

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS

Desenvolvimento de um Reator de Fluxo com Anodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ para a Oxidação Eletroquímica do Fenol

Autor: Rosângela Rodrigues Leme Pellegrino

Orientador: Caio Glauco Sánchez

Co-Orientador: Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

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

Campinas, 2000

S.P. - Brasil

200013497

UNIDADE B.C.
 L.º CHAMADA: T/Unicamp
P364d
 I. Ex.
 TOMBO BC/ 42262
 PROC. 16-278/00
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 99,00
 DATA 22/09/00
 V.º CPD

CM-00144236-6

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

P364d Pellegrino, Rosângela Rodrigues Leme
 Desenvolvimento de um reator de fluxo com anodo
 de $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ para a oxidação eletroquímica do fenol
 / Rosângela Rodrigues Leme Pellegrino.--Campinas,
 SP: [s.n.], 2000.

Orientadores: Caio Glauco Sánchez e Rodnei
 Bertazzoli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fenóis. 2. Oxidação eletrolítica. 3. Células
 eletrolíticas. I. Sánchez, Caio Glauco. II. Bertazzoli,
 Rodnei. III. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS

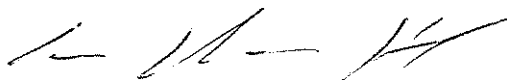
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Desenvolvimento de um Reator de Fluxo com
Anodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ para a Oxidação
Eletroquímica do Fenol

Autor Rosângela Rodrigues Leme Pellegrino

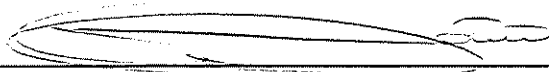
Orientador: Caio Glauco Sánchez

Co-Orientador: Rodnei Bertazzoli



Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica – DETF



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Universidade Federal de São Carlos/ USP – Instituto de Química-DFQ



Prof. Dr. Célia Marina A. Freire

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica – DEMA

Campinas, 24 de abril de 2000

Dedicatória:

Aos meus pais, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade.

Ao meu esposo, pelo companheirismo, apoio, compreensão e imenso amor em todos esses anos de convívio.

Agradecimentos

Aos meus orientadores prof .Dr Caio Glauco Sanchez e Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela oportunidade concedida, pela amizade, ensinamentos e principalmente pela confiança que foram fundamentais para o desenvolvimento neste trabalho.

Aos meus amigos do LACEA pela valiosa ajuda nas montagens, nos ensaios experimentais e sugestões que permitiram a conclusão deste trabalho.

A todos que compartilharam comigo esse período de estudo e expectativas.

*“O maior pecado do ser humano é ignorar suas forças interiores,
seus poderes criadores e sua herança divina.*

- ESTUDA-TE...

Vê quanta coisa és capaz de fazer!”

O. S. Marden.

Resumo

PELLEGRINO, Rosângela Rodrigues Leme, *Desenvolvimento de um Reator de Fluxo com Anodo de $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ para a Oxidação Eletroquímica do Fenol*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 75 p. Dissertação (Mestrado).

Atualmente há uma grande preocupação com a preservação do meio ambiente, principalmente em relação ao destino de efluentes aquosos industriais contendo compostos orgânicos, dentre estes compostos destacam-se os solventes clorados e aromáticos, os pesticidas e os fenóis. O tratamento convencional para este tipo de efluente é a biodegradação, que necessita de grandes áreas físicas, além da geração de grandes quantidades de lodo. A engenharia eletroquímica oferece uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos através de reações redox, sem geração de lodo. Neste estudo foi abordada a oxidação eletroquímica do fenol utilizando um reator de fluxo do tipo “flow-by” com eletrodos planos, onde o catodo é de platina e o anodo do tipo ADE de $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ 45-55 mol %. O interesse em se estudar esse composto deve-se ao fato do fenol ser amplamente utilizado e ou gerados em uma grande variedade de processos industriais, por apresentar uma estrutura semelhante a uma série de outros compostos orgânicos e por possuir um mecanismo de eletrooxidação conhecido na literatura. A oxidação eletroquímica foi conduzida através da eletrólise a corrente constante de uma solução de fenol 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 em pH 3 ajustado em H_2SO_4 , por um tempo de 5 horas. Durante a eletrólise foi avaliado a influência da densidade de corrente aplicada, da distância anodo/catodo e da velocidade linear do fluido. A concentração do fenol foi monitorada através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Acompanhou-se também a taxa de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e do Carbono Orgânico Total (COT). Foi realizado

uma estimativa do consumo elétrico necessário para a remoção de um quilograma de fenol. Na faixa de densidade de corrente avaliada observa-se que quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a taxa de conversão do fenol e maior é a remoção de DQO e COT, porém o consumo elétrico é maior. Em relação a distância anodo/catodo, a medida em que se aumenta a distância ocorre a diminuição da taxa de conversão do fenol e aumenta o consumo elétrico. Quanto menor a distância, maior é a remoção de DQO e COT. A velocidade linear do fluido exerce influência sobre a porcentagem de remoção de DQO e COT. Quanto maior a velocidade maior a remoção de DQO e COT e menor é o consumo elétrico. Nas condições estudadas obteve-se uma taxa de remoção de fenol em torno de 48% e uma taxa de remoção de DQO e COT de 25,40 % e 20,58% respectivamente.

Palavras chave:

fenol, oxidação eletroquímica, reator de fluxo

Abstract

PELLEGRINO, Rosângela Rodrigues Leme, *Desenvolvimento de um Reator de Fluxo com Anodo de $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ para a Oxidação Eletroquímica do Fenol*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 75 p. Dissertação (Mestrado).

Industrial aqueous streams containing organic compounds are conventionally treatment by long term biological degradation, generating a huge amount of non biodegradable sludge. In this field electrochemistry may offer an alternative for treating aqueous effluents by oxidation via simultaneous oxygen evolution at an anode surface. Electrochemical technology has offered an efficient means of controlling pollution as it provides degradation of organic pollutants via redox reactions without the disadvantages of the conventional treatment. Indeed, electrons are the only reactant added to the treatment process that produces on by-products or sludge at all. In this study an electrochemical cell reactor was designed for electrooxidation of phenolic solutions on $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ anodes surface. The experiments were conducted at constant current. Dependence of phenol removal rate on current density, on the cathode/anode gap and on the flow was studied. Phenol concentration decay during the experiments was followed by HPLC analysis. Chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) were also used as optimization parameters of the electrolytic process. Energy consumption for phenol abatement was also calculated. Results shown that removal rate increased for increased current densities, smaller anode/cathode gap and higher flow rate. Best results were 48% of phenol removal, 25.4 % of DQO removal and 20.6% of TOC removal.

Key Words: phenol, electrooxidation, electrochemical cell reactor

Índice

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	iv
Nomenclatura.....	vi

Capítulo 1

Introdução.....	1
1.1 Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos	1
1.2 Oxidação eletroquímica	3
1.3 Fenol : Características, uso e toxicologia	3

Capítulo 2

Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Conversão eletroquímica do fenol na superfície de anodos de diversos materiais	5
2.2 Conversão eletroquímica do fenol na superfície de ADE®	11
2.2.1 Mecanismo da conversão eletroquímica sobre ADE® com simultânea evolução de oxigênio	12
2.2.2 Mecanismo da conversão eletroquímica do fenol sobre ADE® com simultânea evolução de oxigênio.....	14

Capítulo 3

Procedimento experimental	16
3.1 Construção do sistema de eletrolisação	16
3.1.1 Reator eletrolítico	16
3.1.2 Eletrodos	18
3.1.3 Sistema de recirculação.....	19
3.2 Estudos voltamétricos	19
3.2.1 Voltametria Cíclica.....	20
3.2.2 Cronoamperometria	22
3.2.3 Soluções utilizadas	23
3.3 Procedimento operacional.....	23
3.4 Ensaios de eletrooxidação.....	24
3.4.1 Soluções utilizadas	25
3.4.2 Amostragem e análise das amostras	25
3.4.3 Técnicas analíticas:.....	25
3.4.3.1 Espectroscopia de UV-Visível	25
3.4.3.4 Cromatografia Líquida:.....	27

Capítulo 4

Resultados e discussões	29
4.1 Estudos voltamétricos	29
4.2 Ensaios de Eletrooxidação	36
4.2.1 Influência da densidade de corrente aplicada.....	36
4.2.2 Influência da distância anodo/catodo.....	42
4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT).....	44
4.4 Cálculo cinético	46
4.5 Cálculo do consumo	50

Capítulo 5

Conclusões	54
------------------	----

Sugestões	55
Referências Bibliográficas	56
Apêndices	
Apêndice A:	62
Apêndice B:	66
Apêndice C:	76

Lista de Figuras

Figura 3.1: Representação esquemática do reator eletrolítico utilizando eletrodos planos, onde o anodo é de $\text{Ti/IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 45-55 mol % e o catodo de platina	17
Figura 3.2: Representação esquemática da geometria dos espaçadores e suas diferentes espessuras: (a) 2 mm, (b) 4 mm, (c) 10 mm e (d) 20 mm.....	18
Figura 3.3: Representação esquemática do sistema de recirculação contendo: (a) bomba hidráulica, (b) condensador, (c) rotâmetro, (d) reator eletrolítico, (e) reservatório para a solução de trabalho.....	19
Figura 3.4: Representação da varredura triangular de potencial.....	20
Figura 3.5: Representação esquemática de um voltamograma.....	21
Figura 3.6: Representação esquemática de um voltamograma quando não existe controle por transporte de massa.....	21
Figura 3.7: Representação esquemática da aplicação de um pulso de potencial.....	22
Figura 3.8: Resposta de corrente durante a aplicação de um pulso de potencial para (a) sistema com controle cinético e (b) com controle por transporte de massa.....	23
Figura 4.1: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti/Ir}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 (a) sem fenol (b) com fenol. Distância anodo/catodo 2 mm. Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s ⁻¹	30
Figura 4.2: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti/Ir}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 (a) sem fenol (b) com fenol. Distância anodo/catodo 4 mm. Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s ⁻¹	31

Figura 4.3: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti/Ir}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 (a) sem fenol (b) com fenol. Distância anodo/catodo 10 mm. Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s ⁻¹	32
Figura 4.4: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti/Ir}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 com fenol e sem fenol. Distância anodo/catodo 10 mm. Vazão 120L.h ⁻¹ Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s ⁻¹	34
Figura 4.5: Cronoamperometria utilizando solução de Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , com e sem fenol. Aplicando um potencial de 1,5 V vs ESC, por um tempo de 300 segundos, para a distância anodo/catodo 4 mm, na vazão de 120 L.h ⁻¹	35
Figura 4.6: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da densidade de corrente aplicada. Vazão 120 L.h ⁻¹ . Distância anodo/catodo 2 mm. Velocidade linear 0,478 m.s ⁻¹ ...	37
Figura 4.7: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da densidade de corrente aplicada. Vazão 120 L.h ⁻¹ . Distância anodo/catodo de 4 mm. Velocidade linear 0,238 m.s ⁻¹	38
Figura 4.8: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da densidade de corrente aplicada. Vazão 120 L.h ⁻¹ . Distância anodo/catodo de 10 mm. Velocidade linear 0,095m.s ⁻¹	39
Figura 4.9: Teores de hidroquinona e benzoquinona obtidos a partir da conversão do fenol. Vazão 120 L.h ⁻¹ . Densidade de corrente de 30 mA.cm ⁻² . Distância anodo/catodo 2 mm. Velocidade linear de 0,478 m.s ⁻¹	40
Figura 4.10: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da distância anodo/catodo. Densidade de corrente aplicada: 150 mA.cm ⁻² . Velocidade linear de 0,119 m.s ⁻¹	43
Figura 4.11: Curvas de DQO em função da velocidade linear e da densidade de corrente aplicada.	45
Figura 4.12: Curvas de COT em função da velocidade linear e da densidade de corrente aplicada.	46
Figura 4.13: Valor da constante de velocidade de oxidação do fenol em função da densidade de corrente aplicada e da velocidade linear do eletrólito.	48

Figura 4.14: Valor do coeficiente de oxidação do fenol em função da distância anodo/catodo. Velocidade linear do eletrólito de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.	49
Figura 4.15: Valor do consumo de energia para a oxidação do fenol em função da densidade de corrente aplicada e da velocidade linear do eletrólito.	52
Figura 4.16: Valor do consumo de energia para a oxidação do fenol em função da distância anodo/catodo. Velocidade linear do eletrólito de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.	53

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Valores de velocidade linear em função da vazão e da distância anodo/catodo	24
Tabela 4.1: Valores de densidade de corrente obtidos através da cronoamperometria com potencial de 1,5 V vs ESC, com solução de Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , na presença e na ausência de fenol em função da distância anodo/catodo.....	35
Tabela 4.2: Valores de remoção de fenol em função da densidade de corrente aplicada, para um tempo de eletrolisação de 5 horas para uma distância anodo/catodo de 2 mm. Velocidade linear 0,478 m.s ⁻¹	37
Tabela 4.3: Valores de remoção de fenol em função da densidade de corrente aplicada, para um tempo de eletrolisação de 5 horas para uma distância anodo/catodo de 4 mm. Velocidade linear 0,238 m.s ⁻¹	38
Tabela 4.4: Valores de remoção de fenol em função da densidade de corrente aplicada, para um tempo de eletrolisação de 5 horas para uma distância anodo/catodo de 10 mm. Velocidade linear 0,095 m.s ⁻¹	39
Tabela 4.5: Teores de benzoquinona e hidroquinona, em mg.L ⁻¹ , obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para as diferentes densidades de corrente aplicada nas diversas distâncias anodo/catodo e velocidades lineares.	41
Tabela 4.6: Valores de pH e condutividade obtidos a partir da eletrólise de fenol de 100 mg.L ⁻¹ em Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 . Distância anodo/catodo de 10 mm e densidade de corrente de 70 mA.cm ⁻²	41
Tabela 4.7: Valores de vazão e distância anodo/catodo que correspondem a velocidade linear de 0,119 m.s ⁻¹	42

Tabela 4.8: Valores de remoção de fenol em função da distância anodo/catodo, com densidade de corrente de 150 mA.cm^{-2} , para um tempo de eletrolisação de 5 horas. Velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$	43
Tabela 4.9: Teores finais de benzoquinona e hidroquinona em função da distância anodo/catodo com velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$	44
Tabela 4.10: Resultados de DQO e COT em função da densidade de corrente aplicada. Velocidade linear de $0,095 \text{ m.s}^{-1}$	44
Tabela 4.11: Resultados de DQO e COT em função da densidade de corrente aplicada. Velocidade linear de $0,478 \text{ m.s}^{-1}$	45
Tabela 4.12: Valores dos coeficientes angulares obtidos através da linearização das curvas de decaimento da concentração de fenol.....	47
Tabela 4.13: Valores de K_F (m.s^{-1}) obtidos para as diferentes densidades de corrente aplicada e para as diferentes velocidades lineares.....	48
Tabela 4.14: Valores de K_F obtidos para diferentes distâncias anodo/catodo com uma velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$	49
Tabela 4.15: Valores de DQO e COT em mg.L^{-1} , obtidos a partir da eletrólise de uma solução de fenol 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 . Vazão de 120 L.h^{-1} . Velocidade linear de $0,238 \text{ m.s}^{-1}$. Densidade de corrente de 100 mA.cm^{-2} . Distância anodo/catodo 4mm.	50
Tabela 4.16: Valores médios da diferença de potencial medido durante a eletrólise a corrente constante por um período de 5 horas.....	51
Tabela 4.17: Massa de fenol em kg removida durante a eletrólise a corrente constante por um período de 5 horas.	51
Tabela 4.18: Consumo de energia para a remoção de fenol em kWh.kg^{-1} em função da densidade de corrente aplicada para as diferentes velocidades lineares.	52
Tabela 4.19: Consumo de energia para a remoção de fenol em kWh/kg em função da distância anodo/catodo para uma velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$, com densidade de corrente de 150 mA.cm^{-2}	53

Nomenclatura

A – área do eletrodo (m^2)

ADE[®] - Anodo Dimensionalmente Estável

$C_{(0)}$ – concentração no instante zero (mg.L^{-1})

$C_{(t)}$ – concentração no instante t (mg.L^{-1})

COT – Carbono Orgânico Total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ESC – Eletrodo Saturado de Calomelano

E – potencial (V)

I – corrente (A)

i – densidade de corrente (mA.cm^{-2})

K_F – constante de velocidade de oxidação do fenol (m.s^{-1})

m – massa (kg)

MO_x – representação dos óxidos metálicos na superfície do ADE[®]

Q – vazão volumétrica ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)

v – velocidade linear (m.s^{-1})

V – volume (m^3)

t – tempo (h)

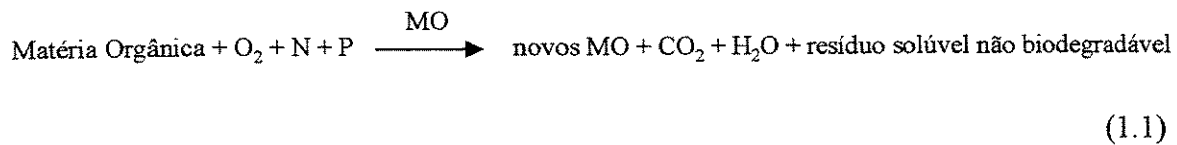
Capítulo 1

Introdução

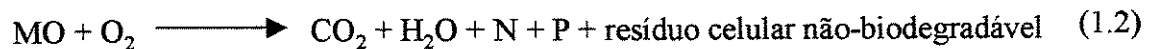
A preservação do meio ambiente está ganhando espaço cada vez mais significativo nos últimos anos no Brasil e no mundo e um dos pontos mais preocupantes é o destino de efluentes industriais. Dentre os efluentes industriais, destacam-se as águas residuais contendo poluentes orgânicos, os mais tóxicos são os solventes clorados e aromáticos, resíduos de pesticidas e os fenóis. [SAVALL, 1995]. Estes efluentes necessitam ser tratados para a retirada das espécies poluentes e permitir que a água utilizada no processo de produção possa ser incorporada novamente à fonte de onde foi retirada. Com isso, forma-se um novo subproduto que, por força da legislação deve ser mantido na empresa geradora sob cuidados especiais ou disposto em aterros sanitários.

