

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Controle eletroquímico de ácido húmico e algas
usando um reator com eletrodo de filme de
diamante.**

Autora: Andrea Alexandra Liao
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Controle eletroquímico de ácido húmico e algas
usando um reator com eletrodo de filme de
diamante.**

Autora: Andrea Alexandra Liao
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2007
S.P. – Brasil

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

L613c	<p>Liao, Andrea Alexandra Controle eletroquímico de ácido húmico e algas usando um reator com eletrodo de filme de diamante. / Andrea Alexandra Liao. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Rodnei Bertazzoli Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Ácido húmico. 2. Oxidação eletrolítica. 3. Reatores químicos. 4. Alga. 5. Piscinas. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.</p>
-------	---

Título em Inglês: Electrochemistry control of humic acid and algae using a reactor with diamond film electrode

Palavras-chave em Inglês: Humic acid, Electrooxidation, Electrochemical flow reactor, Diamond anode

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Nerilso Bocchi, Christiane Arruda Rodrigues

Data da defesa: 13/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

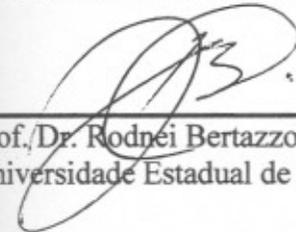
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Controle eletroquímico de ácido húmico e algas
usando um reator com eletrodo de filme de
diamante.**

Autora: Andrea Alexandra Liao

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

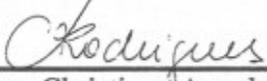
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – FEM - DEMA



Prof. Dr. Nerilso Bocchi
Universidade Federal de São Carlos - DQ



Prof. Dra. Christiane Arruda Rodrigues
Universidade Estadual de Campinas – FEM - DEMA

Campinas, 13 de julho de 2007.

*Dedico aos meus pais, Philip e Luiza, e irmãos, Claudia e
Ricardo, pelo amor, paciência e compreensão.*

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Engenharia Eletroquímica, Bárbara, Carla, Christiane, Edison, Mara, Marcos Spitzer, Sofia, Ricardo, Rita e principalmente ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela paciência e oportunidade deste mestrado.

Aos meus pais, Philip e Luiza, pelo grande incentivo aos estudos e irmãos, Claudia e Ricardo, pela compreensão nos momentos difíceis.

Às amigas Maristela, Paula Pavanelli e Paula Timóteo que foram a minha família em Campinas.

"A maior de todas as torres começa aqui no solo"

Provérbio Chinês

Resumo

LIAO, Andrea Alexandra, *Controle eletroquímico de ácido húmico e algas usando um reator com eletrodo de filme de diamante*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 53 p. Dissertação (Mestrado)

A presença de ácidos húmicos e o crescimento de algas em água de abastecimento e de piscinas geram subprodutos que são prejudiciais à saúde. Para controlar a concentração de ácidos húmicos e algas, este trabalho apresenta um processo de eletro-oxidação usando anodos de diamante dopado com boro (DDB). Neste tratamento, a solução aquosa é percolada através de um reator tipo filtro-prensa, com anodo de DDB polarizado a corrente constante. Para caracterizar a eficiência do tratamento, foram monitoradas as concentrações de carbono orgânico total (COT), fenóis totais (FT), demanda química de oxigênio (DQO), atividade algal através da clorofila *a* e remoção da cor via UV-Vis. Nos experimentos iniciais, foi utilizada uma solução contendo apenas fenol. O reator foi operado em condições de controle da velocidade da reação de oxidação por transporte de massa. Com isso, obteve-se o coeficiente de transporte de massa do reator eletroquímico da ordem de 10^{-5} m s^{-1} . A seguir, foram realizados experimentos em modo galvanostático, com volume de 3 L de água destilada, vazão de 820 L h^{-1} , densidade de corrente constante igual a 30 mA cm^{-2} , pH 7,2, temperatura de 30°C , com adição de K_2SO_4 para obter uma condutividade de 20 mS. Neste eletrólito foram adicionados 50 mg L^{-1} de ácido húmico. Nestas condições, o acompanhamento dos valores de COT, DQO, FT e cor mostrou um decaimento seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Como experimentos finais, utilizou-se a água de lagoa com adição de ácido húmico sem, no entanto, fazer a correção da condutividade que ficou em 3,5 mS. Observou-se reduções significativas dos parâmetros analisados e o mesmo tipo de cinética.

Palavras – chave: ácido húmico, eletro-oxidação, reator eletroquímico, anodo de diamante dopado com boro.

Abstract

LIAO, Andrea Alexandra, *Electrochemistry Control of humic acid and algae using a reactor with diamond film electrode*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 53 p. Dissertação (Mestrado)

The presence of humic acids and algae in supplying water and swimming pools may be harmful to the health. This work reports the results obtained in electrooxidation of humic acid and algae using a boron doped diamond (BDD) anode. In this treatment, the solution is percolated through a filter press reactor with a BDD anode polarized at constant current. The efficiency of the treatment was characterized by following concentrations of Total Organic Carbon (TOC), Chemical Oxygen Demand (COD), algae activity by *a*-chlorophyll indicator, Total Phenols (TP) and color by UV-Vis. In the first experiments a phenol solution was used and the reactor was operated in conditions of mass transfer control. Calculated mass transfer coefficients were around 10^{-5} m s^{-1} . Then, experiments were run at controlled current with 3 L of distilled water, pH 7.2, in which 50 mg L^{-1} of humic acid was added plus K_2SO_4 for conductivity of 20 mS. Reactor flow rate of 820 L h^{-1} , current density of 30 mA cm^{-2} and temperature of 30°C were used. TOC, COD, TP and color were followed and concentrations decay showed a pseudo-first order kinetic. As final experiments, no corrections on the original conductivity solution values (3.5 mS) were done with pond water. By following the same parameters, substantial concentrations reduction were observed and the same type of kinetic.

Keywords: humic acid, electrooxidation, electrochemical flow reactor, diamond anode.

Índice

Lista de figuras.....	xii
Lista de tabelas.....	xvi

Capítulo 1

Introdução.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos do trabalho.....	6

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Oxidação eletroquímica de orgânicos com anodos de DDB simultaneamente à evolução de O_2	7
2.2. Teoria da eletro-oxidação sobre anodos de DDB.....	10

Capítulo 3

Procedimento Experimental.....	13
3.1. Soluções.....	13
3.2. Reator eletroquímico.....	14
3.3. Sistema de recirculação.....	16
3.4. Eletrólises a corrente constante.....	16
3.5. Análises.....	17
3.5.1. Análise de UV – Vis.....	17
3.5.2. Determinação espectrofotométrica de clorofila <u>a</u>	17
3.5.3. Determinação da concentração de demanda química de oxigênio (DQO).....	17
3.5.4. Determinação da concentração de carbono orgânico total (COT).....	18
3.5.5. Determinação dos valores de pH e de condutividade em solução.....	18
3.5.6. Determinação da concentração de fenóis totais.....	19

Capítulo 4

Resultados e Discussão.....	20
4.1. Aferição da eficiência do reator.....	20
4.2. Experimento com solução de alta condutividade.....	29
4.3. Experimento com solução de baixa condutividade.....	33

Capítulo 5

Conclusões.....	41
-----------------	----

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas.....	42
---------------------------------	----

Lista de figuras

- Figura 1.1.** Estrutura de substância húmica.....1
- Figura 3.1.** Representação esquemática do reator eletroquímico tipo filtro prensa. À esquerda, vista frontal dos eletrodos e à 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).....15
- Figura 3.2.** Representação do sistema de recirculação utilizado. Reator (1), medidor de vazão (2), bomba hidráulica (3), reservatório (4), amostrador (5), capilar de *Luggin* (6) banho termostático (7).....16
- Figura 4.1.** Decaimento da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 141,9 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$21
- Figura 4.2.** Perfil dos espectros de UV-Vis em função do comprimento de onda (λ). Varredura de 190 a 800 nm, volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$22
- Figura 4.3.** Valores de absorvância do fenol em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,7212 \text{ u.a.}$, $\text{pH} = 7,2$, $\lambda = 270 \text{ nm}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$23

- Figura 4.4.** Decaimento da concentração normalizada de FT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [Fenol]₍₀₎ = 200 mg L⁻¹, [FT]₍₀₎ = 4,48 mg FT L⁻¹, pH = 7,2, λ = 700 nm, T = 30°C e Λ = 20 mS.....24
- Figura 4.5.** Logaritmo da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [Fenol]₍₀₎ = 200 mg L⁻¹, [COT]₍₀₎ = 141,9 mg COT L⁻¹, pH = 7,2, T = 30°C e Λ = 20 mS.....25
- Figura 4.6.** Logaritmo da concentração normalizada da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [Fenol]₍₀₎ = 200 mg L⁻¹, [Abs]₍₀₎ = 0,7212 u.a., pH = 7,2, T = 30°C e Λ = 20 mS.....25
- Figura 4.7.** Logaritmo da concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [Fenol]₍₀₎ = 200 mg L⁻¹, [FT]₍₀₎ = 4,48 mg FT L⁻¹, λ = 700 nm, pH = 7,2, T = 30°C e Λ = 20 mS.....26
- Figura 4.8.** Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de DQO em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, V = 3 L, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [DQO]₍₀₎ = 50,5 mg L⁻¹, [AH]₍₀₎ = 50 mg L⁻¹, pH = 7,2, e Λ = 20 mS.....30
- Figura 4.9.** Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de COT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, V = 3 L, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [COT]₍₀₎ = 19 mg L⁻¹, [AH]₍₀₎ = 50 mg L⁻¹, pH = 7,2, e Λ = 20 mS.....30
- Figura 4.10.** Perfil dos espectros de absorvância em função do comprimento de onda (λ). Varredura de 190 a 800 nm, volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [AH]₍₀₎ = 50 mg L⁻¹, pH = 7,2 e Λ = 20 mS.....31

- Figura 4.11.** Logaritmo do decaimento dos valores de absorvância normalizada da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 1,0 \text{ u.a.}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$31
- Figura 4.12.** Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{FT}]_{(0)} = 2,39 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\Lambda = 20\text{mS}$, $\lambda = 700 \text{ nm}$32
- Figura 4.13.** Decaimento da concentração normalizada de DQO em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L , vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{DQO}]_{(0)} = 42,75 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$34
- Figura 4.14.** Decaimento da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L , vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 90,74 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$35
- Figura 4.15.** Decaimento dos espectros de UV-Vis em função do comprimento de onda (λ). Varredura de 190 a 800 nm , volume de trabalho de 3 L , vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$36
- Figura 4.16.** Valores de absorvância de AH em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L , vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,9325 \text{ u.a.}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\lambda = 270 \text{ nm}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$36
- Figura 4.17.** Decaimento da concentração normalizada de FT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L , vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{FT}]_{(0)} = 33,01 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$, $\lambda = 700 \text{ nm}$37
- Figura 4.18.** Decaimento da concentração normalizada de clorofila *a* em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L , vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{C}_{\text{clorofila}}]_{(0)} = 66,16 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$38
- Figura 4.19.** Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de COT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 90,74 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$39

Figura 4.20. Logaritmo do decaimento dos valores normalizados da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{\text{ap}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,9325 \text{ u.a.}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$39

Figura 4.21. Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{\text{ap}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{FT}]_{(0)} = 33,01 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$, $\lambda = 700 \text{ nm}$40

Lista de tabelas

Tabela 3.1. Dados do reator eletroquímico.....	15
Tabela 4.1. Valores dos coeficientes de transporte de massa para os três parâmetros analisados durante a eletro-oxidação de fenol.....	26
Tabela 4.2. Valores de k para os quatro parâmetros analisados durante a eletro-oxidação em alta condutividade.....	33
Tabela 4.3. Valores dos k para os três parâmetros analisados durante a eletro-oxidação em baixa condutividade.....	40

Capítulo 1

Introdução

1.1. Introdução

As substâncias húmicas (SH) são compostas por ácidos alifáticos e aromáticos, de cor escura, estrutura complexa e indefinida, característica hidrofílica, alta massa molar e alta estabilidade, isto é, mais recalcitrante ao ataque de microorganismos (Konnova, 1966; Schinitzer e Khan, 1972).

