversamente proporcional ao volume da solução V , portanto a partir da inclinação s , valores da constante de transporte de massa aparente do decaimento da concentração do antibiótico (k_{ap}) foram obtidos a partir da equação 5.2:

$$s = \frac{A}{V} k_{ap} \quad (5.2)$$

Os valores de k_{ap} foram determinados a partir das inclinações da Figura 5.6 e os valores obtidos são mostrados na Tabela 5.1. Os valores apresentados são semelhantes uns aos outros considerando os limites de incerteza de cada valor. Com isso, mostra-se que a partir de 10 mA cm^{-2} a reação de oxidação do CAP já está controlada pelos processos de transporte de massa e que acima desse valor, toda corrente extra é usada para a evolução de oxigênio.

Tabela 5.1: Valores de k_{ap} obtidos a partir da degradação do CAP sobre o DDB na faixa de 10 a 30 mA cm^{-1} . Valores de $k_{ap}A$ também são mostrados.

$J_{ap} / mA\ cm^{-2}$	$k_{ap} / 10^{-5}\ m\ s^{-1}$	$k_{ap}A / 10^{-7}\ m^3\ s^{-1}$
10	$9,1 \pm 0,2$	5,5
15	$8,7 \pm 0,2$	5,2
21	$9,0 \pm 0,3$	5,4
30	$9,3 \pm 0,4$	5,6

Considerando as curvas de decaimento obtidas em diferentes vazões, conforme mostrado na Figura 5.5, a relação $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t foi aplicada a essas curvas, obtendo-se linhas retas conforme mostrado na Figuras 5.7 (A).

Nessa Figura mostram-se linhas retas indicando que na faixa de 80 L h^{-1} a 800 L h^{-1} os decaimentos das concentrações de CAP apresentavam cinéticas de pseudo-primeira ordem. Na Figura 5.7 (B) mostra-se a variação de k_{ap} em função da velocidade e do número de Reynolds. Nessa Figura é observado que aumentando a velocidade de 0,05 $m\ s^{-1}$ a 4,4 $m\ s^{-1}$ há uma variação de k_{ap} de $3,5 \times 10^{-5}\ m\ s^{-1}$ a $1,1 \times 10^{-4}\ m\ s^{-1}$.

Com esse estudo verificou-se que com o aumento da vazão é possível acelerar o processo de degradação do CAP sem necessitar para isso o aumento dos valores de J_{ap} .

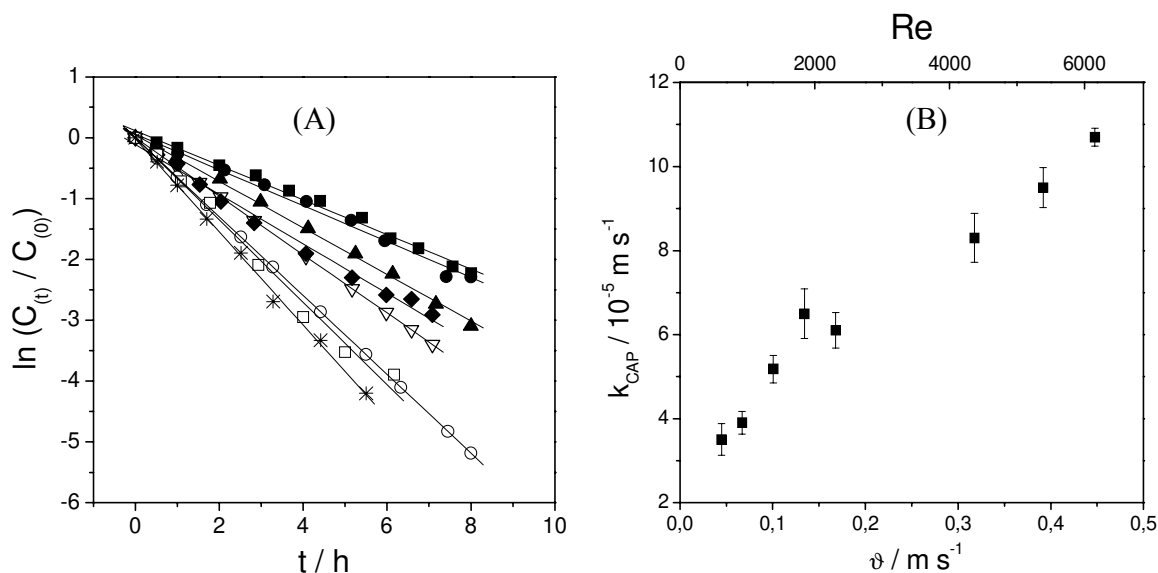


Figura 5.7: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada do CAP em função do tempo de eletrólise obtidas em diferentes vazões, a 15 mA cm^{-2} (A). Vazões: 80 L h^{-1} (■); 120 L h^{-1} (●); 180 L h^{-1} (▲); 240 L h^{-1} (▽); 300 L h^{-1} (◆); 565 L h^{-1} (○); 700 L h^{-1} (□); 800 L h^{-1} (*). Variação de k_{CAP} em função da velocidade da solução na face dos eletrodos e em função do número de Reynolds (B).

5.5 - Análise da demanda química de oxigênio (DQO)

Eletrólises exaustivas também foram realizadas com o anodo de DDB partindo-se de soluções de CAP a 400 mg L^{-1} , com o propósito de melhorar a qualidade das análises da DQO, via aumento da razão entre sinal/ruído.

Na Figura 5.8 mostram-se as reduções da DQO em função do tempo de eletrólise de experimentos galvanostáticos à diferentes densidades de corrente: 5 mA cm^{-2} , $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e 30 mA cm^{-2} .

Verifica-se na Figura 5.8 que com o aumento de J_{ap} há um efeito favorável sobre as reduções de DQO. Em 5 mA cm^{-2} e $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ decaimento lineares da DQO são observados, no entanto, na faixa de 10 mA cm^{-2} a 30 mA cm^{-2} , decaimentos aparentemente exponenciais foram observados.

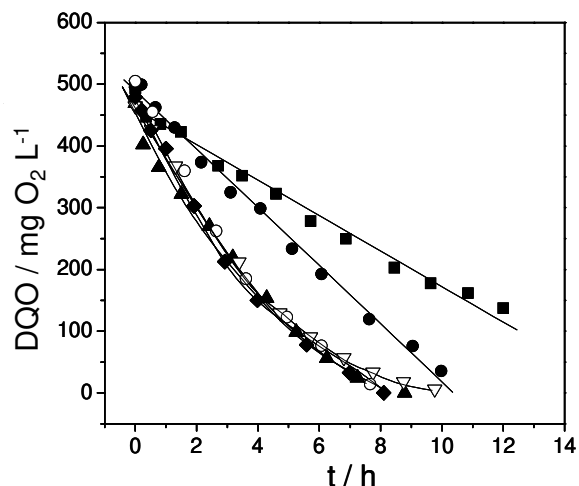


Figura 5.8: Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆) e 30 mA cm⁻² (○). Vazão igual a 565 L h⁻¹.

Contudo, após uma análise mais detalhada foi observado cada curva inicialmente apresenta um decaimento linear da DQO seguido de um decaimento exponencial. O tempo em que a transição é observada aumenta com a diminuição do valor de J_{ap} . O tempo dessa transição foi denominado com tempo de transição (t_t) e foi calculado considerando o melhor ajuste obtido a partir dos melhores coeficientes de correlação. O t_t em que se observa a transição de cinética de ordem zero para a cinética de pseudo-primeira ordem é denominada demanda de oxigênio de transição (DQO_t). Na Tabela 5.2 são apontados valores de DQO_t e t_t obtidos a partir da análise das curvas da Figura 5.8.

Tabela 5.2: Valores de DQO_t e de tempo transição (t_t) para as transições de cinética.

$J_{ap} / mA\ cm^{-2}$	$DQO_t / g\ O_2\ L^{-1}$	t_t / h
10	0,143	4,40
15	0,195	3,60
21	0,249	2,50
30	0,363	1,45

À medida que J_{ap} aumenta, os valores de t_t diminuem e a porção da curva que apresenta um perfil exponencial aumenta. Os valores da Tabela 5.2 foram apresentados na Figura 5.9 (A) e (B), e como esperado, relações lineares entre DQO_t em função de J_{ap} e entre t_t em função de J_{ap} foram observadas.

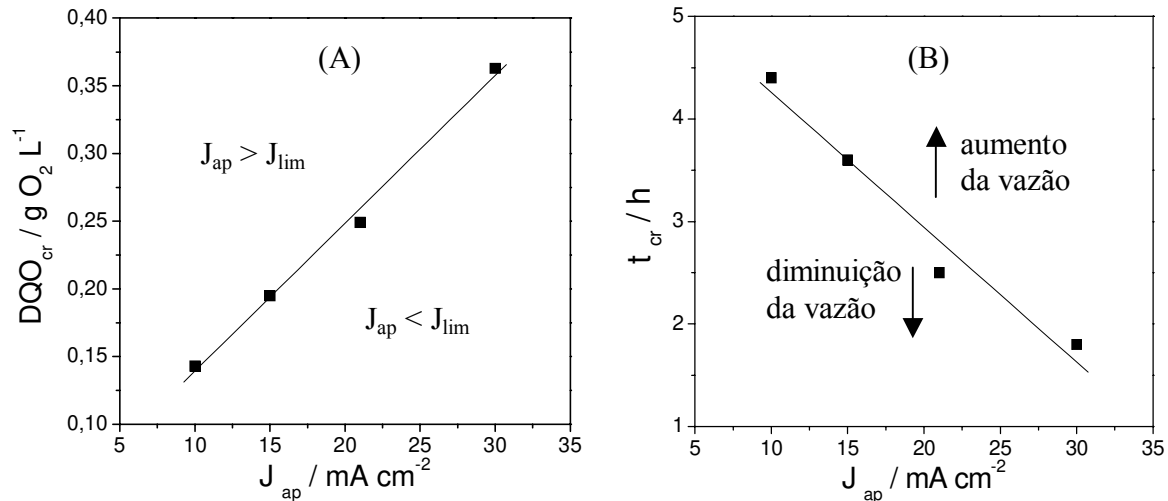


Figura 5.9: Variação da DQO_t em função de J_{ap} (A) e de t_t em função de J_{ap} (B).

A curva mostrada na Figura 5.9 (A) representa a própria variação da corrente limite do sistema em função de J_{ap} , ou seja, a transição de cinética é observada nos valores de DQO_t justamente quando J_{ap} torna-se igual a J_{lim} do sistema.

Em uma eletrólise partindo de uma concentração de CAP a $400 mg L^{-1}$, a corrente limite do sistema, determinada pela equação 2.19, é maior do que J_{ap} . Com o decorrer da eletrólise, o valor de J_{lim} diminui até que, no tempo t_t , torna-se igual a J_{ap} .

Valores de DQO situados acima da curva da Figura 5.9 (A) são necessários para a observação de uma cinética de ordem zero, e a partir dos valores de DQO delimitados abaixo dessa curva cinéticas de pseudo-primeira ordem serão observadas.

As áreas delimitadas pela curva mostrada na Figura 5.9 (B) podem ser alteradas a partir da variação da vazão do sistema. Com o aumento da vazão é esperado que os valores de J_{lim}

aumentem progressivamente, aumentando portanto, o tempo em que será observada a transição de cinética, ou seja, valores maiores de t_t serão observados.

Com curvas mostradas na Figura 5.9 (A) e (B) é possível prever a cinética do decaimento da DQO antes do início do experimento e também ajustar valores apropriados de J_{ap} para que o rendimento do sistema aumente.

Isso pode ser considerado para reatores de DDB em escala de bancada como também em escalas maiores, operando em modo de batelo-reciclo. Em reatores eletroquímicos de escala piloto ou industrial para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos é desejável que se obtenham as maiores taxas possíveis de remoção da DQO, COT ou da substância de interesse, significando muitas vezes a operação desses dispositivos em condições controladas por transporte de massa, situação observada quando $J_{ap} > J_{lim}$. No entanto, se reatores de DDB forem utilizados de modo convencional, aplicando-se valores de potencial ou corrente a valores constantes em todo o período de tratamento, com a diminuição dos valores de J_{lim} do efluente ao longo do tratamento, o gasto extra de energia com a reação de evolução de O_2 e O_3 aumentará proporcionalmente, pois J_{ap} sempre será constante.

Por isso, para uma possível aplicação de reatores eletroquímicos com anodos de DDB a uma escala de processamento industrial, as curvas da Figura 5.9 representam uma grande utilidade prática e operacional. Com essa curva é possível operacionalizar o tratamento de um efluente para que os valores de J_{ap} sejam sempre iguais ou ligeiramente superiores a J_{lim} . Isso equivale a se aplicar valores de J_{ap} que coincidem com a curva de $DQO_t \times J_{ap}$ ou que se situem ligeiramente abaixo dela durante todo o período da eletrólise.

Com isso, é possível associar ao tratamento uma cinética de pseudo-primeira ordem para a redução da DQO e um elevado rendimento, pois J_{ap} sempre será igual ou próximo a J_{lim} . Com isso, o tempo de tratamento é racionalizado, assim como, o gasto extra de energia com a evolução de O_2 também é minimizado ou até, eliminado. Isso é demonstrado a partir da discussão dos dados experimentais do capítulo 8.

Na literatura diversos trabalhos, recentemente publicados, também reportam transições cinéticas ao se tratar soluções de orgânicos com reatores de DDB. Destacam-se os trabalhos

publicados por dois grupos de pesquisa, um deles liderados pelo prof. Comninellis (Panizza *et al.* 2001b; Gherardini *et al.*, 2001) e o outro pelo prof. Cañizares (Cañizares *et al.*, 2004a; Cañizares *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2004d).

Panizza e colaboradores (2001a) ao eletrolisarem soluções de 2-naftol também observaram uma transição de uma cinética de ordem zero para uma de pseudo-primeira ordem nas curvas de decaimento da DQO. Cada eletrólise foi realizada aplicado-se um valor de J_{ap} igual a 30 mA cm^{-2} , mas partindo com soluções contendo diferentes concentrações iniciais de 2-naftol. Deste modo realizaram diferentes experimentos partindo de soluções com diferentes valores de J_{lim} e com isso observaram a variação de t_t e DQO_t entre cada experimento. E além disso, também determinaram os valores de eficiência de corrente instantânea ao longo das eletrólises e observaram que, para a condição de $J_{lim} > J_{ap}$, eficiência de corrente era de 100%.

Os trabalhos publicados pelo grupo do prof. Cañizares são subseqüentes ao de Panizza e colaboradores e também reportam que em uma situação de $J_{lim} > J_{ap}$, a eficiência do sistema era da ordem de 100%.

A partir dos segmentos das curvas de DQO em que se observou decaimentos exponenciais, constantes de transporte de massa aparente (k_{DQO}) foram calculadas considerando-se uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os valores de k_{DQO} são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: valores de k_{DQO} determinados a partir das curvas de DQO após t_t .

$J_{ap} / \text{mA cm}^{-2}$	$k_{DQO} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
10	7,3
15	6,5
21	6,3
30	*

* valor não calculado devido a uma grande dispersão dos pontos

A partir da inclinação da curva da Figura 5.9 (A), e utilizando os dados de k_{DQO} da Tabela 5.3, o número médio de elétrons trocados (n) foi determinado. Esses valores foram substituídos na equação 2.19 e obteve-se um valor médio igual a $4,5 \pm 0,3$, correspondendo o número médio

de elétrons trocados para cada mol de oxigênio consumido nas reações de oxidação. Considerando uma reação de eletroxidação de um composto que é oxidado diretamente a CO₂, o valor esperado para n é igual a 4 (Gherardini *et al.*, 2001). O valor de n torna-se diferente do valor esperado quando no sistema há a formação de intermediários ou outras reações paralelas.

Em um trabalho recentemente publicado na literatura, Fernandes e colaboradores (2004) também determinaram valores de k_{DQO} utilizando curvas de decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise. Processaram soluções do corante ácido laranja 7 utilizando um eletrodo de DDB, de 10 cm² de área, em uma célula de 3 eletrodos, utilizando 250 mL de solução, obtiveram um valor de k_{DQO} igual a $1,46 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ após ajustar as porções de decaimento exponenciais das curvas de DQO vs. t e considerando cinéticas de pseudo-primeira ordem. Esse mesmo tratamento cinético também foi aplicado às curvas de decaimento de DQO obtidas com o tratamento eletroquímico de efluentes contendo fenóis utilizando anodos de Ti/PbO₂, Ti/Pt ou Ti/PbO₂-Bi, pois também observara linhas retas para a relação $\ln(DQO_{(t)}/DQO_{(0)})$ vs. t (Iniesta *et al.*, 2002).

5.6 - Cálculo de eficiência de corrente instantânea (ECI)

Na Figura 5.10 mostra-se a variação de ECI, estimada a partir da equação 2.20, dos dados de DQO obtidos nas eletrólises realizadas a 10 mA cm⁻², 15 mA cm⁻², 21 mA cm⁻² e 30 mA cm⁻² em função da eliminação da DQO (X), calculada conforme a equação 5.3:

$$X = \frac{(DQO_{(0)} - DQO_{(t)})}{DQO_{(0)}} \quad (5.3)$$

onde $DQO_{(0)}$ é o valor da DQO inicial e $DQO_{(t)}$ é o valor da DQO no instante t .

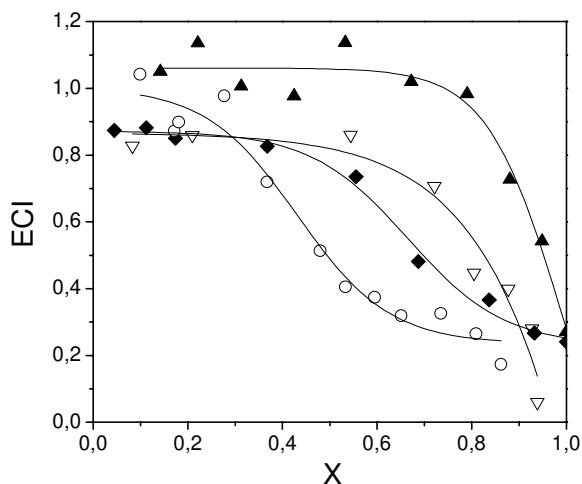


Figura 5.10: Variação da eficiência de corrente instantânea (ECI) em função da eliminação da DQO (X), utilizando um anodo de DDB nas seguintes densidades de corrente: 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▽); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1} .