1.1 Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos

Dentre as técnicas utilizadas para o tratamento dos efluentes aquosos contendo compostos orgânicos, a digestão biológica, ou biodegradação, é a mais utilizada. O processo biológico consiste em otimizar o fenômeno de degradação da matéria orgânica através de microorganismos – MO (bactérias, fungos, protozoários, algas), na presença de nutrientes como P, N e S, que promovem a quebra e a oxidação dos compostos orgânicos gerando compostos mais simples como H_2O , CO_2 entre outros, como está esquematizado na equação 1.1 [METCALF & EDDY, 1991], [SPERLING, 1996]:



Durante a reprodução da matéria orgânica celular (MO), esta também sofre oxidação, produzindo um resíduo celular não-biodegradável que constitui o lodo resultante do tratamento, da seguinte forma (equação 1.2):



Este subproduto é responsável pelo assoreamento de lagoas de tratamento e deve ser continuamente removido e também necessita de um tratamento para a sua estabilização. A estabilização pode ser feita através da digestão, desidratação ou lançamento direto em alto mar através de barcas ou emissários de lodo. A digestão consiste na secagem do lodo em leitos ou através de processos mecânicos. O lodo seco pode ser utilizado na fabricação de produtos para adubo, depositados em aterros sanitários, estocados na própria empresa geradora ou pode também ser incinerado em fornos locais. [ALMEIDA et al, 1975]. Porém o processo de incineração também pode causar sérios problemas ambientais, como a emissão de poluentes se o processo não for bem controlado. [SAVALL, 1995].

Os processos de biodegradação podem ser classificados como aeróbicos, anaeróbicos ou combinado aeróbico/anaeróbico. O processo aeróbico tem lugar nas lagoas aeradas e a digestão leva desde alguns dias até 4 semanas, dependendo da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) inicial e a desejada. As lagoas têm profundidade típica de 1,5 a 5 metros, em grandes extensões de área. Ao contrário, no processo anaeróbico a relação superfície/volume precisa ser mínima, para retenção de calor. Neste caso observa-se a formação do gás metano, junto com os ácidos orgânicos.[TEBBUTT, 1992]. O processo combinado ocorre nas lagoas chamadas facultativas, com superfície aeróbica e fundo anaeróbico.

As lagoas de digestão biológica exigem grandes áreas físicas, maiores que a área fabril e num momento em que as áreas urbanas se expandem e a terra se valoriza, onera o custo do produto final. O tempo de retenção necessário para remover a matéria orgânica é muito longo e qualquer variação de concentração do poluente pode provocar um acidente muito comum que é a

morte do substrato bacteriológico. Conforme o caso, a lagoa pode demorar algumas semanas para funcionar novamente, tempo exigido para a aclimação dos microorganismos.

Nos últimos anos a eletroquímica tem prestado serviços relevantes tratando efluentes aquosos através de reações redox, ou seja, através dos processos eletroquímicos, que não geram lodo e não exigem a adição de quaisquer reagentes químicos ou digestão por microorganismos.

1.2 Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica de compostos poluentes consiste na eletrólise do efluente. Durante a eletrólise ocorre a transferência de elétrons entre o composto poluente e o eletrodo e através desta transferência ocorrem reações do tipo redox que transformam o composto poluente em produtos menos letais à saúde e pouco agressivos ao meio ambiente [FERREIRA, 1988]. A oxidação eletroquímica pode ocorrer através da eletrogeração de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio; ou através da oxidação direta sobre uma superfície catalítica [ALVEREZ-GALLEGOS, 1999]. Neste estudo será abordado a oxidação anódica do fenol, que ocorre juntamente com a evolução de oxigênio proveniente da decomposição da água.

O fenol foi escolhido como composto modelo para este estudo pelo fato de apresentar uma estrutura semelhante à uma série de outros compostos orgânicos, por apresentar um mecanismo de eletrooxidação conhecido na literatura e por ser amplamente utilizado em processos industriais. O fenol através da oxidação eletroquímica se transforma em benzoquinona e hidroquinona, que são seus principais intermediários aromáticos, ou em ácidos alifáticos, como o ácido oxálico, maleico entre outros e possivelmente até sua completa mineralização. [GATTRELL e KIRK, 1990], [COMNINELLIS e PULGARIN, 1991], [KOTZ et al, 1991].

1.3 Fenol : Características, uso e toxicologia

O fenol é um composto químico que possui a fórmula molecular C_6H_6O e seu peso molecular é 94,1184. É também conhecido pelos seus sinônimos: hidróxi benzeno, ácido carbólico, hidróxido de fenila, ácido fênico, entre outros. Seu estado físico pode ser sólido ou líquido. Possui um odor pungente, nauseante e aroma característico. Possui ponto de fusão de 40,9°C e ponto de ebulição de 181,1 °C. [STEERE, 1970] [LIDE, 1998].

Sua importância industrial é enorme, sendo utilizado na produção de resinas fenólicas, fenolftaleína, corantes sintéticos, em desinfetantes e agentes anti-sépticos. Na indústria também é utilizado como solvente, por exemplo, no refino do petróleo para a extração de compostos aromáticos. [UFPR, 2000].

De acordo com o decreto 8468/76 – artigo 18 da legislação estadual vigente, o limite para o descarte do fenol em efluentes aquosos é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Em países desenvolvidos, o limite de concentração para o descarte de fenol é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. [COMNINELLIS e PULGARIN, 1991].

O fenol possui um alto grau de insalubridade, não é classificado com carcinogênico para o homem. No Brasil seu limite de tolerância é de 4 ppm (partes de vapor ou gás por milhão de ar), ou 15 mg.m^{-3} de ar. [LARINI, 1987] [UFPR, 2000].

O fenol é prontamente absorvido pelas vias cutâneas, digestivas e respiratórias, esta última na forma de vapores. Os vapores de fenol são irritantes das vias respiratórias e corrosivos para os tecidos. A exposição a concentrações elevadas provoca taquipnéia, broncopneumonia, bronquite, edema pulmonar e parada respiratória.

No sistema nervoso central causa inicialmente excitação, rapidamente seguida por convulsões e inconsciência devido a depressão. Em nível hematológico causam a metemoglobina.

O contato com a pele e as mucosas produz irritação, seguido de anestesia local, por destruição das terminações nervosas, queimadura, inflamação, eczema, descoloração, necrose e gangrena. A absorção da substância através da pele é muito rápida, causando os mesmos efeitos da absorção por via digestiva e respiratória. Pode ocorrer irritação ocular, possíveis lesões permanentes na exposição a elevadas concentrações. Quando ingerido, o fenol provoca ardor intenso na boca e na garganta, seguido de dor abdominal, devido aos efeitos corrosivos. O fenol exerce ação predominantemente sobre os centros superiores, surgindo palidez, suor frio, fraqueza muscular, tremores, convulsões, pulso débil e lento, cianose e morte devido a insuficiência respiratória.

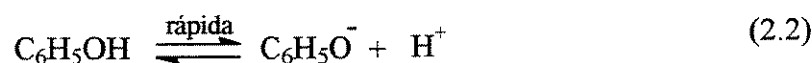
Em intoxicação crônica pode haver distúrbios digestivos, como vômito, perda de apetite e diarreia; distúrbios neurológicos, como dor de cabeça, fraqueza e vertigem; e distúrbio renais. [SCHAVARTSMAN, 1988] [UFPR, 2000].

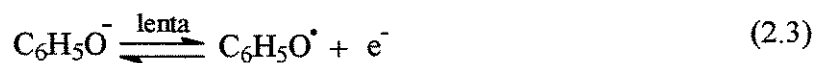
Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Conversão eletroquímica do fenol na superfície de anodos de diversos materiais

Desde a década de 50, há estudos sobre a oxidação eletroquímica do fenol. Em 1953, HEDENBURG e FREISER realizaram experimentos utilizando a voltametria anódica de compostos fenólicos com a finalidade de compreender o mecanismo da oxidação do fenol. Utilizaram para isso, uma solução alcalina de fenol, com ânodo de platina e como catodo o Eletrodo saturado de Calomelano (ESC). Durante o experimento constataram a formação de um depósito preto na superfície do anodo de platina que acarretava na queda de corrente do sistema devido a perda da atividade catalítica pelo isolamento do ânodo. Este depósito formado era insolúvel em acetona, dioxano, ácido crômico, ácido nítrico e alcali forte, e a única maneira encontrada para retirá-lo era passar o eletrodo sobre a chama de um bico de bunsen por 30 segundos antes de cada corrida. Através dos resultados obtidos concluíram que o mecanismo da oxidação do fenol envolve a transferência de um elétron podendo ocorrer de duas maneiras: (a) o fenol é oxidado diretamente sobre a superfície da platina formando o radical fenóxi (equação 2.1) ou (b) o fenol se oxida primeiramente no íon fenóxido (equação 2.2) para posteriormente se transformar no radical fenóxi (equação 2.3):

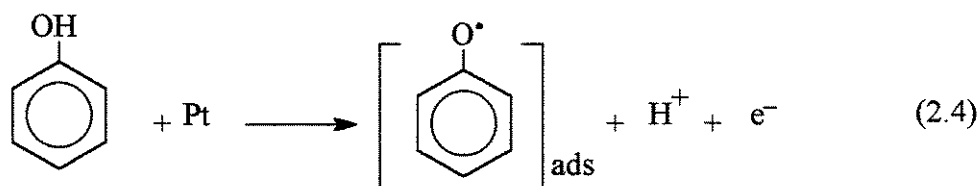


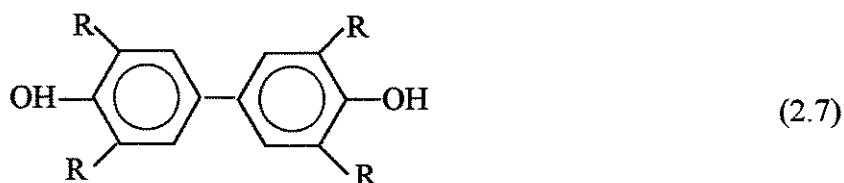
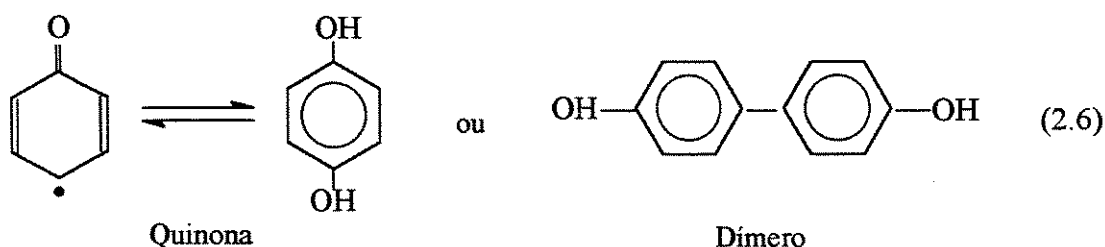
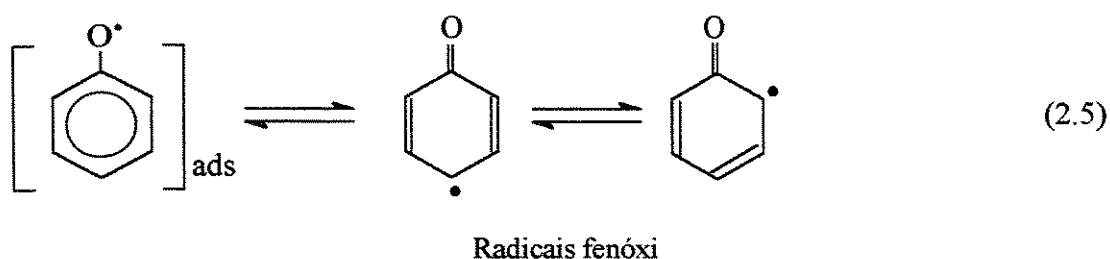


Em 1975, PAPOUCHADO et al realizaram experimentos com solução de fenol em pH 5 e observaram, assim como HEDENBURG e FREISER (1953), a formação de um filme passivante sobre a superfície do anodo de platina que o tornava praticamente eletroinativo. Como tentativa de contornar este problema, optaram por trabalhar com baixas concentrações de fenol, entre 0,1 e 0,5 mMol.L⁻¹ em solução contendo 25% de acetona e obtiveram uma taxa de remoção de fenol de 30%, com aumento na formação de benzoquinona.

KOLE e JOHNSON (1979) citam em seu trabalho que para evitar a formação deste depósito preto, pode-se utilizar uma membrana de celofane sobre o eletrodo, mas isso resulta em um sacrifício da sensibilidade do transporte de massa do anólito através da membrana. Outra maneira de se limpar o eletrodo é fazer a polarização alternada anódica e catódica do eletrodo porém esta polarização alternada é ineficiente para remover os produtos da oxidação do fenol. Então KOLE e JOHNSON desenvolveram um método de limpeza do eletrodo de platina através da polarização anódica em solução ácida de perclorato de ferro (III), aplicando uma densidade de corrente de 400 mA.cm⁻² por um período de 30 a 120 segundos. Este processo porém, não se mostrou eficiente para a remoção do filme passivante para concentrações de fenol acima de 10 mMol.L⁻¹.

Segundo GATTRELL e KIRK (1993) este filme preto passivante na superfície do ânodo de platina é formado através da eletropolimerização do fenol. O fenol, é inicialmente oxidado a um radical adsorvido (equação 2.4), que se transforma no radical fenóxi (equação 2.5) que pode ser posteriormente oxidado a quinonas ou produzir um dímero (equação 2.6), ou então pode ocorrer a formação de longas cadeias poliméricas (equação 2.7).





O polímero formado na equação 2.7 possui baixa permeabilidade e forte adesão ao eletrodo, o que ocasiona o bloqueamento da superfície do eletrodo.

De acordo com COMNINELLIS e PULGARIN (1991), a formação deste filme polimérico passivante sobre a superfície da platina depende fortemente das condições experimentais. Quando se trabalha com meio alcalino, em pH maior que 9; densidade de corrente menor que 30 mA.cm^{-2} , temperatura acima de 30°C , e concentração acima de 50 mMol.L^{-1} , a formação do filme polimérico é favorecida.

As condições de trabalho, além de favorecer ou dificultar a formação do filme polimérico, e de interferir na taxa de remoção de fenol, interfere também na formação de produtos intermediários da eletrooxidação do fenol. Assim como COMNINELLIS e PULGARIN (1991), RAJESSHWAR e IBANEZ (1997), observaram que em pH alcalino (maior que 12), além de favorecer a formação do filme sobre o anodo, não se observa a produção de hidroquinona e

benzoquinona. Enquanto que em meio ácido (pH menor que 4), a benzoquinona e a hidroquinona são os principais intermediários e a formação do filme polimérico é inibida e o principal produto da completa oxidação do fenol, o CO_2 , é eliminado, enquanto que em meio alcalino o CO_2 reage com a álcali da solução, se transformando em CO_3^{2-} e HCO_3^- . Para se evitar a formação deste filme, pode-se também aplicar altos potenciais combinados com uma baixa concentração inicial de fenol, mas isso ocasiona baixa eficiência de corrente, sendo mais difícil a remoção do fenol.