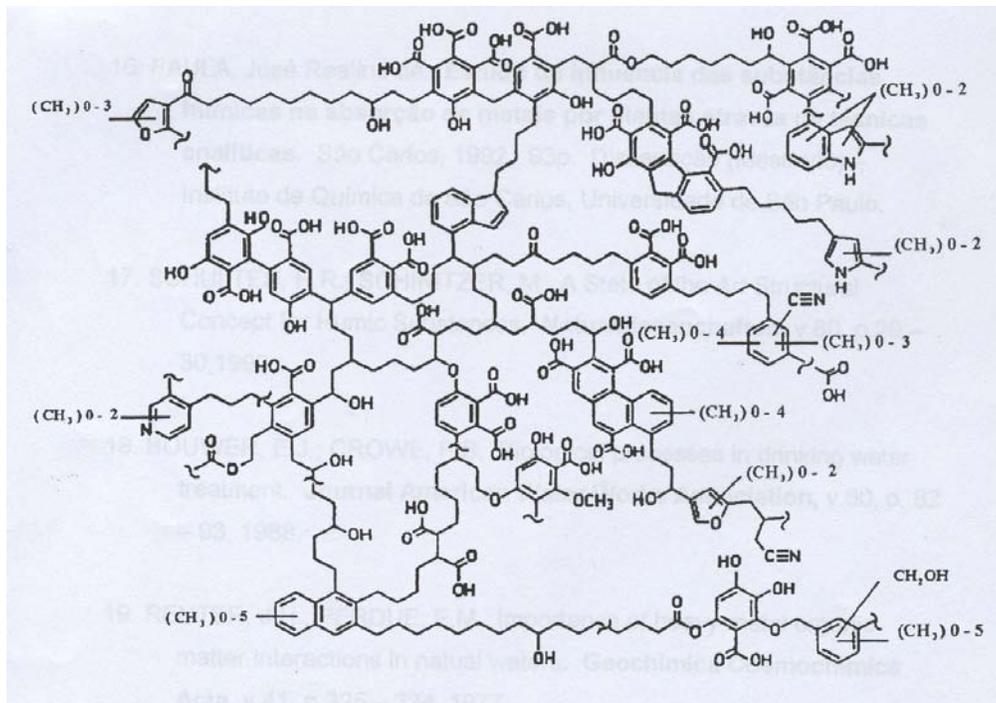


Figura 1.1. Estrutura de substância húmica.

No ambiente, as substâncias húmicas possuem algumas propriedades: complexação, biodisponibilidade e transporte de metais e pesticidas no ambiente; participam dos ciclos de metais, como o mercúrio; atuam no mecanismo de adsorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera; e durante o processo de tratamento de água podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados (Rocha e Rosa, 2003).

Segundo Stevenson (1982), devido às características típicas das SH, elas podem:

- agir como um substrato para o crescimento de microorganismos (Bouwer e Crowe, 1988);
- proteger algumas bactérias através da redução do efeito do processo de descontaminação;
- complexar íons de metais pesados como o Fe, Mn e Pb (Steinmann e Shotyk, 1995; Voelker *et al.*, 1997; Coates *et al.* 1998; Lovley *et al.*, 1998; Ma e Graham, 1999), tornando-os mais difíceis de removê-los (Reuter e Perdue, 1977);
- promover a corrosão de tubulações;
- e reagir com o cloro, formando substâncias tóxicas (Schulten e Schnitzer, 1993).

Dessa forma, a presença de SH pode ser a causa de muitos problemas, sendo necessária a sua remoção.

Dentre os procedimentos aplicados para remover a SH da água pode-se citar a adição de substâncias químicas para removê-las por precipitação e/ou adsorção (Edzwald *et al.*, 1977; Lee *et al.*, 1981; Kolarik, 1983; Vik *et al.*, 1985), a radiação ultravioleta (Backlund, 1992), a ozonização e processos associados à oxidação (Camel e Bermond, 1998), a degradação fotocatalítica (Eggins *et al.*, 1997; Minero *et al.*, 1999) e a eletro-oxidação com eletrodos de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ durante 2 h a 40 mA cm^{-2} (Motheo e Pinhedo, 2000).

Os compostos de alta massa molar, como os ácidos húmicos, possuem uma estrutura química estável e complexa tornando-os resistentes à degradação biológica. Conseqüentemente, esses compostos orgânicos serão sempre remanescentes dos processos de tratamento biológico e causam um alto valor de carbono orgânico dissolvido em efluentes de qualidade (Manka e Rebhun, 1982; Grady *et*

al., 1984). Anodos de titânio recobertos com óxido terciário de Sn, Pd e Ru (SPR) são utilizados com eletrólito suporte de íons cloro para a oxidação indireta do ácido húmico, mas geram subprodutos clorados (Chiang *et al.*, 2000).

O controle do crescimento de algas em meios aquosos também é uma questão sempre presente quando o assunto é a qualidade da água. O crescimento indesejável de algas em reservatórios abertos de água e cisternas, dentre outros, é um problema permanente para países tropicais e subtropicais (Ahmed *et al.*, 1995). Sob certas condições estáveis, a combinação de alta carga de nutrientes e calor, provoca aumento excessivo da população de algas, podendo envenenar animais, causar reações alérgicas e distúrbios gástricos em humanos (Benoufella *et al.*, 1994). Ocorre não somente a produção de neuro e hepatoxinas que prejudicam a saúde do consumidor, mas também os produtos algais que podem agir como precursores de trihalometanos (Steynberg *et al.*, 1996).

O método mais utilizado para o controle de algas é a aplicação de sulfato de cobre em lagos e reservatórios. O acúmulo de cobre nos sedimentos e os problemas crônicos da qualidade do sedimento e de água são algumas desvantagens desse processo (Haughey *et al.*, 2000). Produtos químicos como o cloro, dióxido de cloro (Steynberg *et al.*, 1996), ozônio (Benoufella *et al.*, 1994; Montiel e Welté, 1998; Burrini *et al.*, 2000), permanganato de potássio (Petrusevski *et al.*, 1996) e o peróxido de hidrogênio (Petrusevski *et al.*, 1996) podem ser usados como oxidantes para amenizar os problemas da qualidade da água.

As substâncias húmicas e as algas também representam um problema para a conservação e o controle de águas de piscina.

O tratamento tradicional para a limpeza das piscinas consiste em sedimentar o material sólido em suspensão com o uso de floculantes, filtrar o material precipitado, usar algicidas e desinfetar a água com derivados clorados. Nas etapas químicas, o controle é feito pela medida de pH, concentração de cloro ativo e alcalinidade.

Na sedimentação, os floculantes têm a função de neutralizar as cargas do material sólido em suspensão e assim aglutinar as partículas para precipitarem. Os agentes floculantes mais comuns no mercado são o policloreto de alumínio e o sulfato de alumínio. A cor verde da água de piscina se caracteriza pela presença de algas. Estas proliferam pela disponibilidade de gás carbônico que surge

nas piscinas em função do baixo teor de bicarbonatos (baixa alcalinidade). Os algicidas são usados para eliminar as algas enquanto que os algistáticos para evitar o seu crescimento. O processo de desinfecção em piscinas é realizado por derivados clorados, ozônio, ionização com íons de cobre e prata, radiação ultravioleta e biguanidade polimérica com um oxidante auxiliar (Macêdo, 2003).

A desinfecção é indispensável, pois nas etapas anteriores, dentre elas a filtração, não se consegue reduzir a níveis considerados seguros, os microorganismos existentes na água de piscinas (Macêdo, 2003). Atualmente existem dois tipos de derivados clorados, os de “origem inorgânica” e os de “origem orgânica”, sendo este último chamado de cloramina orgânica. Os compostos inorgânicos apresentam uma menor estabilidade e se decompõe com maior facilidade na presença da luz ultravioleta do sol. Apresentam também, maior poder de oxidação sobre a matéria orgânica, irritação das mucosas e odor característico do cloro, quando comparados com os derivados clorados orgânicos (Macêdo, 2003, Hidronews, 2005). O processo de estabilização corresponde à adição de substância à água da piscina que reduz a perda de cloro residual pela ação da luz solar, o estabilizador estabelece uma ligação muito fraca com as moléculas de cloro residual, impedindo que a radiação UV do sol destrua as moléculas de HClO. Na tentativa de se melhorar a estabilidade das soluções de derivados clorados inorgânicos, por exemplo, como o hipoclorito de cálcio, tem-se adicionado ácido cianúrico (Revista da Piscina, 1999).

Quando um derivado clorado é adicionado à água, deseja-se que exista no meio apenas HClO (ácido hipocloroso) e ClO⁻ (hipoclorito), os quais são denominados cloro residual livre (CRL). O CRL é responsável pelo processo de desinfecção. O chamado cloro residual combinado (CRC), as cloraminas inorgânicas, é indesejável, pois além de consumir o HClO, leva à formação de tricloroaminas, que em ambientes fechados, provoca problemas respiratórios (Hidronews, 2005). A presença de CRC é devido à reação da amônia (NH₃) com o HClO; cada 1 mg de NH₃ leva ao consumo de quase 19 mg de CRL. A origem dos sais de amônia e dos compostos nitrogenados advém naturalmente da água, ou são resultantes da presença de urina e de suor (Macêdo, 2003). Além da formação de CRL e do CRC pode haver a formação dos THMs (trihalometanos).

O cloro é um gás utilizado em grandes instalações de tratamento de água e constitui-se o padrão para medir a concentração dos produtos liberadores de cloro, sendo considerado como 100% de cloro ativo. Os derivados clorados podem ser divididos em: líquido, granulado, tabletes e os produzidos por geradores de hipoclorito de sódio. O líquido, ou hipoclorito de sódio, é uma solução de 10% de cloro

ativo, um produto de baixo custo, mas de alta instabilidade frente à luz solar. O granulado pode ser encontrado na forma de hipoclorito de cálcio e dicloro-isocianurato de sódio, possuindo 65% de cloro ativo e instável e 60% de cloro ativo e com um residual de cloro mais estável, respectivamente. Os derivados de cloro em tabletes, ou tricloro-s-triazina triona, apresentam 90% de cloro ativo e também apresentam estabilidade contra a perda residual pela luz solar. Por último tem-se os geradores de hipoclorito de sódio a partir do cloreto de sódio.

O processo de ozonização gera o ozônio, poderoso oxidante, utilizado no lugar do cloro para oxidação de águas, mas o seu residual é altamente tóxico, sendo o máximo permitido no ar, acima da superfície da água, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. O processo de ionização gera íons de cobre (algicida) e prata (germicida) que são lançados na água da piscina e não se decompõe pela luz solar, mas gera manchas por acúmulo de metais. O método por radiação ultravioleta utiliza-se de uma câmara isolada, num ponto da tubulação, por onde a água passa em seu retorno para a piscina. Por último, a biguanidade polimérica, é feita com o uso de peróxido de hidrogênio como oxidante (Genco, 2006).

No processo de desinfecção da água de piscinas, abastecimento público ou indústrias de alimentos com produtos à base de cloro, existe a probabilidade de formação de substâncias potencialmente cancerígenas. Estas substâncias são denominadas subprodutos da cloração, dentre elas destacam-se os THMs, que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, como os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água (Macêdo, 2003). A importância dos THMs em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados potencialmente carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas) também resultantes do processo de cloração e mais perigosos que os próprios THMs (Gray, 1994; Macêdo, 2003). Vários estudos têm relacionado os THMs com o risco dos cânceres: de bexiga (Cantor *et al.*, 1998), colorretal (Hildesheim *et al.*, 1998) e cerebral (Cantor *et al.*, 1999). O contato com os THMs também pode levar ao aborto ou a defeitos congênitos nas crianças (EWG, 1999; USPIRG, 2002).