Na Figura 5.10 verifica-se que a 10 mA cm^{-2} o sistema possui 100% de eficiência de corrente instantânea até a eliminação de 70 % da DQO. Após esse limite (ou após t_i), a diminuição da ECI ocorre pelo favorecimento da reação de evolução de oxigênio, pois J_{ap} torna-se maior que J_{lim} e o sistema passa a ser controlado pelos processos de transporte de massa. Pelo mesmo motivo, verifica-se a diminuição dos valores de ECI nas curvas a 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e 30 mA cm^{-2} . Com isso, mostra-se que quanto menor for o valor de ECI do sistema, maior será a relação custo/benefício do processo de tratamento eletroquímico, considerando tempos iguais disponíveis em cada tratamento.

Com os dados de DQO obtidos nas eletrólises a 5 mA cm^{-2} e $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, valores de ECI para esses experimentos também foram estimados, no entanto, os valores obtidos apresentaram uma grande dispersão, variando desde 0,8 a 1,2, e por isso essas duas curvas não são mostradas.

Um estudo comparativo foi realizado por Panizza e Cerisola (2004b) a partir da determinação de valores de ECI para um sistema equipado com um anodo de DDB, outro com Ti/PbO_2 e outro com um anodo de óxido ternário de TiRuSn para oxidação de 2-naftol. Observaram maiores rendimentos e maiores velocidades de oxidação com o anodo de DDB em

relação aos outros anodos. Apesar de observarem a mineralização do composto em ambos os anodos de DDB e PbO_2 , o primeiro apresentou melhores rendimentos.

Em outro estudo realizado por Cañizares e colaboradores (2002) também observaram que, sob limitações dos processos de transporte de massa, a ECI do sistema sistematicamente diminuiu à medida que aumentava a diferença de J_{ap} em relação a J_{lim} do sistema. Eletrolisaram soluções de fenol com um reator de DDB com área igual a 78 cm^2 e sob condições galvanostáticas.

5.7 - Análise do carbono orgânico total (COT)

De modo semelhante, curvas de decaimento de carbono orgânico total (COT) foram determinadas e são mostrados na Figura 5.11 (A), em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente: 5 mA cm^{-2} , $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e 30 mA cm^{-2} . Na Figura 5.11 (B) verificam-se os valores das concentrações normalizadas em função do tempo.

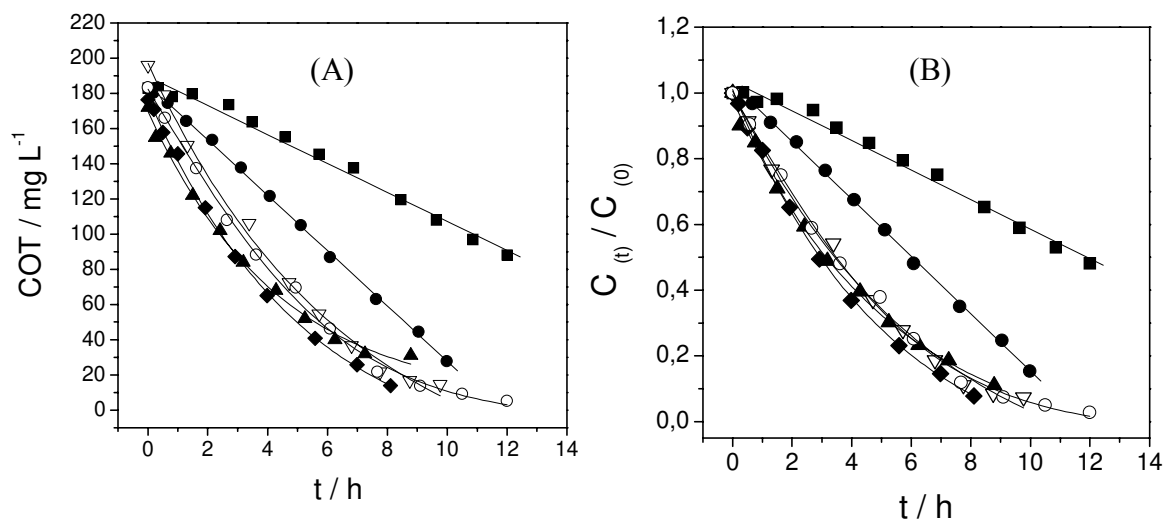


Figura 5.11: Decaimento do COT em função do tempo de eletrólise: 5 mA cm^{-2} (■); $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (●); 10 mA cm^{-2} (▲); 15 mA cm^{-2} (▽); 21 mA cm^{-2} (◆) e 30 mA cm^{-2} (○). Vazão igual a 565 L h^{-1} .

De modo semelhante ao já observado em relação à DQO, nas Figuras 5.11 (A) e (B) também são observados decaimentos lineares do COT a 5 mA cm^{-2} e $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e decaimentos de perfis tipo exponenciais em 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e 30 mA cm^{-2} . Após normalização das curvas de COT em (B), verifica-se uma sobreposição das curvas obtidas na faixa de 10 mA cm^{-2} a 30 mA cm^{-2} indicando que, nesse intervalo, as taxas de remoção são menos sensíveis à variação de J_{ap} do que no intervalo de $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ a 10 mA cm^{-2} .

Assim como para a DQO, os valores de COT são reduzidos em 90 % após 8 h de eletrólise aproximadamente, demonstrando um ótimo desempenho do anodo de DDB para redução da DQO e COT de soluções contendo CAP.

Considerando a eletrogeração de H_2O_2 simultaneamente à evolução de O_2 com o anodo de DDB, discutida no item 5.10, a presença de H_2O_2 residual representará uma efeito positivo nos resultados das análises de DQO pelo método de dicromato, e por isso, os resultados obtidos a partir das análises de COT representam melhor a ação do processo pois não possui essa interferência.

5.8 - Análise UV-vis

Na Figura 5.12 são mostrados espectros UV-vis de soluções de CAP obtidas durante a eletrólise sobre DDB a 15 mA cm^{-1} . Nessa Figura é observada a redução de intensidade de absorbância de uma banda de absorção situada em 280 nm e é observado também o aparecimento de bandas de absorção em 255 nm e 320 nm, aproximadamente, como verificado no detalhe da Figura 5.12. A redução da banda a 280 nm ocorre devido à eliminação do CAP da solução.

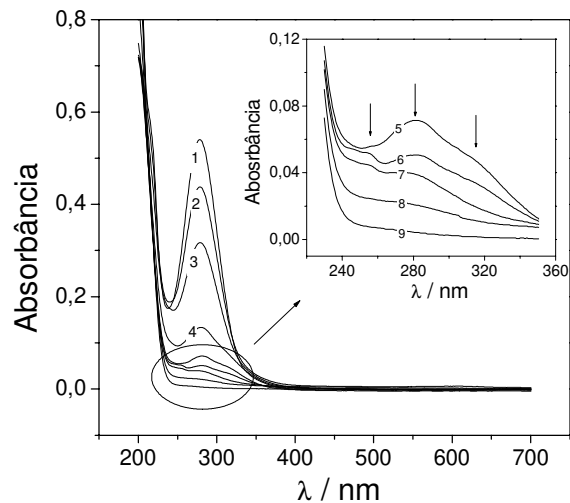


Figura 5.12: Espectros UV-vis de soluções de CAP eletrolisadas sobre DDB a 15 mA cm^{-1} . Tempo de processamento: 0 h (1); 0,53 h (2); 1,32 h (3); 3,38 h (4); 4,72 h (5); 5,72 h (6); 6,80 h (7); 8,75 h (8); 9,77 h (9). Fator de diluição 1:10.

5.9 - Variação de pH durante eletrólises a corrente constante

Foram determinadas as variações de pH das soluções eletrolisadas de CAP durante as eletrólises exaustivas. Os dados obtidos são apresentados na Figura 5.13 em função do tempo de eletrólise e em diferentes densidades de corrente: 5 mA cm^{-2} , $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 21 mA cm^{-2} e 30 mA cm^{-2} .

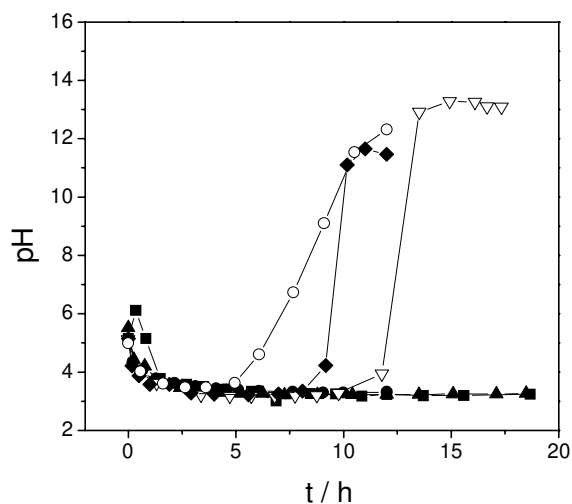


Figura 5.13: Variação de pH das soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆) e 30 mA cm⁻² (○).

Ao analisar os dados da Figura 5.13 verifica-se que inicialmente em todas as eletrólises o pH é reduzido da faixa de 5 a 6 à faixa de 4 a 3 durante as primeiras 5 h de eletrólise. No entanto, após 5 h e a 30 mA cm⁻² observa-se uma elevação do pH para aproximadamente 12. Elevações do pH também são observadas elevações do pH a partir de 8 h a 21 mA cm⁻² e a partir de 10 h a 15 mA cm⁻².

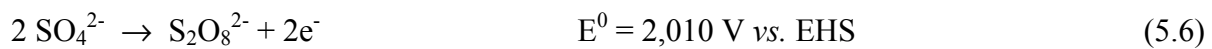
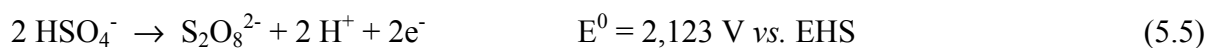
Esse comportamento pode ser explicado pela dissolução de CO₂ nas soluções, na forma de CO₃²⁻ e também devido ao acúmulo de H₂O₂ residual na solução. A elevação de pH ocorre nos tempos em que a DQO e o COT também já foram reduzidos substancialmente a valores próximos de zero, mostrando que a partir desse ponto até os ácidos orgânicos alifáticos também estão sendo oxidados a CO₂.

5.10 - Eletrogeração de peróxido de hidrogênio e de persulfato

Além das reações de oxidação de compostos orgânicos e de evolução de O₂ nos anodos de DDB outras reações podem ocorrer principalmente se o eletrólito suporte não for estável nos potenciais de polarização. Uma dessas reações é a eletrogeração de peróxido de hidrogênio pela combinação de radicais hidroxila (equação 5.4) (Marselli *et al.*, 2003).



Quando se utiliza um sal de sulfato como eletrólito suporte, o mesmo pode ser oxidado a eletrogeração de persulfato (Saracco *et al.*, 2000), conforme verificado nas reações abaixo (Lide, 1997):



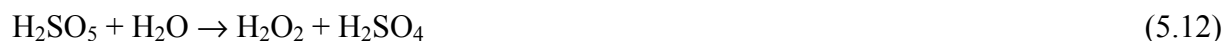
Na literatura não há ainda um consenso sobre o mecanismo de formação de persulfato. Utilizando-se anodos de platina, há uma proposta de que a formação de $S_2O_8^{2-}$ resultaria da oxidação direta dos íons HSO_4^{2-} ou SO_4^{2-} ou da oxidação simultânea dos íons HSO_4^{2-} e SO_4^{2-} . Alternativamente, outros autores sugerem a oxidação indireta do sulfato por radicais hidroxila formados a partir da descarga da água na superfície do anodo (Smit & Hoogland, 1971; Serrano *et al.*, 2002).

A produção de persulfato depende muito do material escolhido como anodo. O principal critério de seleção é o alto valor do sobrepotencial para a evolução de oxigênio, pois a reação de descarga da água é uma reação secundária. Nesse sentido, a grande janela de potencial do DDB para a descarga da água, em torno de 3 V em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , é um ótimo material para a síntese de persulfato (Serrano *et al.*, 2002).

Segundo Serrano *et al.* (2002) a formação de persulfato coincide com a formação de oxigênio na superfície do DDB. Em soluções de ácido sulfúrico, coexistem íons SO_4^{2-} , HSO_4^{2-} e H_2SO_4 em proporções dependentes da concentração do ácido na solução. De acordo com Serrano *et al.*(2002) apenas os íons HSO_4^{2-} e H_2SO_4 reagem com os radicais HO^\bullet , formando radicais sulfato, conforme mostrado nas reações abaixo:



Contudo, o ácido persulfúrico em solução é instável e pode se decompor conforme as reações abaixo (Kolthoff & Miller, 1951):



Em soluções alcalinas, neutras ou ácidas diluídas o persulfato se decompõe conforme a reação 5.10, enquanto que em uma solução de ácido concentrado (2 a 5 mol L⁻¹ de ácido perclórico ou sulfúrico), o ácido persulfúrico se decompõe conforme as reações 5.11 e 5.12 (Kolthoff & Miller, 1951). O ácido monopersulfúrico (H₂SO₅) é um precursor do H₂O₂, contudo, esse composto também pode ser oxidado na superfície do anodo conforme a equação 5.13 (Balej *et al.*, 1980; Serrano *et al.*, 2002):



Em razão dessas questões, experimentos galvanostáticos foram realizados com o anodo de DDB nas densidades de corrente de 5 mA cm⁻², 15 mA cm⁻² e 30 mA cm⁻² na presença de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e na presença de Na₂ClO₄ 0,2 mol L⁻¹ como poder ser analisado na Figura 5.14. Foi utilizada uma solução de K₂SO₄ de concentração e pH iniciais idênticos às soluções onde se realizou a oxidação do CAP e foi utilizada também uma solução de Na₂ClO₄ 0,2 mol L⁻¹ para efeito de comparação.

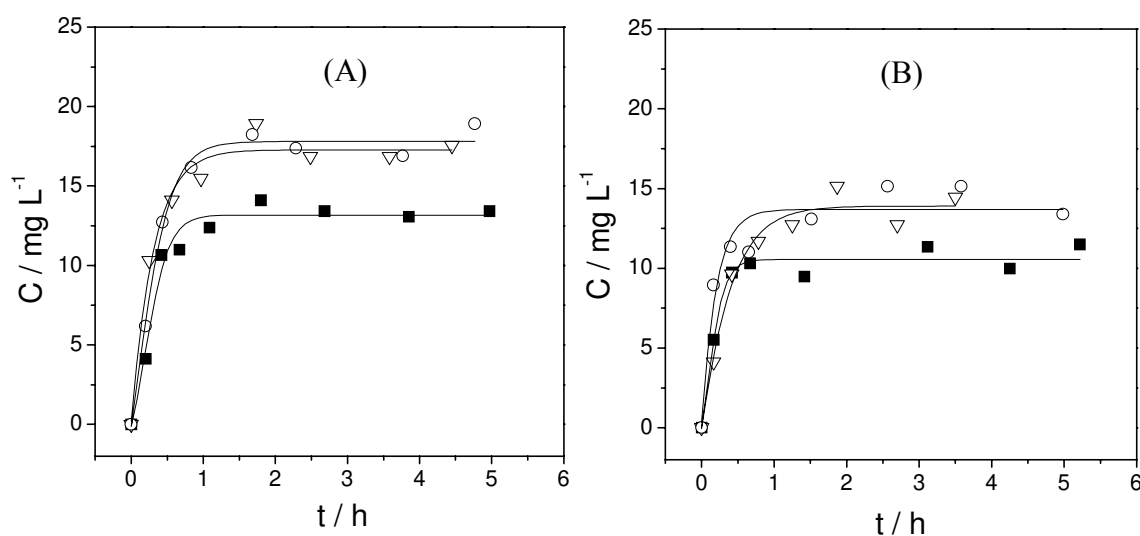


Figura 5.14: Concentrações de H₂O₂ a partir da eletrólise de uma solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (A) e de uma solução de Na₂ClO₄ 0,2 mol L⁻¹ (B). J_{ap}: 5 mA cm⁻² (■); 15 mA cm⁻² (▽) e 30 mA cm⁻² (○).

Na Figura 5.14 (A) e (B) verificam-se variações de concentrações de H₂O₂ na presença de K₂SO₄ e Na₂ClO₄. Após 100 minutos de eletrólise, aproximadamente, a acumulação de H₂O₂ em

solução cessa, havendo a formação de patamares de concentração, ou seja, a partir desse momento, os processos de desativação do H_2O_2 (redução catódica ou oxidação) se tornam tão eficientes quanto os processos de formação do H_2O_2 (Michaud *et al.*, 2003), pois o reator utilizado era composto de apenas um compartimento.

Nas Figuras 5.14 (A) e (B) verifica-se um efeito de J_{ap} sobre os valores dos patamares de concentração. Em meio de K_2SO_4 , aumentando-se J_{ap} de 5 mA cm^{-2} a 15 mA cm^{-2} , o patamar aumenta de 12 mg L^{-1} a aproximadamente 17 mg L^{-1} , porém, não há efeito de 15 mA cm^{-2} a 30 mA cm^{-2} . De modo semelhante, em meio de Na_2ClO_4 , aumentando-se J_{ap} de 5 mA cm^{-2} a 15 mA cm^{-2} , o patamar aumenta de 10 mg L^{-1} a aproximadamente 13 mg L^{-1} , sem se observar efeito do aumento de J_{ap} de 15 mA cm^{-2} a 30 mA cm^{-2} . Em meio exclusivo de Na_2ClO_4 a única rota provável de formação do H_2O_2 é a partir da combinação de radicais hidroxila.

Como já mostrado anteriormente, no mecanismo proposto para evolução de O_2 em anodos de DDB, o H_2O_2 é um composto intermediário e precursor do O_2 . Por isso foi verificado um efeito positivo do aumento de J_{ap} sobre as concentrações limites de H_2O_2 . Esse efeito também já foi demonstrado nos trabalhos de Marselli e colaboradores (2003) e Michaud e colaboradores (2003). Nesses trabalhos observou-se também a formação de patamares de concentrações após 1 h de eletrólise e os valores desses patamares aumentam com o aumento de J_{ap} . A faixa estudada foi de 26 mA cm^{-2} a 160 mA cm^{-2} . Utilizaram um reator de DDB de dois compartimentos e provavelmente por isso não observaram a estagnação nos valores dos patamares de concentração a partir de certo valor de J_{ap} .