Uma outra alternativa encontrada por BOUDENNE et al (1998) foi adicionar um intermediário entre as moléculas de fenol e a superfície do anodo de platina para impedir a formação do filme polimérico. O material escolhido para servir de intermediário foi o “carbon black”, pois possui muitas vantagens como a alta condutividade elétrica, boa resistência à corrosão, baixo preço e também por ser quimicamente inerte a muitos produtos químicos, além de uma boa combinação das propriedades químicas, elétricas, térmica e mecânica. A presença deste intermediário melhora consideravelmente a degradação do fenol, constatado pela presença de ácidos alifáticos na solução eletrolisada. Assim como COMNINELLIS e PULGARIN (1991), RAJESSHWAR e IBANEZ (1997), BOUDENNE et al (1998) constataram que o pH ácido é o mais indicado para se evitar a formação do filme polimérico

Como a platina apresenta o problema da formação do filme polimérico sobre sua superfície, paralelamente foram realizados estudos com outros materiais eletródicos, como o grafite, o chumbo e o carbono vítreo.

Em 1973, NILSSON, ROLAN E PARKER realizaram experimentos sobre a oxidação do fenol com anodos de dióxido de chumbo em meio ácido, utilizando uma densidade de corrente de $13,8 \text{ mA.cm}^{-2}$. Verificaram que a oxidação do fenol em meio sulfúrico pode ocorrer via transferência direta do elétron do fenol para o anodo de óxido de chumbo, o qual age como um receptor de elétrons quimicamente inerte ou pode ocorrer através da oxidação eletrocatalítica onde o fenol é oxidado quimicamente pelo óxido de chumbo da superfície do anodo.

FLESZAR e PLOSYNSKA (1985) utilizando uma solução ácida de fenol com concentração de $0,065 \text{ mol.L}^{-1}$ estudaram o efeito do potencial aplicado sobre a eletrooxidação do fenol utilizando anodo de dióxido de chumbo. Verificaram que a medida que se aumenta potencial, aumenta a taxa de conversão do fenol. Observaram também a formação do filme

polimérico sobre a superfície do anodo e estimaram que aproximadamente 20% do fenol foi utilizado para produzir este filme. Comparando com os resultados obtidos com anodos de platina, observaram que com as mesmas condições de eletrólise a remoção do fenol e a quantidade de hidroquinona formada sobre anodos de dióxido de chumbo é sempre uma ordem de grandeza maior alta que em anodos de platina. Acompanhando a produção dos gases gerados durante a eletrólise (H_2 , O_2 , CO_2) verificaram que a quantidade de CO_2 produzida é maior quando se utiliza anodos de óxido de chumbo. Em relação aos gases H_2 , O_2 , a produção de O_2 é maior em anodos de platina, enquanto que a produção de H_2 é maior em anodos de dióxido de chumbo, comprovando que utilizando o anodo de chumbo ocorre a mineralização do fenol.

SUCRE e WATKINSON (1991) constataram que a taxa de remoção do fenol sobre anodos de dióxido de chumbo é maior que sobre ânodos de platina e grafite. GLADISHEVA e LAURENCHUCK, citado por SUCRE e WATKINSON (1991), estudaram o efeito da densidade de corrente sobre a remoção de fenol em termos da Demanda Química de Oxigênio - DQO e perceberam que quanto maior a densidade de corrente, maior a remoção da DQO. Por exemplo, utilizando uma solução de fenol de 200 mg.L^{-1} e densidade de corrente de 5 mA.cm^{-2} , a DQO caiu somente 10% em 5 horas e utilizando uma densidade de corrente de 200 mA.cm^{-2} , a DQA caiu 93% em apenas 1 hora.

SUCRE e WATKINSON utilizaram uma célula de fluxo com vazão de $1,2 \text{ L.min}^{-1}$ com anodos de dióxido de chumbo e densidade de corrente de $52,6 \text{ mA.cm}^{-2}$. Obtiveram uma remoção de 99% de fenol em apenas 1 hora e 30 minutos e o Carbono Orgânico Total - COT, caiu 20%, quando utilizaram uma solução de fenol de 100 mg.L^{-1} . Estudaram também o efeito do pH e verificaram que a oxidação do fenol é mais rápida em meio ácido, constataram isso através de ensaios com pH 2 e 12, onde em pH ácido a remoção do fenol foi de 65% nos primeiros 15 minutos de ensaio, enquanto que em meio alcalino a remoção do fenol no mesmo intervalo de tempo foi de somente 10%. Verificaram também que a remoção do COT é favorecida em condições alcalinas.

CHETTIAR e WATKINSON (1993) realizaram experimentos sobre a eletrooxidação do fenol utilizando a mesma célula eletrolítica utilizada por SUCRE e WATKINSON (1991), com fluxo de $0,7\text{-}0,8 \text{ L.min}^{-1}$, temperatura de $22\text{-}24^\circ\text{C}$, utilizando anodo de grafite revestido com dióxido de chumbo eletrodepositado, com densidade de corrente de $52,6 \text{ mA.cm}^{-2}$. Verificaram

que a concentração inicial de fenol interfere na taxa de oxidação. Para uma concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , 100% do fenol foi oxidado em um tempo de 60 minutos e com uma concentração de 680 mg.L^{-1} , a remoção foi de 75%. Com um tempo de 2 horas a redução do COT foi de 22 %.

SCHUMANN e GRUNDLER (1998) estudaram a degradação de alguns compostos orgânicos, entre eles o fenol, utilizando anodos de dióxido de chumbo. Para se determinar a taxa de degradação foi monitorado o teor de CO_2 produzida durante a eletrólise, e assim como FLESZAR e PLOSZYNSKA (1985), constataram que com o aumento da densidade de corrente aumenta o teor de CO_2 produzido, confirmando a mineralização do fenol.

Em 1990, GATTRELL E KIRK realizaram ensaios de eletrooxidação de fenol, em meio ácido, utilizando anodo de carbono vítreo em uma célula de fluxo do tipo “flow by” para estudar o efeito da voltagem, concentração e temperatura sobre a taxa de oxidação do fenol. Verificaram que o aumento da voltagem favorece a oxidação, porém aumenta também a taxa de corrosão do eletrodo, diminuindo assim a eficiência de corrente. Observaram também que ocorre a formação do filme polimérico sobre a superfície do anodo, e que para se evitar a formação deste filme é aconselhável utilizar baixas concentrações de fenol e temperaturas em torno de 50°C .

Em 1998, IOTOV e KALCHEVA estudaram a oxidação do fenol sobre eletrodos de platina/ouro (60-40%) com a finalidade de determinar o mecanismo de oxidação, portanto não realizaram ensaios de eletrooxidação, somente realizaram estudos voltamétricos. Constataram que eletrodos de metais nobres possuem curta atividade para a oxidação do fenol devido a formação de um filme aderente sobre a superfície, gerado pela polimerização dos radicais fenóxi produzidos em uma das etapas da oxidação do fenol.

Como foi exposto acima, diversos estudos sobre a eletrooxidação do fenol foram realizados durante décadas, porém estes estudos não foram satisfatórios, apesar de apresentarem uma boa taxa de remoção de fenol. Eles ainda apresentam algumas limitações como o problema do isolamento do anodo pela formação do filme polimérico, como explicado anteriormente, limitando assim o seu uso somente em determinadas condições. O uso do grafite, do dióxido de chumbo e do carbono vítreo, apesar de proporcionarem a completa mineralização do fenol, possuem a desvantagem de serem consumidos durante a eletrólise, pois não apresentam boa

resistência anódica. No caso da utilização do dióxido de chumbo, há o agravante de que o chumbo quando em solução é um agente extremamente tóxico.

Portanto, para o bom desempenho da oxidação eletrolítica é preciso escolher adequadamente o material do eletrodo empregado de acordo com o resultado desejado, levando em consideração a solução de trabalho, a estabilidade do material, o custo, a seletividade e a sua compatibilidade com o meio ambiente. Com o objetivo de melhorar o desempenho dos processos eletroquímicos, tem-se estudado o desenvolvimento de novos materiais e novos processos para a fabricação destes eletrodos.

2.2 Conversão eletroquímica do fenol na superfície de ADE®

Atualmente tem-se utilizado, para a oxidação de compostos orgânicos, anodos revestidos com óxidos metálicos puros ou mistos, devido sua alta seletividade nas reações eletródicas. [AVACA et al, 1998], [RONCONI et al, 1998].

Estes anodos são conhecidos na literatura por DSA ou ADE® – Anodos Dimensionalmente Estáveis - e foram descobertos por H. B. Beer na década de 70. Até então, só eram utilizados eletrodos de materiais chamados de “inertes”, tais como o carbono, ouro e platina [TEREZO et al, 1998], [COMNINELLIS e VERSECI, 1991].

Os Anodos Dimensionalmente Estáveis geralmente possuem uma mistura binária de óxidos metálicos, onde o primeiro constituinte é o agente condutor e o segundo um agente estabilizante, depositados sobre um substrato que pode ser titânio, alumínio, níquel, zircônio ou tântalo. Pode-se também adicionar outros componentes como óxido de zircônio e óxido de cério, com a finalidade de modular as propriedades eletroquímicas e aumentar o desempenho do anodo em relação a sua resistência à corrosão [PROFETI et al, 1998], [TEREZO et al, 1998], [VERCESI et al, 1991].

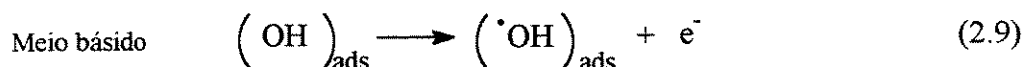
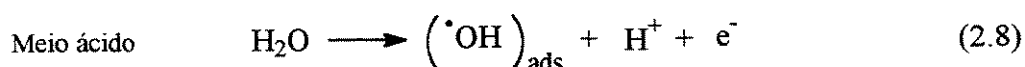
Existem vários métodos de se preparar esses anodos, entre eles o Sol-Gel, Decomposição Térmica de Cloretos e Decomposição Térmica de Precursores Poliméricos (Método Pechini), entre outros. Em todos estes métodos, uma solução precursora formada pela dissolução de cloretos metálicos em um solvente apropriado é pincelada várias vezes sobre um substrato tratado, até atingir a massa correspondente a uma espessura teórica desejada (na ordem de

2,5µm). Entre cada pincelada o solvente é evaporado em uma temperatura em torno de 100°C e calcinados à uma temperatura entre 400-500 °C. [MRAZ e KRYSA, 1994].

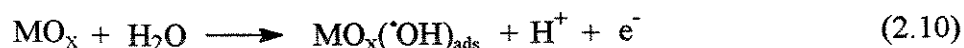
2.2.1 Mecanismo da conversão eletroquímica sobre ADE® com simultânea evolução de oxigênio

A oxidação anódica de compostos orgânicos pode ocorrer por dois mecanismos, oxidação eletroquímica direta ou oxidação eletroquímica indireta. Geralmente ocorre junto com a evolução de oxigênio. [COMNINELLIS, 1994], [FOTI ET AL, 1997], [SAVALL, 1995].

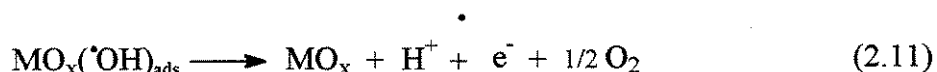
Durante a descarga da água ocorre a formação de radicais hidroxilas, tanto em meio ácido (equação 2.8), com em meio alcalino (equação 2.9):



Este radical hidroxila formado nas equações 2.8 e 2.9 conforme SIMOND et al (1997) fica adsorvido na superfície do anodo ADE®, representado por MO_x conforme a equação 2.10:



No mecanismo da oxidação eletroquímica direta, a transferência do elétron ocorre entre o orgânico e a superfície do anodo. Segundo COMNINELLIS e LAUSANE (1992), o radical hidroxila adsorvido nos sítio ativos do eletrodo se oxida eletroquimicamente e libera o oxigênio, como mostra a equação 2.11:



Neste caso o radical hidroxila fica adsorvido fisicamente, pois o anodo não participa da reação, mas propicia uma superfície inerte necessária para a adsorção de intermediários provenientes da decomposição da água, portanto o eletrodo é chamado de “não ativo”.

Na presença do composto orgânico, o radical hidroxila adsorvido fisicamente promove a oxidação/combustão completa do composto orgânico, conforme a equação 2.12, onde m e n dependem da composição do orgânico a ser oxidado.

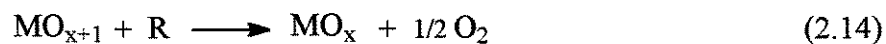


Na oxidação eletroquímica indireta, o radical hidroxila adsorvido no ânodo, interage com o oxigênio já presente no óxido da superfície do anodo, dando origem a um super-óxido do metal, como mostra a equação 2.13



Neste caso, o radical hidroxila foi quimicamente adsorvido e é o agente responsável pela oxidação do composto orgânico. Portanto o eletrodo participa da reação, sendo chamado de eletrodo “ativo”.

Na ausência do composto orgânico, este super-óxido se decompõe liberando oxigênio, conforme a equação 2.14:



Na presença do composto orgânico, O MO_{x+1} participa da reação de oxidação seletiva do composto orgânico, equação 2.15:



Segundo COMNILLNELLIS (1994), para que ocorra a oxidação seletiva (equação 2.15), a quantidade de radicais hidroxila adsorvido na superfície do anodo deve ser praticamente zero, ou

seja, a velocidade de transição do “oxigênio ativo” na superfície do óxido (equação 2.13) deve ser muito mais rápida que a taxa de transformação dos radicais hidroxilas (equação 2.10).

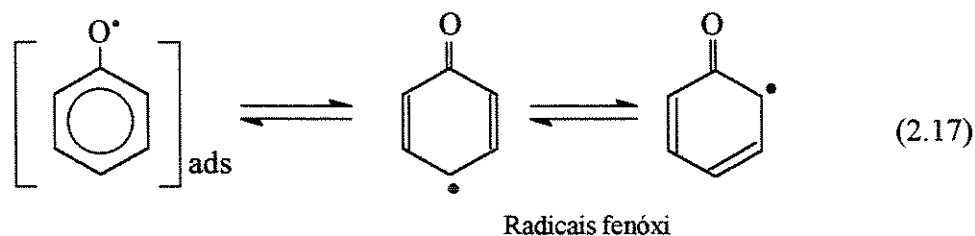
Ao contrário, para que ocorra a completa oxidação do composto orgânico, é necessário uma alta concentração de radicais hidroxilas na superfície do anodo, ou seja, a taxa de formação de radicais hidroxilas (equação 2.10), deve ser maior que a transição do oxigênio dentro do óxido (equação 2.13).

2.2.2 Mecanismo da conversão eletroquímica do fenol sobre ADE® com simultânea evolução de oxigênio

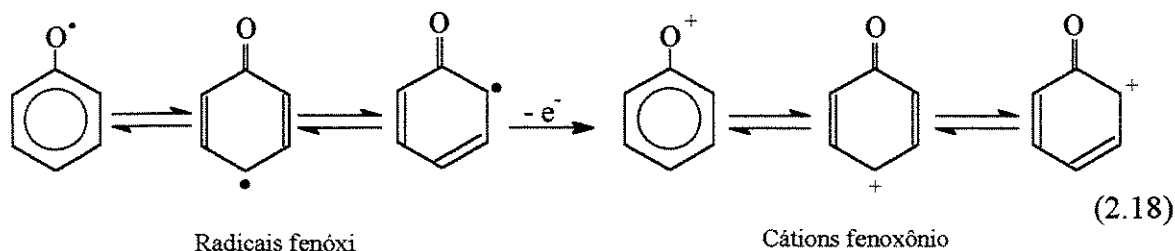
O radical hidroxila inicialmente formado pela oxidação da água (equação 2.8 e 2.9) e que se encontra adsorvido na superfície do eletrodo (equação 2.10), ataca eletrofilicamente o núcleo aromático do fenol, conforme a equação 2.16, formando o radical fenóxi. [TAHAR e SAVAL, 1998], [RODER et al, 1999].



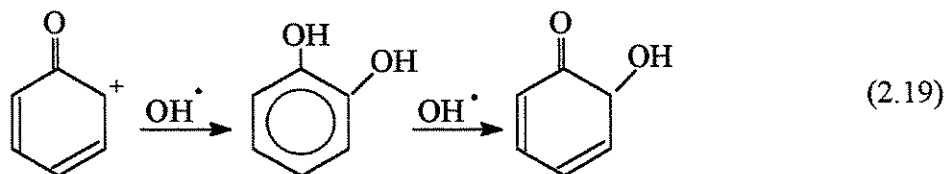
De acordo com HEDENBURG e FREISER (1953) e GATTRELL e KIRK (1993), o radical fenóxi possui uma certa estabilidade devido a ressonância entre as estruturas da equação 2.17.