1.2. Objetivos

Pelo exposto, o controle da concentração de substâncias húmicas e de algas define a qualidade da água de abastecimento e de reservatórios entre os quais se inclui as piscinas. Este trabalho tem por objetivo aplicar e avaliar o tratamento eletrolítico usando um reator de fluxo contínuo com anodo de filme de diamante dopado com boro (DDB) para a oxidação dos substratos de interesse. Para caracterizar a eficiência do tratamento, serão monitoradas as medidas de concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO), de Carbono Orgânico Total (COT), de Clorofila *a*, de Fenóis Totais (FT) como indicativo da degradação dos ácidos húmicos e pelo espectro de absorbância por UV-Vis. Uma análise da cinética do processo de degradação de algumas dessas variáveis será feita para a determinação das constantes aparentes de velocidade de remoção.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Para controlar a concentração de ácidos húmicos e algas em águas de abastecimento, propõe-se um tratamento que evite a adição de grandes quantidades de reagentes químicos. Para isso a oxidação eletroquímica sobre um anodo de filme de diamante dopado com boro (DDB) pode ser efetiva.

Desde a década de 1990 a oxidação eletroquímica tem-se tornado uma alternativa para o tratamento de água, substituindo os processos tradicionais, por ser relativamente econômico e ter uma eficiência elevada do tratamento (Comninellis *et al.*, 1991; Comninellis *et al.*, 1994). A inativação algal por sistemas eletroquímicos pode ser observada com eletrodos de Ti/RuO₂-TiO₂, Pt ou Ti (Feng *et al.*, 2003; Liang *et al.*, 2005).

2.1. Oxidação eletroquímica de 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 e alta condutividade térmica (Xu *et al.*, 1997; Bin, 2000; Barros *et al.*, 2005). Por ser um dos materiais mais isolantes da natureza (Xu *et al.*, 1997), o filme de diamante é dopado 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).

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, adequando o material para uso como anodos em processos de eletrólise (Katsuki *et al.*, 1998; Fryda *et al.*, 1999; Plescov, 2002; Kaibara *et al.*, 2003; Barros *et al.*, 2005).

Nos eletrodos de DDB, a partir da reação de decomposição da água, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) passam a ser produzidos e são um dos intermediários no processo de evolução de oxigênio, como mostrado na **Equação 2.1**:



Os radicais hidroxila ficam adsorvidos na superfície do DDB e pouco interagem com a mesma, ficando disponíveis para a reação de combustão de compostos orgânicos ou formação de compostos oxidantes. 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 2.2 e 2.3** (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 de O_3 no DDB ocorre com 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 atômico, $\bullet\text{O}$, conforme mostrado nas **Equações 2.4, 2.5 e 2.6** (Michaud *et al.*, 2003):



As reações das **Equações 2.3 e 2.6**, de evolução de oxigênio atua como um processo paralelo e concorrente à oxidação de poluentes orgânicos.

No entanto, o principal processo na superfície dos eletrodos de DDB é a incineração ou mineralização de compostos orgânicos. Nos anodos de DDB, as moléculas orgânicas (R) podem ser completamente oxidadas a CO₂ e H₂O, sem a formação de espécies intermediárias presentes na superfície polarizada do mesmo. A **Equação 2.1** mostra os radicais hidroxila sendo formados pela decomposição da água. Os radicais hidroxila permanecem na superfície do eletrodo como espécies físicas adsorvidas. Na **Equação 2.7**, os radicais hidroxila são então responsáveis pela mineralização dos compostos orgânicos R, num processo de oxidação também conhecido como combustão eletroquímica. 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 essa razão, a aplicação de anodos de DDB na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos para a purificação de água e tratamento de 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.*, 2003; Ouattara *et al.*, 2004).

Nestes processos, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) 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 duplas ligações a partir de reações de adição nucleofílica (Rajeshwar & Ibañez, 1997).

Há trabalhos que aplicam eletrodos de DDB na oxidação de 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, dentre elas, ácido oxálico (Marselli *et al.*, 2003, Martínez-Huitle *et al.*, 2004), ácido fórmico (Marselli *et al.*, 2003), ácido maleico (Kraft *et al.*, 2003), fenol (Inieta *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 têxteis (Cerón-Rivera *et al.*, 2004).

Anodos de DDB também têm sido aplicados em reatores eletroquímicos, tipo *flow-by*, em escala de bancada, para oxidação de diferentes compostos orgânicos. Áreas de anodo usualmente empregadas variam entre 50 a 100 cm², sendo os reatores operados na forma de batelada-reciclo, com capacidade de processamento de 0,5 a 5 L de eletrólito. Catodos de zircônio (Gandini *et al.*, 2000), aço inoxidável (AISI 304) (Cañizares *et al.*, 2003a) ou tela de aço inoxidável (Polcaro *et al.*, 2003), 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.*, 2003), 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).

2.2. Teoria da eletro-oxidação sobre anodos de DDB

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

Eficiência de corrente instantânea (ECI) é a relação entre a corrente efetivamente utilizada para a eletro-oxidação de compostos orgânicos (I_{ef}) e a corrente aplicada no sistema (I_{ap}) no instante t , de acordo com a **Equação 2.10** (Comninellis e Pulgarin, 1991):

$$ECI = \frac{I_{ef}(t)}{I_{ap}(t)} \quad (2.10)$$

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 eletro-oxidação e reduz reações paralelas de evolução de oxigênio.

Em sistemas eletroquímicos controlados por processos de transporte de massa, a corrente de eletro-oxidação de compostos orgânicos é dada a partir dos valores de corrente limite (I_{lim}) do sistema, conforme a **Equação 2.11**.

$$I_{lim}(t) = nAFk_m C(t) \quad (2.11)$$

onde $I_{lim}(t)$ é a corrente limite (A) no tempo t , n é o número de elétrons trocados na reação de eletro-oxidação, 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, que as reações de eletro-oxidação 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):

$$I_{lim}(t) = 4AFk_m DQO(t) \quad (2.12)$$

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

$$ECI = 4FV \frac{[DQO_{(t)} - DQO_{(t+\Delta t)}]}{I_{ap} \Delta t} \quad (2.13)$$

sendo $DQO(t)$ e $DQO(t+\Delta t)$ as demandas químicas de oxigênio nos tempos t e $t+\Delta t$ (em mol O₂ dm⁻³), respectivamente, I_{ap} a corrente aplicada (A), F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) e V o volume de eletrólito (dm³).

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 devido o favorecimento da reação de evolução de O₂. 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).

Na literatura já foram demonstrados vários exemplos de eletrólises sobre anodos de DDB onde se observou ECI igual ou próximo a 100%. Como exemplo, a mineralização do 2-naftol foi realizada por Panizza & Cerisola (2004) utilizando anodos de DDB e PbO₂. 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 PbO₂ nas mesmas condições experimentais. Anodos de PbO₂ também são anodos de alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio, no qual a descarga da água também envolve a produção de radicais [•]OH, mas apesar dessas características, não apresentam os mesmos rendimentos que os anodos de DDB.

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 (Isao, 2003; Isao, 2004). Resumidamente, essas patentes referem-se ao método de tratamento eletroquímico de compostos orgânicos presentes em efluentes, utilizando eletrodos de diamante condutores, para deixá-los em condições aceitáveis para sua descarga no meio ambiente.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Atendendo os objetivos propostos de estabelecer e otimizar um processo eletroquímico para o controle da concentração de ácidos húmicos e algas em água de abastecimento, passamos a descrever o procedimento experimental. Foi usado um reator de fluxo contínuo com um anodo de DDB para a oxidação dos substratos de interesse. O processo foi monitorado pela determinação da concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO), de Carbono Orgânico Total (COT), de Clorofila *a*, de Fenóis Totais (FT), como indicativo da degradação dos ácidos húmicos, e pelo espectro de absorbância por UV-Vis. Uma análise da cinética do processo de degradação de algumas dessas variáveis foi feita para a determinação das constantes aparentes de velocidade de remoção.

3.1. Soluções

Primeiramente, para aferir a eficiência do reator trabalhou-se com uma solução de água destilada e sulfato de potássio, a qual apresentou uma condutividade de 20 mS. Na solução também foi adicionado fenol na concentração de 200 mg L⁻¹. O objetivo destes experimentos preliminares foi calcular o coeficiente de transporte de massa do reator e comparar com estudos realizados anteriormente (Spitzer, 2005).

Com o desempenho do reator aferido, os experimentos foram realizados com um volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹ (Spitzer, 2005), densidade de corrente constante igual a 30

mA cm^{-2} , pH de 7,2, temperatura de 30°C como em piscinas e com condutividades de 23,5 e 3,5 mS. Os experimentos com alta condutividade utilizaram água destilada e os com baixa condutividade utilizaram água de lagoa.

Para “simular” a água de lagoa, trabalhou-se com efluente real da lagoa do Departamento de Biologia da UNICAMP e adicionou-se ácido húmico p.a. da marca Aldrich para conferir cor e carga orgânica à água em uma concentração de 50 mg L^{-1} .

Empregou-se sulfato de potássio como eletrólito suporte (ES) para os experimentos com alta condutividade.

O ES para os experimentos com baixa condutividade foi composto de: NaHCO_3 (12 mg L^{-1}), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($7,5 \text{ mg L}^{-1}$), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($7,5 \text{ mg L}^{-1}$), KCl ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), NaOH (30 mL L^{-1}) (Duarte, 2004).

3.2. Reator eletroquímico

O reator eletroquímico, tipo filtro prensa e de um compartimento, foi construído a partir da usinagem de placas de acrílico para alojar o catodo e o anodo. Na **Figura 3.1** mostra-se um esquema do reator eletroquímico que foi utilizado. Na **Tabela 3.1** são mostrados os dados do reator como tipo de eletrodos utilizados, dimensões dos eletrodos, espessura da junta de vedação e área da secção transversal do compartimento entre os eletrodos.

Como mostra 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 (Spitzer, 2005). No reator, a distância que separava a junção líquida da superfície do anodo foi igual ou menor que a espessura da junta de borracha. O capilar de *Luggin* foi preenchido com uma solução de KCl 3 mol L^{-1} . A junção líquida sempre foi mantida hidratada com essa solução.

O anodo de DDB foi adquirido do CSEM (*Centre Suisse Electronique*). O anodo, segundo especificações do fabricante, consistiu 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 instalado no reator, o anodo de DDB foi condicionado aplicando-se uma densidade de corrente de 15 mA cm⁻² (equivalente de 3 a 4 V vs. ECS) durante 12 h (Spitzer, 2005).

A placa de silício revestida de DDB foi colada no distribuidor de corrente de aço inox segundo o procedimento experimental descrito por Spitzer (2005).

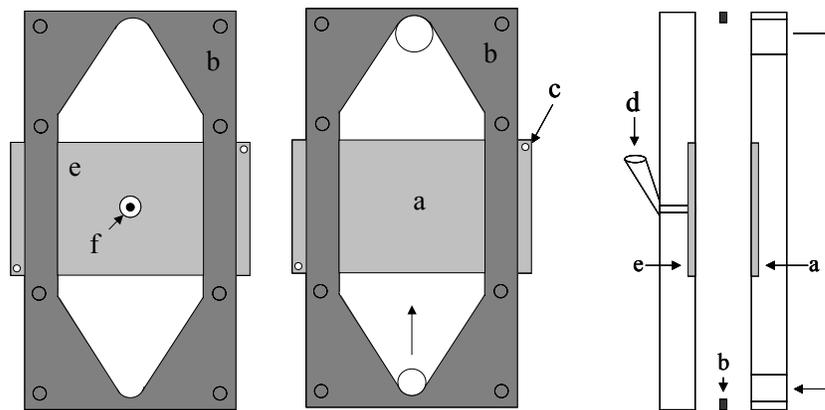


Figura 3.1. Representação esquemática do reator eletroquímico tipo filtro prensa. À esquerda, vista frontal dos eletrodos e à direita, esquema da secção longitudinal do reator. Anodo (a), junta de borracha (b), contato elétrico (c), capilar de *Luggin* (d), catodo (e), junção líquida para o eletrodo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

Tabela 3.1. Dados do reator eletroquímico.

Dimensões das placas de acrílico / mm	300 x 150 x 15
Anodo	Si/DDB
Catodo	Ti/70TiO ₂ -30RuO ₂
Dimensões dos eletrodos / mm	70 x 85
Espessura da junta / mm	2,0
Distância entre eletrodos / mm	6,8
Área da secção transversal / 10 ⁻⁴ m ²	5,0

3.3. Sistema de recirculação

O sistema de recirculação (Widner *et al.*, 1998), de 3,5 L de capacidade, foi composto de uma bomba hidráulica, do tipo selo magnética, de 1/6 HP, de um reservatório em PVC com amostrador, de um medidor de vazão (*Glymwed*, Itália). No interior do reservatório existia uma serpentina com água em recirculação na temperatura de 30 °C. A **Figura 3.2** mostra um esquema do sistema de recirculação utilizado.