Nas eletrólises das soluções de SO_4^{2-} também foi verificado patamares de concentração mais elevados que em meio de Na_2ClO_4 , ao se comparar as Figuras 5.14 (A) e (B). Essa diferença, em torno de 2 a 4 mg L^{-1} pode ser explicada a partir da hidrólise do ácido monopersulfúrico (H_2SO_5) eletrogerado na superfície do DDB. Considerando que, sob intensa evolução de O_2 o pH nas vizinhanças do anodo é extremamente ácido, possivelmente a rota de decomposição do H_2SO_5 a H_2O_2 seja, em certo grau, favorecida nessa vizinhança tal qual a rota de decomposição do H_2SO_5 a O_2 . A hidrólise do persulfato é um processo cineticamente favorável desde que o meio seja fortemente ácido, observando-se reduções de até 90% das concentrações de persulfato em uma grandeza de tempo de segundos (Kolthoff & Miller, 1951).

A formação de H_2O_2 e a sua presença no interior da solução amplifica o grau e a taxa de oxidação dos compostos orgânicos ainda remanescentes em solução (Cañizares *et al.*, 2003a; Cañizares *et al.*, 2003b; Cañizares *et al.*, 2004a). Com isso, há uma contribuição do H_2O_2 residual sobre as velocidades de decaimento das concentrações de CAP, DQO e COT, e também sobre a eficiência do sistema. O desvio de uma parcela do H_2O_2 do mecanismo de evolução de oxigênio resulta em menos evolução desse gás, e conseqüentemente, uma maior eficiência de corrente.

Saracco e colaboradores (2000) observaram que a geração de H_2O_2 via a hidrólise de persulfato é uma etapa crucial para a transformação do ácido cumárico em produtos mais biodegradáveis. Segundo os mesmos, com pequenas quantidades de íons Fe associado ao processo eletrolítico pode-se acelerar o processo de oxidação ao se promover a reação de Fenton.

Considerando os dados apresentados na Figura 5.14 (A) e (B), a principal contribuição para a geração de H_2O_2 é devido à reação de combinação de radicais hidroxila na superfície do DDB. Isso representa mais uma vantagem do anodo de DDB em relação aos anodos de óxidos, como o $Ti/70TiO_2-30RuO_2$, por exemplo.

A presença do H_2O_2 em solução e em contato com os compostos orgânicos alvos estende o processo de oxidação da superfície do anodo para o interior da solução. Isso permite a combinação de processos oxidativos avançados via adição, por exemplo, de íons ferro à solução ou incidência de radiação UV. A combinação de processos é mais uma possibilidade que pode ser aplicada aos sistemas eletroquímicos que utilizam anodos de DDB.

5.11 - Efeito de envelhecimento das soluções nas concentrações de CAP

Na Figura 5.15 são verificadas curvas de decaimento de concentrações de CAP de uma solução eletrolisada sobre DDB a 15 mA cm^{-2} . Em uma das curvas, as amostras foram analisadas logo após coletadas, e a outra curva foi obtida analisando as mesmas amostras 24 h após da coleta.

Valores Menores de concentrações de CAP são observados nas amostras que repousaram durante 24 h. Dois motivos podem, a princípio, ter causado esse efeito: a hidrólise ácida em pH

= 3, pois, como verificado na Figura 5.13, o pH da solução diminui de inicialmente 5 para 3 e abaixo de pH = 4 o grupo amida do CAP é passível de hidrólise (Grayson & Eckroth, 1982) (em t = 0 considerou-se que não houve hidrólise pois o pH da solução era igual a 5); o outro motivo é a ação oxidante do H₂O₂ residual sobre os compostos orgânicos remanescentes.

Segundo Cañizares e colaboradores (2005) a ação dos oxidantes H₂O₂, O₃, e persulfato é um fator importante que contribui positivamente juntamente com o processo eletroquímico para a redução dos valores de DQO e COT de efluentes contendo fenóis, clorofenóis e nitrofenóis.

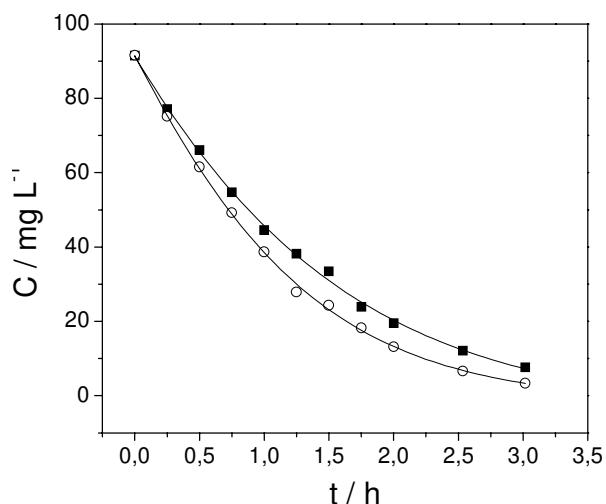


Figura 5.15: Decaimento das concentrações de CAP em função do tempo de eletrólise com o anodo de DDB a 15 mA cm⁻². Amostras coletadas e analisadas logo após a coleta (■) e amostras analisadas 24 h após a coleta (○).

5.12 - Determinação do Estado de Oxidação (EO) médio do carbono orgânico

A partir da razão entre DQO e COT é possível estimar o valor do estado de oxidação (EO) médio do carbono orgânico remanescente na solução, como indicado por Montilla e colaboradores (2002):

$$EO = 4 (COT - DQO) / COT \quad (5.14)$$

sendo COT e DQO calculados em mol L⁻¹.

Considerando a hipótese que todo o CAP que se aproximasse da superfície do DDB fosse oxidado diretamente para CO₂, sem a formação de qualquer intermediário, o valor de EO permaneceria inalterado ao longo da eletrólise. O valor calculado de EO uma solução pura de CAP é -0,27.

Na Figura 5.16 foi verificado a variação do parâmetro EO durante a realização de alguns experimentos galvanostáticos, a partir de soluções puras de CAP, com o anodo de DDB. Nessa Figura foi verificado que os valores de EO aumentaram com o tempo de eletrólise e também foi observado um efeito das densidades de correntes aplicadas.

Ao longo das eletrólises a 5 mA cm⁻² e a 7,5 mA cm⁻² os valores de EO aumentam até aproximadamente 1 após 11 h de eletrólise e nas demais J_{ap} houve uma notável elevação de EO após 4 h de eletrólise, para valores iguais a 4 (exceção em 15 mA cm⁻²). Valores de EO iguais a 4 mostram o término da eletrólise, pois todo o COT foi oxidado a CO₂.

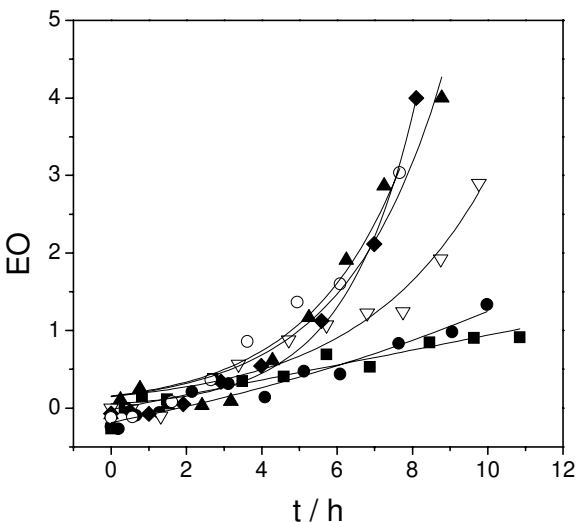


Figura 5.16: Variação do estado de oxidação médio do carbono remanescente em solução (EO) de soluções de CAP eletrolisadas com diferentes densidades de corrente: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆) e 30 mA cm⁻² (○).

Com esses resultados mostra-se que em maiores J_{ap} a formação de compostos orgânicos intermediários mais oxidados é favorecida. Em maiores J_{ap} maior é geração de radicais hidroxila

(e também de H_2O_2) que contribuem positivamente para a elevação de EO dos compostos remanescentes em solução.

Se durante a eletrólise o valor de EO permanecesse constante e igual ao seu valor inicial, todo o CAP que fosse transportado até o anodo seria diretamente oxidado a CO_2 sem a formação de qualquer intermediário (Montila *et al.*, 2002). Isso caracterizaria um comportamento tipo “ideal” do anodo pois todos os compostos orgânicos transportados até a superfície do anodo seriam diretamente e rapidamente oxidados a CO_2 e H_2O pela ação dos radicais hidroxilas (Gherardini *et al.*, 2001).

No entanto, o que é geralmente observado é que o DDB não apresenta comportamentos “ideais”, principalmente em situações de baixos valores de J_{ap} em relação a J_{lim} . Segundo Polcaro e colaboradores (2004), o DDB se aproxima de um comportamento “ideal” quando altos valores de J_{ap} são aplicados em relação a J_{lim} (quando J_{ap} é maior em 250% que J_{lim}).

5.13 – Determinação das concentrações de NO_3^- e Cl^-

Na Figura 5.17 verificam-se variações das concentrações de Cl^- e NO_3^- durante eletrólises realizadas com o anodo de DDB e DSA[®]. É observado que as concentrações de NO_3^- e de Cl^- com o DDB atingem um patamar a 140 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1} , respectivamente. A concentração de Cl^- com o DDB aumenta nas duas primeiras horas de eletrólise e diminui posteriormente, estabilizando em 30 mg L^{-1} aproximadamente. Com o anodo de DSA[®] verifica-se apenas o aumento e a estabilização da concentração em 20 mg L^{-1} , aproximadamente.

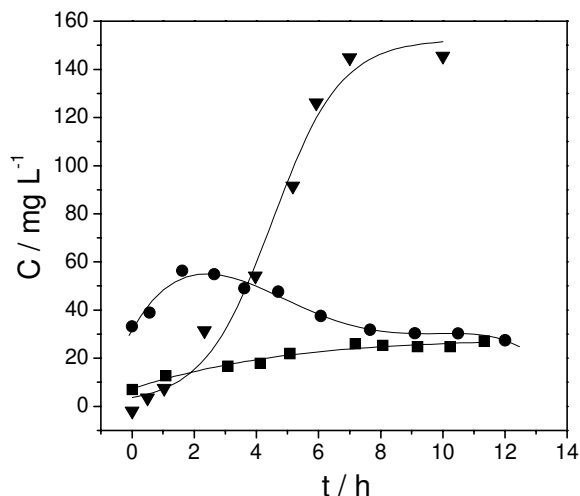


Figura 5.17: Variação das concentrações de Cl^- (●) e NO_3^- (▼) durante uma eletrólise a 30 mA cm^{-2} com o anodo de DDB. Variação da concentração de Cl^- (■) durante uma eletrólise a 100 mA cm^{-2} com o anodo de DSA[®]. Concentração inicial de CAP igual a 400 mg L^{-1} .

A presença de íons Cl^- e NO_3^- , e o aumento de suas concentrações em solução decorre da destruição da molécula de CAP e seus intermediários. Segundo Cañizares e colaboradores (2004c) ao se oxidar 2,4-nitrofenol utilizando um anodo de DDB há o aparecimento de NO_2^- e de compostos intermediários como fenol e benzoquinona. Segundo os mesmos, a oxidação eletroquímica de compostos fenólicos substituídos com o DDB ocorre via substituição desses grupos funcionais resultando na formação de fenóis e benzoquinonas, na maioria dos casos, e posteriormente, a formação de ácidos carboxílicos. Ao monitorarem a concentração do NO_2^- , observaram que no início da eletrólise a concentração aumentou, mas do meio para o final da eletrólise, observaram a diminuição da mesma. Simultaneamente a isso, observaram o aumento da concentração de NH_4^+ que, segundo os autores, era por causa da redução catódica do NO_2^- . Nesse trabalho utilizou-se um reator sem divisão entre os compartimentos anódico e catódico.

Em outro trabalho semelhante Cañizares e colaboradores (2004d) oxidaram 4-nitrofenol sobre DDB. Em seu modelo, o primeiro estágio proposto foi a liberação do grupo nitro do anel aromático, resultando em fenol ou benzoquinona. O NO_2^- liberado seria oxidado a NO_3^- e ambos reduzidos a NH_4^+ no catodo. Nasr e Abdellatif (2005) também proporam essas mesmas etapas para o processo de oxidação do 2,4,6-trinitrofenol sobre DDB.

Em outro trabalho paracetamol foi oxidado sobre DDB (Brillas *et al.*, 2005). Os autores determinaram a formação de NH_4^+ e de NO_3^- , no entanto, ambos seriam formados a partir do ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ sobre o paracetamol e sobre os N-derivados. Na reação global do processo de mineralização apresentada no trabalho somente observa-se a produção de NH_4^+ .

Na literatura também são apresentadas reações de mineralização de compostos nitrogenados, com o DDB, ora tendo como produto o NH_4^+ ora com o NO_3^- . Por exemplo, na mineralização de triazinas (Polcaro *et al.*, 2005), anilina (Treimer *et al.*, 2001; Mitadera *et al.*, 2004) apontou-se a formação de NO_3^- , enquanto a mineralização de 3-metilpiridina (Iniesta *et al.*, 2001b) e 3,4-dicloroanilina (Polcaro *et al.*, 2004) foi proposto a formação de NH_4^+ . No entanto, em nenhum desses trabalhos investigou-se a presença e a variação de concentração das espécies NH_4^+ e NO_3^- durante as eletrólises, mostrando portanto, que as reações de mineralização nesses trabalhos foram propostas sem apoio em dados experimentais. Para Kraft e colaboradores (2003), a oxidação de amins pelos $\cdot\text{OH}$ pode resultar na formação de NO_2^- e NO_3^- .

Neste trabalho no entanto, a formação de NH_4^+ não foi observada. Nas soluções de CAP eletrolisadas com o DDB em que Cl^- e NO_3^- foram monitorados, tentou-se também detectar e quantificar a presença de NH_4^+ com um eletrodo de íon seletivo a NH_3 (Orion, 1990), mas no entanto, não se observou a presença dessa espécie em solução. Apesar da utilização de um reator sem divisão entre os compartimentos anódico e catódico, não foram obtidos resultados experimentais que comprovassem a redução catódica do NO_3^- .

Compostos organoclorados ao serem oxidados sobre DDB liberam em solução íons Cl^- (Rodrigo *et al.*, 2001; Brillas *et al.*, 2004; Codognoto *et al.*, 2003, Cañizares *et al.*, 2003b). Em reatores de um compartimento apenas, íons Cl^- também seriam liberados em solução a partir de reações de redução dos compostos organoclorados no catodo (Cañizares *et al.*, 2003b). A oxidação de Cl^- a Cl_2 causa a diminuição da concentração do Cl^- ao final da eletrólise, como observado na Figura 5.17 e como também observado nos trabalhos de Cañizares e colaboradores (2003b) e no trabalho de Kraft e colaboradores (2003).

A formação de hipoclorito a partir de Cl_2 depende do pH da solução, sendo que em pH ácidos, a eliminação de Cl_2 da solução é facilitada (Panizza & Cerisola, 2004a). No entanto, a presença de hioclorito em solução assim como outras espécies de cloro-ativo podem reagir com

compostos orgânicos remanescentes em solução gerando compostos organoclorados como, por exemplo, ácido tricloroacético e clorofórmio (Comninellis & Nerini, 1995; Cañizares *et al.*, 2003b; Cañizares *et al.*, 2005).

Segundo Cañizares e colaboradores (2003b) a formação de intermediários da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos depende da natureza do anodo utilizado e das condições operacionais. A partir dos dados mostrados na Figura 5.17 e das evidências experimentais encontradas na literatura, o CAP é oxidado na superfície do DDB e libera em solução NO_2^- e NO_3^- assim como Cl^- , sendo que tanto do NO_2^- e o Cl^- podem ser novamente oxidados a NO_3^- e a Cl_2/ClO^- , respectivamente.

5.14 - Normalização entre carga aplicada e volume de solução tratado (Ah L^{-1}) para os anodos de DSA[®] e de DDB

Para comparação dos desempenhos entre os anodos de DSA[®] e de DDB utilizados nesse trabalho analisou-se os decaimentos das concentrações de CAP, DQO e COT em função do produto entre J_{ap} , o tempo de processamento, em horas, a área do anodo e o volume de solução processado. Com isso, se obteve correlações entre o decaimento das grandezas acima citadas com a carga aplicada no sistema para cada litro de solução processado. Nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20, essa análise foi realizada nos perfis de decaimento obtidos em diferentes densidades de corrente, sendo que nas Figuras denominadas “A” compara-se os anodos DSA[®] e DDB e na Figura denominada “B” mostra-se uma ampliação de escala somente para as curvas obtidas com o anodo de DDB.

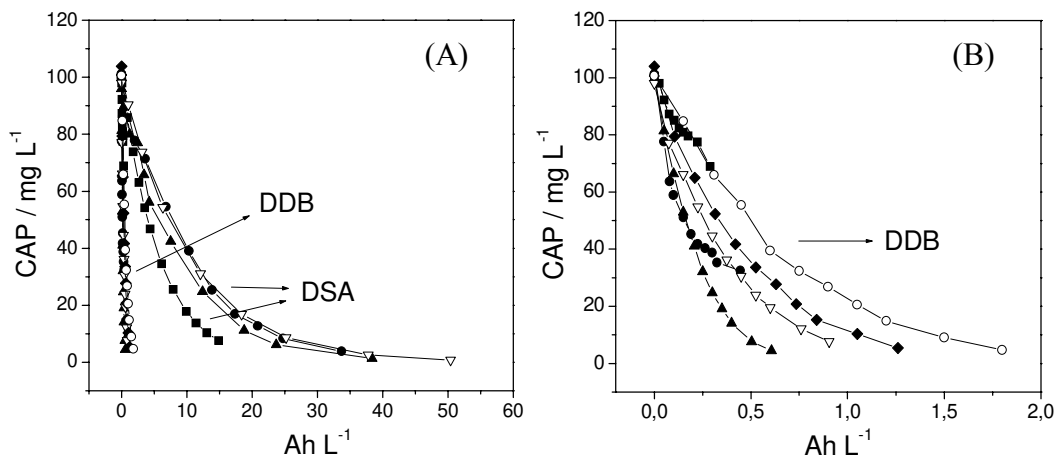


Figura 5.18: Diminuição das concentrações de CAP de soluções eletrolisadas com diferentes densidades de corrente. Anodo DSA[®] 25 mA cm⁻² (■); 50 mA cm⁻² (●); 100 mA cm⁻² (▲); 140 mA cm⁻² (▽); 180 mA cm⁻² (◆). Anodo DDB: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆); 30 mA cm⁻² (○). Na Figura “A” comparou-se o desempenho relativo entre os anodos de DSA[®] e DDB e na Figura “B” ampliou-se a escala para a faixa de 0 a 2 Ah L⁻¹.