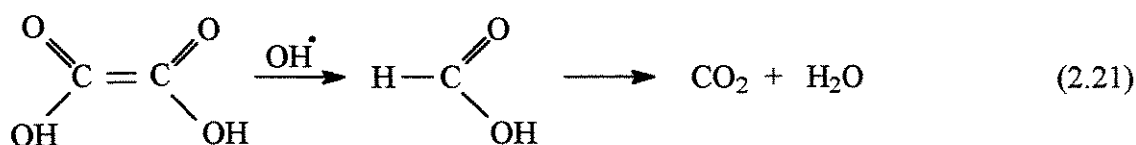
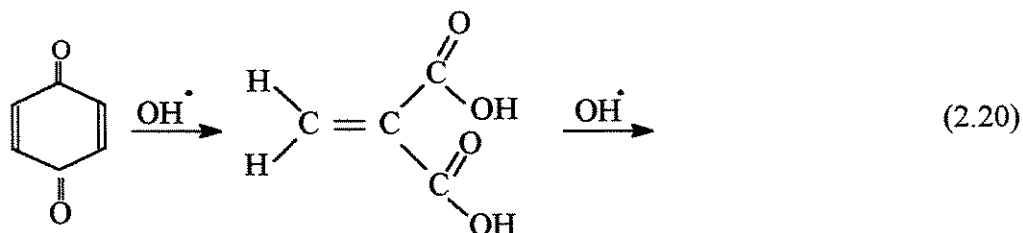
O radical fenóxi é então oxidado e forma o cátion fenoxônio [GATTRELL E KIRK, 1990].



Os cátions fenoxônio também sofrem eletrooxidação e formam os intermediários aromáticos, conforme mostram as equações abaixo:



Segundo COMNINELLIS (1998) após a hidroxilação ocorre a abertura do anel aromático originando os intermediários alifáticos conforme a equação 2.20, seguida da completa mineralização (equação 2.21):



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Capítulo 3

Procedimento experimental

O desenvolvimento deste trabalho foi feito em etapas. A primeira etapa foi a elaboração de um sistema de eletrolisação, com a construção de um reator eletrolítico, escolha dos eletrodos e sistema de recirculação. Na Segunda etapa foram realizados os estudos voltamétricos para se determinar a faixa de potencial e corrente adequados para a oxidação anódica do fenol. E por último, foram realizados ensaios de eletrooxidação do através de eletrólise a corrente constante, e o acompanhamento dos teores de fenol foram monitoradas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

3.1 Construção do sistema de eletrolisação

3.1.1 Reator eletrolítico

O reator é a parte do sistema onde ocorrem as reações eletroquímicas, responsáveis pela eletrooxidação do composto orgânico. Para este estudo foi construído um reator de pequenas dimensões, em polipropileno, com fluxo do tipo "flow-by" medindo 105 mm de altura por 50 mm de largura, e com espessura variando de 30 a 50 mm.

Como mostra a Figura 3.1, o reator é constituído de placas de polipropileno justapostas, fechadas por um conjunto de parafusos. As placas externas (a - e) servem para o fechamento do conjunto, por onde entra e sai a solução de trabalho. Em uma das extremidades há um furo central para a conexão de um Capilar de Luggin, onde é adaptado um Eletrodo Saturado de Calomelano (ESC) utilizado como referência.

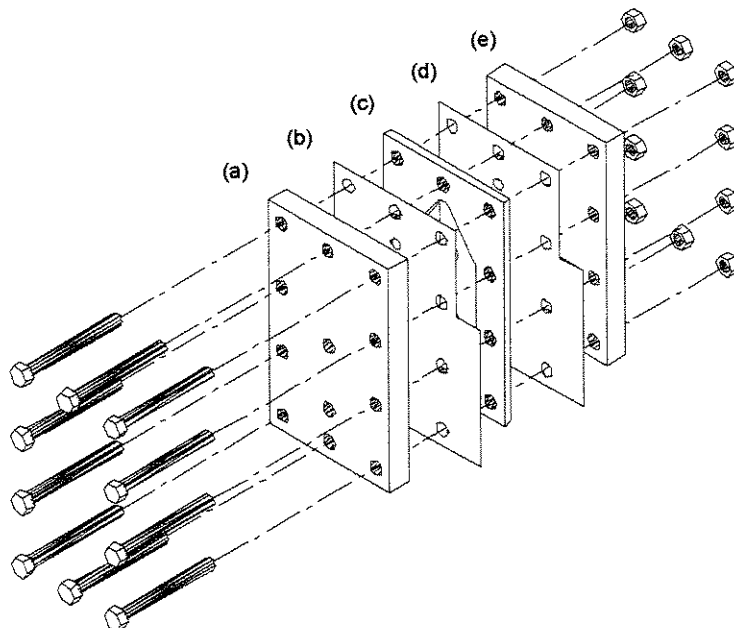


Figura 3.1: Representação esquemática do reator eletrolítico utilizando eletrodos planos, onde o anodo é de $\text{Ti/IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 45-55 mol % e o catodo de platina

As placas internas são vazadas e formam uma câmara por onde circula a solução de trabalho. Estas placas são denominadas espaçadores e possuem a finalidade de aumentar ou diminuir a distância anodo/catodo. A espessura destes espaçadores são de 2, 4, 10 e 20 mm e possuem o formato mostra a Figura 3.2:

A geometria dos espaçadores, é semelhante a utilizada por WU e RANGAIAH (1993), pois esta configuração favorece a dispersão dos gases gerados durante a eletrólise, contribuindo para que não ocorra a retenção de bolhas na superfície do anodo, o que causaria o isolamento do mesmo. Entre as placas e os eletrodos foram colocadas juntas de borracha para a vedação do reator.

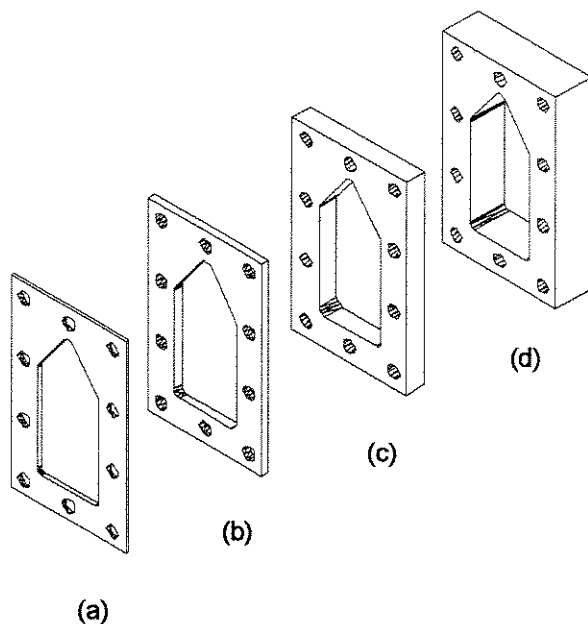


Figura 3.2: Representação esquemática da geometria dos espaçadores e suas diferentes espessuras: (a) 2 mm, (b) 4 mm, (c) 10 mm e (d) 20 mm

3.1.2 Eletrodos

Os eletrodos são placas planas com área útil de $21,60 \text{ cm}^2$, onde o catodo é uma placa de platina e o anodo é do tipo ADE® - Anodo Dimensionalmente Estável, de titânio revestido com óxidos de irídio e tântalo 45-55 mol %, preparado pelo método de Decomposição Térmica de Cloretos. A escolha por este eletrodo, esta baseada nos estudos de VERSECI et al (1991), LOZANO et al (1996) e TEREZO et al (1998); e que afirmam que a combinação $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ é comercialmente importante em aplicações onde há evolução de oxigênio em meio ácido.

O uso do titânio como metal base deve-se a sua boa resistência anódica e boa atividade catalítica associado a uma boa relação custo-desempenho. [ROLEWICZ et al, 1988], [COMNINELLIS e VERCESI,1991]. Neste caso, a função do Ta_2O_5 é aumentar a estabilidade anódica do eletrodo, pois protege o metal base da corrosão e proporciona maior força de coesão do revestimento.

3.1.3 Sistema de recirculação

O sistema de recirculação possui um reservatório para a solução de trabalho com capacidade de 500 mL, adaptado à uma bomba hidráulica com capacidade de 0 - 200 L.h⁻¹ e um rotâmetro para controlar a vazão. Entre a saída da bomba e a entrada do rotâmetro foi conectado um condensador para manter a temperatura da solução de trabalho constante durante todo o processo. O esquema geral do sistema de eletrolisação é mostrado na Figura 3.3

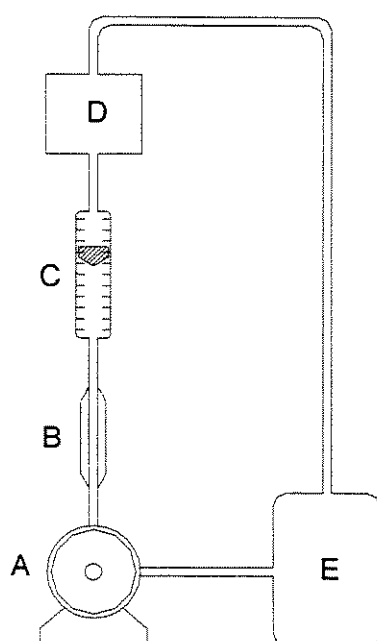


Figura 3.3: Representação esquemática do sistema de recirculação contendo: (a) bomba hidráulica, (b) condensador, (c) rotâmetro, (d) reator eletrolítico, (e) reservatório para a solução de trabalho.

3.2 Estudos voltamétricos

Para os estudos voltamétricos foi utilizado um potenciostato / galvanostato modelo 273-a da EG&G Princeton Applied Research Corporation (PARC), interfaceado a um microcomputador PC utilizando o software M-270 V.4.00 da PARC que é específico para as técnicas utilizadas neste estudo.

As técnicas eletroanalíticas utilizadas foram Voltametria Cíclica, Cronoamperometria.

3.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica na qual a corrente de um eletrodo de trabalho é medida como função de um potencial aplicado. O termo eletrodo de trabalho se refere ao eletrodo no qual as reações de interesse ocorrem. O potencial deste eletrodo serve para forçar a reação eletroquímica na sua superfície. Trata-se de uma técnica bastante popular, pois apresenta potencialidade particular para o estudo de novos sistemas, [PLETCHER,1991]. Esta técnica se caracteriza por uma varredura triangular de potencial sobre o eletrodo a um sistema (equação 3.1):



Onde:

O = espécie oxidada

R = espécie reduzida

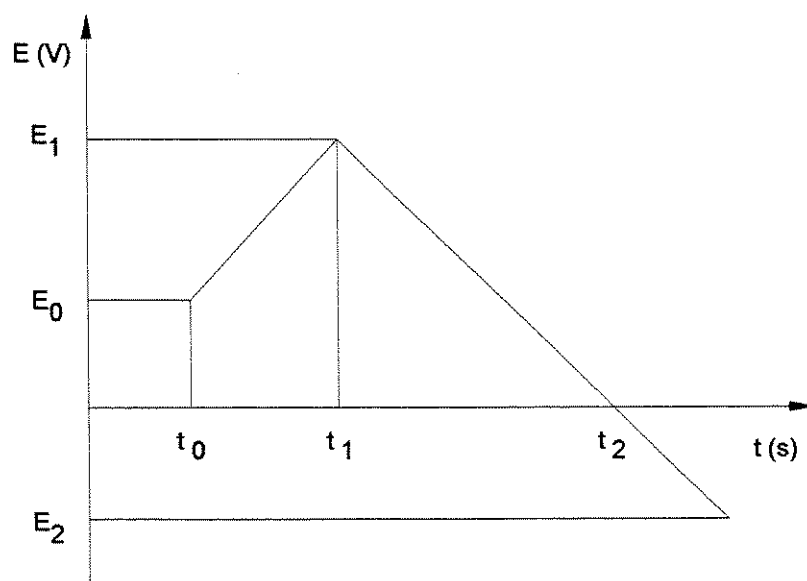


Figura 3.4: Representação da varredura triangular de potencial

Como pode ser observado, nesta representação o potencial é varrido a partir de um potencial inicial E_0 no instante t_0 com velocidade de varredura constante até um potencial final E_1 no tempo t_1 e revertido até o potencial final E_f no instante t_2 . As curvas resultantes são pares de corrente-potencial (I-E) e são denominados voltamogramas.[GARY,1983] [WANG,1985] [BARD e FAULKNER,1980]. Como forma geral os voltamogramas possuem o formato

apresentado na Figura 3.5, ou quando não existe qualquer forma de controle por transporte de massa assume a forma representa da na Figura 3.6:

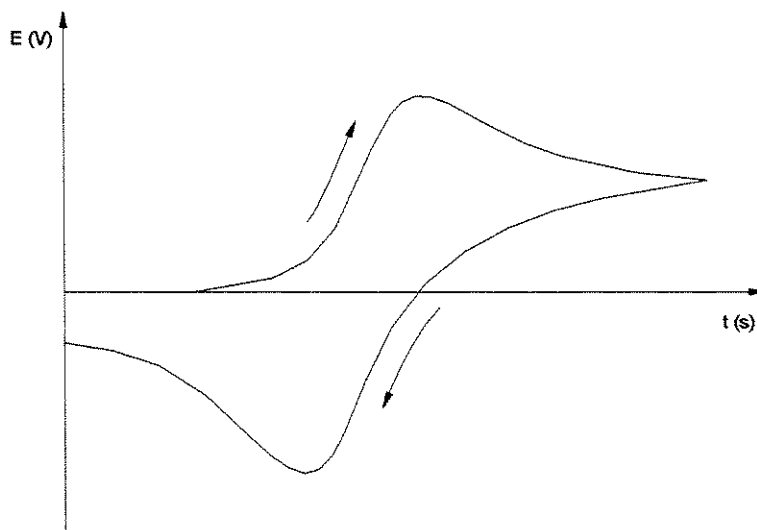


Figura 3.5: Representação esquemática de um voltamograma.

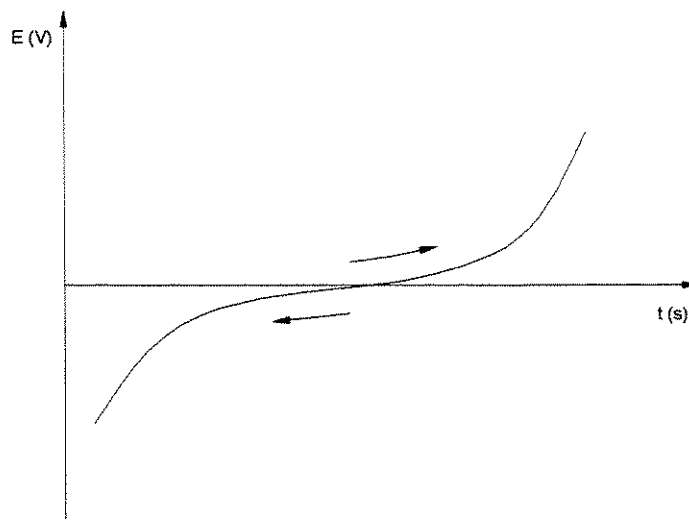


Figura 3.6: Representação esquemática de um voltamograma quando não existe controle por transporte de massa.

No caso dos processos estudados neste trabalho o principal é a evolução de oxigênio onde o controle é cinético em toda a faixa de potencial. Neste trabalho fez-se a varredura partindo de um potencial inicial de 0,45 V revertido em 1,5 V até o potencial final de 0,45 V versus ESC, na velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} .

3.2.2 Cronoamperometria

Nesta técnica aplica-se um pulso de potencial a partir de um potencial na qual não ocorre nenhuma reação (E_1) para um potencial de interesse (E_2). Na Figura 3.7 e 3.8 são mostradas uma representação esquemática da aplicação de um pulso de potencial. Na Figura 3.8 obtém-se valores de corrente estacionárias, após o transiente inicial.