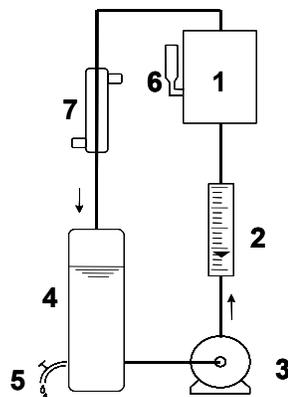


Figura 3.2. Representação do sistema de recirculação utilizado. Reator (1), medidor de vazão (2), bomba hidráulica (3), reservatório (4), amostrador (5), capilar de *Luggin* (6), banho termostático (7).

3.4. Eletrólises a corrente constante

Nos experimentos eletroquímicos de aferição e com alta condutividade utilizou-se um aparelho galvanostato/potenciostato, modelo PGSTAT 30, da Autolab e para os experimentos com baixa condutividade uma fonte de corrente Faraday, 20V-100A.

Foram realizadas eletrólises exaustivas das soluções em modo galvanostático. Nestes experimentos foram acompanhadas a redução das concentrações de carbono orgânico total, de demanda química de oxigênio, de fenóis totais, de clorofila *a* e remoção de cor via UV-Vis. Para alguns desses parâmetros foi feito um estudo da cinética de reação com a determinação das respectivas constantes aparentes de velocidade de remoção.

3.5. Análises

3.5.1. Análise de UV-Vis

As análises por espectroscopia de 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. Antes da realização das leituras, foi aguardado 20 minutos para a estabilização do sinal. Os resultados foram avaliados no comprimento de onda de 270 nm, onde o ácido húmico e o fenol são detectados.

3.5.2. Determinação espectrofotométrica de clorofila *a*

Para esta análise, foram coletadas 100 mL de amostra e filtradas em um sistema a vácuo. A membrana de celulose utilizada na filtração foi dissolvida em um tubo de ensaio com solução alcalina de acetona 90% (V/V). Após a centrifugação, mediu-se a absorvância do sobrenadante em um espectrofotômetro *Shimadzu*, modelo UV-1601PC, no comprimento de onda de 665 e 750 nm (Witzel e Likens, 1991).

3.5.3. Determinação da concentração 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 mL de H_2SO_4 (conc) (Ecibra, 95-98%), contendo 0,36 % de Ag_2SO_4 (Synth, 99%), e em seguida, adicionou-se cuidadosamente 0,300 mL de água destilada, seguido de 0,500 mL de uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N e 2,00 mL da amostra. Os tubos tampados hermeticamente foram aquecidos a 150°C durante 2 h. Após o resfriamento, os tubos foram limpos com uma flanela macia e analisados a 620 nm no analisador HACH (HACH, 1997).

Durante o aquecimento, os compostos orgânicos foram oxidados pelos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, havendo a formação de íons Cr^{3+} , de coloração verde. Nesta análise, os íons Ag^+ agem como catalisadores e os íons Hg^{2+} como complexantes de cloretos interferentes (HACH, 1997).

3.5.4. Determinação da concentração 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 CO_2 produzido é resfriado, desumificado e quantificado em um analisador de infravermelho. Em seguida, o carbono inorgânico (CI) é quantificado a partir da acidificação de uma alíquota da amostra seguido de arraste do CO_2 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 desionizada. A solução padrão de CI, de 1000 mg C L^{-1} , foi obtida a partir da dissolução de 3,50 g de bicarbonato de sódio e 4,41 g de carbonato de sódio, seco a 285°C durante uma hora, em 1 L de água desionizada (Shimadzu, 1997).

3.5.5. Determinação dos valores de pH e de condutividade em solução

As medidas de pH foram realizadas com um eletrodo de vidro combinado, marca Digimed, conectado a um analisador, marca Orion (modelo 720A). Já as medidas de condutividade, com um condutivímetro portátil da marca Orion (modelo 115).

3.5.6. Determinação da concentração de fenóis totais

A degradação de ácido húmico gera uma diversidade de fragmentos como, fenol, benzenodiol, pirogallol, ácido benzóico, ácido cinâmico, éter difenil e grupo alquil. O nível de grupos alquil aumenta com o tempo de reação, pois os compostos insaturados, como o vinil e grupos aromáticos, são convertidos em compostos saturados. Logo, o desaparecimento do fenol pode ser considerado um parâmetro aceitável para estimar a degradação de compostos insaturados em solução (Pinhedo et al., 2005). A concentração de fenóis totais em solução foi determinada por uma análise colorimétrica com UV-Vis de acordo com o procedimento padrão de Folin-Ciocalteau. Adicionou-se 1 mL de amostra em 250 μ L de solução tampão de carbonato-tartarato e 25 μ L de reagente de Folin-Ciocalteau. Após 30 minutos a 20°C, a absorbância da solução foi medida em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1601PC, no comprimento de onda de 700 nm.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Aferição da eficiência do reator

Primeiramente foram realizados experimentos para aferir o desempenho do reator eletroquímico. A solução de trabalho foi constituída de água destilada, sulfato de potássio até uma condutividade de 20 mS e fenol a 200 mg L⁻¹. Com os dados obtidos das análises pode-se calcular a cinética do processo de degradação do fenol e assim avaliar o desempenho do reator com dados da literatura.

Os experimentos foram realizados com o volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, pH de 7,2, temperatura de 30°C e condutividade (Λ) de 20 mS.

Estes experimentos galvanostáticos foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente (J_{ap}) constante igual a 30 mA cm⁻² no anodo de DDB para a degradação do fenol. O valor desta densidade de corrente foi estabelecido segundo experimentos de oxidação de fenol bem sucedidos (Spitzer, 2005; Iniesta *et al.*, 2001a).

Verifica-se na **Figura 4.1** a redução da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise.

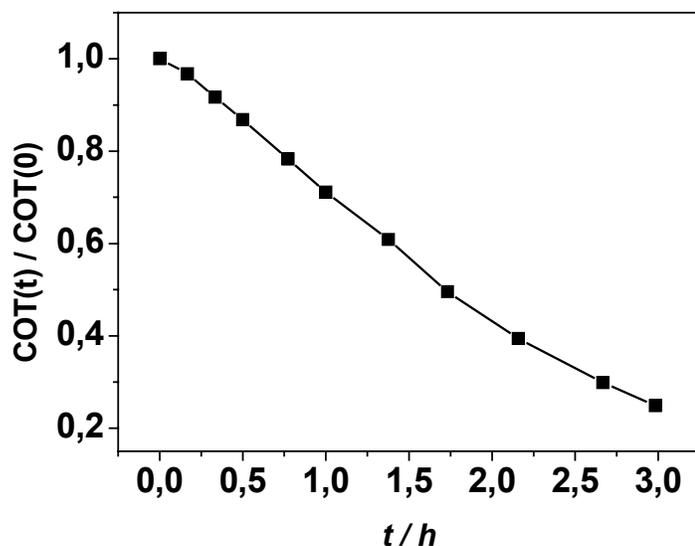


Figura 4.1. Decaimento da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 141,9 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

Após 3 horas de degradação pode-se observar na **Figura 4.1** uma redução de 75% da concentração inicial de COT.

A **Figura 4.2** apresenta os espectros de absorvância em função do comprimento de onda (λ) varrido de 190 a 800 nm.

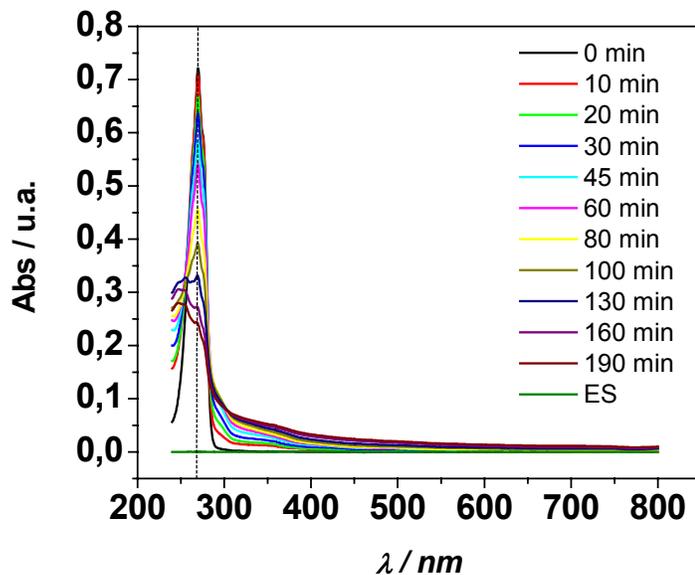


Figura 4.2. Perfil dos espectros de UV-Vis em função do comprimento de onda (λ). Varredura de 190 a 800 nm, volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

Na banda de absorção situada em 270 nm pode-se observar uma redução de intensidade de absorbância em função do tempo.

Os resultados de absorbância normalizada da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise para o comprimento de 270 nm são apresentados na **Figura 4.3**.

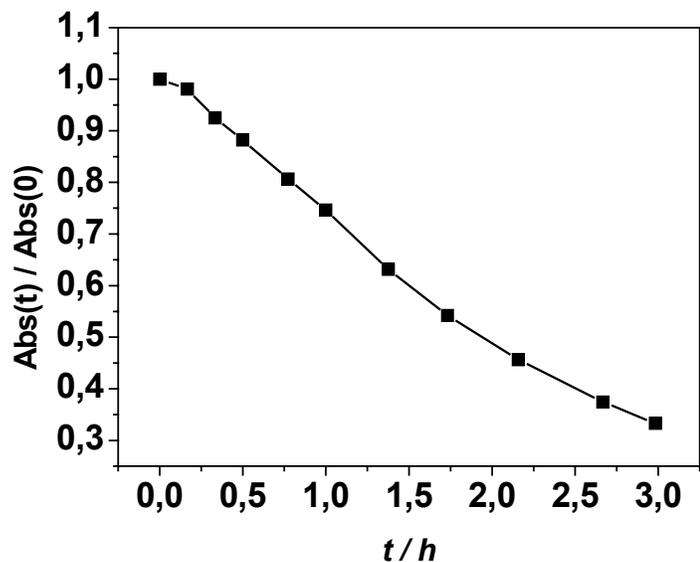


Figura 4.3. Valores de absorvância do fenol em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,7212 \text{ u.a.}$, $\text{pH} = 7,2$, $\lambda = 270 \text{ nm}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

Em 3 horas de experimento observou-se um perfil de decaimento exponencial e uma redução de 67% para a absorvância em um comprimento de onda de 270 nm.

A **Figura 4.4** mostra os valores de concentração normalizada da análise de Fenóis Totais (FT) em função do tempo de eletrólise.

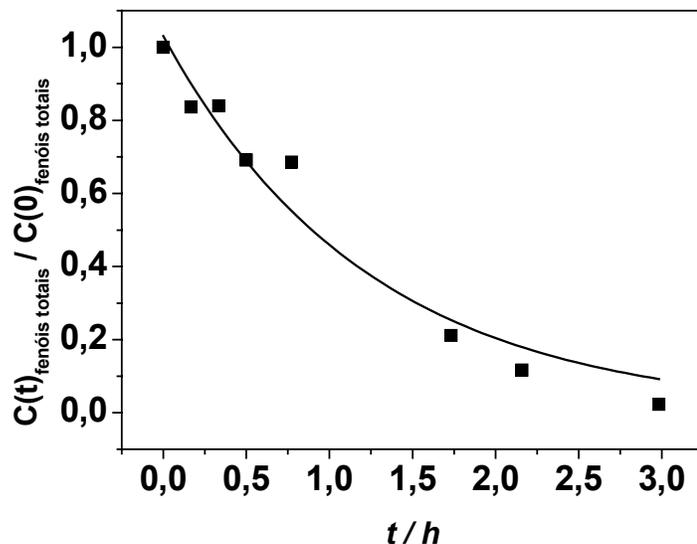


Figura 4.4. Decaimento da concentração normalizada de FT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{FT}]_{(0)} = 4,48 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\lambda = 700 \text{ nm}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

Os resultados da análise de FT apresentaram um perfil exponencial de decaimento e uma redução de 98% em 3 horas de reação.