Analisando as Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 verificam-se decaimentos muito distintos entre as curvas obtidas com o anodo de DSA[®] e com o DDB. Os decaimentos observados na Figura “A” são muito mais acentuados nas curvas obtidas com o DDB. Ou seja, com o anodo de DDB aplica-se uma carga muito menor em relação ao anodo de DSA[®] para se obter a mesma redução relativa das concentrações de CAP, DQO e COT.

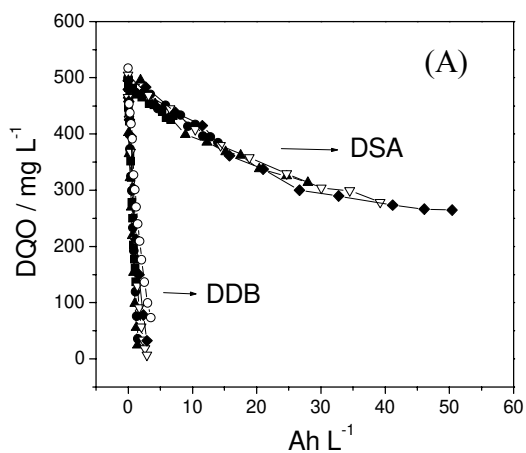


Figura 5.19: Diminuição das concentrações de DQO de soluções eletrolisadas com diferentes densidades de corrente. Anodo DSA[®] 25 mA cm⁻² (■); 50 mA cm⁻² (●); 100 mA cm⁻² (▲); 140 mA cm⁻² (▽); 180 mA cm⁻² (◆). Anodo DDB: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆); 30 mA cm⁻² (○).

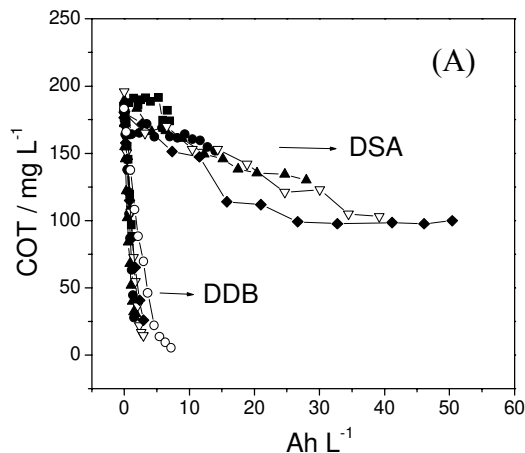


Figura 5.20: Diminuição das concentrações de COT de soluções eletrolisadas com diferentes densidades de corrente. Anodo DSA[®] 25 mA cm⁻² (■); 50 mA cm⁻² (●); 100 mA cm⁻² (▲); 140 mA cm⁻² (▽); 180 mA cm⁻² (◆). Anodo DDB: 5 mA cm⁻² (■); 7,5 mA cm⁻² (●); 10 mA cm⁻² (▲); 15 mA cm⁻² (▽); 21 mA cm⁻² (◆); 30 mA cm⁻² (○).

Essa diferença foi observada, pois, nos anodos de DSA[®] grande parte da carga aplicada foi destinada para a reação de evolução de oxigênio, enquanto no anodo de DDB somente houve evolução de oxigênio após o sistema se tornar controlado pelos processos de transporte de massa, situação essa verificada quando $J_{lim} < J_{ap}$. Ou seja, com os anodos de DDB menor foi a parcela da corrente desperdiçada em função da evolução de oxigênio.

A grande carga utilizada pelos anodos de DSA[®] foi devido ao baixo sobrepotencial da reação de evolução de oxigênio em relação ao anodo de DDB. Eletrodos de óxidos condutores compostos, por exemplo, de PbO₂, SnO₂ ou mistura desses óxidos, por apresentarem um potencial da reação de evolução de O₂ em um valor intermediário entre DSA[®] e DDB geralmente apresentam um rendimento melhor que o anodo de DSA[®] mas inferior ao DDB. Isso pode ser

verificado ao se analisar os trabalhos de Panizza e Cerizola (2004b), Chen e colaboradores (2003), Hattori e colaboradores (2003) e Brillas e colaboradores (2005), por exemplo.

Ao se analisar a Figura 5.18 B verificam-se que as áreas sob as curvas aumentam quando se aumentam os valores de J_{ap} . Isso ocorre, pois, em maiores J_{ap} diminui-se o valor t_t , permitindo, proporcionalmente, um maior período da eletrólise sob o regime de $J_{lim} < J_{ap}$. No entanto, no sistema contendo o anodo de DDB nem toda a carga excedente à carga destinada nas reações de eletroxidação, é utilizada para a evolução de oxigênio. Como mostrado anteriormente, uma parcela da carga excedente também é empregada para geração de H_2O_2 e persulfato.

5.15 - Estimativa do consumo e do custo energético

Uma estimativa do consumo energético dado em kWh por kg de DQO foi realizada, considerando uma redução de 90 % da DQO. A partir disso estimou-se o custo energético do reator considerando uma redução de 90 % da DQO e o valor de R\$ 0,18 do kWh industrial para a região sudeste, conforme tabela da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel). Os dados são mostrados na Tabela 4.3.

São observados valores de consumo energético, que aumentam em função de J_{ap} . O custo energético do tratamento eletroquímico em relação ao anodo de DSA[®] (Tabela 4.3) pode ser reduzido em mais de 100 vezes, demonstrando um desempenho em muito superior ao anodo de óxido.

Como já observado no item 5.14, com o anodo de DDB a carga utilizada no processo de eletroxidação com o anodo de DDB é muito inferior ao DSA[®], visto que o sobrepotencial da reação de evolução de O_2 é superior em aproximadamente 1 V no anodo de DDB, desfavorecendo, portanto, essa reação.

Na ordem de R\$ 1,00 o custo de tratamento do metro cúbico de efluente, o processo eletroquímico com o anodo de DDB torna-se competitivo também com os processos biológicos, que também apresentam um custo na ordem de centavos de real. Vale lembrar que o CAP é um composto recalcitrante ao tratamento biológico, pois se trata de um antibiótico.

A utilização dos anodos de DDB em relação aos anodos de DSA[®] representa um importante avanço tecnológico, principalmente nos aspectos cinéticos do tratamento assim como do consumo energético.

Tabela 5.4: Estimativa do consumo e do custo energético por kg de DQO para eliminação de 90 % da DQO de soluções contendo inicialmente 400 mg L⁻¹ de CAP.

$J_{ap} / \text{mA cm}^{-2}$	Consumo energético / kWh kg ⁻¹ O ₂	Custo energético / R\$ / kg ⁻¹ O ₂	Custo energético / R\$ / (m ³) ⁻¹ de efluente
5	13,3	2,4	1,0
7,5	13,7	2,5	1,1
10	13,0	2,3	1,0
15	22,9	4,1	1,8
21	30,8	5,5	2,4
30	49,2	8,9	3,8

Capítulo 6

Figuras de mérito do transporte de massa do processo de oxidação sobre DDB

Dados de transporte de massa obtidos em função da velocidade de reatores eletroquímicos pode ser relacionados a partir da relação 6.1. Essa equação é uma relação adimensional geralmente utilizada na discussão de dados de transporte de massa em uma grande variedade de reatores eletroquímicos, de diferentes geometrias e aplicados às mais diversas situações (Pletcher & Walsh, 1993):

$$Sh = m Re^n Sc^{0,33} \quad (6.1)$$

onde os números de Reynolds (Re), Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh) são definidos como:

$$Re = \frac{\vartheta d \rho}{\mu} \quad (6.2)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (6.3)$$

$$Sh = \frac{k_m d}{D} \quad (6.4)$$

ou Sh pode ser definido em termos de corrente limite:

$$Sh = \frac{i_{\text{lim}} d}{nAFCD} \quad (6.5)$$

sendo ϑ a velocidade linear do fluido, ρ a densidade do fluido, μ a viscosidade dinâmica do fluido, k_m a constante de transporte de massa e D o coeficiente de difusão da espécie de interesse.

O número de Reynolds é resultado da razão entre as forças inerciais (geradas pela bomba impulsionadora) e as forças de atrito representadas pela viscosidade dinâmica do eletrólito utilizado, assim como, o número de Schmidt compara a contribuição da convecção com a da difusão para a velocidade do transporte (Pletcher & Walsh, 1993).

O diâmetro hidráulico, d_e , é definido a partir das dimensões da seção transversal do reator eletroquímico ao escoamento do fluido, sendo calculado como:

$$d_e = \frac{2WT}{(W + T)} \quad (6.6)$$

onde W e T são a largura e a espessura da seção.

A maior parte das contribuições para aumento dos coeficientes de transporte de massa resulta das mudanças na área específica dos eletrodos, das condições hidrodinâmicas e das mudanças da intensidade de turbulência nas vizinhanças dos eletrodos provocados pela rugosidade destes, ou pela presença de promotores de turbulência ou defletores (Ralph *et al.*, 1996; Bertazzoli *at al.*, 1998; Gonzáles-Garcia *et al.* 2000). Todos esses aspectos podem ser relacionados através da equação (6.1) via os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt e comparados para os diferentes tipos de reatores construídos.

Considerando o exemplo de eletrodos de placas paralelas inseridas em um regime de fluxo caracterizado por regime laminar bem definido, a seguinte equação 6.7 é prevista (Pickett, 1979):

$$Sh = 1,85 Re^{1/3} Sc^{1/3} Le^{1/3} \quad (6.7)$$

desde que $(ReScLe)^{1/3} > 10^4$, $Le \leq 35$ e $W / T > 6$. Le é definido como a razão entre o diâmetro hidráulico d_e e o comprimento do eletrodo na direção do fluxo, L :

$$Le = \frac{d_e}{L} \quad (6.8)$$

Para reatores de placas paralelas é previsto que para $Re > 2000$ ocorre uma transição do regime laminar para um regime de fluxo turbulento, caracterizado pela mudança de valor do expoente de Reynolds, n , e do valor de m .

O regime de fluxo turbulento é caracterizado teoricamente pela equação 6.9 para um reator de placas paralelas e sem promotores de turbulência, na faixa de $2000 < Re < 20000$. Esse regime torna-se independente do tamanho do eletrodo desde que Le seja igual ou maior que 12,5 (Pletcher & Walsh, 1993; Ralph *et al.* 1996).

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{1/3} \quad (6.9)$$

Como já mostrado anteriormente, diversos dados de transporte de massa (ou corrente limite) foram obtidos a partir de cinéticas de degradação do CAP, tanto em processos anódicos como catódicos, em função da velocidade de recirculação. Correntes limites da redução do CAP a NH-OH-CAP foram determinadas sobre um catodo de aço inoxidável (reator 1), assim como, valores de constantes de transporte de massa foram determinados a partir de cinéticas realizadas em função da vazão com o anodo de DSA[®] (reator 2) e de modo semelhante, valores de k_m também foram determinados a partir de cinéticas de degradação do CAP, com o anodo de DDB, em função da vazão (reator 3). Alguns valores de corrente limite resultantes da reação de oxidação da hidroquinona à benzoquinona, com o DDB, também foram obtidos em função de diferentes valores de vazão.

Para tratar todos esses dados em função dos adimensionais Sh , Re e Sc , utilizou-se os parâmetros d_e , ϑ , ρ , μ e D conforme apresentado na Tabela 6.1.

Em um reator de placas paralelas, geralmente são verificadas mudanças de inclinação das curvas das curvas de Sherwood em função de Reynolds quando há mudanças entre um fluxo laminar e um turbulento. Isso pode ser determinado graficamente ao se tratar os dados de transporte de massa sob a forma logarítmica da equação 6.1:

$$\log(Sh/Sc^{0,33}) = \log m + n \log Re \quad (6.10)$$

Tabela 6.1: Dados usados para a determinação dos números adimensionais R_h , Re e Sc .

Seção transversal reator 1 (d_e) / m	0,00575
Seção transversal reator 2 (d_e) / m	0.00392
Seção transversal reator 3 (d_e) / m	0,01244
* Viscosidade Dinâmica (μ) / $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	9.1×10^{-4}
* Densidade (ρ) / kg m^{-3}	1.01×10^3
** Coeficiente de difusão (D) / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	5.7×10^{-10}

* Lobo (1989)

** Meulemans *et al.* (1989)

Considerando a equação 6.10, os dados das Figuras 4.5 e 4.11 foram tratados, obtendo-se correlações Sherwood-Reynolds mostradas na Figura 6.1 A. As curvas *a* e *b* foram obtidas a partir dos valores de Sh calculados a partir dos dados de transporte de massa, (k_a+k_c) , obtidos a partir do estudo cinético da degradação do CAP nos experimentos eletrolíticos realizados em diferentes velocidades, e as curvas *c* e *d* a partir dos dados de corrente limite da reação de redução do CAP a HO-NH-CAP em função da velocidade.

Na Figura 6.1 B, a curva *e* foi obtida a partir dos dados k_m mostrados na Figura 5.7 B e a curva *f* a partir dos dados de corrente limite apresentados na Figura 5.3 B. Em seguida, os valores dos expoentes de Reynolds n e os valores de m das curvas mostradas na Figura 6.1 são apresentados na Tabela 6.2.

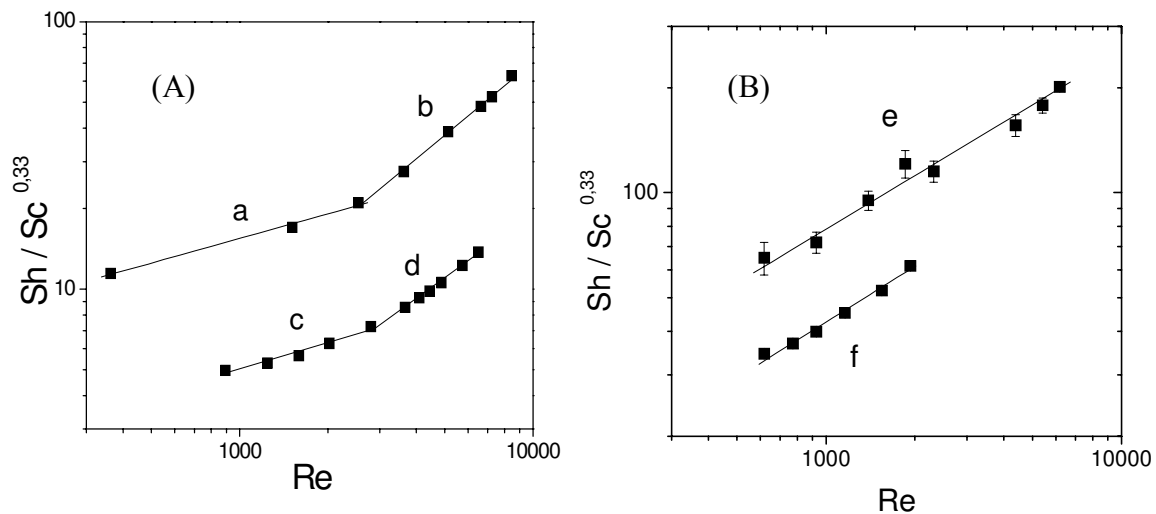


Figura 6.1: Correlações Sherwood-Reynolds calculados a partir dos dados de transporte de massa obtidos com o reator 2 (A) e com o reator 3, (B). As curvas *a* e *b* foram obtidas a partir dos dados da Figura 4.5, as curvas *c* e *d* foram obtidas a partir dos dados da Figura 4.11, a curva *e* a partir dos dados da Figura 5.7 B e a curva *f* a partir da Figura 5.3 B.

Tabela 6.2: Valores das constantes *m* e *n* das curvas log log da Figura 6.1.

<i>curva</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	coeficiente de correlação
<i>A</i>	$2,0 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,03$	0,996
<i>B</i>	$0,015 \pm 0,001$	$0,90 \pm 0,03$	0,998
<i>c</i>	$0,5 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,04$	0,982
<i>D</i>	$0,015 \pm 0,001$	$0,76 \pm 0,03$	0,996
<i>e</i>	1 ± 1	$0,53 \pm 0,03$	0,994
<i>f</i>	2 ± 1	$0,51 \pm 0,02$	0,993

Na Figura 6.1 A, são verificadas mudanças de inclinações das curvas log-log entre 2000 a 3000 Reynolds, no entanto, na Figura 6.1 B, em toda a faixa de 600 a 6000 Reynolds, a curva *e* não apresenta uma mudança de curvatura como observado entre as curvas *a* e *b* e entre *c* e *d*.

Em reatores de placas paralelas, a mudança de inclinação das curvas Sh-Rh é característica da mudança de regime de fluxo. Essa mudança geralmente é observada a partir de 2000 Reynolds, como observado na Figura 6.1 A. Isso é ainda melhor observado ao se comparar os valores dos expoentes de Reynolds *n* das curvas *a* e *b* e *c* e *d*, respectivamente mostrados na Tabela 6.1.

As curvas *a* e *c* apresentam valores de *n* próximos ao valor teórico esperado de *n* para um regime laminar, igual a 0,3. Também são observados que os valores de *n* das curvas *b* e *d* são $0,90 \pm 0,03$ e $0,76 \pm 0,03$, respectivamente, valores esses próximos ao valor teórico esperado para *n* em um fluxo turbulento, igual a 0,8. Com isso nota-se que nos reatores 1 e 2 de placas paralelas desenvolveu-se um regime de fluxo laminar abaixo de $Re = 2000$, no entanto, acima desse valor, observou-se um regime de fluxo turbulento.