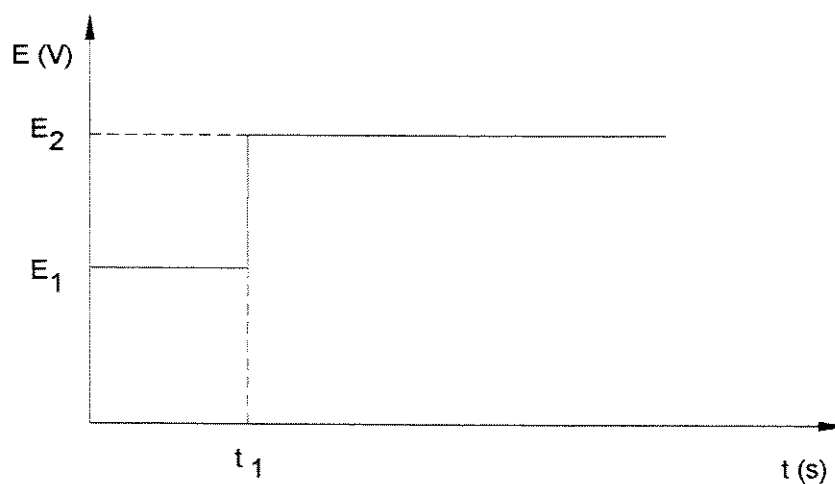


Figura 3.7: Representação esquemática da aplicação de um pulso de potencial.

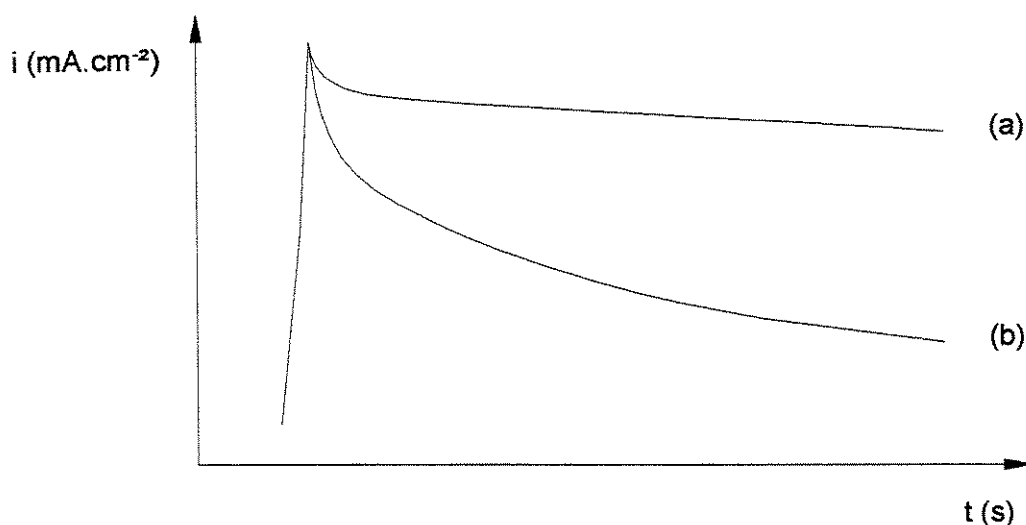


Figura 3.8: Resposta de corrente durante a aplicação de um pulso de potencial para (a) sistema com controle cinético e (b) com controle por transporte de massa

3.2.3 Soluções utilizadas

As soluções utilizadas foram preparadas utilizando água destilada e reagentes com padrão analítico. Utilizou-se como solução de trabalho fenol 100 mg.L^{-1} em um eletrólito suporte composto de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , a função deste eletrólito é melhorar a condutividade iônica do meio, uma vez que o fenol não possui boa condutividade.

3.3 Procedimento operacional

Antes de cada experimento, o reator foi lavado com água destilada, para retirar qualquer resíduo do experimento anterior. Após a lavagem, foi feito o condicionamento dos eletrodos utilizando somente o eletrólito suporte, ou seja, solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , através da técnica de cronopotenciometria, aplicando uma densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} por um tempo de 600 segundos.

Após o condicionamento a solução foi retirada, o reator lavado e então foram iniciados os experimentos com a técnica Voltametria Cíclica, com potencial inicial (E_0) igual à $0,45 \text{ V}$

revertido em 1,5 V até o potencial final (E_f) igual à 0,45 V vs ESC; para soluções com fenol e sem fenol

As variáveis nesta etapa foram os espaçadores e a vazão. Os espaçadores variaram de 2, 4, 10 e 20 mm e a vazão variou de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 L.h⁻¹. De acordo com a equação 3.2, esses valores de vazão correspondem aos valores de velocidade linear mostrados na Tabela 3.1

$$v = \frac{Q}{A} \quad (3.2)$$

Onde:

v = velocidade linear

Q = vazão volumétrica

A = área da seção transversal

Tabela 3.1: Valores de velocidade linear em função da vazão e da distância anodo/catodo

		<i>Velocidade linear (m.s⁻¹)</i>			
Vazão (L.h ⁻¹)	Vazão (m ³ .h ⁻¹)	Área: 70 mm ² Distância 2mm	Área: 70 mm ² Distância 4mm	Área: 70 mm ² Distância 10mm	Área: 70 mm ² Distância 20mm
30	0,03	0,119	0,060	0,024	0,012
60	0,06	0,238	0,119	0,048	0,024
90	0,09	0,357	0,179	0,071	0,036
120	0,12	0,478	0,238	0,095	0,048
150	0,15	0,595	0,298	0,119	0,060
180	0,18	0,714	0,357	0,143	0,071

3.4 Ensaios de eletrooxidação

Para a realização desta etapa empregou-se técnica de eletrólise a corrente constante utilizando uma fonte de tensão estabilizada e o acompanhamento dos teores de fenol foram monitoradas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

3.4.1 Soluções utilizadas

A solução de trabalho foi a mesma utilizada para os estudos voltamétricos. Para a Cromatografia Líquida, os padrões foram preparados com água destilada e reagentes com padrão analítico. Os padrões de fenol foram preparados a partir de uma solução de fenol de 1000 mg.L^{-1} , nas concentrações de 5, 25, 50 e 100 mg.L^{-1} de fenol em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 . Foram preparados também padrões de hidroquinona e benzoquinona que são os principais intermediários da oxidação anódica do fenol, nas concentrações de 1, 5, 10 e 20 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , a partir de solução 1000 e 400 mg.L^{-1} respectivamente, sendo que a benzoquinona foi inicialmente solubilizada em pequena quantidade de álcool etílico.

3.4.2 Amostragem e análise das amostras

No início do experimento, a solução de trabalho foi recirculada para completar a homogeneização para que a amostra inicial fosse representativa do todo. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo regulares de 30 minutos, sendo que na primeira hora os intervalos foram menores (15 minutos).

A medida que foram retiradas as amostras, foram feitas medidas de pH e da condutividade iônica. O decaimento da concentração de fenol e a produção de hidroquinona e benzoquinona foram monitorados por cromatografia líquida.

Realizou-se também o acompanhamento da Demanda Química de Oxigênio (DQO), pelo método colorimétrico de refluxo com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e do Carbono Orgânico Total (COT).

As técnicas analíticas empregadas neste estudo foram a espectrofotometria de UV-Visível e Infravermelho e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE, sigla inglesa HPLC).

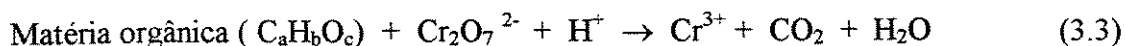
3.4.3 Técnicas analíticas:

3.4.3.1 Espectroscopia de UV-Visível

A espectroscopia de UV-Visível é um método de absorção que visa determinar a concentração de uma substância pela medida da absorção relativa da luz, tomando como referência a absorção da substância com concentração conhecida. Na análise espectrofotométrica é utilizado uma fonte de luz que permite trabalhar na região do visível e do ultravioleta. Neste caso utilizam-se comprimentos de onda definidos, que possuem uma largura de faixa menor que 1 nm. Neste trabalho foi utilizado o equipamento HACH – DR/2010, que é um instrumento óptico que produz a dispersão da radiação eletromagnética incidente, de modo que podem ser feitas medidas da quantidade de radiação transmitida em selecionados comprimentos de onda da faixa espectral,[VOGEL, 1992].

Esta técnica foi utilizada para se fazer a determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO que é utilizada para medir o conteúdo de matéria orgânica na solução. O oxigênio equivalente da matéria orgânica pode ser oxidado pelo uso de um agente químico fortemente oxidante em meio ácido e um reagente muito utilizado é o $K_2Cr_2O_7$. Para este ensaio é feita a digestão da amostra em $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 , com adição de Ag_2SO_4 como catalisador, para favorecer a oxidação de alguns compostos orgânicos, como os ácidos alifáticos. Porém, se houver a presença de halogênios, o Ag_2SO_4 pode reagir, interferindo no método; por isso é necessário adicionar $HgSO_4$ para complexar estes compostos, [METCALF e EDDY,1979].

A principal reação que ocorre está representada pela equação 3.3:



O resultado é expresso em concentração em massa de oxigênio consumido na oxidação da matéria orgânica ($mg.L^{-1}$).

Outra maneira de se medir a quantidade da matéria orgânica é através da determinação do Carbono Orgânico Total – COT que é aplicável especialmente quando se tem pequenas concentrações de matéria orgânica. O teste consiste em injetar uma quantidade conhecida da amostra em um forno em alta temperatura com atmosfera altamente oxidante. O carbono orgânico é então oxidado a dióxido de carbono, que é quantificado através de um analisador infravermelho, a redução do valor do COT está relacionada a fração dos compostos orgânicos que foram mineralizadas.[METCALF e EDDY,1979].

O equipamento utilizado para esta análise é da Shimadzu TOC-5000 APC, com temperatura de combustão de 680°C e seu resultado é expresso em mg.L⁻¹.

3.4.3.4 Cromatografia Líquida:

Desde aproximadamente 1969, o desenvolvimento da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, sigla inglesa HPLC) permitiu que a cromatografia líquida atingisse o grande êxito da cromatografia em fase gasosa graças ao seu grande poder de resolução, velocidade de separação, monitoração contínua do efluente da coluna, análises reprodutivas e repetidas com a mesma coluna, automação do procedimento analítico e do tratamento de dados. A CLAE é em alguns aspectos, mais versátil que a cromatografia à gás, pois não está limitada a amostras voláteis e é mais ampla a escolha das fases móvel e estacionária.

O equipamento necessário para a HPLC consiste em (a) um reservatório para a fase móvel que é um líquido, que deve ser desgaseificado antes de sua utilização para eliminar a formação de bolhas, que podem afetar o bom funcionamento de detector e a eficiência da coluna; (b) bombas, que providenciam um estado de alta pressão sem pulsação, podendo ser programada para variar a composição do solvente (fase móvel) durante o processo de separação; (c) um injetor e uma válvula de amostragem que fazem a injeção de um pequeno volume dentro da coluna sob alta pressão; (d) uma coluna de separação, onde ocorre a separação dos componentes da mistura de acordo com a interação/partição destes componentes entre a fase móvel e a fase estacionária; (e) um detector, onde a sua resposta é registrada em um computador obtendo-se um cromatograma. Pode se utilizar vários tipos de detectores, como por exemplo, o detector espectrofotométrico de UV-Visível, onde seu funcionamento se baseia na absorbância da luz por parte da amostra ao passar através dela qualquer radiação eletromagnética, normalmente isto ocorre no UV-Visível até o infravermelho em um dado comprimento de onda. A resposta deste tipo de detector é seletiva, pois detecta os componentes que absorvem no comprimento de onda selecionado no detector.

A identificação dos componentes de uma mistura é feita através do seu tempo de retenção, ou seja, o tempo gasto desde o ato da injeção até a saída do componente do sistema. O tempo de retenção é característico de cada componente em determinadas condições de operação como

temperatura, fase móvel, coluna, etc.. Quando estas condições são controladas, o tempo de retenção é reprodutivo.

A quantificação de cada componente é feita através da conversão do sinal do detector em medida de área e como a área é proporcional a concentração de cada componente, é possível determinar a sua concentração através da utilização de uma curva padrão de calibração. [NINA et al, 1971], [COLLINS e BRAGA, 1987].

O equipamento utilizado foi um HPLC da Shimadzu, com coluna Shim-Pack CLC - ODS, detector de UV- espectrofotométrico no comprimento de onda de 265 nm, utilizando como fase móvel uma mistura de tampão fosfato em pH 2,5 com acetonitrila na proporção de 3:1, na vazão de $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a temperatura do forno foi de 40°C .

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento do processo de eletrooxidação do fenol. Em uma primeira etapa, o estudo foi realizado através da técnica eletroanalítica de voltametria cíclica, para se determinar a faixa de potencial e corrente adequados para a remoção do fenol. Na segunda etapa, o ensaio de eletrooxidação do fenol foi conduzido através da eletrólise a corrente constante. Para o acompanhamento desta etapa, foi utilizada a técnica analítica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, para se determinar os teores de fenol e de seus intermediários de oxidação como a benzoquinona e a hidroquinona.

4.1 Estudos voltamétricos

Através da voltametria cíclica, utilizando solução de fenol de 100 mg.L^{-1} junto com o eletrólito suporte (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4) obteve-se uma série de voltamogramas para os diferentes espaçadores nas diferentes vazões.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentados os voltamogramas para os espaçadores de 2, 4 e 10 mm, respectivamente nas vazões de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 L.h^{-1} . Em todos os voltamogramas a varredura de potencial foi iniciada em $0,45 \text{ V}$ (E_0), seguida até $1,5 \text{ V}$ (E_1) vs ESC. Neste ponto a varredura foi revertida até o valor de $0,45 \text{ V}$ (E_f), com velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} .

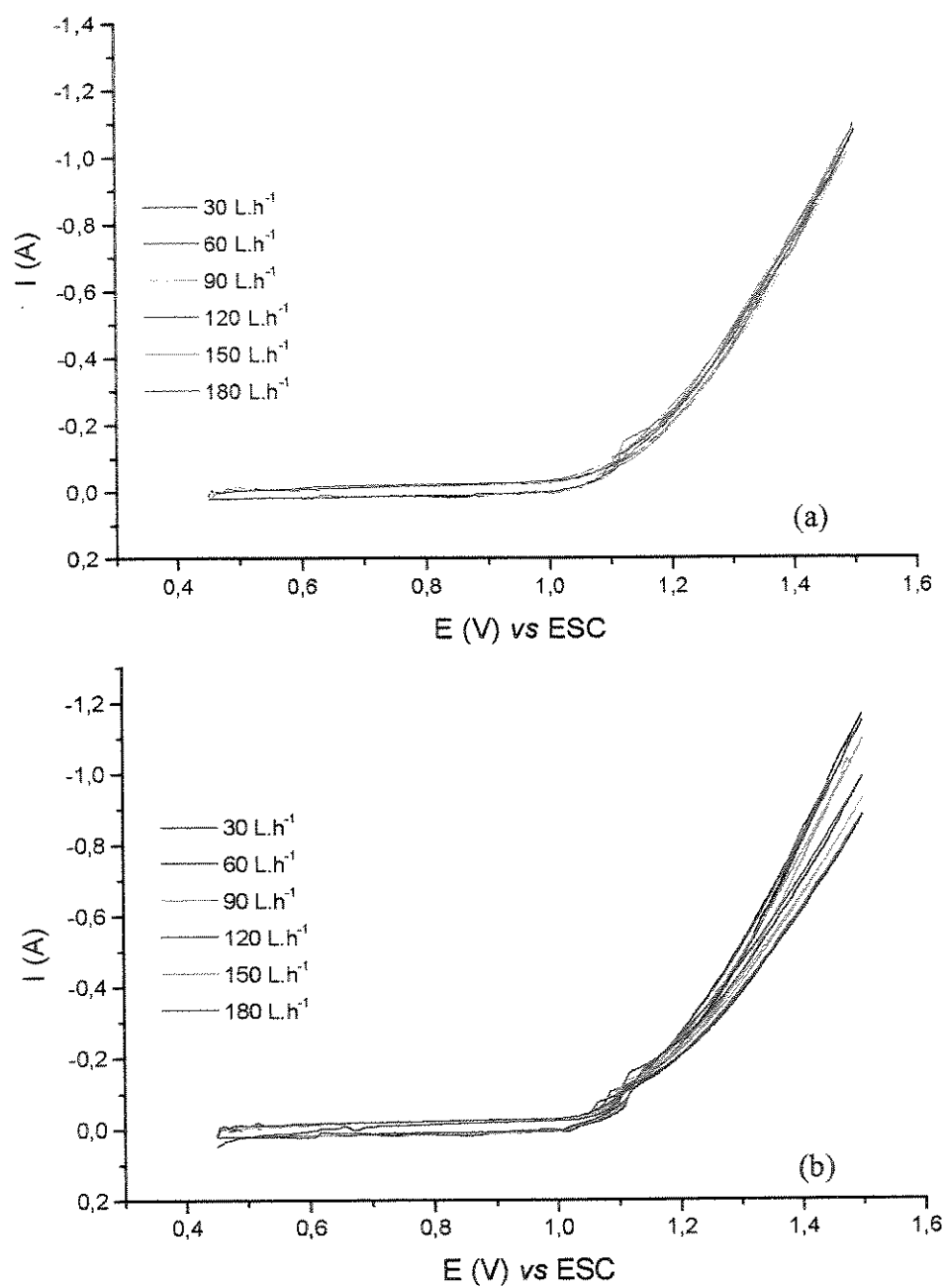


Figura 4.1: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti}/\text{Ir}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 (a) sem fenol (b) com fenol. Distância anodo/catodo 2 mm. Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s⁻¹.