Considerando os valores das concentrações normalizadas um comportamento exponencial de pseudo-primeira ordem, a relação $\ln(C_t/C_0)$ vs. t foi calculada. As **Figuras 4.5, 4.6 e 4.7** são referentes às análises de COT, UV-Vis e FT.

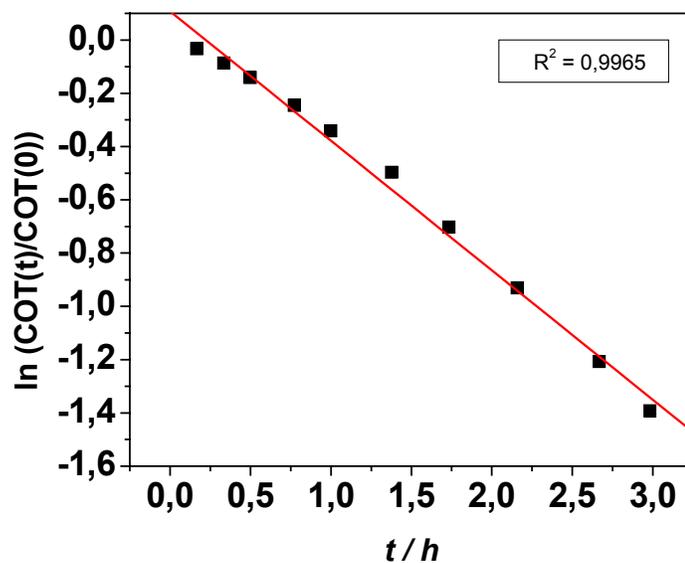


Figura 4.5. Logaritmo da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 141,9 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

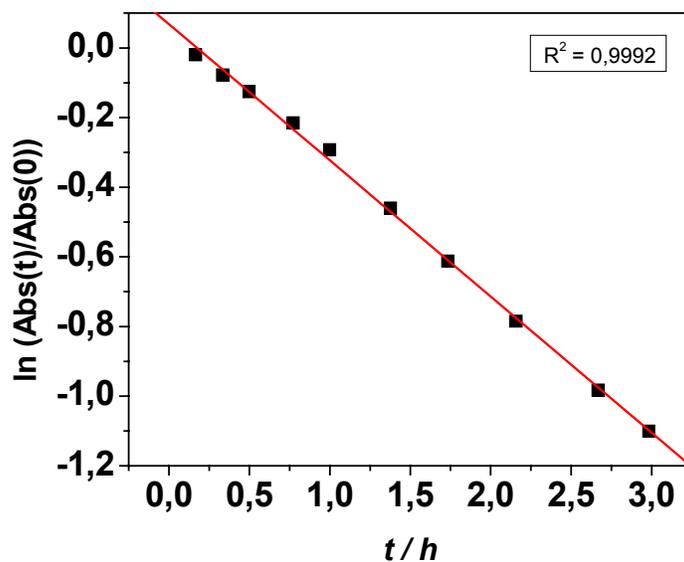


Figura 4.6. Logaritmo da concentração normalizada da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fenol}]_{(0)} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,7212 \text{ u.a.}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

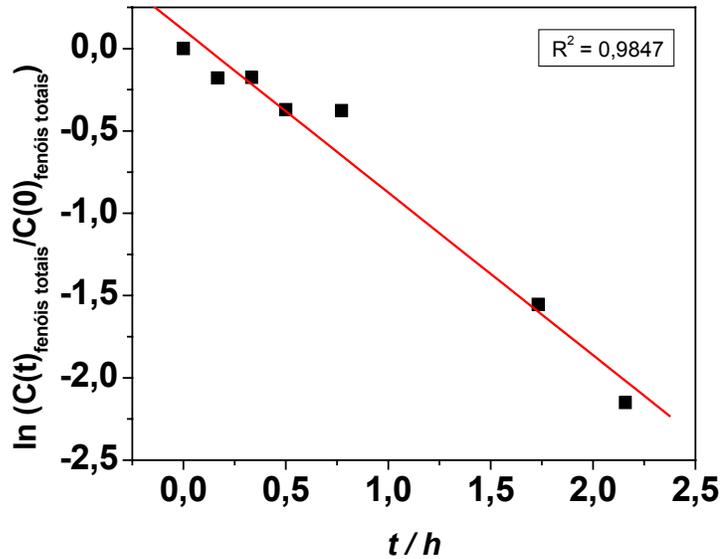


Figura 4.7. Logaritmo da concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [Fenol]₍₀₎ = 200 mg L⁻¹, [FT]₍₀₎ = 4,48 mg L⁻¹, λ = 700 nm, pH = 7,2, T = 30°C e Λ = 20 mS.

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 anodo A (60 cm²) e inversamente proporcional ao volume da solução V (3 L). Portanto, a partir da inclinação s , valores do coeficiente de transporte de massa aparente do decaimento da concentração, k_m , foram obtidos segundo a **Equação 4.1**:

$$s = -\frac{A}{V} \cdot k_m \quad (4.1)$$

Os valores de k_m foram determinados a partir das inclinações das retas das **Figuras 4.5, 4.6 e 4.7**. A **Tabela 4.1** mostra os valores de k_m .

Tabela 4.1. Valores dos coeficientes de transporte de massa para os três parâmetros analisados durante a eletro-oxidação de fenol.

$k_{mCOT} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{mUV-Vis} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{mFT} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
6,8	5,4	13,7

Os resultados das análises mostram que o reator está operando em perfeitas condições, pois

apresentam um coeficiente de transporte de massa para a reação de combustão da ordem de 10^{-5} m s^{-1} (Spitzer, 2005; Gherardini *et al.*, 2001).

Para uma reação de combustão seguir uma cinética de primeira ordem com relação ao fenol (F), a concentração do componente deve ser baixa, os radicais hidroxila devem estar em excesso e utilizar altas densidades de corrente. A conversão de F para dióxido de carbono pode ser descrita como:



Esta equação é resultado das reações parciais da formação de radicais de hidroxila



e de combustão de F



Considerando a reação da **Equação 4.4** rápida, o excesso de OH^\bullet faz da difusão de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ uma ferramenta de controle da velocidade da reação representada pela **Equação 4.2**.

Com valores de alta densidade de corrente e de baixa concentração inicial, pode-se assumir que a combustão anódica de F é uma reação controlada por difusão. Entretanto, sob estas condições, apenas parte da corrente aplicada, a qual equivale à corrente limite, é utilizada na reação de combustão. Os radicais hidroxila remanescentes são responsáveis pela reação secundária de evolução de oxigênio, de acordo com a **Equação 4.5**:



Considerando-se 28 elétrons trocados na reação da **Equação 4.2**, a densidade de corrente limite da combustão de F para um dado instante t é:

$$i_{L(t)} = 28 F k_m [\text{F}]_{(t)} \quad (4.6)$$

onde $i_{L(t)}$ é a densidade de corrente limite no instante t, F é a constante Faraday, k_m é o coeficiente médio de transporte de massa, e $[\text{F}]_{(t)}$ é a concentração de fenol no instante t. Assim, a taxa de remoção de F pode ser descrita como:

$$r = \frac{i_L}{28F} = k_m [F] \quad (4.7)$$

Do balanço de massa total do sistema operando em batelada, é obtido:

$$\frac{d[F]}{dt} = -\frac{A}{V} r \quad (4.8)$$

onde A é a área de eletrodo e V o volume total de trabalho da solução. Integrando com os limites apropriados resulta em:

$$\frac{[F]_{(t)}}{[F]_{(0)}} = \exp\left(-\frac{Ak_m}{V} t\right) \quad (4.9)$$

que é a expressão exata de cinética de pseudo-primeira ordem para a reação de combustão de fenol.

Substituindo o valor de [F] na **Equação 4.6** por [COT]/6, a **Equação 4.6** pode ser re-escrita como:

$$i_{L(t)} = 4,67 F km [COT]_{(t)} \quad (4.10)$$

onde o valor de 4,67 corresponde a um valor médio de elétrons trocados.

Pelo mesmo motivo, a integral da equação resultante do balanço de massa é similar à **Equação 4.9**:

$$\frac{COT_{(t)}}{COT_{(0)}} = \exp\left(-\frac{Ak_m}{V} t\right) \quad (4.11)$$

A forma exponencial da **Equação 4.11** foi mostrada na **Figura 4.5**, construída com dados experimentais. Ela confirma a relação direta entre a inclinação das retas no gráfico de $\ln[COT(t)/COT(0)]$ vs. t e o coeficiente de transporte de massa, conforme preconizado pela **Equação 4.1**. Para um processo controlado por transporte de massa, o valor do coeficiente de transporte de massa da reação de combustão é uma característica do reator eletroquímico, sendo válido para quaisquer experimentos onde se tenha certeza de que o potencial ou corrente aplicados sejam tais que a

reação de oxidação/redução ocorra sob controle de transporte da espécie eletroativa até a superfície do eletrodo.

4.2. Experimento com solução de alta condutividade

Os experimentos foram realizados com o eletrólito suporte citado anteriormente, concentração inicial de ácido húmico igual a 50 mg L^{-1} , volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , pH de 7,2, temperatura de 30°C e com condutividade (Λ) de 20 mS. Estes experimentos galvanostáticos foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente (J_{ap}) constante igual a 30 mA cm^{-2} no anodo de DDB para a degradação do ácido húmico.

Verifica-se, como comportamento geral de todos os parâmetros analisados, ou seja, DQO, COT, absorvância e fenóis totais, um decaimento de concentração seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. A **Figura 4.8** mostra a redução da concentração normalizada da DQO, em escala logarítmica, em função do tempo de eletrólise do experimento galvanostático. A redução observada na DQO foi de 62% após 5 horas de eletrólise.

A **Figura 4.9** apresenta os valores de concentração normalizada da análise de COT, em escala logarítmica, em função do tempo de eletrólise. Os resultados apresentam perfil exponencial de decaimento do COT e uma redução de 57% após 5 horas de eletrólise.

A **Figura 4.10** apresenta os espectros de absorvância em função do comprimento de onda varrido de 190 a 800 nm. Através dos espectros pode-se acompanhar a queda do pico no comprimento de onda de 270 nm. Após cinco horas de experimento pode-se observar visualmente a remoção de cor da solução. Esse fato pode ser explicado observando-se os espectros das amostras de 0 min e de 300 min, onde o pico do comprimento de onda igual a 270 nm desaparece com o decorrer do tempo.