Em uma condição de regime turbulento o transporte de massa é significativamente maior que em uma condição de regime laminar e isso representa algumas vantagens operacionais para os reatores eletroquímicos. Uma dessas vantagens é a diminuição do tempo de eletrólise, considerando o processamento na forma de batelo-reciclo e também resulta no aumento do rendimento do processo. Todas as cinéticas de degradação do CAP, representadas pelos pontos das curvas *a* e *b* foram obtidas a $J_{ap} = 95 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na Figura 6.1 B observa-se a curva *e* sem qualquer indicação de mudança de inclinação a partir de $Re = 2000$ e um valor de *n* igual a $0,53 \pm 0,03$. Esse valor é muito próximo ao da curva *f* em uma faixa de Reynolds esperado para um fluxo laminar. Valores semelhantes de *n* foram obtidos para diferentes reações de oxidação, uma para o CAP e intermediários dentro da região de evolução de O_2 e outra para a hidroquinona em uma região de potencial anterior à evolução de O_2 , mostrando que essas reações estavam submetidas às mesmas condições hidrodinâmicas.

Um valor de *n* igual a 0,5 indica um regime de fluxo não muito definido em termos do que é previsto teoricamente para reatores de placas paralelas. Expoentes de Reynolds de valores

intermediários entre 0,33 e 0,8 também são freqüentemente observados na literatura, principalmente em reatores de escala industrial que não apresentam seções calmantes (Ralph *et al.*, 1996; Taama *et al.*, 1996) e em reatores que possuem promotores de turbulência (Ralph *et al.*, 1996; Gonzáles-Garcia *et al.*, 2000).

Em reatores eletroquímicos, a presença de seções calmantes geralmente proporcionam um abaixamento da turbulência do eletrólito na entrada do reator, facilitando o aparecimento de regimes laminares em baixas vazões na região entre eletrodos. No entanto, em escala industrial, muitas vezes por questões de custos, de espaço e de minimização da distância entre anodo e catodo, as seções calmantes são reduzidas ou eliminadas, proporcionando a transmissão da turbulência residual do eletrólito da entrada do reator até a região entre os eletrodos. Promotores de turbulência assim como eletrodos de estruturas tridimensionais também são fatores que contribuem para o incremento da turbulência a baixas vazões e como consequência desses fatores, ocorre a elevação do valor do expoente n mesmo para Reynolds menores que 2000 (Ralph *et al.*, 1996; Taama *et al.*, 1996; Gonzáles-Garcia *et al.*, 2000).

Os reatores utilizados para obtenção dos dados de transporte de massa das curvas a e b assim como da curva e são idênticos em relação às suas dimensões externas e da seção calmante, no entanto, mesmo assim diferentes correlações $Sh-Re$ foram obtidas. As seções calmantes de ambos apresentam 8 cm de comprimento, distância essa compreendida entre o orifício de entrada do eletrólito e o início do eletrodo. Em ambos os reatores, os eletrodos foram instalados paralelamente ao fluxo, no entanto, como discutido no item 3.5, o anodo de DDB do reator 3 foi instalado na placa de fechamento de uma maneira diferente ao anodo de DSA[®] do reator 2.

Como mostrado na Figura 3.3, na tampa de fechamento do reator 3 da parte anódica existe um rebaixamento na estrutura de acrílico, que serve de apoio para a guarnição de PTFE e para o DDB. Esse rebaixamento existe para garantir uma perfeita vedação do anodo. Ou seja, o eletrólito que entra no reator 3 passa por uma seção calmante que possui 2 mm de espessura mas quando chega nos eletrodos, a área da seção transversal se alarga pois a distância entre anodo e catodo é 6,8 mm, e em seguida, para o eletrólito ao sair do compartimento entre eletrodos é forçado a passar por uma seção que novamente possui somente 2 mm de espessura. Ou seja, por causa da forma de como o DDB foi instalado na tampa de fechamento, a área da seção transversal perpendicular ao sentido do fluxo possui um aumento de área na região entre os eletrodos. A

variação de d_e contribui para o aparecimento de maior turbulência na face do DDB e como consequência não há a definição de um fluxo laminar mesmo abaixo de $Re = 2000$. A variação de d_e não existe nos reatores 1 e 2 e por isso, diferentes correlações Sh-Re foram observadas.

Com esse estudo observou-se que a configuração de instalação do DDB permitiu uma solução eficiente para os problemas de vazamento, como também proporcionou a elevação da turbulência na face dos eletrodos, favorecendo os processos de transporte de massa mesmo a valores de Reynolds relativamente baixos.

Capítulo 7

Otimização do desempenho do reator de anodo de DDB

Anodos de diamante dopado com boro (DDB) vêm sendo largamente aplicados em processos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos. Na maioria das situações, esses processos são aplicados para a destruição de poluentes tóxicos presentes em efluentes e águas residuárias.

Para a implantação de processos eletroquímicos para tratamento de efluentes em escala industrial é fundamental que o processo seja viável economicamente. Os custos de implantação de uma planta de tratamento assim como os custos de operação dessa planta devem ser cuidadosamente analisados. Um dos principais fatores considerados é a eficiência energética.

Em tratamentos eletroquímicos de águas residuárias, utilizando anodos de óxidos condutores, tipo DSA[®], geralmente são observadas baixas eficiências elétricas devido ao baixo sobrepotencial desses eletrodos para a reação de evolução de oxigênio. Os anodos de SnO₂ e βPbO₂ possuem um sobrepotencial da reação de evolução de oxigênio maior que anodos do tipo Ti/RuO₂ ou Ti/IrO₂ mas, no entanto, não apresentam estabilidades física e química desejáveis em plantas industriais de tratamento eletroquímico de efluentes (Panizza & Cerizola, 2004b).

Com a utilização de anodos de DDB altas eficiências de corrente e energética podem ser obtidas. Conforme demonstrado anteriormente, é possível obter eficiências de corrente de até 100% na situação em que a densidade corrente aplicada (J_{ap}) é menor ou igual a densidade de corrente limite do sistema (J_{lim}). Em uma situação contrária, observam-se menores eficiências de corrente devido ao favorecimento da reação de evolução de oxigênio e de O₃, apesar de tornar o sistema controlado pelos processos de transporte de massa.

Como já discutido no Capítulo 5, isso pode ser obtido determinando certas condições de operação do reator de modo que J_{ap} seja coincidente à curva da Figura 5.9 A ou ligeiramente inferior, durante todo o período do processamento.

Para uma possível aplicação industrial de reatores de eletrodos de DDB é desejável a operação desses dispositivos de modo que se minimize o tempo de processamento e se maximize a eficiência de corrente e energética. Isso é possível à medida que a capacidade de tratamento seja determinada pelos processos de transporte de massa e à medida que a corrente aplicada seja sempre igual à corrente limite do sistema.

Em sistemas eletroquímicos de operação em fluxo contínuo, os requisitos acima citados podem ser atingidos com procedimentos de operação significativamente simples, desde que os valores de corrente limite permaneçam relativamente constantes e desde que a corrente aplicada seja igual à corrente limite.

No entanto, em situações em que as características dos efluentes gerados sejam muito dependentes do ritmo e da escala de produção do local onde o efluente é gerado, a inconstância dos valores de corrente limite inviabiliza a operação de reatores com DDB em fluxo contínuo a rendimentos de corrente próximos a 100%.

Nessas situações, pode ser recomendado que o efluente seja acumulado e homogeneizado em um reservatório, e em seguida tratado eletroquimicamente em batelo-reciclo. Em função disso, nessa etapa do trabalho realizou-se um estudo para o aumento das eficiências de corrente do reator 3 utilizando-o em modo de batelo-reciclo. A partir desse estudo foi proposto um modo de operação que pode ser aplicado às plantas industriais de tratamento de efluentes com reatores de anodos de DDB, operando em modo de batelo-reciclo.

Para isso, utilizou-se um efluente contendo fenóis e derivados da indústria Ródia de Campinas (Tabela 3.1), diluído em uma solução de K_2SO_4 . Os primeiros experimentos foram realizados aplicando-se $J_{ap} > J_{lim}$ e com decaimentos de J_{ap} lineares ao longo do tempo de eletrólise.

Para realização desses experimentos, o valor de J_{lim} , para $t = 0$, foi inicialmente estimado a partir do valor da DQO da solução, utilizando a equação 2.19, utilizando também o valor médio

das constantes k_{DQO} obtidas a partir das curvas de decaimento da DQO dos experimentos realizados com o CAP, e do valor de n foi igual a 4. Esse valor de J_{lim} foi definido como um valor de referência para realização de três experimentos onde decaimentos lineares de J_{ap} foram aplicados.

Depois disso, novos experimentos foram realizados mantendo a condição de $J_{ap} > J_{lim}$ mas com decaimentos exponenciais de J_{ap} ao longo de todo o tempo de eletrólise, de modo que J_{ap} acompanhasse os perfis de decaimento exponenciais de J_{lim} . De um experimento a outro, diminuía-se a diferença entre J_{ap} e J_{lim} de modo a aumentar a eficiência. Para isso, o valor de J_{lim} , para $t = 0$, foi novamente estimado a partir do valor da DQO da solução utilizando a equação 2.19, utilizando o valor k_{DQO} obtido no experimento 3, e do valor de n foi igual a 4. Esse valor de J_{lim} foi definido como um valor de referência para realização de todos os experimentos no quais decaimentos exponenciais de J_{ap} foram aplicados.

7.1 - Eletrólises galvanostáticas, mantendo-se $J_{ap} > J_{lim}$ e aplicando decaimentos lineares de J_{ap}

Primeiramente, antes de realizar as eletrólises em batelada com recirculação, algumas considerações foram realizadas. Inicialmente os experimentos foram planejados para uma redução de 90% da DQO inicial do efluente e que essa redução seguisse uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Para tanto, o sistema deveria operar sempre na condição limitada pelos processos de transporte de massa, condição essa obtida apenas quando $J_{ap} > J_{lim}$. Com isso garantiu-se que o tempo de processamento para redução de 90% da DQO fosse o menor possível, na vazão considerada. A partir das equações 2.19, 4.5 e 5.2, os valores de J_{ap} e do tempo t de cada experimento foram estimados. Esses valores estão apresentados na Tabela 3.3 juntamente com os valores das taxas de redução de J_{ap} aplicadas nos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente.

Na Figura 7.1 A são observadas as curvas de decaimento da DQO e em 7.1 (B) as curvas de decaimento do COT. Essas curvas apresentam um perfil exponencial de redução das concentrações em função do tempo de eletrólise e por isso, considerando uma cinética de pseudo-

primeira ordem, obteve-se a linearização dessas curvas como pode ser observado nos detalhes da Figura 7.1.

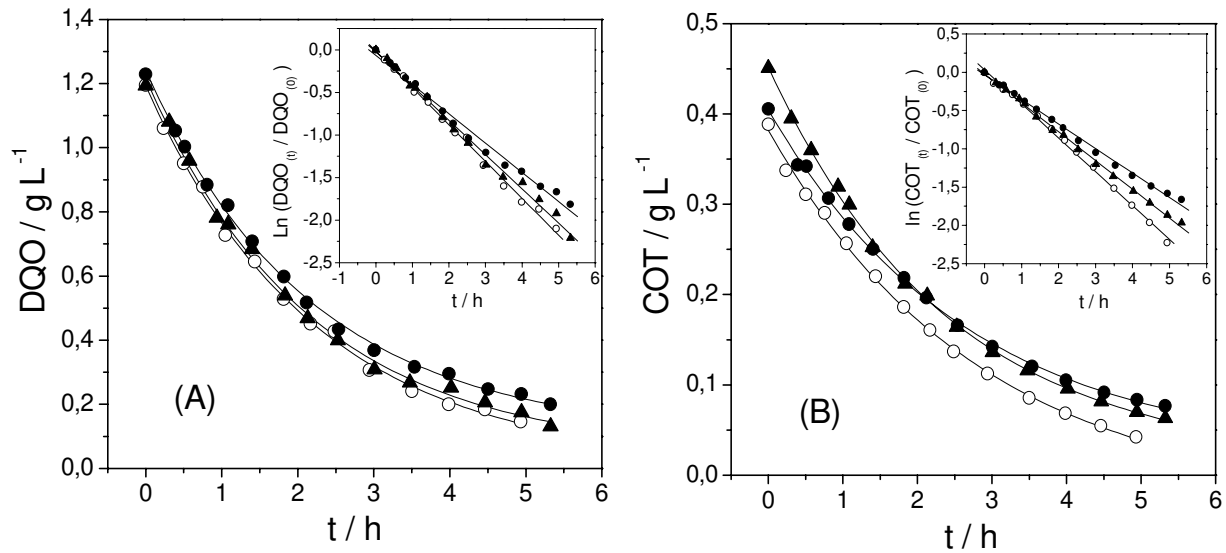


Figura 7.1: Decaimento das concentrações de DQO (A) e do COT (B) em função do tempo de eletrólise: experimento 1 (○); experimento 2 (●); experimento 3 (▲). Nos detalhes, curvas de $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t , assumindo uma cinética de pseudo primeira ordem. $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$.

Nos detalhes da Figura 7.1 observou-se que foi possível linearizar as curvas de decaimento de DQO e COT considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Com isso, confirmou-se que as curvas de decaimento de DQO e COT apresentaram um perfil exponencial, próprio de um sistema em que as reações de oxidação estavam controlados pelos processos de transporte de massa.

A partir da inclinação de cada curva de $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t , constantes de transporte de massa aparente para a DQO e COT foram determinadas, a partir da equação 5.2. Os valores obtidos para k_{DQO} e k_{COT} são mostrados na Tabela 7.1, incluindo valores de eficiência de corrente média ($\bar{\eta}$), estimada para 90 % de redução das concentrações de DQO e o consumo energético por kg de DQO, considerando também 90 % de redução.

Os valores de eficiência de corrente média ($\bar{\eta}$) foram calculados a partir da seguinte equação:

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^t J_{\text{lim}}(t) dt}{\int_0^t J_{\text{ap}}(t) dt} \quad (7.1)$$

Os valores de $J_{\text{lim}}(t)$ foram calculados utilizando-se os valores de k_{DQO} da Tabela 7.1, considerando os valores de DQO (t) apresentados na Figura 7.1 e o valor de n igual a 4. As curvas de $J_{\text{lim}}(t)$ e de $J_{\text{ap}}(t)$ de cada experimento são mostradas na Figura 7.2.

Tabela 7.1: Valores de k_{DQO} , k_{COT} , obtidas após análise cinética dos dados da Figura 7.1 e valores de $\bar{\eta}$ e do consumo energético por kg de O_2 .

	$k_{\text{DQO}} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{\text{COT}} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$(\bar{\eta})$	Consumo energético / kWh kg^{-1}
Experimento 1	6,2	5,8	0,39	75,9
Experimento 2	6,3	5,6	0,51	62,4
Experimento 3	5,7	4,8	0,61	49,6

Analisando os dados da Tabela 7.1 observa-se que os valores de k_{DQO} e k_{COT} diminuíram do experimento 1 ao 3 e que os valores de k_{COT} são ligeiramente menores do que os valores de k_{DQO} . Também é observado que todos esses valores são ligeiramente maiores em relação ao valor de k_m do reator obtido a partir das correntes limites do par redox benzoquinona/hidroquinona.

Nos experimentos de 1 a 3, o reator sempre foi operado na condição em que as reações de oxidação estavam controladas por transporte de massa, ou seja, todas as eletrólises foram planejadas para que a relação $J_{\text{ap}} > J_{\text{lim}}$ fosse sempre verdadeira. A comprovação de que as reações estavam controladas por transporte de massa foi a possibilidade de ajuste de uma cinética de pseudo-primeira ordem aos dados de decaimento de COT e DQO.

O que diferenciou um experimento do outro foram os valores nominais de J_{ap} aplicados, visto que dos experimentos 1 ao 3, o objetivo era reduzir sistematicamente a diferença entre

valores de J_{ap} e J_{lim} para aumento das eficiências médias de corrente e redução do consumo energético. E isso foi realmente obtido como se observa na Tabela 7.1.

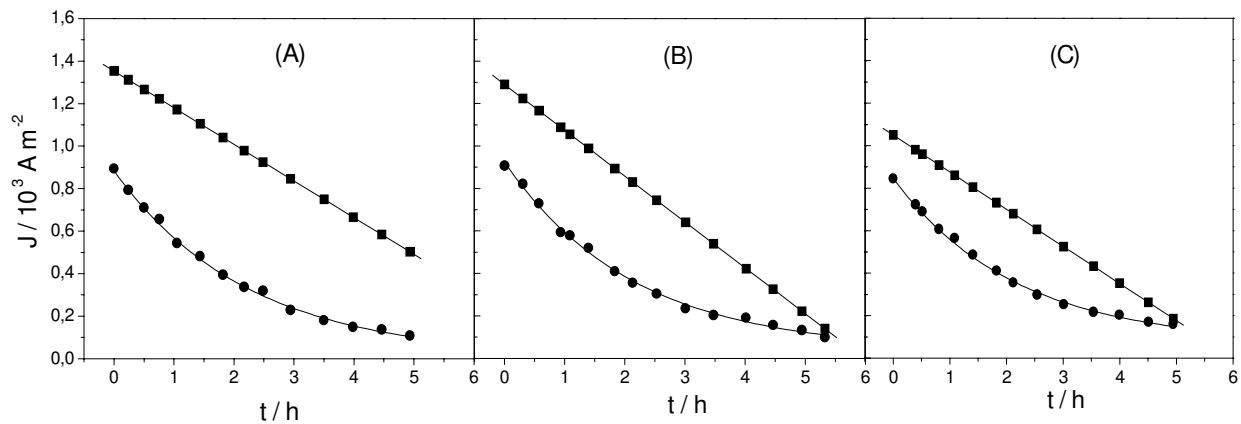


Figura 7.2: Variações de J_{ap} (■) e de J_{lim} (●) em função do tempo de eletrólise no experimento 1 (A), no experimento 2 (B) e no experimento 3 (C). Os valores de J_{lim} foram determinados a partir dos dados de DQO da Figura 7.1 e dos dados de k_{DQO} da Tabela 7.1.

Os valores de $\bar{\eta}$ correspondem às intercessões entre as áreas delimitadas pelas curvas de J_{lim} e J_{ap} , respectivamente de cada experimento da Figura 7.2. Analisando as curvas de J_{ap} da Figura 7.2 verifica-se que a área situada abaixo dessas curvas diminui da eletrólise 1 a 3. Como consequência direta disso é observado um aumento dos valores de $\bar{\eta}$.