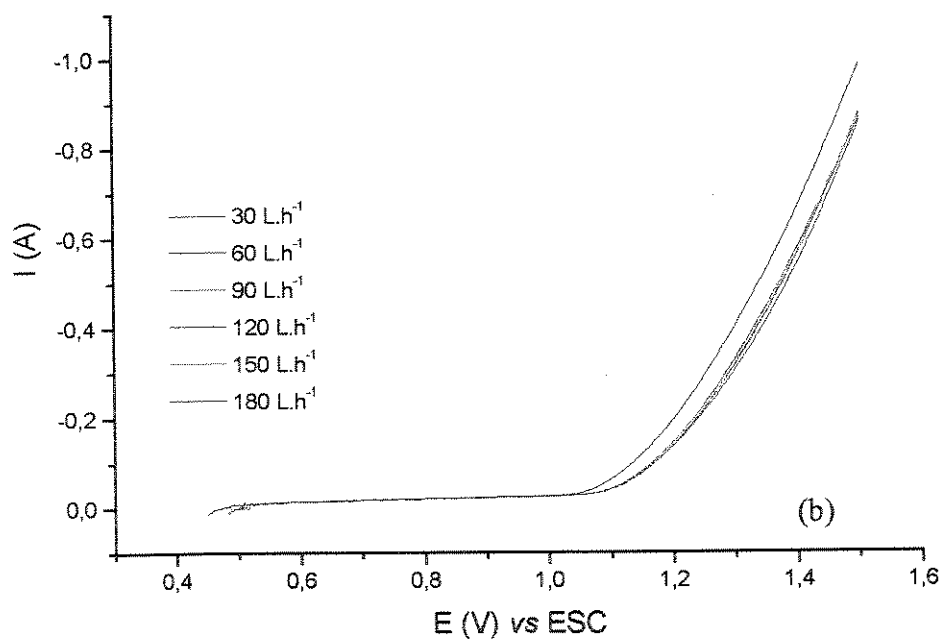
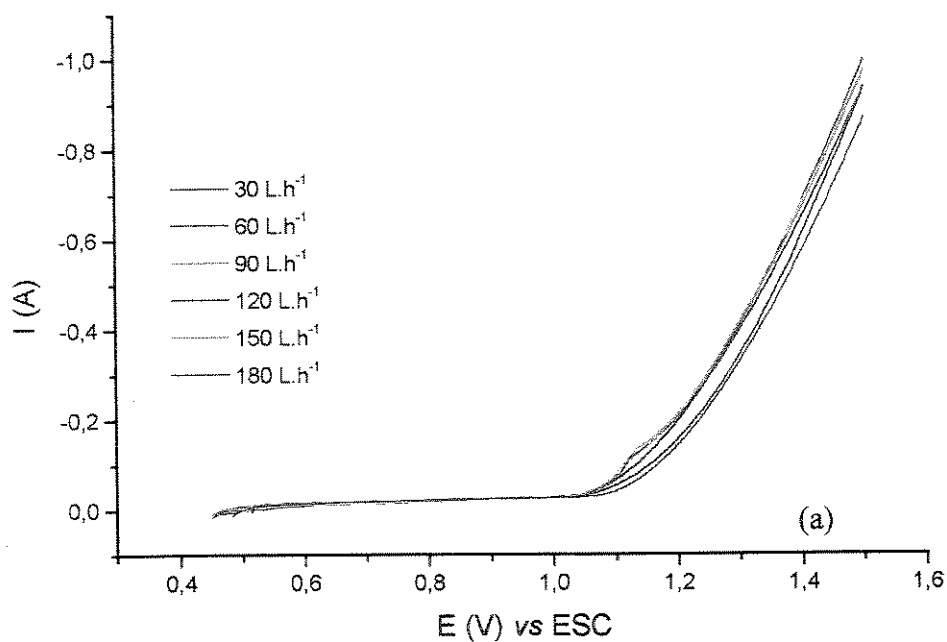


Figura 4.2: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti}/\text{Ir}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 (a) sem fenol (b) com fenol. Distância anodo/catodo 4 mm. Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s⁻¹.

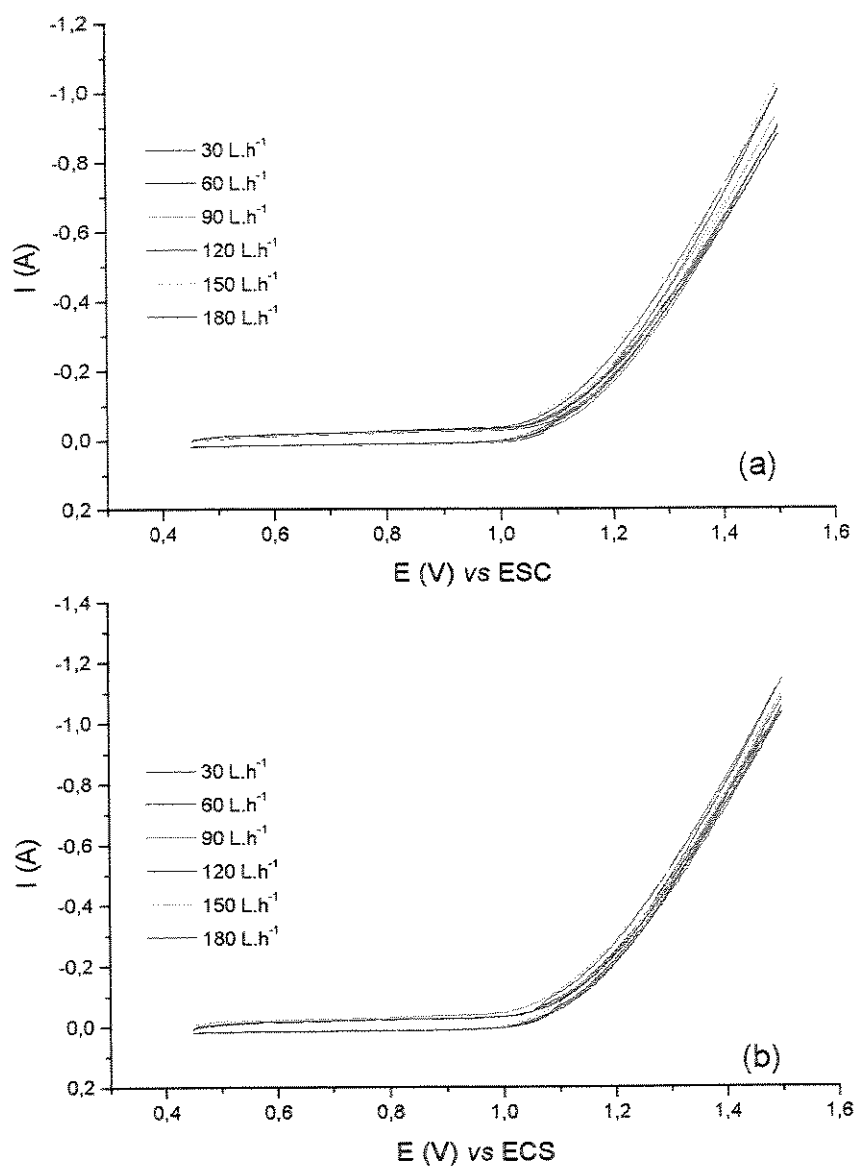


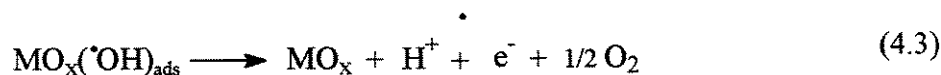
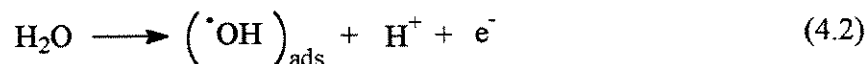
Figura 4.3: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti}/\text{Ir}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 (a) sem fenol (b) com fenol. Distância anodo/catodo 10 mm. Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s^{-1} .

Observa-se em todos os casos, que quando o potencial se desloca para valores mais positivos, ocorre também o aumento da corrente, tanto na presença quanto na ausência do fenol.

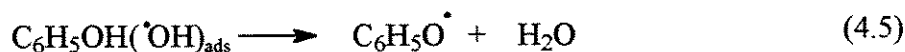
Este aumento de corrente se acentua a partir de 1,05 V e ocorre devido a descarga da água com evolução de oxigênio.

Observa-se também, que nesta faixa de velocidade, a velocidade do eletrólito não exerce grande influência nos valores de corrente. Espera-se que quanto maior a velocidade maior o valor de corrente, devido a remoção mais eficiente de bolhas de oxigênio, evitando assim o isolamento elétrico de pontos da superfície do eletrodo. No entanto, a faixa de velocidade já é suficientemente alta para definir diferenças.

Quando se trabalha com soluções contendo fenol, verifica-se que há uma diminuição dos valores de corrente; a Figura 4.4 ressalta esta diferença. Isto se explica se levarmos em consideração o modelo proposto por COMNINELLIS (1994), SAVAL (1995) e FOTI et al (1997), para a evolução de oxigênio na superfície do ADE[®], de acordo com as equações 4.1, 4.2 e 4.3:



Na equação 4.3 a espécie $\text{MO}_x(\text{OH})_{\text{ads}}$ é consumida para oxidar o fenol, gerando assim, menor corrente de evolução de oxigênio, conforme a equação 4.4 e 4.5:



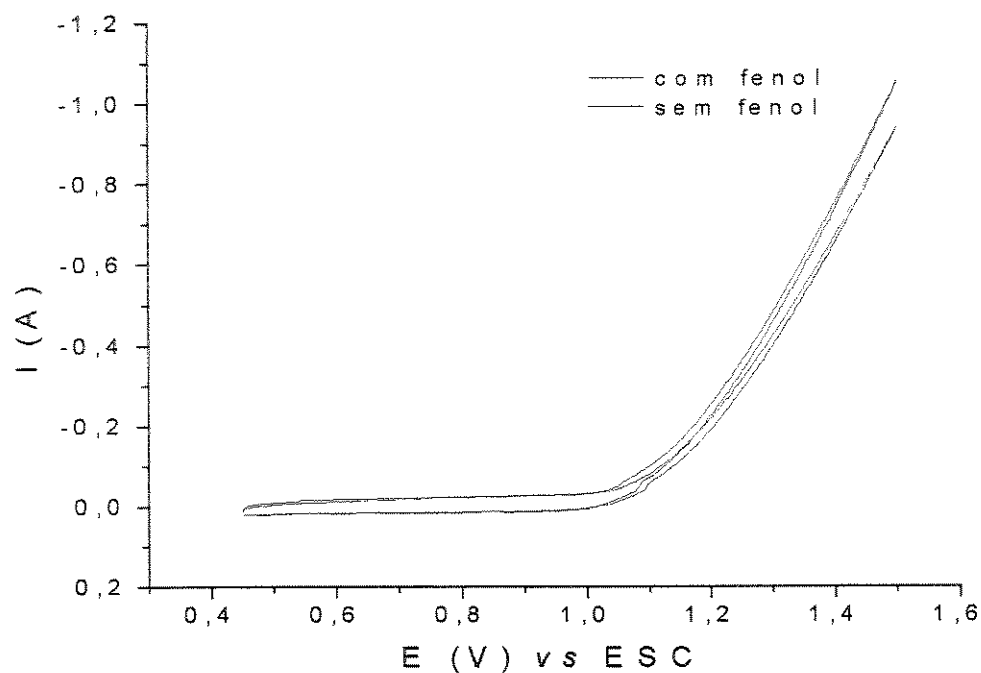


Figura 4.4: Voltamogramas obtidos sobre anodos de $\text{Ti}/\text{Ir}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 com fenol e sem fenol. Distância anodo/catodo 10 mm. Vazão 120 L.h^{-1} Faixa de potencial: 0,45 a 1,5 V vs ESC. Velocidade de varredura 5 mV.s^{-1} .

Este efeito pode ser confirmado através da utilização da técnica cronoamperometria, que fornece valores de corrente estacionárias. Para isto utilizou-se o potencial de 1,5 V vs ESC, por um tempo de 300 segundos; utilizando soluções contendo Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , na presença e na ausência do fenol, como mostra a Figura 4.5:

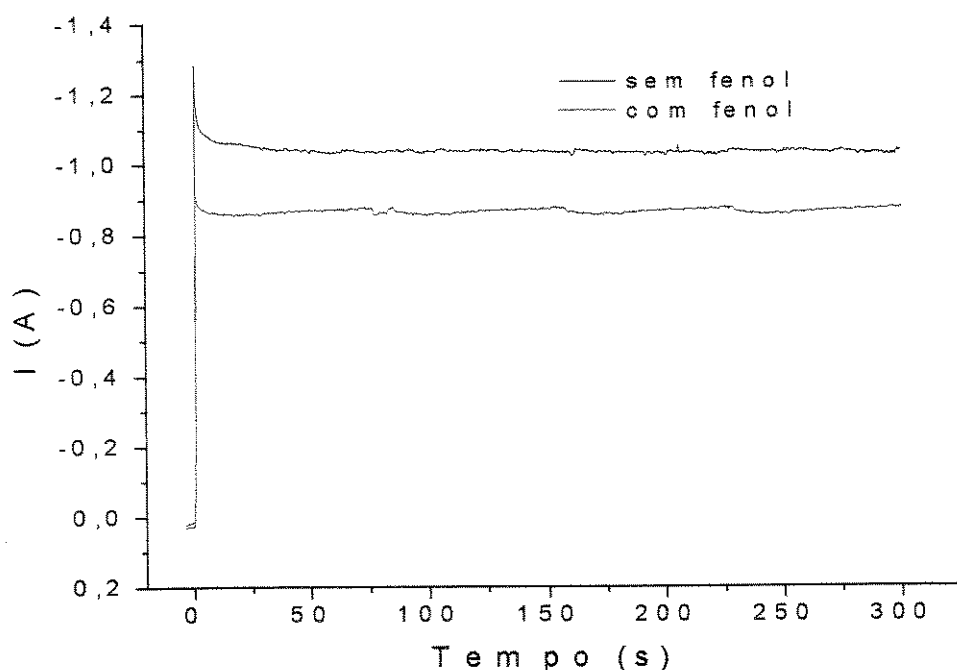


Figura 4.5: Cronoamperometria utilizando solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , com e sem fenol. Aplicando um potencial de $1,5 \text{ V}$ vs ESC, por um tempo de 300 segundos, para a distância anodo/catodo 4 mm , na vazão de 120 L.h^{-1} .

Note que o valor de corrente estacionária para a solução contendo fenol é em torno de 40 mA.cm^{-2} , sendo menor que o valor da solução isenta de fenol, que é em torno de 48 mA.cm^{-2} . Isto ocorre em todos os casos, a Tabela 4.1, mostra os valores de densidade de corrente para as demais distâncias anodo/catodo:

Tabela 4.1: Valores de densidade de corrente obtidos através da cronoamperometria com potencial de $1,5 \text{ V}$ vs ESC, com solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , na presença e na ausência de fenol em função da distância anodo/catodo.

<i>Distância anodo/catodo</i>	<i>i (mA.cm⁻²)</i>	
<i>(mm)</i>	<i>Sem fenol</i>	<i>Com fenol</i>
2	55,6	55,1
4	47,8	42,7
10	43,1	40,3

Nota-se também, que a medida que se aumenta a distância anodo/catodo o valor de densidade de corrente diminui, isto se dá pelo fato de se aumentar a queda ôhmica do sistema. Além disso, a redução da velocidade do fluido dificulta a remoção de bolhas de oxigênio que se formam na superfície do anodo (equação 4.3), podendo causar o isolamento elétrico de pontos da superfície do eletrodo. Nestas condições, a velocidade linear do fluido é de 0,478; 0,238 e 0,095 m.s^{-1} , para as distâncias anodo/catodo de 2, 4 e 10 mm respectivamente, variando em 5 vezes.

4.2 Ensaios de Eletrooxidação

A eletrooxidação do fenol foi realizada empregando-se a eletrólise a corrente constante, utilizando para isso uma fonte de tensão estabilizada e foram avaliadas as eficiências de conversão do fenol em diferentes condições de operação: densidade de corrente aplicada e distância anodo/catodo.

4.2.1 Influência da densidade de corrente aplicada

Para verificar a influência da densidade de corrente aplicada utilizou-se os seguintes valores de corrente: 15, 30, 50, 70, 100 e 150 mA.cm^{-2} .