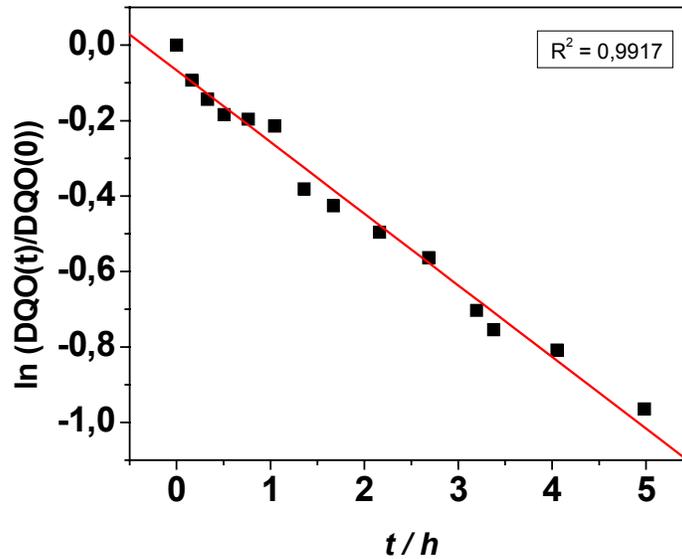


Figura 4.8. Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de DQO em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{DQO}]_{(0)} = 50,5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

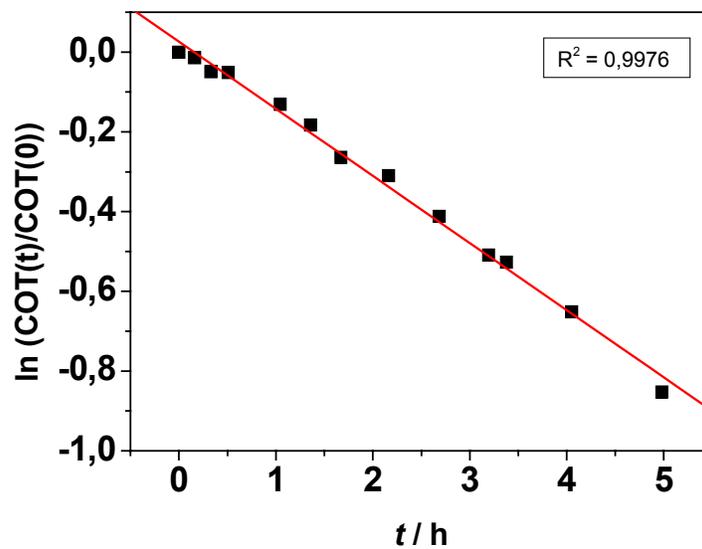


Figura 4.9. Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de COT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 19 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

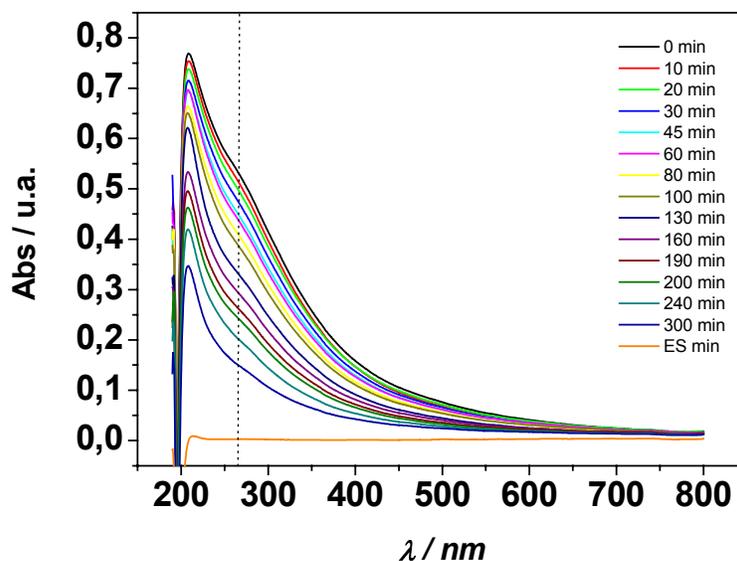


Figura 4.10. Perfil dos espectros de absorvância em função do comprimento de onda (λ). Varredura de 190 a 800 nm, volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{\text{ap}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

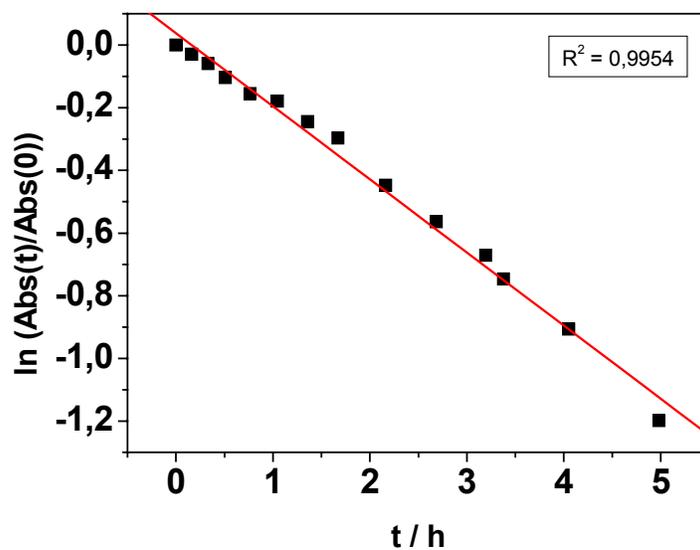


Figura 4.11. Logaritmo do decaimento dos valores de absorvância normalizada da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{\text{ap}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 1,0 \text{ u.a.}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 20 \text{ mS}$.

Após a observação de que a absorvância a 270 nm da solução foi reduzida em 70%, os valores foram organizados em um gráfico do logaritmo da absorvância normalizada em função do tempo de eletrólise, observados na **Figura 4.11**.

A determinação da concentração de fenóis totais, usado como indicador da degradação dos ácidos húmicos, mostrou um comportamento semelhante ao observado para os outros parâmetros analisados. A redução de fenóis totais também apresenta uma cinética semelhante, conforme pode ser observado na **Figura 4.12**. Os resultados da análise de FT apresentam um perfil exponencial de decaimento e uma redução de 85% após 5 horas de eletrólise.

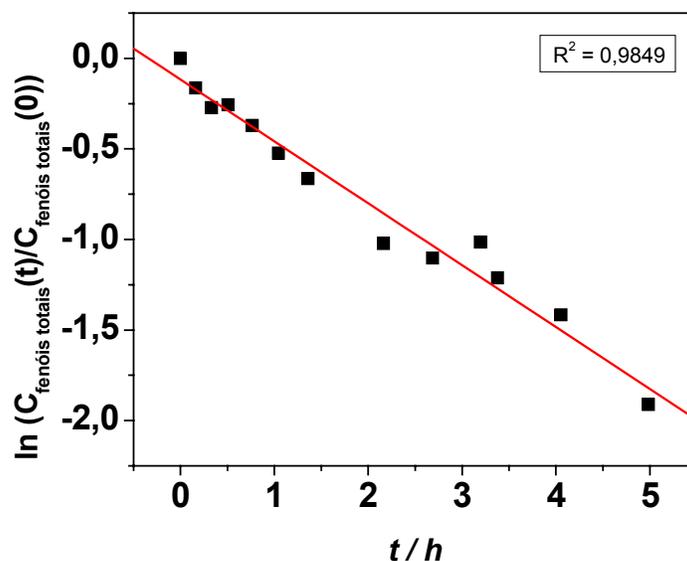


Figura 4.12. Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, V = 3 L, J_{ap} = 30 mA cm⁻², [FT]₍₀₎ = 2,39 mg L⁻¹, [AH]₍₀₎ = 50 mg L⁻¹, pH = 7,2, Λ = 20 mS, λ = 700 nm.

A inclinação *s* das curvas de ln(C_t/C₍₀₎) vs. t para os parâmetros analisados até o momento, ou seja, DQO, COT, Absorvância e fenóis totais, é um indicativo do desempenho do reator eletroquímico, sendo diretamente proporcional aos valores da constante aparente de degradação *k*, que foram obtidos a partir da **Equação 4.1**. Os valores de *k* foram determinados a partir das inclinações das retas das **Figuras 4.8, 4.9, 4.11 e 4.12**. A **Tabela 4.2** mostra os valores de *k*.

Tabela 4.2. Valores de k para os quatro parâmetros analisados durante a eletro-oxidação em alta condutividade.

$k_{DQO} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{COT} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{UV-Vis} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{FT} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
2,6	2,3	3,2	4,7

A reação de combustão do ácido húmico sobre o eletrodo de DDB está principalmente garantida pela cinética de pseudo-primeira ordem apresentada pela redução dos valores de COT. O mesmo comportamento é observado para os outros parâmetros analisados. É necessário ressaltar que os coeficientes aparentes de redução devem refletir uma característica intrínseca do reator que é o seu coeficiente de transporte de massa. Isto é verificado quando se compara os valores da **Tabela 4.1** com os da **Tabela 4.2** e $k_m \cong k \cong 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

4.3. Experimento com solução de baixa condutividade

Os experimentos foram realizados com o eletrólito suporte citado anteriormente, concentração inicial de ácido húmico igual a 50 mg L^{-1} , volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , pH de 7,2, temperatura de 30°C e condutividade (Λ) de 3,5 mS.

Estes experimentos galvanostáticos foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente (J_{ap}) constante igual a 30 mA cm^{-2} no anodo de DDB para a degradação do ácido húmico e das algas.

Verifica-se na **Figura 4.13** a redução da concentração normalizada da DQO em função do tempo de eletrólise do experimento galvanostático.

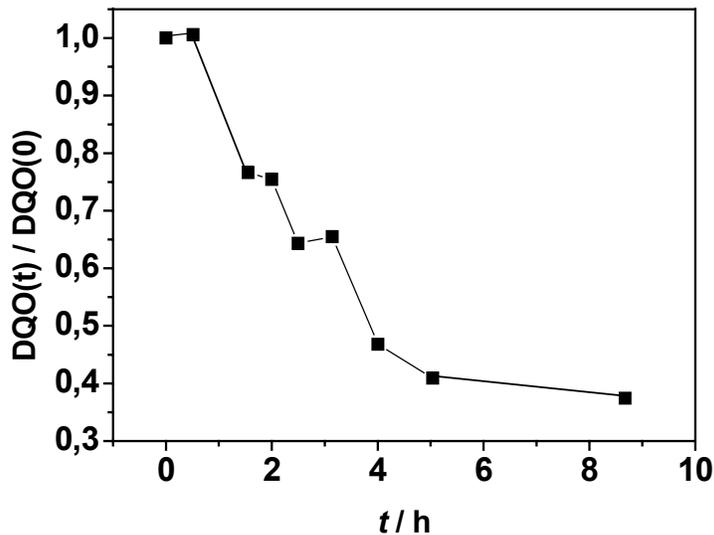


Figura 4.13. Decaimento da concentração normalizada de DQO em função do tempo de eletrólise.

Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$,
 $[\text{DQO}]_{(0)} = 42,75 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

Observa-se um comportamento exponencial de decaimento da DQO e uma redução de 59% após 9 horas de eletrólise.

A **Figura 4.14** apresenta os valores de concentração normalizada da análise de COT em função do tempo de eletrólise.

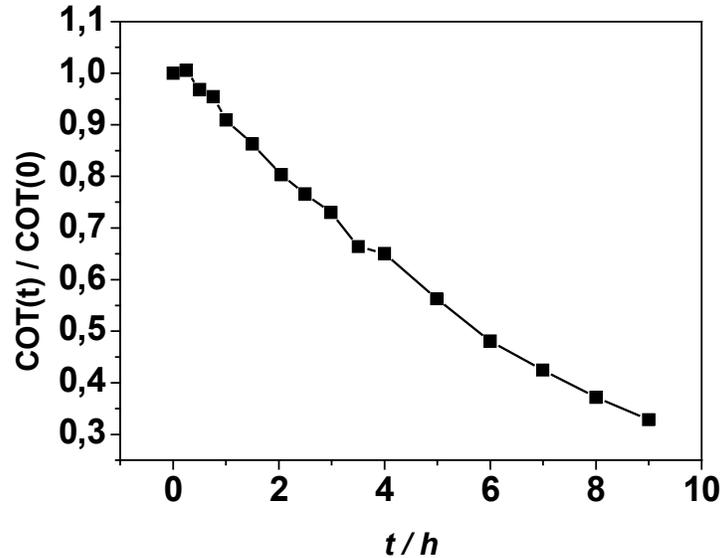


Figura 4.14. Decaimento da concentração normalizada de COT em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[AH]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[COT]_{(0)} = 90,74 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 7,2, T = 30°C e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

Os resultados apresentam um perfil exponencial de decaimento do COT e uma redução de 67% após 9 horas de eletrólise.

A **Figura 4.15** apresenta os espectros de absorvância em função do comprimento de onda varrido de 190 a 800 nm.

Através dos espectros pode-se acompanhar a queda de um pico no comprimento de onda de 270 nm.

Após seis horas de experimento pode-se observar visualmente a remoção de cor da solução. Esse fato pode ser explicado observando-se os espectros das amostras de 0 e de 360 min, onde o pico do comprimento de onda igual a 270 nm desaparece com o decorrer do tempo.