Isso foi possível pois sistematicamente os valores de J_{ap} foram ajustados para que a diferença entre J_{ap} e J_{lim} diminuísse do experimento 1 ao 3, sem no entanto, eliminar o requisito que torna as reações de oxidação controladas por transporte de massa, $J_{ap} > J_{lim}$. Isso foi possível a partir da diminuição do valor inicial de J_{ap} e do ajuste taxa de decaimento de J_{ap} no tempo, dado por $(\partial J_{ap}/\partial t)$.

Em escala de laboratório e com os recursos disponíveis em um potenciostato/galvanostato moderno é relativamente simples aplicar correntes em um sistema com um perfil de decaimento linear, tal como realizado nos experimentos acima.

No entanto, supondo um caso de tratamento eletroquímico de efluentes em escala industrial, aplicar valores de correntes ou tensões que variem no tempo demanda a utilização de

fontes de tensão/corrente com recursos especiais de ajuste e programação. Isso demanda a utilização de fontes em que rampas de corrente ou a tensão, ascendentes ou descendentes ao longo do tempo, possam ser programadas e aplicadas.

7.2 - Eletrólises galvanostáticas, mantendo-se $J_{ap} > J_{lim}$ e aplicando decaimentos exponenciais de J_{ap}

Para obter índices de $\bar{\eta}$ ainda melhores do que os já apresentados na Tabela 7.1, experimentos foram realizados aplicando-se valores de J_{ap} que seguissem decaimentos exponenciais, conforme também observados para J_{lim} .

Os experimentos 4, 5 e 6 foram programados para que J_{ap} excedesse J_{lim} em 35 %, 25% e 10 %, respectivamente. Para isso, a curva de J_{lim} teórica foi estimada a partir do valor de k_{DQO} obtido no experimento 3. O experimento 7 foi realizado aplicando-se J_{ap} igual a J_{lim} teórico e o experimento 8 foi realizado de modo que J_{ap} fosse inferior a J_{lim} em 15%. Os decaimentos de DQO e COT obtidos são mostrados na Figura 7.3, sendo que nos detalhes mostram-se as linearizações dessas curvas de decaimento considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem.

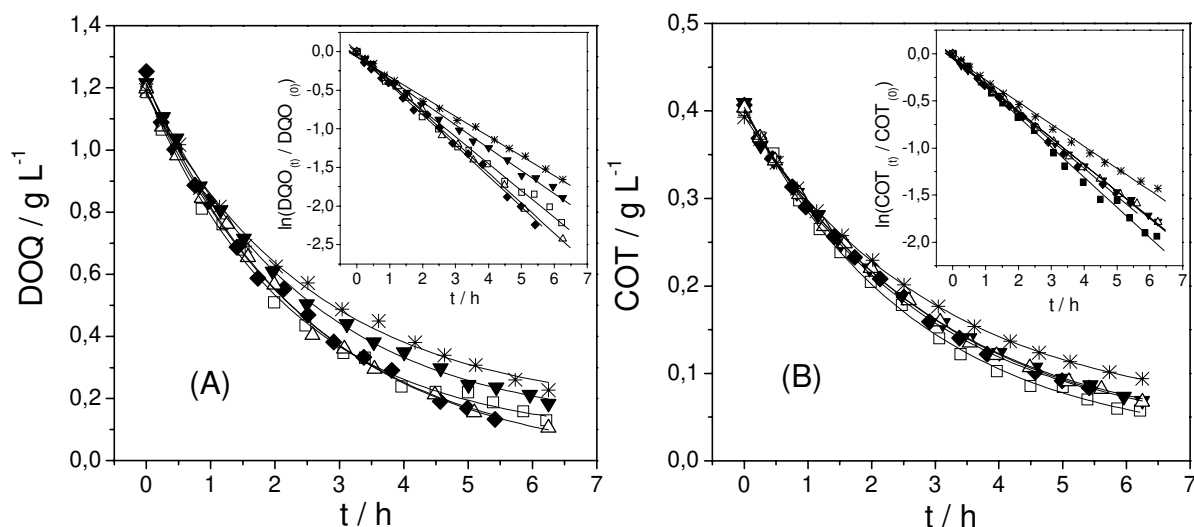


Figura 7.3: Decaimento das concentrações de DQO (A) e do COT (B) em função do tempo de eletrólise: experimento 4 (\square); experimento 5 (\blacklozenge); experimento 6 (\blacktriangledown); experimento 7 (\triangle);

experimento 8 (*). Nos detalhes, curvas de $\ln (C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t , assumindo uma cinética de pseudo primeira ordem. $v = 0,32 \text{ m s}^{-1}$.

Nos detalhes da Figura 7.3 observa-se que foi possível linearizar as curvas de decaimento de DQO e COT considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Com isso, confirmou-se que as curvas de decaimento de DQO e COT também apresentaram um perfil exponencial, próprio de um sistema que as reações de oxidação são controlados pelos processos de transporte de massa.

A partir da inclinação de cada curva de $\ln (C_{(t)} / C_{(0)})$ vs. t , constantes de transporte de massa aparente para a DQO e COT também foram determinadas e os valores obtidos para k_{DQO} e k_{COT} são mostrados na Tabela 7.2, incluindo valores de eficiência de corrente média ($\bar{\eta}$), estimada para 90 % de redução das concentrações de DQO e o consumo energético por kg de DQO, considerando também 90 % de redução.

Tabela 7.2: Valores de k_{DQO} , k_{COT} , obtidas após análise cinética dos dados da Figura 7.3 e valores de $\bar{\eta}$ e do consumo energético por kg de O_2 .

	$k_{DQO} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{COT} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$(\bar{\eta})$	Consumo energético / kWh kg ⁻¹
Experimento 4	5,4	4,8	0,63	39,2
Experimento 5	5,4	4,3	0,73	36,7
Experimento 6	4,5	4,0	0,74	30,6
Experimento 7	4,6	4,0	0,80	26,1
Experimento 8	4,1	3,3	0,95	23,5

De modo semelhantes, os valores de J_{lim} foram calculados utilizando-se os valores de k_{DQO} da Tabela 7.2, considerando os valores de DQO apresentados na Figura 7.3 e o valor de n igual a 4. As curvas de J_{lim} e de J_{ap} de cada experimento são mostradas na Figura 7.4.

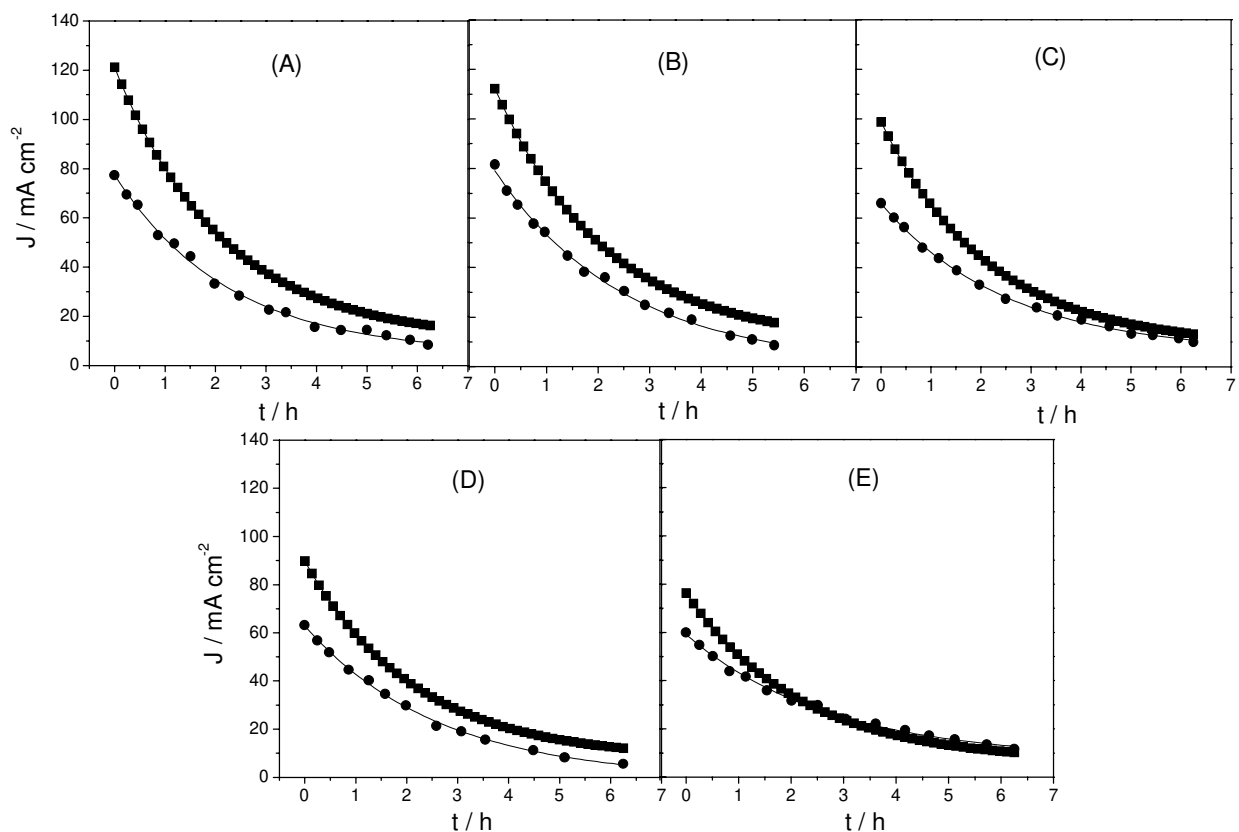


Figura 7.4: Variações de J_{ap} (■) e de J_{lim} (●) em função do tempo de eletrólise no experimento 4 (A), 5 (B), 6 (C), 7 (D) e 8 (E). Os valores de J_{lim} foram determinados a partir dos dados de DQO da Figura 7.3 e dos dados de k_{DQO} da Tabela 7.2.

Na Tabela 7.2 observa-se um aumento de rendimento do experimento 4 ao 8, de 0,63 a 0,95. Esses valores também são melhores do que os apresentados na Tabela 7.1, obtidos nos experimentos 1 a 3. O mesmo é observado para o consumo energético, dado em kWh kg^{-1} .

Com esses resultados mostra-se que ao se aplicar J_{ap} com decaimentos exponenciais é possível aumentar consideravelmente os índices de eficiência do sistema para valores muito próximos a 100 % e mantendo decaimentos cinéticas de pseudo-primeira ordem para a DQO e o COT. Conforme mostrado anteriormente, a partir das curvas de decaimento da DQO das soluções de CAP, e também como observado na literatura (Panizza *et al.*, 2001; Rodrigo *et al.*, 2001; Cañizares *et al.*, 2004d), eficiência de 100 % somente foram observadas quando a cinética era de ordem zero.

Com esses resultados mostra-se que é possível operar um reator com anodo de DDB com altos índices de eficiência e controlado pelos processos de transporte de massa como sugerido anteriormente. Verifica-se também que a previsão realizada no item 5.5 era consistente e verdadeira, pois naquele momento foi sugerido aplicar valores de J_{ap} coincidentes ou ligeiramente a baixos da curva de DQO_t vs. J_{ap} para se obter uma situação de altos rendimentos e limitada pelos processos de transporte de massa.

O que não era esperado nesses resultados foi a significativa variação de k_{DQO} e de k_{COT} entre os experimentos 1 ao 8. Para essas duas grandezas foi observado um contínua redução de seus valores a medida que o rendimento do processo aumentava. Observando, por exemplo, k_{DQO} do experimento 1 foi igual a $6,2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ e no experimento 8 seu valor diminui para $4,1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Isso representa uma variação aproximada de 30% observada em experimentos que foram realizados sob condições hidrodinâmicas absolutamente idênticas. Com isso, conclui-se que na situação de $J_{ap} > J_{lim}$ as cinéticas de decaimento da DQO e do COT dependem da diferença entre J_{ap} e J_{lim} .

Em um trabalho realizado por Bellagamba e colaboradores (2002) valores de k_{DQO} também foram determinados a partir de curvas de decaimento de DQO, obtidas sob diferentes condições experimentais. Observaram uma significativa variação aleatória desses valores, entre $1,13 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ a $1,58 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ e por isso, não encontraram uma evidência direta de que a evolução de O_2 influencia o valor de k_{DQO} . Nesse trabalho, todos os experimentos foram em modo galvanostático e o valor de k_m era igual a $1,39 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, determinado com $Fe(CN)_6^{3-/4-}$.

No entanto, a partir de uma análise mais criteriosa das curvas de decaimento mostradas por Bellagamba e colaboradores (2002) nota-se que os ajustes das curvas são ruins, havendo poucos pontos em cada curva (entre 5 a 6) e os mesmos se encontram relativamente dispersos. E por experiência prévia, sabe-se que variações aleatórias significativas dos valores k_{DQO} podem ser observadas se as análises cinéticas forem realizadas em curvas compostas de poucos pontos experimentais. Sabendo disso, nesse trabalho as curvas de DQO foram determinadas com um número mínimo de 10 pontos com o propósito de melhorar os resultados decorrentes das análises cinéticas.

Na Figura 7.5 as variações de k_{DQO} , k_{COT} e do consumo energético em função dos valores de $\bar{\eta}$ são mostradas apenas para os valores obtidos nos experimentos 4 ao 8. A partir desses dados, extrapolações foram realizadas para o valor de $\bar{\eta}$ igual a 100 % e os valores de k_{DQO} , k_{COT} e do consumo energético obtidos para essa condição são, respectivamente, $3,8 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, $3,0 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ e 19 kWh kg^{-1} .

Em um trabalho publicado recentemente por Comninellis e colaboradores (Ouattara *et al.*, 2004) os autores também estimaram o consumo energético para do tratamento eletroquímico de um efluente contendo fenóis de uma indústria da BASF. Utilizando um reator de anodo de DDB, com 50 cm^2 de área e distância entre eletrodos de 10 mm, observaram que operando o sistema a 100 % de eficiência, o consumo energético do sistema era de 22 kWh kg^{-1} de DQO. Esse valor é relativamente semelhante ao obtido nesse trabalho a um rendimento de 0,95% apesar da utilização e reatores diferentes e com efluentes de condutividades diferentes.

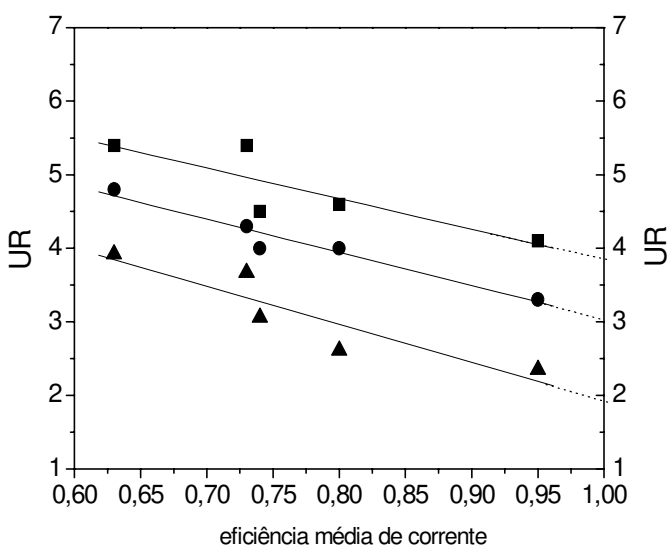


Figura 7.5: Variação de k_{DQO} (■), k_{COT} (●) e de kWh kg^{-1} (▲) em função da eficiência de corrente média obtidas nos experimentos 4 a 8. As curvas foram extrapoladas para a eficiência de 100%. $k = \text{UR} \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$; consumo energético = $\text{UR} \times 10 \text{ kWh kg}^{-1}$.

Em outro trabalho, Panizza e colaboradores (2005) realizaram a oxidação de um solução contendo surfactantes, obtidas em um lavador de automóveis, com um anodo de BBD e

estimaram o consumo energético do processo. Segundo esses autores seriam necessários 50 kW h kg^{-1} de DQO para realizar o tratamento eletroquímico.

Comparando esses resultados com os apresentados para o anodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$, da Tabela 4.3, verifica-se que o consumo energético obtido a 50 mA cm^{-2} no eletrodo de óxido é 47 vezes maior do que em relação ao DDB, considerando o consumo obtido no experimento 8. A 140 mA cm^{-2} o consumo no DSA[®] torna-se 83 vezes maior. Esses dados somente confirmam o que já foi demonstrado no item 5.14 ao se comparar os decaimentos das concentrações de CAP, DQO e COT em função da carga aplicada (Ah L^{-1}). Sob esse aspecto do tratamento eletroquímico de efluentes os anodos de DDB são muito mais atrativos.

Esse resultado é considerado muito satisfatório pois, há ainda outros fatores no reator que podem ser melhorados, como por exemplo, a redução da queda ôhmica da célula a partir da redução da distância entre anodo e catodo, aumento da condutividade do efluente e a utilizado de outro material de catodo que reduza o sobrepotencial de evolução do H_2 . Portanto, se todos esses fatores ainda forem aperfeiçoados no reator 3 é possível obter consumos energéticos ainda menores.

7.3 - Experimento comparativo realizado a $J_{\text{ap}}(t) = 50 \text{ mA cm}^{-2}$

Para efeito de comparação, também foi realizado um experimento aplicando-se um valor de J_{ap} constante ao longo do tempo, igual a 50 mA cm^{-2} e correspondendo a um valor inferior a J_{lim} inicial teórico.

Com isso, o sistema operou de modo semelhante às eletrólises realizadas com o CAP, ou seja, primeiramente o sistema operou na condição de $J_{\text{ap}} < J_{\text{lim}}$ o que resultou em uma eficiência igual a 100% e após t_t , o sistema passou a ser controlado pelos processos de transporte de massa, apresentando valores de eficiência de corrente instantânea decrescentes ao longo da eletrólise.

Na Figura 7.6 mostram-se as curvas de decaimento da DQO e do COT obtidas com esse experimento. Verifica-se que as curva de decaimento apresentaram perfis aparentemente lineares, e após 9 h de tratamento, foi possível apenas reduzir 74% do valor inicial da DQO inicial do

efluente tratado. Fazendo uma estimativa a partir dos dados apresentados na Figura 7.6, uma redução de 90% da DQO_0 somente seria atingida após 10,5 h de eletrólise, aproximadamente.