A eletrólise a corrente constante foi conduzida por um tempo de 5 horas, utilizando uma solução de fenol de 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , e obteve-se um perfil de decaimento de concentração de fenol para cada uma das densidades de corrente aplicada.

A Figura 4.6 mostra o decaimento da concentração de fenol em função do tempo e em função da densidade de corrente aplicada. Nesta figura utilizou-se a concentração normalizada ($C(t) / C(0)$) em função do tempo para facilitar a comparação.

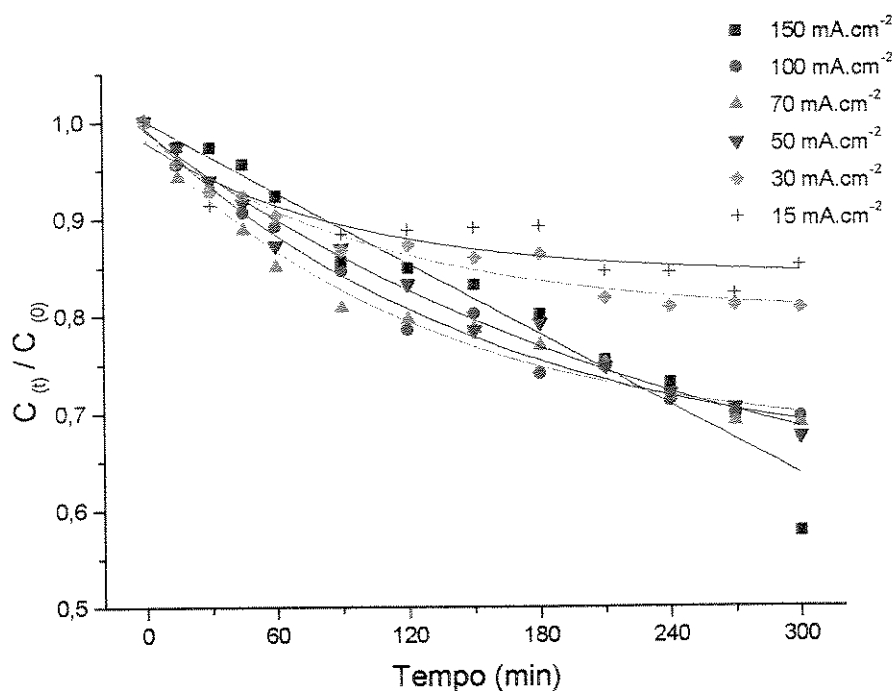


Figura 4.6: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da densidade de corrente aplicada. Vazão 120 L.h⁻¹. Distância anodo/catodo 2 mm. Velocidade linear 0,478 m.s⁻¹

Nota-se perfeitamente que com o aumento da densidade de corrente aumenta a velocidade de remoção do fenol. A Tabela 4.2 mostra a porcentagem de remoção obtida nestas condições.

Tabela 4.2: Valores de remoção de fenol em função da densidade de corrente aplicada, para um tempo de eletrolisação de 5 horas para uma distância anodo/catodo de 2 mm. Velocidade linear 0,478 m.s⁻¹

	$i \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$					
	15	30	50	70	100	150
% de remoção	14,99	19,30	30,26	31,17	32,60	36,04

Este mesmo comportamento pode ser observado também nas Figuras 4.7 e 4.8, quando se utiliza outros valores de distância anodo/catodo e os valores de remoção do fenol estão apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4:

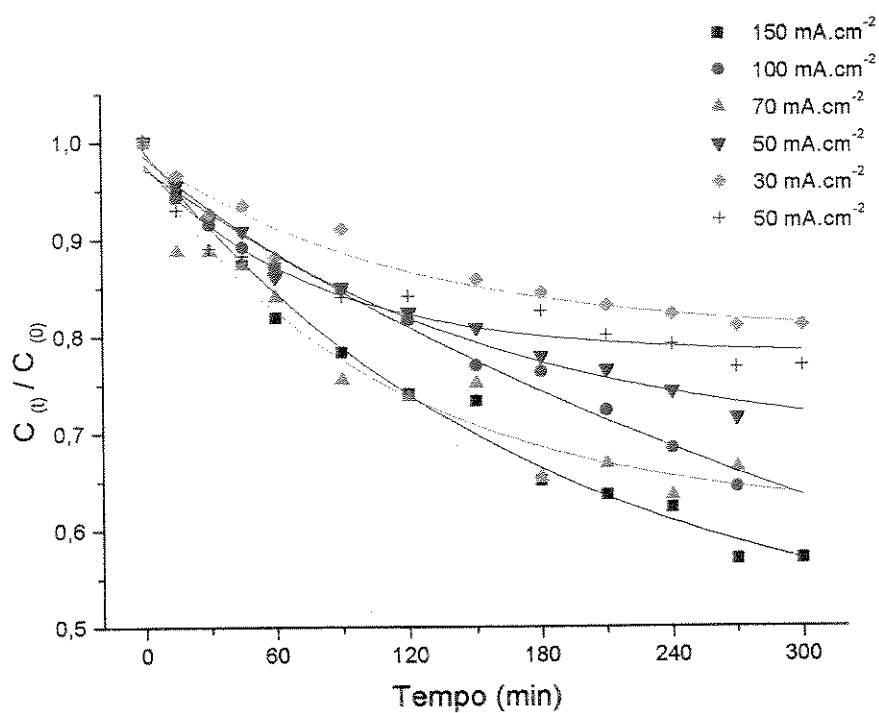


Figura 4.7: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da densidade de corrente aplicada. Vazão 120 L.h⁻¹. Distância anodo/catodo de 4 mm. Velocidade linear 0,238 m.s⁻¹

Tabela 4.3: Valores de remoção de fenol em função da densidade de corrente aplicada, para um tempo de eletrolisação de 5 horas para uma distância anodo/catodo de 4 mm. Velocidade linear 0,238 m.s⁻¹.

	$i \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$					
	15	30	50	70	100	150
% de remoção	23,15	19,10	28,60	33,73	35,68	42,96

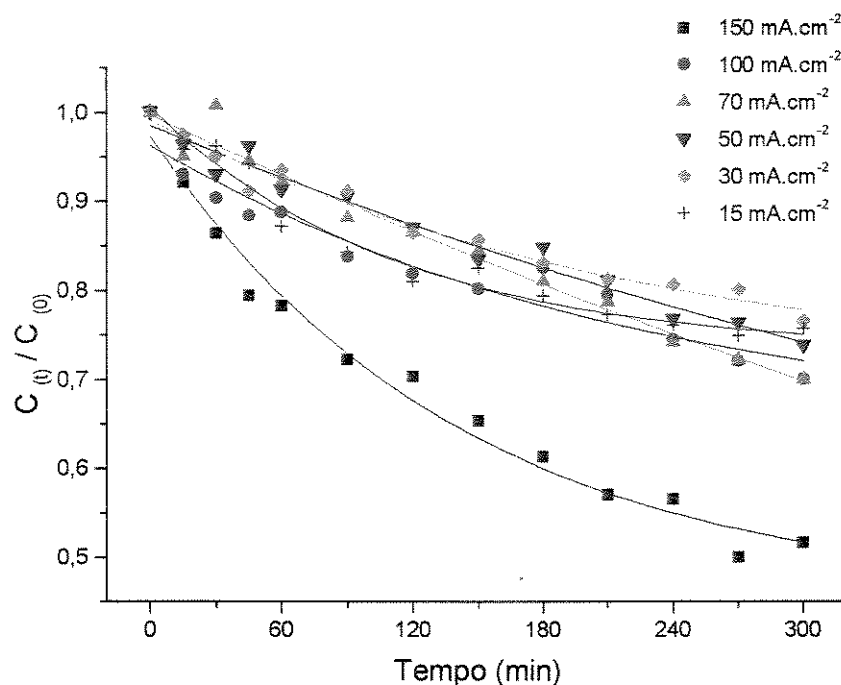


Figura 4.8: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da densidade de corrente aplicada. Vazão 120 L.h⁻¹. Distância anodo/catodo de 10 mm. Velocidade linear 0,095m.s⁻¹.

Tabela 4.4: Valores de remoção de fenol em função da densidade de corrente aplicada, para um tempo de eletrolisação de 5 horas para uma distância anodo/catodo de 10 mm. Velocidade linear 0,095 m.s⁻¹.

	$i \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$					
	15	30	50	70	100	150
% de remoção	24,44	23,48	26,23	30,08	30,24	48,39

Este aumento da velocidade de remoção do fenol em função do aumento da densidade de corrente aplicada também foi observado quando se utiliza outros materiais anódicos, como por exemplo, o PbO₂, relatado por SUCRE e WATKINSIN (1991) e SHARIFIAN e KIRK (1996). Segundo MURPHY et al (1992) a melhoria da taxa de conversão do fenol com o aumento da densidade de corrente está baseada no aumento da habilidade dos sítios eletrocatalíticos da superfície do anodo em oxidar total ou parcialmente os compostos orgânicos.

Junto com o acompanhamento dos teores de fenol das soluções amostradas por CLAE, foi realizado também o acompanhamento dos teores de hidroquinona e benzoquinona, que são os principais produtos da conversão do fenol.

Na Figura 4.9 são apresentados os teores de benzoquinona e hidroquinona para a distância anodo/catodo de 2 mm, com vazão de 120L.h^{-1} e velocidade linear de $0,478\text{ m.s}^{-1}$. Observe que a medida que aumenta o tempo de eletrólise os teores de benzoquinona e hidroquinona aumentam, confirmando portanto a conversão do fenol.

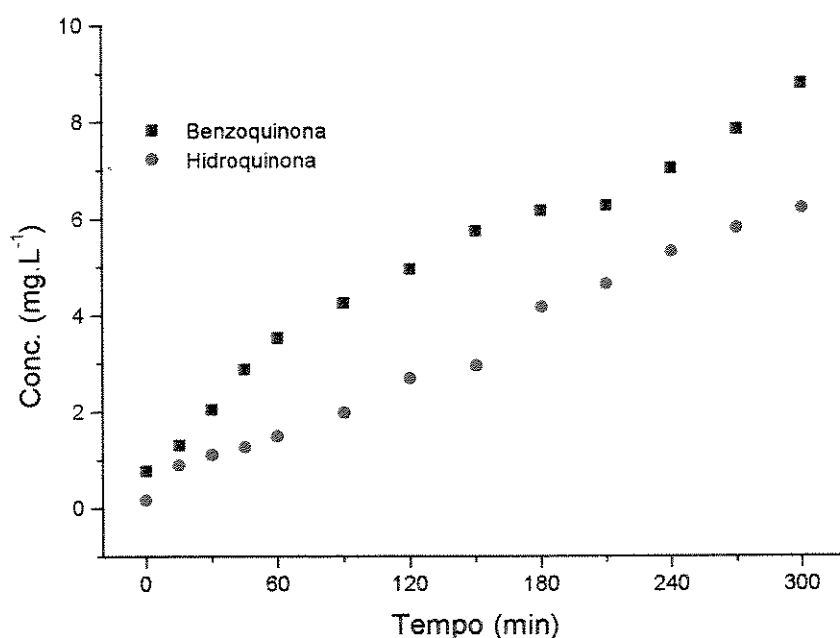


Figura 4.9: Teores de hidroquinona e benzoquinona obtidos a partir da conversão do fenol. Vazão 120 L.h^{-1} . Densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} . Distância anodo/catodo 2 mm. Velocidade linear de $0,478\text{ m.s}^{-1}$

Note que os teores de benzoquinona são maiores que os teores de hidroquinona. Isto ocorre também, para todas as densidades de corrente e para todas as distâncias anodo/catodo, devido a semelhança do comportamento, as figuras referentes aos teores de benzoquinona e hidroquinona estão apresentadas no Apêndice A. A Tabela 4.5 mostra os valores dos teores de benzoquinona e hidroquinona:

Tabela 4.5: Teores de benzoquinona e hidroquinona, em mg.L^{-1} , obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para as diferentes densidades de corrente aplicada nas diversas distâncias anodo/catodo e velocidades lineares.

<i>Distância</i>	<i>2 mm</i>		<i>4 mm</i>		<i>10 mm</i>	
<i>Velocidade</i>	<i>0,478 m.s⁻¹</i>		<i>0,238 m.s⁻¹</i>		<i>0,095 m.s⁻¹</i>	
<i>i (mA.cm⁻²)</i>	<i>benzoquinona</i>	<i>Hidroquinona</i>	<i>benzoquinona</i>	<i>hidroquinona</i>	<i>benzoquinona</i>	<i>hidroquinona</i>
15	7,40	6,04	7,50	2,30	8,30	2,80
30	8,79	6,20	5,90	8,30	7,10	6,40
50	11,20	8,50	6,90	5,80	7,30	4,10
70	10,70	7,95	7,64	6,40	9,95	4,70
100	10,90	6,90	7,70	6,10	9,80	5,51
150	6,45	4,13	9,92	9,69	10,60	11,10

Durante a eletrólise foi monitorado também perfil de pH e da condutividade iônica da solução de trabalho, e constatou-se que não há grandes variações durante o processo. A Tabela 4.6 mostra um exemplo dos valores de pH e condutividade obtidos durante a eletrólise.

Tabela 4.6: Valores de pH e condutividade obtidos a partir da eletrólise de fenol de 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 . Distância anodo/catodo de 10 mm e densidade de corrente de 70 mA.cm^{-2} .

<i>Tempo</i> <i>(min)</i>	<i>pH</i>	<i>Condutividade</i> <i>(mS)</i>
0	3,00	52,8
15	3,06	45,2
30	3,07	45,9
45	3,08	45,4
60	3,09	45,7
90	3,03	45,8
120	3,04	45,7
150	3,04	45,7
180	3,05	45,4
210	3,03	46,1

240	3,03	45,3
270	3,03	45,2
300	3,03	45,7

4.2.2 Influência da distância anodo/catodo

Para verificar a influência da distância anodo/catodo no processo de eletrolisação do fenol, foi realizado ensaios utilizando a eletrólise a corrente constante de uma solução de fenol de 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , com quatro medidas diferentes de distância anodo/catodo.

A eletrólise foi conduzida por um tempo de 5 horas e com uma densidade de corrente de 150 mA.cm^{-2} e uma velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$. A Tabela 4.7 apresenta os valores de vazão e distância anodo/catodo que correspondem a velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$, que foram calculadas no capítulo 3:

Tabela 4.7: Valores de vazão e distância anodo/catodo que correspondem a velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.

<i>Distância anodo / catodo (mm)</i>	<i>Vazão (L.h^{-1})</i>
2	30
4	60
10	150
20	300

Somente para este estudo foi utilizado o espaçador que corresponde a distância anodo/catodo de 20 mm.

Na Figura 4.10 estão representados os perfis de decaimento da concentração de fenol normalizada ($C(t) / C(0)$) em função do tempo de eletrolisação e da distância anodo/catodo.

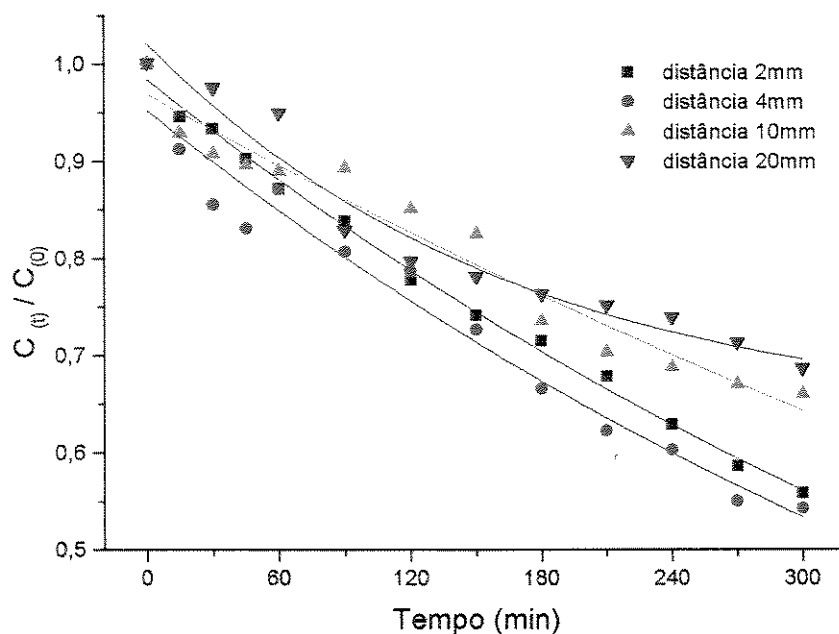


Figura 4.10: Perfil do decaimento da concentração de fenol em função da distância anodo/catodo. Densidade de corrente aplicada: 150 mA.cm⁻². Velocidade linear de 0,119 m.s⁻¹.