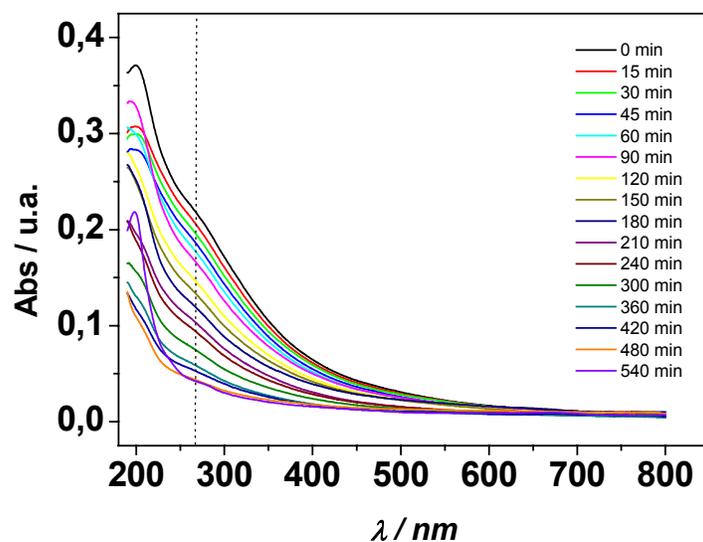


Figura 4.15. Decaimento dos espectros de UV-Vis em função do comprimento de onda (λ). Varredura de 190 a 800 nm, volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

Os valores normalizados da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise podem ser observados na **Figura 4.16** abaixo:

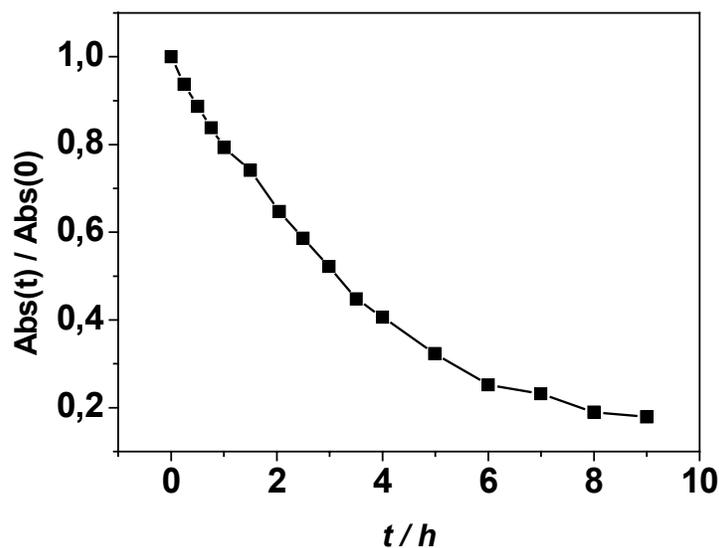


Figura 4.16. Valores de absorvância de AH em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,9325 \text{ u.a.}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\lambda = 270 \text{ nm}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

Pode-se observar um perfil exponencial de decaimento dos dados de absorbância e uma redução de 82% após 9 horas de eletrólise.

A Figura 4.17 apresenta os valores de concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise.

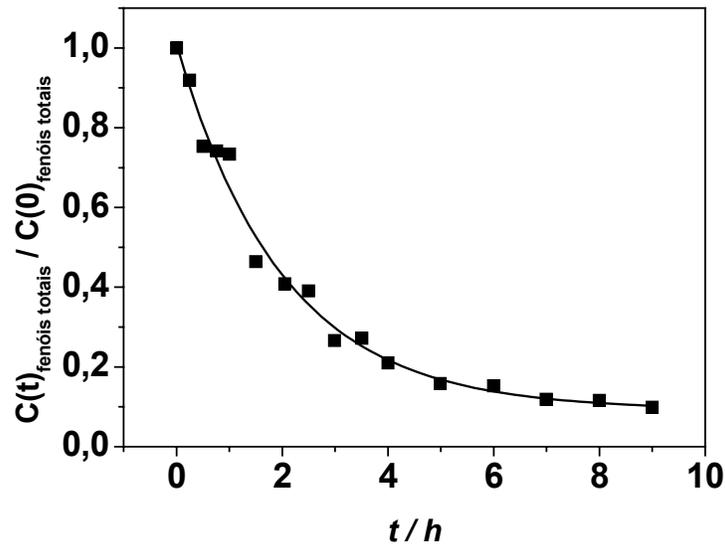


Figura 4.17. Decaimento da concentração normalizada de FT em função do tempo de eletrólise.

Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $J_{\text{ap}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{FT}]_{(0)} = 33,01 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$, $\lambda = 700 \text{ nm}$.

Os resultados da análise de FT apresentam um perfil exponencial de decaimento e uma redução de 90% após 9 horas de eletrólise.

A Figura 4.18 apresenta os valores de concentração normalizada da análise de clorofila *a* em função do tempo de eletrólise.

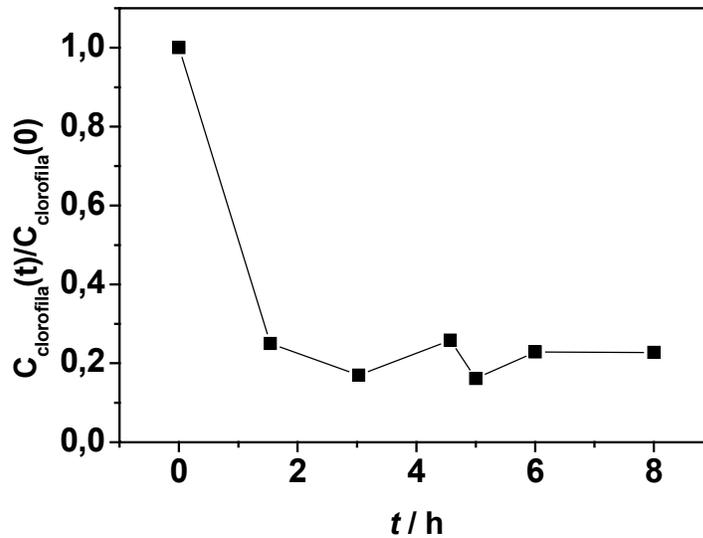


Figura 4.18. Decaimento da concentração normalizada de clorofila *a* em função do tempo de eletrólise. Volume de trabalho de 3 L, vazão de fluxo de 820 L h⁻¹, $J_{\text{ap}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[C_{\text{clorofila}}]_{(0)} = 66,16 \text{ mg L}^{-1}$, $[AH]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 7,2, $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

O número de pontos para tempos pequenos (até 2 horas) não permite uma análise cinética precisa. No entanto, pode-se observar uma redução de 80% da atividade algal, remoção da clorofila *a*, em menos de 2 horas de eletrólise, a qual se manteve constante até o término do processo de 8 horas.

Considerando os valores das concentrações normalizadas como um comportamento exponencial de pseudo-primeira ordem das **Figuras 4.14, 4.16 e 4.17**, foi feito um gráfico de $\ln(C_t/C_{(0)})$ vs. t referente ao comportamento COT, UV-Vis e FT. O resultado é mostrado nos gráficos das **Figuras 4.19, 4.20 e 4.21**, onde se observa o comportamento linear que permite o cálculo das constantes cinéticas de degradação destas três grandezas.

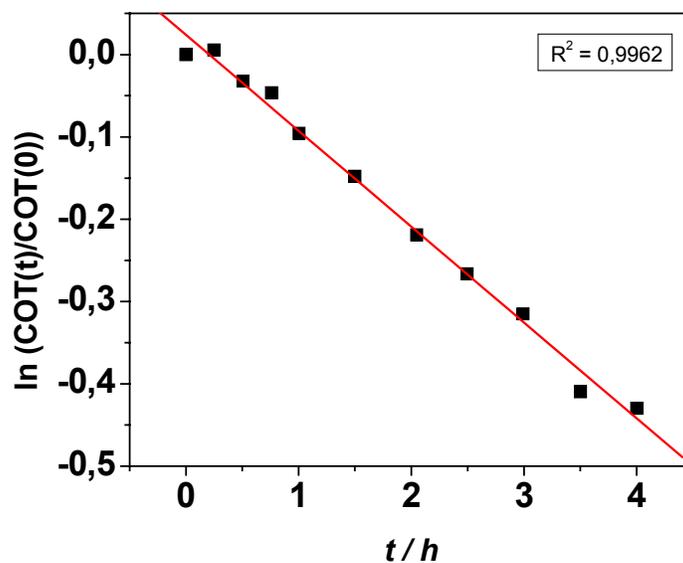


Figura 4.19. Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de COT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{COT}]_{(0)} = 90,74 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

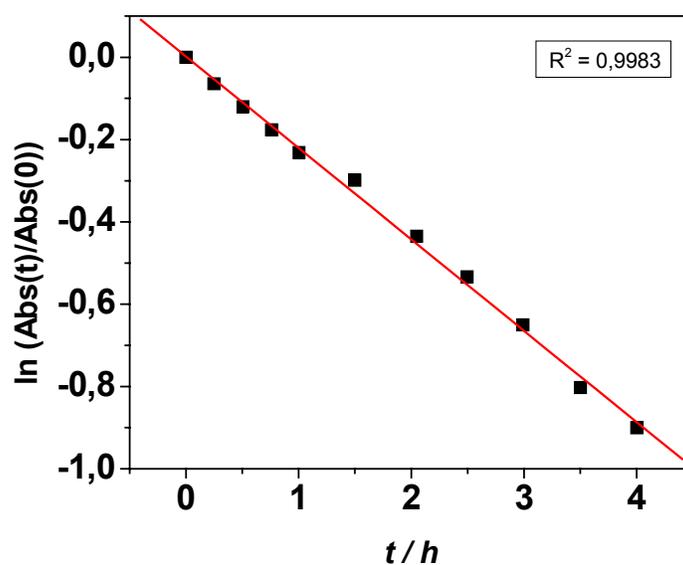


Figura 4.20. Logaritmo do decaimento dos valores normalizados da análise de UV-Vis em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Abs}]_{(0)} = 0,9325 \text{ u.a.}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$ e $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$.

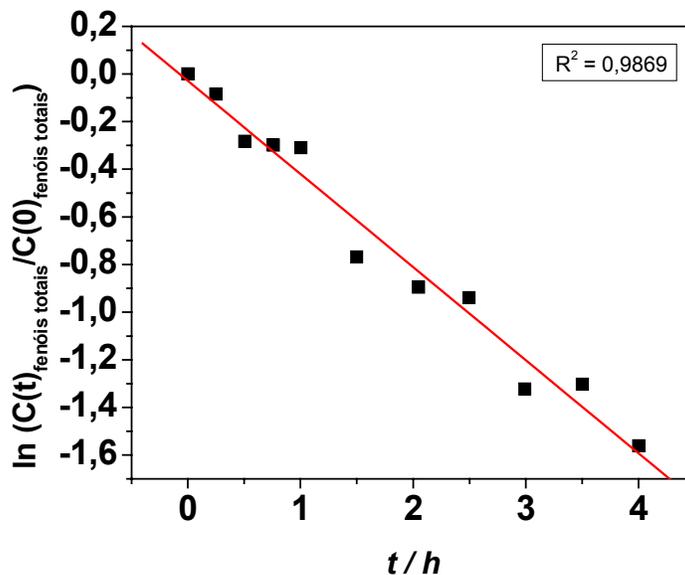


Figura 4.21. Logaritmo do decaimento da concentração normalizada da análise de FT em função do tempo de eletrólise. Vazão de fluxo de 820 L h^{-1} , $V = 3 \text{ L}$, $J_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{FT}]_{(0)} = 33,01 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{AH}]_{(0)} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\Lambda = 3,5 \text{ mS}$, $\lambda = 700 \text{ nm}$.

Os valores de k foram determinados a partir das inclinações das retas das **Figuras 4.19, 4.20 e 4.21**. A **Tabela 4.3** mostra os valores de k .

Tabela 4.3. Valores de k para os três parâmetros analisados durante a eletro-oxidação em baixa condutividade.

$k_{\text{COT}} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{\text{UV-vis}} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$k_{\text{FT}} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
1,6	3,1	5,4

Os valores relacionados na **Tabela 4.3**, da ordem de 10^{-5} m s^{-1} parecem não ter sido afetados pela baixa condutividade do eletrólito. A baixa condutividade destes experimentos foi usada justamente para simular uma situação real de água de lagoa. Em função dos resultados, o processo eletroquímico de degradação sobre eletrodos de DDB pode ser usado, mesmo em situações reais, onde a solução apresenta baixa condutividade.

Capítulo 5

Conclusões

O processo de controle de ácido húmico e algas por eletrólise usando anodo de DDB mostrou-se eficiente.