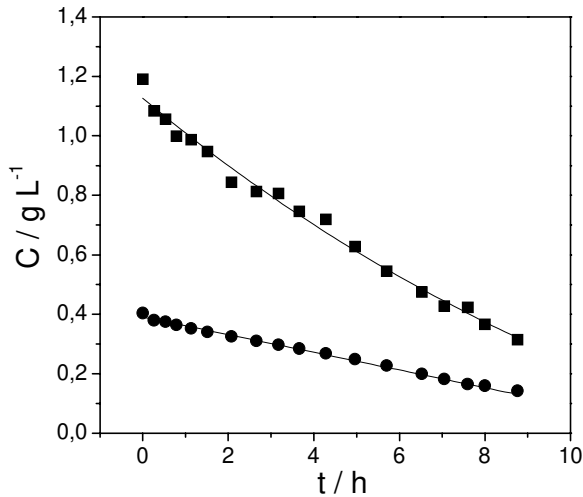


Figura 7.6: Decaimento das concentrações de DQO (■) e de COT (●) de uma solução tratada a 50 mA cm^{-2} .

Com a não observação de um decaimento exponencial da DQO e do COT foi impossível determinar os valores de k_{DQO} e k_{COT} para esse experimento e portanto, a determinação de J_{lim} e as estimativas de $\bar{\eta}$ não foram realizadas. Somente foi possível estimar o consumo energético para uma redução de 90 % da DQO e o valor obtido foi igual a 65 kWh kg^{-1} .

Com esse experimento verificou-se que ao se aplicar J_{ap} constante ao longo da eletrólise o tempo de processamento e o consumo energético aumentam pois, a valores de J_{lim} acima de 50 mA cm^{-2} , o sistema apresenta cinéticas de ordem zero e abaixo desse valor, os valores de eficiência de corrente instantânea diminuem progressivamente.

Com os resultados obtidos nesse experimento verifica-se que ao se aplicar valores de J_{ap} constantes ao longo do tempo não é a melhor opção para o tratamento de efluentes utilizando anodos de DDB.

A J_{ap} constante é impossível obter em uma única situação altos valores de $\bar{\eta}$ com baixos tempos de processamento, característico de um sistema que está controlado pelo processos de transporte de massa. Nessa condição somente é possível obter elevados rendimentos quando J_{ap} é

muito menor que J_{lim} inicial mas em contrapartida há um aumento do tempo de processamento. Por outro lado, é possível obter menores tempos de processamento tornando o sistema controlado pelos processos de transporte de massa, ao se aplicar um valor de J_{ap} maior que J_{lim} . Mas nessa situação $\bar{\eta}$ será baixíssimo. Portanto, elevados valores de $\bar{\eta}$ associados com curtos tempos de processamento somente são obtidos quando realiza-se uma estimativa do valor inicial de J_{lim} para se aplicar apropriados valores de J_{ap} ao longo do tempo de processamento, como realizado nos experimentos 1 ao 8.

Portanto, os melhores rendimentos foram observados nas situações em J_{ap} foi aplicado apresentando um perfil de decaimento exponencial, seguida da condição em que J_{ap} foi aplicado de forma linear e decrescente, a pior situação foi verificada quando J_{ap} foi mantido a um valor constante.

Esse estudo foi possível pois o potenciostato/galvanostato disponível apresentava recursos de programação. Para uma aplicação industrial dessa metodologia já existem disponíveis fontes comerciais eletrônicas onde é possível programar rampas ascendentes ou descendentes de corrente ou potencial. Fontes capazes de aplicar perfis exponenciais de corrente ou potencial também são disponíveis comercialmente.

7.4 - Recomendações para tratamento em escala industrial de efluentes utilizando reatores com anodos de DDB

Em uma aplicação industrial de tratamento de efluentes com anodos de DDB recomenda-se que os dispositivos sejam operados em situações em que as reações de oxidação sejam controladas pelos processos de transporte de massa. A primeira vantagem disso seria reduzir os tempos de processamento pois cinéticas de redução de pseudo-primeira ordem seriam obtidas.

Os passos a se otimizar um reator de DDB de escala industrial seriam muito semelhantes aos realizados nesse trabalho. Considera-se o tratamento em modo batelo-reciclo. Para isso, após solucionar possíveis problemas de vazamento do reator recomenda-se determinar a constante de transporte de massa do reator na vazão, utilizando por exemplo, “sondas” como a hidroquinona em meio ácido ou $Fe(CN)_6^{4-}$. O valor de k_m obtido serviria como um valor de referência para a determinação da curva teórica de $J_{lim}(t)$.

Com o conhecimento aproximado de como seria o perfil de $J_{lim}(t)$ é possível programar já na primeira eletrólise um perfil de decaimento de J_{ap} já muito próximo de uma condição definitiva de operação. Essa eletrólise poderia ser realizada, por exemplo, aplicando-se $J_{ap} = J_{lim}$ teórico, e com as análises de k_{DQO} e k_{COT} , de $\bar{\eta}$ e do consumo energético já se saberia dizer se na segunda eletrólise a ser realizada deveria-se ajustar o valor de $J_{ap}(t)$ para um condição de $J_{ap} = 0,9 J_{lim}$ teórico ou $J_{ap} = 1,1 J_{lim}$ teórico, por exemplo. Realizando esses ajustes entre uma eletrólise e outra, com poucos experimentos já será possível estabelecer as condições operação do reator para obtenção de elevados índices de $\bar{\eta}$ e a obtenção de cinéticas de decaimento de pseudo-primeira ordem.

Se, no entanto, a programação de $J_{ap}(t)$ com perfil exponencial não for possível na fonte disponível, um perfil de decaimento linear de J_{ap} também pode ser programado, de mesma forma como realizado nos experimentos 1 a 3. É igualmente necessário estabelecer a curva de J_{lim} teórico e a porcentagem de redução da DQO que se pretende atingir com a eletrólise. Com isso é possível estimar o tempo total de processamento e a partir da razão entre a variação de DQO esperada e o tempo de processamento estimado, determina-se a taxa de decaimento de J_{ap} . O primeiro experimento pode ser realizado, por exemplo, aplicando essa taxa de decaimento calculada e um valor inicial de J_{ap} que pode ser igual a J_{lim} teórico em $t = 0$. Entre uma eletrólise e outra, a taxa de decaimento assim como o valor inicial de J_{ap} podem ser ajustados para gradativamente se melhorar os valores de $\bar{\eta}$ e do consumo elétrico.

Essas técnicas de otimização necessitam um cuidado prévio. Segundo Fryda e colaboradores (1999) anodos de DDB podem suportar densidades de corrente de 2 a 10 A cm⁻² e de 1000 a 9000 Ah cm⁻², e portanto, se haver a necessidade de se aplicar valores de J_{ap} iguais ou maiores do que o limite apontado acima é recomendado que se dilua o efluente ou que se comece o tratamento em situação de $J_{ap} < J_{lim}$ para preservação do anodo.

Com esses procedimentos relativamente simples é possível melhorar os índices de eficiência de corrente de reatores de DDB para próximo a 100% e com isso reduzir os custos energéticos de operação. Isso permite que esse sistema de tratamento eletroquímico se torne mais competitivo economicamente frente aos processos de tratamento biológicos ou químicos.

Capítulo 8

Conclusões

Os anodos de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$ e de DDB se mostraram eficientes nos processos de eletroxidação de cloranfenicol (CAP) e para eliminação da DQO e COT. No entanto, o anodo de DDB apresentou um desempenho superior, pois os processos de eletroxidação ocorrem com velocidades e eficiências de corrente maiores, com um consumo energético mais favorável.

Com o aumento dos parâmetros J_{ap} e vazão também se verificou que é possível acelerar os processos de eletroxidação. Aumentando-se o número de Reynolds de aproximadamente 300 a 8400 é possível aumentar em uma ordem de grandeza o valor da constante de transporte de massa aparente do processo de degradação do CAP. Ao longo dessa faixa de Re o sistema passa de um regime de fluxo laminar para um regime de fluxo turbulento.

A configuração adotada para instalação do anodo de DDB no reator também resultou em importantes benefícios. Foi possível aumentar resistência mecânica do anodo, eliminar os problemas de vazamento de eletrólito e também favoreceu o aumento da turbulência na superfície do DDB, melhorando, portanto, os processos de transporte de massa.

Na superfície dos eletrodos de diamante, os radicais hidroxila podem se combinar, formando H_2O_2 . Esse peróxido, ao se difundir da superfície do eletrodo para a solução, proporciona também a oxidação dos compostos orgânicos também no interior da solução.

Eficiências de corrente de até 100% e consumos energéticos de até $23,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ de DQO podem ser obtidos com o anodo de DDB. Para isso é necessário aplicar valores apropriados de $J_{ap}(t)$ de modo que $J_{ap}(t)$ seja sempre igual ou aproximadamente igual a $J_{lim}(t)$. J_{lim} pode ser estimado a partir do valor de k_m do reator e do valor de DQO (t) do eletrólito.

O custo de tratamento do metro cúbico de efluente contendo CAP foi da ordem de R\$ 1,00 e por isso, o processo eletroquímico de tratamento empregando o anodo de DDB se aproxima do custo de tratamento dos processos biológicos, além se oferecer as vantagens do tempo e área de tratamento em muito reduzidos em relação aos biológicos. Por isso, a utilização dos anodos de DDB em relação aos anodos de DSA[®] representa um importante avanço tecnológico, principalmente nos aspectos cinéticos do tratamento assim como do consumo energético.

A partir desse princípio um modo operacional de reatores de DDB foi proposto. O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de modo de operação do reator melhora a sua eficiência energética. O aperfeiçoamento desse aspecto contribui favoravelmente para aplicações futuras de reatores eletroquímicos de anodos de DDB em escala industrial. Desse modo, as limitações dos altos custos energéticos e baixas eficiências impostas à não aplicação de plantas eletroquímica para o tratamento de efluentes podem ser reduzidas ou até eliminadas com a aplicação de anodos de DDB.

Capítulo 9

Referências bibliográficas

AKHTAR, M. H.; ELISOUD, K. A.; SHEHATA, A. M.; ANWARULHA, Q. Fate and Residues of ¹⁴C-chloramphenicol in laying chickens. **Journal Environmental Science Health Part B: Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 31, n. 5, p. 1061-1084, 1996.

ALATON, I. A.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 73, n. 2, p. 155-163, 2004.

ALATON, I. A.; DOGRUEL, S., Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1-2, 105-113, 2004.

ALATON, I. A.; GURSES, F. Photo-Fenton-like and photon fenton-like oxidation of procaine penicillin G formulation effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 165-175, 2004.

ALEXY, R.; KÜMPPEL, T.; KÜMMERER, K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. **Chemosphere**, v. 57, n. 6, p. 505-512, 2004.

ALMEIDA, E.; REGINA, M.; ROSA, M. A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI, G.; DE ANDRADE, A. R. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of

phenol in neutral medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 626-634, 2004.

ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1585-1589, 1994.

AMBROSE, P. J. Clinical pharmacokinetics of chloramphenicol and chloramphenicol succinate, **Clinical Pharmacokinetics**, v. 9, n. 3, p. 222-238, 1984.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, G.; DE CHAMPDORÉ, M.; LO GIUDICE, R.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 993-1004, 2003.

ANGELAKIS, A. N.; KOUTSOYIANNIS, D.; TCHOBANOGLOUS, G. Urban wastewater and stormwater technologies in ancient Greece. **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 210-220, 2005.

AZZAM, M. O.; AL-TARAZI, M.; TAHBOUB, Y. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 75, n. 1, p. 99-113, 2000.

BALCIOGLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p.85-95, 2003.

BALEJ, J.; THUMOVÁ, M.; KADEŘÁVEK, M. Mechanism of formation of peroxomonosulfuric acid during electrolytic preparation of peroxodisulfates. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 45, n. 12, p. 3254-3261, 1980.

BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 317-325, 2005.

BECKER, D.; JÜTTNER, K., Influence of surface inhomogeneities of boron doped CVD-diamond electrodes on reversible charge transfer reaction. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 10, p. 959-967, 2003.

BELLESÍ, F.; LEHRER, D.; TAL, A. Comparative Advantage: The Impact of ISO 14001 Environmental Certification on Exports. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 1943-1953, 2005.

BELLAGAMBA, R.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C.; VATISTAS, N. Electrocombustion of polyacrylates with boron-doped diamond electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 2, p. 171-176, 2002.

BERTANZA, G.; PEDRAZZANI, R. How to assess chemical oxidation efficiency. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 1-6, 2004.

BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C. A.; DALLAN, E. J.; FUKUNAGA, M. T.; LANZA, M. R. V.; LEME, R. R.; WIDNER, R. C. Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 4, p. 396-405, 1998.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BERTAZZOLI, R.; SOUSA, A. D. F. B. Studies of the electrodeposition of cobalt on a vitreous carbon electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 4, p. 357-362, 1997.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BIN, L. B. **Contribuição ao crescimento e caracterização do diamante dopado visando futuras aplicações em eletrônica**. Março de 2000. 124 p. (Tese), Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Unicamp, Campinas, 2000.

BONO, P.; BONI, C. Water supply of Rome in antiquity and today. **Environmental Geology**, v. 27, n. 2, p. 126-134, 1996.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals in the aquatic environment – a comparison of risk assessment strategies. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1143-1155, 2004.

BOYE, B.; FARNIA, G.; SANDONA, G.; BUSO, A.; GIOMO, M. Removal of vegetal tannins from wastewater by electroprecipitation combined with electrogenerated Fenton oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 4, p. 369-374, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A., **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**, São Paulo: CETESB, 1993, 764 p.

BRILLAS, E.; SIRES, I.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 399-406, 2005.

BRUNET, F.; DENEUVILLE, A.; GERMI, P.; PERNET, M.; GHEERAERT, E.; MAMBOU, J. Effect of boron incorporation on the structure of polycrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 5-7, p. 774-777, 1997.

BUNCE, N. J.; MERICA, S. G.; LIPKOWSKI, J. Prospects for the use of electrochemical methods for destruction of aromatic organochlorine wastes. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2719-2726, 1997.

CANIZARES, P.; DIAZ, M.; DOMINGUEZ, J. A.; GARCIA-GOMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4187-4194, 2002.

CANIZARES, P.; DIAZ, M.; DOMINGUEZ, J. A.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 5, p. 565-573, 2005.

CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous carboxylic acid wastes using diamond thin-film electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 5, p. 956-962, 2003a.

_____. Electrochemical treatment of 4-nitrophenol containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 9, p. 1944-1951, 2004d.

CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: part I. Reaction mechanism. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 10, p. 917-927, 2003b.

_____. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 1, p. 87-94, 2004b.

CANIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SAEZ, C. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2687-2703, 2005.

CANIZARES, P.; SAEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 21, p. 6629-6637, 2004a.

_____. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 26, p. 4641-4650, 2004c.

CAREY, J. J. **Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater**. US Patent 5,399,247, December 22 1993.

CERÓN-RIVERA, M.; DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P. Degradation of the dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 2004.

CESTAROLLI, D. T.; ANDRADE, A. R. Electrochemical and morphological properties of Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂-coated electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 28, p. 4137-4142, 2003.

CHEN, X.; CHEN, G.; GAO, F.; YUE, P. L. High-performance Ti/BDD electrodes for pollutant oxidation. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 21, p. 5021-5026, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G. Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4155-4159, 2005.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3-6, p. 995-1001, 2003.

CHIEN, Y. -H.; LAI, H. -T.; LIU, S. -M. Modeling the effects of sodium chloride on degradation of chloramphenicol in aquaculture pond sediment. **Science of the Total Environment**, v. 239, n. 1-3, p. 81-87, 1999.

CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n.10, p. 951-957, 2003.

COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 93, n. 4, p. 673-679, 1996.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994a.

_____. Electrochemical treatment of waste containing phenol. **Electrochemical Engineering and Environment**, Institution of Chemical Engineers Symposium Series N. 127, p. 189-201, 1992a.

_____. Electrochemical treatment of waste-water containing phenol. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 70, n. B4, p. 219-224, 1992b.

_____. in **Environmental Oriented Electrochemistry**, Amsterdam: Elsevier; 1994b, p.77-101.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 1, p. 23-28, 1995.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste-water treatment. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 8, p. 703-708, 1991.

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 8, p. 970-974, 1997.

CRAVEDI, J. P.; BARADAT, M.; DEBRAUWER, L.; ALARY, J.; TULLIEZ, J.; BORIES, G. Evidence for new metabolic pathways of chloramphenicol in the duck. **Drug Metabolism and Disposition**, v. 22, n. 4, p. 578-583, 1994.

CRÓSTA A. P. **Os Recursos Físicos da Terra – Bloco 4 Parte 1 Recursos Hídricos**, Campinas: Editora da Unicamp, 2000, p. 10-18.

DA SILVA, L. M.; SANTANA; M. H. P., BOODTS, J. F. C. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 880-888, 2003.

DINIZ AV, FERREIRA NG, CORAT EJ, TRAVA-AIROLDI VJ Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, 2003.

DUDA, J.; KUCHARSKA, U. Determination of chloramphenicol (CAP) in food products by differential pulse polarography. **Analytical Letters**, v. 32, n. 5, p. 1049-1064, 1999.

DUO, I.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C. Electron transfer kinetics on composite diamond (sp^3)-graphite (sp^2) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 8, p. 695-700, 2003.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBER, A. E. (eds) **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19th, Washington: American Public Health Association, 1995.

ELZANFALY, H. T. The need for new microbiological water-quality criteria. **Water Science**, v. 24, n. 2, p. 43-48, 1991.

FENG. C.; SUGIURA, N.; SHIMADA, S.; MAEKAWA, T. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 1-2, p. 65-78, 2003.

FENG, M.; LONG, D.; FANG, Y. Parallel incident spectroelectrochemistry study of chloramphenicol. **Analytica Chimica Acta**, v. 363, n. 1, p. 67-73, 1998.

FERNANDES, A.; MORAO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONCALVES, I. Electrochemical degradation of C. I. acid orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004.

FERREIRA, N. G.; AZEVEDO, A. F.; BELOTO, A. F.; AMARAL, M.; ALMEIDA, F. A.; OLIVEIRA, F. J.; SILVA, R. F. Nanodiamond films growth on porous silicon substrates for electrochemical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 441-445, 2005.

FERRO, S.; DAL COLLE, M.; DE BATTISTI, A. Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1191-1203, 2005.

FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 10, p. 1641-1649, 2002.

FISHER, V.; GANDINI, D.; LAUFER, S.; BLANK, E.; COMNINELLIS, C. Preparation and characterization of Ti/diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 2-3, p. 521-524, 1998.

FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; CABOT, P. L.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4,6-dinitro-*o*-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 18, p. 3685-3692, 2005.

FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. **Current Topics in Electrochemistry**, v. 5, p. 71-91, 1997.

FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFFER, L.; KLAGES, C. P.; PERRET, A.; HAENNI, W.; COMNINELLIS, C.; GANDINI, D. Properties of diamond electrodes for wastewater treatment. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 9, n. 3, p. 229-240, 1999.

FRYDA, M.; MATTHÉE, T. H.; MULCAHY, S.; HAMPEL, A.; SCHÄFER, L.; TRÖSTER, I. Fabrication and application of Diachem[®] electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 1950-1956, 2003.

FUKUNAGA, M. T. **Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da industria produtora de fenol através de eletrolise foto-assistida**. 29 de Agosto de 2003. 104 p. (Tese). Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2003.

GANDINI, D.; MAHE, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1345-1350, 2000.

GEORGE, V. K.; PANDEY, S.; UDUPA, N. Pharmaceutical effluent treatment by electrochemical method. **Research and Industry**, v. 40, n. 1, p. 48-50, 1995.

GHERARDINI, L.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; COMNINELLIS, C.; VATISTAS, N. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency (Φ). **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 6, p. D78-D82, 2001.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004b.

GONZÁLEZ-GARCÍA, J.; FRÍAS, A.; EXPÓSITO, A.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A.; CONESA J. A. Characterization of an electrochemical pilot-plant filter-press reactor by hydrodynamic and mass transport studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 5, p. 1132-1142, 2000.

GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (eds) Chloramphenicol and its analogues. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 3th ed., New York: John Wiley & Sons, 1982, v. 2, p. 920-929.

HACH COMPANY, **Water analysis handbook**. Colorado: 1997, 1309 p.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LÜTZHØFT, H. C. H.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HATTORI, S.; DOI, M.; TAKAHASHI, E.; KUROSU, T.; NARA, M.; NAKAMATSU, S.; NISHIKI, Y.; FURUTA, T.; IIDA M. Electrolytic decomposition of amaranth dyestuff using diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 1, p. 85-91, 2003.

WENLIANG, H. E.; YU, R.; WANG, H.; YAN, H. Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes. **Carbon**, v. 43, n. 9, p. 2000-2006, 2005.

HENRY, M. P.; DONLON, B. A.; LENS, P. N.; COLLERAN, E. M. Use of anaerobic hybrid reactors for treatment of synthetic pharmaceutical wastewater containing organic solvents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 66, n. 3, p. 251-264, 1996.

HERNLEM, B. J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2245–2252, 2005.

HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Influence of thin properties on the electrochemical performance of diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 590-595, 2003.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE-contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 67-73, 1996.

HOLT, D. E.; BAJORIA, R. The role of nitro-reduction and nitric oxide in the toxicity of chloramphenicol. **Human and Experimental Toxicology**, v. 18, p. 111-118, 1999.

HOLT, D.; HARVEY, D.; HURLEY, R. Chloramphenicol toxicity. **Adverse Drug Reactions Toxicology Review**, v. 12, n. 2, p. 83-95, 1993.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G. Y.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 1016-1024, 2003.

INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 3573-3578, 2001a.

INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: application to electroorganic synthesis and wastewater treatment. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 7, p. 346-351. 2001b.

INIESTA, J.; EXPOSITO, E.; GONZALEZ-GARCIA, J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing phenols. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, p. D57-D62, 2002.

ISAO, J. **Waste water treatment method**. JP Patent 2004136191, May 13 2004.

ISAO, J. **Method and apparatus for treating waste water**. JP Patent 2003236552, August 26 2003.

JAIN, R.; SHARMA, N.; BHARGAVA, M. Degradation of pharmaceutical and food colourant using electrochemical technique. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 81, n. 9, p. 765-769, 2004.

JAIN, R.; SHARMA, N.; BHARGAVA, M. Electrochemical studies on a pharmaceutical azo dye: tartarazine. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 2, p. 243-247, 2003.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2575-2594, 2000.

KAIBARA, Y.; SUGATA, K.; TACHIKI, M.; UMEZAWA, H.; KAWARADA, H. Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 560-564, 2003.

KATSUKI, N.; TAKAHASHI, E.; TOYODA, M.; KUROSU, T.; IIDA, M.; WAKITA, S.; NISHIKI, Y.; SHIMAMUNE, T. Water electrolysis using diamond thin-film electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2358-2362, 1998.

KIM, K. W.; LEE, E. H.; KIM, J. S.; SHIN, K. H.; JUNG, B. I. A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 15, p. 2525-2531, 2002.

KNIGHT, M. Adverse drug-reactions in neonates. **Journal of Clinical Pharmacology**, v. 34, n. 2, p. 128-135, 1994.

KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3055-3059, 1951.

KOMATSU, M.; NARASINGA, T.; PUJISHIMA, A. Detection of hydroxyl radicals formed on an anodically polarized diamond electrode surface in aqueous media. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 4, p. 396-397, 2003.

KONDO, T.; HONDA, K.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. A. C. impedance studies of anodically treated polycrystalline and homoepitaxial boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 19, p. 2739-2748, 2003.

KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 3, p. 247-261, 2003.

KUMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, v. 45, n. 6-7, p. 957-969, 2001.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 1, p. 22-26, 2002a.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 345-351, 2002b.

LAURINDO, E. A.; BOCHI, N.; ROCHA-FILHO, C. Production and characterization of Ti/PbO₂ electrodes by a thermal-electrochemical method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 4, p. 429-433, 2000.

LI, T. L.; CHUNG-WANG, Y. J.; SHIN, Y. C. Determination and confirmation of chloramphenicol residues in swine muscle and liver. **Journal of Food Science: Food Chemistry and Toxicology**, v. 67, n. 1, p. 21-28, 2001.

LIDE, D. R. **CRC – Handbook of chemistry and Physics**, 78th, New York: CRC Press, 1997, p. 8-22.

LISSENS, G.; PIETERS, J.; VERHAEGE, M.; PINOY, L.; VERSTRAETE, W. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 12, p. 1655-1663, 2003.

LOBO, V. M. M. (ed); **Handbook of Electrolyte Solution**, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989, p. 1111.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & águas**. São Paulo: Livraria Varela, 2000, cap. 1.

MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Cyclic Voltammetric behaviour of dimensionally stable anodes in the presence of C1-C3 aldehydes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 645-650, 2003a.

_____. Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1351-1357, 2001.

_____. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 65-70, 2003b.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.

MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J. C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. L133-L136, 1996.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A., Electrochemical incineration of oxalic acid: role of electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 4027-4034, 2004.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; QUIROZ, M. A.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 4, p. 949-956, 2004.

MEULEMANS, A.; PAYCHA, F.; HANNOUN, P.; VULPILLAT, M. Measurement and clinical pharmacokinetic implications of diffusion-coefficients of antibiotics in tissues. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 33, n. 8, p. 1286-1290, 1989.

MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; OUATTARA, L.; DIACO, T.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 2, p. 151-154, 2003.

MILANO, J. C.; LOSTE-BERDOT, P.; VERNET, J. L. Photochemical oxidation of chloramphenicol in water and in the presence of hydrogen peroxide. **Environmental Technology**, v. 16, n. 12, p. 1101-1114, 1995.

MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater. **Science of the Total Environment**, v. 224, n. 1-3, p. 167-176, 1998.

MITADERA, M.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A. Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 3, p. 249-254, 2004.

MONTILLA, F.; MICHAUD, P. A.; MORALLON, E.; VAZQUEZ, J. L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 21, p. 3509-3513, 2002.

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 41-46, 2005.

MORAO, A.; LOPES, A.; DE AMORIM, M. T. P.; GONCALVES, I. C. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9-10, p. 1587-1595, 2004.

MOTHEO, A. J.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI, G.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; KOKOH, B.; LEGER, J. M.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 16-21, 2000.

MOTHEO, A. J.; PINHEIRO, L. Electrochemical degradation of humic acid. **Science of the Total Environment**, v. 256, n. 1, p. 67-76, 2000.

MUNA, G. W.; TASHEVA, N.; SWAIN, G. M. Electro-oxidation and amperometric detection of chlorinated phenols at boron-doped diamond electrodes: a comparison of microcrystalline and nanocrystalline thin films. **Environmental Science Technology**, v. 38, n. 13, p. 3674-3682, 2004.

NASR, B.; ABDELLATIF, G. Electrochemical oxidation of 2,4,6-trinitrophenol on boron-doped diamond anodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 6, p. D113-D116, 2005.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK. Disponível em <http://webbook.nist.gov/>. Acesso em 10/2003.

OLIVEIRA, M. C. F. Study of the hypophosphite effect on the electrochemical reduction of nitrobenzene on Ni. **Electrochimica Acta**, v. 48, n.13, p. 1829-1835, 2003.

ONO, H.; SONE, T.; MORISAKI, H.; YUGO, S. Application of diamond thin films to photoelectrochemical electrodes. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 9, n. 5, p. 345-356, 1999.

ORION RESEARCH INCORPORATED **Instruction manual ammonia electrode model 95-12**. Boston: 1990, 36 p.

OUATTARA, L.; CHOWDHRY, M. M.; COMNINELLIS, C. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 14, n. 4, p. 239-247, 2004.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 20, p. 5470-5475, 2004a.

_____. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphtol. Part 1. Cyclic voltametry and potential step experiments. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3491-3497, 2003.

_____. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphtol. Part 2. Bulk electrolysis experiments. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 19, p. 3221-3226, 2004b.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P. A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of 2-naphtol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, n. 1-2, p. 206-214, 2001a.

_____. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 7, p. 336-339, 2001b.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of anionic surfactants. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 4, p. 357-361, 2005.

PARK, S. G.; KIM, G. S.; PARK, J. E.; EINAGA, Y.; FUJISHIMA, A. Use of boron-doped diamond electrode in ozone generation. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 8, n. 1, p. 65-68, 2005.

PARK, S. -G. Stable ozone generation by using boron-doped diamond electrodes. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 39, n. 3, p. 321-322, 2003.

PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on DSA type oxide electrode: process test for phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science Technology**, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of restive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation

of organics in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.

PERRET, A.; HAENNI, W.; SKINNER, N.; TANG, X. M.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; CORREA, B.; FOTI, G. Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 820-823, 1999.

PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a $(\text{TiO}_2)_{0.7}(\text{RuO}_2)_{0.3}$ dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 2, p. 75-81, 2005.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: a review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1275-1291, 2002.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**, 2th, Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1993, 653 p.

POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 4, p. 649-656, 2004.

_____. Electrochemical oxidation of p-hydroxybenzoic and protocatechuic acids at a dimensional stable anode (DSA) in the presence of NaCl. **Annali di Chimica**, n. 92, p. 1015-1023, 2002.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S. Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralize triazines. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 9, p. 1841-1847, 2005.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; PALMAS, S.; MASCIA, M. Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment: effect of mass transfer. **Annali di Chimica**, v. 93, p. 967-976, 2003a.

_____. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 10, p. 885-892, 2003b.

POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 389-394, 2000.

RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BIZZO, W.; BERTAZZOLI, R. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3269-3276, 2000.

RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. **Environmental Electrochemistry**, London: Academic Press, 1997, 776 p.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.

RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P.; WALSH, F. C. Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 4, p. 591-603, 1996.

REIS, L. F. S. S. D.; QUEIROZ, S. M. P. **Gestão Ambiental em Pequenas e Médias Empresas**. Rio de Janeiro: Editora Qualitymark Ltda, 2002, 123 p.

RODRIGO, M. A.; MICHAUD, P. A.; DUO, I.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. D60-D64, 2001.

ROSA, G. M.; PETRY, M. T.; CARLESSO, R. Disponibilidade, eficiência e racionalidade na utilização de recursos hídricos. **Ciência & Ambiente**, Julho/Dezembro, p. 103-118, 2000.

RYCHEN, P.; HAENNI, W.; PUPUNAT, L. Water treatment without chemistry. **Chimia**, v. 57, n. 10, p. 655-658, 2003.

SADANA, G. S.; GHOGARE, A. B. Simultaneous determination of chloramphenicol and benzocaine in topical formulations by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 542, n. 2, p. 515-520, 1991.

SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical characterization and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 10, p. 2017-2027, 2005.

SARACCO, G.; SOLARINO, L.; AIGOTTI, R.; SPECCHIA, V.; MAJA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 373-380, 2000.

SARAVANANE, R.; MURTHY, D. V. S.; KRISHNAIAH, K. Bioaugmentation and anaerobic treatment of pharmaceutical effluent in fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 36, n. 5, p. 779-791, 2001.

SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. **Chimia**, v. 49, n. 1-2, p. 23-27, 1995.

SCHWARZBOLD, A. O que é um rio? **Ciência & Ambiente**, Julho/Dezembro, p. 57-68, 2000.

SCOTT, K. **Electrochemical Process for Clean Technology**, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995, 307 p.

SERRANO, K.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C.; SAVALL, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 4, p. 431-436, 2002.

SHEN, Y. S.; KU, Y.; LEE, K. C. The effect of light absorbency on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet-radiation and UV/H₂O₂ processes. **Water Research**, v. 29, n. 3, p. 907-914, 1995.

SHIMADZU CORPORATION, **Instruction manual total organic carbon analyser model TOC-5000A**. Kyoto: 1997, 154 p.

SILVA, L. A.; ALVES, V. A.; SILVA, M. A. P.; TRASATTI, S.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir + Ti + Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, p. 1279-1285, 1996.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2009-2012, 1997.

SINGH, C. D.; SHIBATA, Y.; OGITA, M. Critical micelle concentration (CMC) measurements using U-shaped fiber optic probes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, n. 1-2, p. 130-132, 2003.

SMIT, W.; HOOGLAND, J. G. The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum – I. Establishment of the participating anion. **Electrochimica Acta**, v. 16, n.1, p. 1-18, 1971.

SPITZER, M.; BERTAZZOLI, R. Método de preparação e instalação de eletrodos de diamante em reatores eletroquímicos. BR n. **INPI PI0502245-2**, 32 de maio de 2005.

SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 16-21, 2004a.

SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond

electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 4021-4026, 2004b.

TAAMA, W. M.; PLIMLEY, R. E.; SCOTT, K. Mass transfer rates in a DEM electrochemical cell. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 4, p. 543-548, 1996.

TOCHER, J. H.; EDWARDS, D. I.; THOMAS, A. The reactivity of chloramphenicol reduction products with DNA bases. **International Journal of Radiation Oncology Biology Physics**, v. 29, n. 2, p. 307-310, 1994.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n.15-16, p. 2377-2385, 2000.

TREIMER, S. E.; FENG, J.; JOHNSON, D. C. Photoassisted electrochemical incineration of selected organic compounds. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, p. E321-E325, 2001.

TROSTER, I.; FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFFER, L.; HANNI, W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem[®] electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 640-645, 2002.

TUNDISE, J. G. Limnologia e gerenciamento integrado de recursos hídricos: avanços conceituais e metodológicos. **Ciência & Ambiente**, Julho/Dezembro, p. 9-20, 2000.

URASE, T.; KIKUTA, T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. **Water Research**, v. 39, n. 7, p. 1289-1300, 2005.

VAGHELA, S. S.; JETHVA, A. D.; GOHIL, M. S.; SUBBARAYAPPA, A.; GOUR, P. M.; SUSARLA, V. S.; GADDE, R.; GHOSH, P. K. Electrocatalytic treatment of waste: studies on

discoloration of an industrial azo dye effluent. **Annali di Chimica**, v. 93, n. 9-10, p. 841-848, 2003.

VAN HEGE, K.; VERHAEGE, M.; VERSTRAETE, W. Indirect electrochemical oxidation of reverse osmosis membrane concentrates at boron-doped diamond electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 4, p. 296-300, 2002.

VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol black B. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3646-3650, 1998.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981, p. 274.

WANG, J.; FARRELL, J. Electrochemical inactivation of triclosan with boron doped diamond film electrodes. **Environmental Science Technology**, v. 38, n. 19, p. 5232-5237, 2004.

WEICHHREBE, D.; DANILOVA, E.; ROSENWINKEL, K. H.; VEDENJAPIN, A. A.; BATUROVA, M. Electrochemical oxidation of drug residues in water by the of example of tetracycline, gentamicine and aspirin (R). **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 201-206, 2004.

WIDNER, R. C.; SOUSA, M. F. B.; BERTAZZOLI, R. Electrolytic removal of lead using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 2, p. 201-207, 1998.

WIEGEL, S.; AULINGER, A.; BROCKMEYER, R.; HARMS, H.; LOFFLER, J.; REINCKE, H.; SCHMIDT, R.; STACHEL, B.; VON TUMPLING, W.; WANKE, A. Pharmaceuticals in river Elbe and its tributaries. **Chemosphere**, v. 57, n. 2, p. 107-126, 2004.

XU, J. S.; GRANGER, M. C.; CHEN, Q. Y.; STROJEK, J. W.; LISTER, T. E.; SWAIN, G. M. Boron-doped diamond thin-film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 19, p. A591-A597, 1997.

YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 473, n. 1-2, p. 173-178, 1999.

YANG, S.; CARLSON, K. Routine monitoring of antibiotics in water and wastewater with a radioimmunoassay technique. **Water Research**, v. 38, n. 14-15, p. 3155-3166, 2004.

YOSHIMURA, M.; HONDA, K.; KONDO, T.; UCHIKADO, R.; EINAGA, Y.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 1, p. 67-74, 2002.

ZHANG, F. M.; KNAPP, J. S.; TAPLEY, K. N. Decolourisation of cotton bleaching effluent in a continuous fluidized-bed bioreactor using wood rotting fungus. **Biotechnology Letters**, v. 20, n. 8, p. 717-723, 1998.

ZHANG, F. M.; KNAPP, J. S.; TAPLEY, K. N. Decolourisation of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 919-928, 1999.

ZOLLINGER, D.; GRIESBACH, U.; PUTTER, H.; COMNINELLIS, C. Electrochemical cleavage of 1,2-diphenylethanes at boron-doped diamond electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 6, p. 605-608, 2004.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.