Nos experimentos de aferição do reator, usando uma solução de fenol, os resultados percentuais da redução da concentração de COT, UV-Vis e FT, após três horas de eletrólise, foram de 75%, 67% e 98%, respectivamente. Através da análise cinética pôde se determinar o coeficiente de transporte de massa (k_m) que mostrou que o reator opera em condições reproduzíveis, pois os coeficientes de transporte de massa do reator são da ordem de 10^{-5} m s^{-1} , como na literatura.

Nos experimentos para a remoção de ácidos húmicos em solução de alta condutividade, os resultados da redução da concentração de DQO, COT e FT e absorvância, após cinco horas de eletrólise, foram de 62%, 57%, 85% e 70%, respectivamente. Mais uma vez, os coeficientes aparentes de remoção de primeira ordem mostraram-se coerentes, mantendo valores próximos aos obtidos para o coeficiente de transporte de massa do reator.

Em baixa condutividade e com efluente real, monitorou-se as análises de DQO, COT, Clorofila *a*, FT e pelo espectro de absorvância por UV-Vis. Os resultados percentuais da redução da concentração destas análises, após nove horas de eletrólise, foram de 59%, 67%, 77%, 90% e 82%, respectivamente. As reações de remoção seguiram uma cinética de primeira ordem com relação ao componente em análise e a baixa condutividade do eletrólito não alterou os valores dos coeficientes aparentes de degradação.

Referências Bibliográficas

AHMED, M. M.; MULLER, W.; ISMAIL A. M. A. The influence of electrochemical treatment of water on chlorella-vulgaris with reference to the use of copper end zinc electrodes. **Zentralblatt fur Hygiene und Umweltmedizin**, v. 197, n. 6, p. 534-542, 1995.

BACKLUND P. Degradation of aquatic humic material by ultraviolet light. **Chemosphere**, v. 25, p. 1869-1878, 1992.

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 in homogeneities of boron doped CVD-diamond electrodes on reversible charge transfer reaction. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 10, p. 959-967, 2003.

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

BENOUFELLA, F.; LAPLANCHE, A.; BOISDON, V.; BOURBIGOT, M. M. Elimination of Microcystis cyanobacteria (blue-green algae) by an ozoflotation process: a pilot plant study. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 8, p. 245-257, 1994.

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.

BOUWER E. J.; CROWE P. B. Biological processes in drinking water treatment. **Journal American Water Works Association**, v. 80, p. 82-93, 1988.

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.

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.

BURRINI, D.; LUPI, E.; KLOTZNER, C.; SANTINI, C.; LANCIOTTI, E. Survey of microalgae and cyanobacteria in a drinking-water utility supplying the city of Florence, Italy. **Journal of Water Services Research and Technology-Aqua**, v. 49, n. 3, p. 139-147, 2000.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v. 32, p. 3208-3222, 1998.

CAÑIZARES, P; DÍAZ, 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.

CAÑIZARES, P; SÁEZ, 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.

CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; SÁEZ C.; RODRIGO M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 1, p. 87-94, 2004b.

CAÑIZARES, P; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 26, p. 4641-4650, 2004c.

CAÑIZARES, P; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. 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.

CAÑIZARES, P; GARCÍA-GÓMEZ, 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.

CAÑIZARES, P; GARCÍA-GÓMEZ, J.; SÁEZ, 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.

CAÑIZARES, P; DÍAZ, M.; DOMINGUEZ, J. A.; GARCÍA-GÓMEZ, 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.

CANTOR, K. P. et al. Drinking water source and chlorination byproducts I. Risk of bladder cancer. **Epidemiology**, v.9, n.1, p.21-28, 1998.

CANTOR, K. P. et al. Drinking water source and chlorination byproducts in Iowa. III. Risk of brain cancer. **American Journal of Epidemiology**, v.150, n.6, p.552-560, 1999.

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.

CHIANG, L., C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Destruction of refractory humic acid by electromechanical oxidation process. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 3-4, p. 225-232, 2000.

COATES J. D.; ELLIS D. J.; BLUNT-HARRIS E. L.; GRAW C. V.; RODEN E. E., LOVLEY D.R. Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments. **Applied Environmental Microbiology**, v. 64, p. 1504-1509, 1998.

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

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

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, A. V.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI V. J. Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, 2003.

DUARTE, R. R. Comunicação privada. **Arch Química do Brasil Ltda.**, sd.

EDZWALD J. K.; HAFF J. D.; BOAK J. W. Polymer coagulation of humic acid waters. **Journal Environmental Engineering Div-ASCE**, v. 103, p. 989-1000, 1977.

EGGINS B. R; PALMER F. L.; BYRNE J. A. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. **Water Research.**, v. 31, p. 1223-1226, 1997.

EWG. Tap water chemical risk for the pregnant – US study. Disponível em: <http://www.ewg.org/news/story.phd?id=487>

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.

FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, 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.

FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFER, 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.

GANDINI, D.; MAHÉ, 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.

GENCO. **Métodos Alternativos.** Disponível em: http://www.genco.com.br/saiba_mais.aspx#anc_filtro_4. Acesso em 16 de fevereiro de 2006.

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

GRADY, C. P. L.; KRISCH, E. J.; KOCZWARA M. K.; TRGOVCICH, B.; WATT, R. D. Molecular weight distributions in activated sludge effluents. **Water Research**, v. 18, p. 239-246, 1984.

GRAY, N. F. *Calidad del agua potable*. Zaragoza: Acribia, 365p., 1994.

HACH COMPANY, **Water Analysis Handbook**. Colorado: p. 1309, 1997.

HAUGHEY, M. A.; ANDERSON, M. A.; WHITNEY, R. D.; TAYLOR, W. D.; LOOSE, R. F. Forms and fate of Cu in a source drinking water reservoir following CuSO₄ treatment. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3440-3452, 2000.

HIDRONEWS – **Os Perigos das Piscinas com Água Salgada.** , Ano III, n.5, p.14-21, 2005.

HILDESHEIM, M. E. et al. Drinking water source and chlorination byproducts II. Risk of colon and rectal cancers. **Epidemiology**, v.9, n.1, p.29-35, 1998.

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.

ISAO, J. **Wastewater Treatment Method**. JP Patent 2004136191, May 13 2004.

ISAO, J. **Method and Apparatus for Treating Wastewater**. JP Patent 2003236552, August 26 2003.

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.

KOLARIK, L. O. Color and turbidity removal with reusable magnetite particles. 4. Alkali activated magnetite a new solid reusable coagulant absorbent. **Water Research**, v. 17, p. 141-147, 1983.

KONDO, T.; HONDA, K.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. AC impedance studies of anodically treated polycrystalline and homoepitaxial boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 19, p. 2739-2748, 2003.

KONNOVA, M. M. **Soil Organic Matter**. Oxford: Pergamon Press, p. 75-156, 1996.

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.

LEE, M. C.; SNOEYINK, V. L.; CRITTENDEN, J. C. Activated carbon adsorption of humic substances. **Journal American Water Works Association**, v. 73, p. 440-446, 1981.

LIANG, W.; QU, J.; CHEN, L.; LIU, H.; LEI, P. Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO₂ electrodes. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 4633-4639, 2005.

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.

LOVLEY, D. R.; FRAGA, J. L.; BLUNT-HARRIS, E. L.; HAYES, L. A.; PHILLIPS, E. J. P.; COATES, J. D. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 26, n. 3, p. 152-157, 1998.

MA, J.; GRAHAM N. J. D. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation: influence of humic substances. **Water Research**, v. 33, p. 785-793, 1999.

MACÊDO, J. A. B. **Piscinas (Água & Tratamento & Química)**, Juiz de Fora: CRQ - MG, p.107-195, 2003.

MANKA, J.; REBHUM M. Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters. **Water Research**, v. 16, p. 399-403, 1982.

MARSELLI, B.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; MICHAUD, P. -A.; RODRIGO M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; 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.

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.

MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; SEGA, M.; FRIBERG S. E.; SJÖBLOM, J. The role of humic substances in the photocatalytic degradation of water contaminants. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 20, n. 1-2, p. 643-661, 1999.

MONTIEL, A.; WELTEÉ, B. Preozonation coupled with flotation filtration: successful removal of algae. **Water Science Technology**, v. 37, n. 2, p. 65-73, 1998.

MOTHEO, A. J.; PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. **The Science of the Total Environment**, v. 256, p. 67-76, 2000.

MONTILLA, F.; MICHAUD, P. -A.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J. L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 21, p. 3509-3513, 2002.

MORÃO, A.; LOPES, A.; PESSOA DE AMORIM, M. T.; GONÇALVES, 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.

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.

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. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol. Part 2. Bulk electrolysis experiments. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 19, p. 3221-3226, 2004.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol. Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3491-3497, 2003.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P. -A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, n. 1-2, p. 206-214, 2001a.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P. -A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. 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.

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.

PETRUSEVSKI, B.; BREEMEN, A. N. V.; ALAERTS, G. Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration. **Journal of Water Services Research and Technology-Aqua**, v. 45, n. 5, p. 316-326, 1996.

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.

PINHEIRO, 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, p. 75-81, 2005.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: a review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.38, n.12, p.1275-1291, 2002.

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.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; PALMAS, S.; MASCIA, M. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 10, p. 885-892, 2003.

RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. **Environmental Electrochemistry**, London: Academic Press, 776p., 1997.

REUTER, J. H.; PERDUE, E. M. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural-waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, n. 2, p. 325-334, 1977.

REVISTA DA PISCINA. **Pscinologia Moderna – Supercloração ou Oxidação de Choque?** São Paulo: POOL LIFE/Revista da Piscina, n.51, p.12-13, 1999.

RODRIGO, M. A.; MICHAUD, P. -A.; DUO, I.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Oxidation of 4-chlorophen.l at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. **Journal of the Electrochemical Society**, v.148, n.5, p.D60-D64, 2001.

ROCHA, J. C.; ROSA A. H. **Substâncias Húmicas Aquáticas: Interações com espécies metálicas**. São Paulo: Editora Unesp, 2003.

RYCHEN, P.; HAENNI, W.; PUPUNAT, L. Water treatment without chemistry. **Chimia**, v.57, n.10, p.655-658, 2003.

SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v.50, n.10, p.2017-2027, 2005.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state-of-the-art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SHIMADZU CORPORATION, **Instruction Manual Total Organic Carbon Analyser Model TOC-5000A**. Kyoto: 154p., 1997.

SHUNITZER, M. M.; KHAN, S. U. **Humic Substance in the Environment**. New York: Marcel Dekker, p. 327, 1972.

SPITZER, M. **Estudos de transporte de massa em reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo DSA[®] ou de diamante dopado com boro (DDB), para eletro-oxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos**. 154 p. (Tese). Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2005.

STEINMAN, P.; SHOTYK, W. Iron chromatography of organic rich natural waters. **Journal of Chromatography A**, v. 706, n. 1-2, p. 293-299, 1995.

STEYNBERG, M. C.; GUGLIELMI, M. M.; GELDENHUYS, J. C.; PIETERSE, J. H. Chlorine and chlorine dioxide: pre-oxidants used as algocide in potable water plants. **Journal of Water Services Research and Technology-Aqua**, v. 45, n. 4, p. 162-170, 1996.

STEVENSON F. J. **Humus Chemistry**. New York: John Wiley, p. 443, 1982.

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.

TRÖSTER, I.; FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHÄFER, L.; HÄNNI, W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. Electrochemical advanced oxidation process for

water treatment using DiaChem[®] electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 640-645, 2002.

VIK, E. A., CARLSON, D. A., EIKUM, A. S., GJESSING, E. T. Removing aquatic humus from Norwegian lakes. **Journal American Water Works Association**, v. 77, p. 58-66, 1985.

VOLKER, B. M.; MOREL, F. M. M.; SULZBERGER, B. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 1004-1011, 1997.

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.

WITZEL, R. G.; LIKENS, G. E. **Limnological Analysis**, New York: Springer-Verlag, p. 152-161, 1991.

XU, J. et al. Boron-doped diamond thin-film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 591-597, 1997.

ZOLLINGER, D.; GRIESBACH, U.; PÜTTER, H.; COMNINELLIS C. Electrochemical cleavage of 1,2-diphenylethanes at boron-doped diamond electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 6, p. 605-608, 2004.