Tabela 4.8: Valores de remoção de fenol em função da distância anodo/catodo, com densidade de corrente de 150 mA.cm⁻², para um tempo de eletrolisação de 5 horas. Velocidade linear de 0,119 m.s⁻¹.

	<i>Distância anodo/catodo (mm)</i>			
	2	4	10	20
% de remoção	44,45	45,78	34,07	31,45

Observe que a tendência é diminuir a velocidade de conversão do fenol a medida que se aumenta a distância anodo/catodo. Consequentemente os teores de benzoquinona e hidroquinona também diminuem com o aumento da distância anodo/catodo, quando se trabalha com a mesma velocidade linear do fluido, observe a Tabela 4.9:

Vale ressaltar que a inversão dos valores de remoção de fenol para as distâncias de 2 e 4 mm pode ser explicada pela retenção de bolhas dos gases gerados durante a eletrólise, devido a pequena distância entre os eletrodos, ocasionando a perda da atividade catalítica de pontos da superfície anódica.

Tabela 4.9: Teores finais de benzoquinona e hidroquinona em função da distância anodo/catodo com velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.

<i>Distância anodo / catodo (mm)</i>	<i>benzoquinona (mg.L⁻¹)</i>	<i>hidroquinona (mg.L⁻¹)</i>
2	10,92	8,43
4	9,95	7,23
10	8,49	5,00
20	7,25	4,9

4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT)

Para verificar a eficiência do processo eletrolítico, foi monitorada a influência da velocidade linear e da densidade de corrente aplicada sobre a DQO e o COT. Para isso utilizou-se as densidade de corrente de 15, 30, 50, 70, 100 e 150 mA.cm^{-2} e as velocidades lineares de $0,095$ e $0,478 \text{ m.s}^{-1}$. As Tabelas 4.10 e 4.11 e as Figuras 4.11 e 4.12 apresentam o perfil da DQO e do COT.

Tabela 4.10: Resultados de DQO e COT em função da densidade de corrente aplicada. Velocidade linear de $0,095 \text{ m.s}^{-1}$.

	<i>0,095 m.s⁻¹</i>			
	DQO		COT	
<i>i (mA.cm⁻²)</i>	Inicial	Final	Inicial	Final
15	248	245	93,57	92,30
30	244	232	90,12	88,70
50	291	276	87,15	82,70
70	274	250	85,78	81,00
100	288	262	101,70	94,63
150	266	234	93,36	85,56

Tabela 4.11: Resultados de DQO e COT em função da densidade de corrente aplicada. Velocidade linear de $0,478 \text{ m.s}^{-1}$

$i \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	$0,478 \text{ m.s}^{-1}$			
	DQO		COT	
	Inicial	Final	Inicial	Final
15	269	255	95,05	88,64
30	251	237	90,95	85,37
50	262	236	93,10	85,03
70	257	233	102,7	90,50
100	276	248	95,44	83,41
150	241	192	88,47	71,66

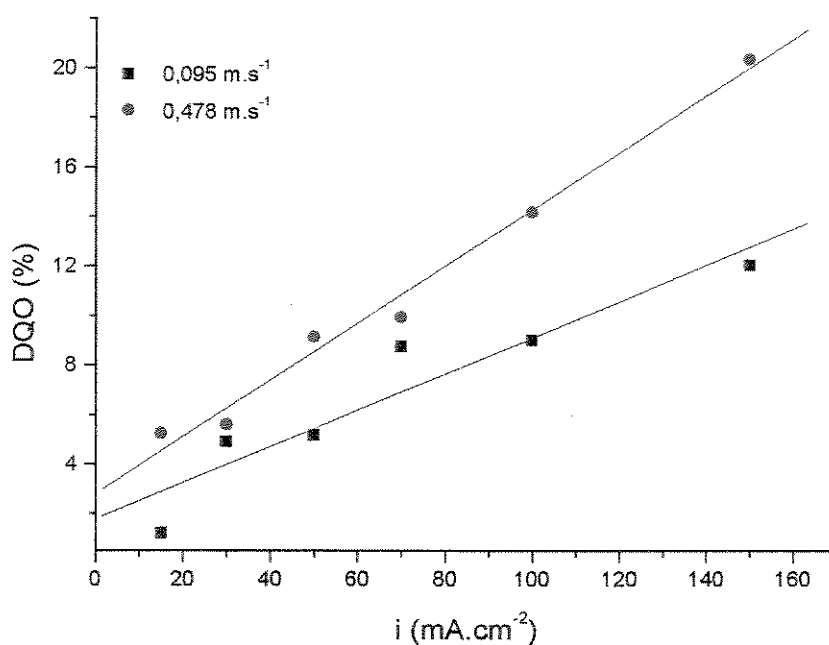


Figura 4.11: Curvas de DQO em função da velocidade linear e da densidade de corrente aplicada.

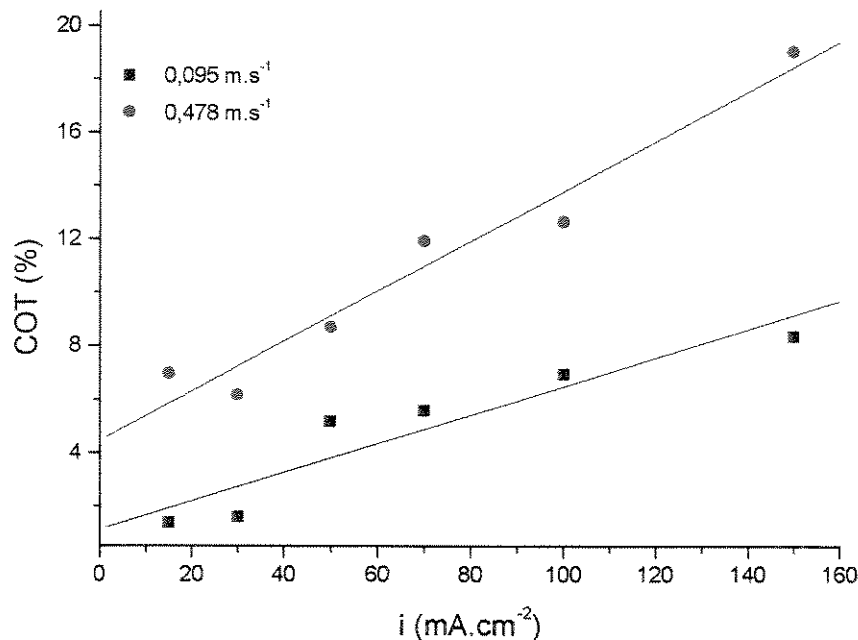


Figura 4.12: Curvas de COT em função da velocidade linear e da densidade de corrente aplicada.

Observe que a medida que aumenta a densidade de corrente, aumenta o valor da remoção tanto da DQO quanto do COT. E que o aumento da velocidade linear, também aumenta o valor da remoção da DQO e do COT.

4.4 Cálculo cinético

As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam o decaimento de primeira ordem da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise e pode ser expresso como:

$$C_{(t)} = C_{(0)} \exp - K_a \cdot t \quad (4.6)$$

Através da linearização da equação 4.6 utilizando o logaritmo neperiano da concentração normalizada em função do tempo de eletrólise ($\ln (C_{(t)} / C_{(0)})$) obtém-se os valores dos coeficientes angulares que são utilizados para se estimar os valores da constante de velocidade de oxidação do fenol K_a para cada experimento. A Tabela 4.12 mostra os valores dos coeficientes angulares

obtidos. Os gráficos relativos a $\ln(C_{(t)}/C_{(0)})$ em função do tempo de eletrólise são apresentados no Apêndice B.

Tabela 4.12: Valores dos coeficientes angulares obtidos através da linearização das curvas de decaimento da concentração de fenol

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	<i>Distância anodo / catodo</i>		
	<i>2 mm</i>	<i>4 mm</i>	<i>10 mm</i>
15	-0,000479	-0,000701	-0,000956
30	-0,000646	-0,000642	-0,000815
50	-0,00125	-0,00112	-0,000951
70	-0,00113	-0,00153	-0,00119
100	-0,00122	-0,00145	-0,000983
150	-0,00153	-0,00187	-0,00214

Assumindo que :

$$-K_a = \frac{-K_F A}{V} \quad (4.7)$$

Onde:

K_a = coeficiente angular da curva de interesse

K_F = constante de velocidade de oxidação do fenol

A = área anódica ($2,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$)

V = volume do eletrólito ($5,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$)

Obtem-se os valores da constante de velocidade de oxidação do fenol (K_F) que estão apresentados na tabela 4.13:

Tabela 4.13: Valores de K_F (m.s^{-1}) obtidos para as diferentes densidades de corrente aplicada e para as diferentes velocidades lineares

i (mA.cm^{-2})	<i>Distância anodo/catodo (mm) – velocidade linear (m.s^{-1})</i>		
	2 / 0,478	4 / 0,238	10 / 0,095
15	$1,848.10^{-6}$	$2,701.10^{-6}$	$3,689.10^{-6}$
30	$2,492.10^{-6}$	$2,477.10^{-6}$	$3,145.10^{-6}$
50	$4,823.10^{-6}$	$4,321.10^{-6}$	$3,669.10^{-6}$
70	$4,360.10^{-6}$	$5,903.10^{-6}$	$4,591.10^{-6}$
100	$4,707.10^{-6}$	$5,595.10^{-6}$	$3,793.10^{-6}$
150	$5,903.10^{-6}$	$7,215.10^{-6}$	$8,257.10^{-6}$

Observe que o valor da constante de velocidade de oxidação do fenol (K_F) aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada, e que não há nenhuma tendência em relação a velocidade linear, observe a Figura 4.13.

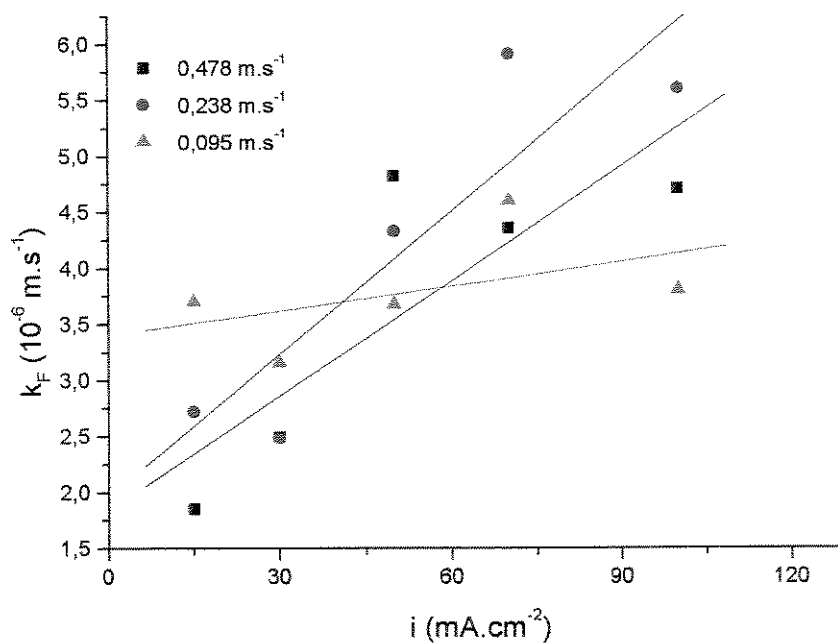


Figura 4.13: Valor da constante de velocidade de oxidação do fenol em função da densidade de corrente aplicada e da velocidade linear do eletrólito.

Quando se utiliza o mesmo valor de velocidade linear, mas com diferentes distâncias anodo/catodo o valor da constante de velocidade de oxidação do fenol (K_F) tende a diminuir à medida que aumenta esta distância, como mostra a Tabela 4.14 e a Figura 4.12, porém há uma pequena inversão nas distâncias anodo/catodo de 2 e 4 mm, confirmando assim o resultado obtido através da Figura 4.13.

Tabela 4.14: Valores de K_F obtidos para diferentes distâncias anodo/catodo com uma velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.

<i>Distância anodo/catodo (mm)</i>	<i>$K_F (m.s^{-1})$</i>
2	$7,254.10^{-6}$
4	$7,485.10^{-6}$
10	$5,286.10^{-6}$
20	$4,823.10^{-6}$

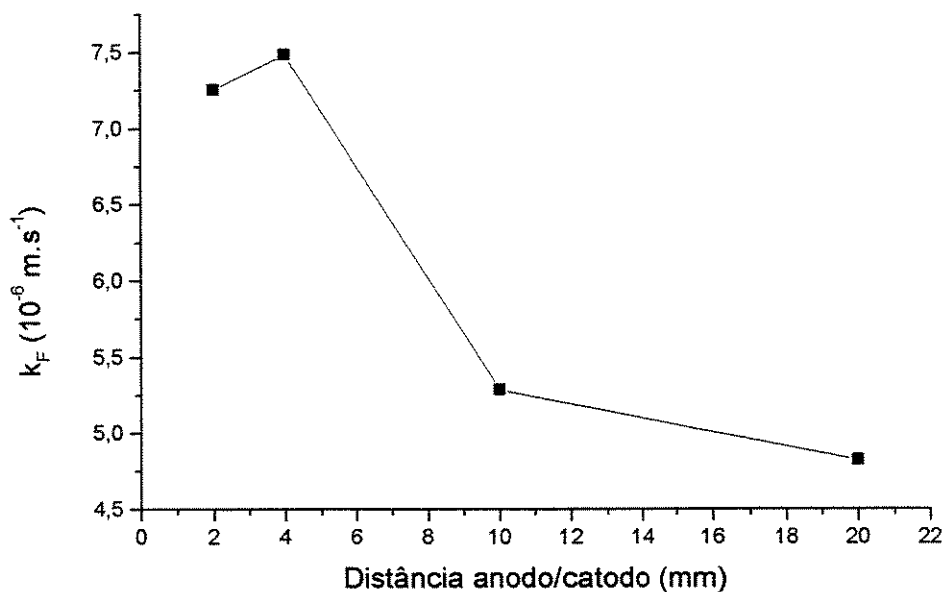


Figura 4.14: Valor do coeficiente de oxidação do fenol em função da distância anodo/catodo. Velocidade linear do eletrólito de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.

Como os valores de K_F e a porcentagem de remoção de fenol foram os melhores para uma distância anodo/catodo de 4 mm, optou-se em realizar a avaliação de DQO e COT utilizando esta distância. Realizou-se então a eletrólise de uma solução de fenol 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 , com uma vazão de 120 L.h^{-1} que corresponde a velocidade linear de $0,238 \text{ m.s}^{-1}$ por um tempo de 5 horas aplicando uma densidade de corrente de 100 mA.cm^{-2} . Obteve-se uma remoção de fenol de 35,68% e uma remoção de DQO e COT de 25,40% e 20,58% respectivamente. A Tabela 4.15 apresenta os valores de DQO e COT obtidos.

Tabela 4.15: Valores de DQO e COT em mg.L^{-1} , obtidos a partir da eletrólise de uma solução de fenol 100 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 3 ajustado com H_2SO_4 . Vazão de 120 L.h^{-1} . Velocidade linear de $0,238 \text{ m.s}^{-1}$. Densidade de corrente de 100 mA.cm^{-2} . Distância anodo/catodo 4mm.

	<i>DQO (mg.L⁻¹)</i>	<i>COT (mg.L⁻¹)</i>
inicial	248	101,7
final	185	80,7

4.5 Cálculo do consumo

Durante a eletrólise foi monitorada a diferença de potencial entre o anodo e o catodo através de um multímetro digital conectado diretamente nos contatos dos eletrodos. Com esse dado foi possível determinar o consumo energético do reator eletrolítico nas diferentes condições de operação através da equação 4.8:

$$[\text{consumo}] = \frac{U \cdot i \cdot t}{m} \quad (4.8)$$

onde:

U = potencial medido

i = corrente aplicada (A)

t = tempo de eletrólise (h)

m = massa de fenol removida (kg)

A Tabela 4.16 apresenta o valor médio dos potenciais em volts medidos durante a eletrólise

Tabela 4.16: Valores médios da diferença de potencial medido durante a eletrólise a corrente constante por um período de 5 horas

<i>Distância anodo/catodo (mm)</i>	<i>I (mA.cm⁻²)</i>					
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>50</i>	<i>70</i>	<i>100</i>	<i>150</i>
2	2,77	2,99	3,22	3,49	3,81	4,21
4	2,72	3,14	3,53	3,84	4,46	4,98
10	2,92	3,55	4,08	4,62	4,96	6,12

A Tabela 4.17 mostra os valores de massa de fenol removida (kg) de acordo com a densidade de corrente aplicada e com as diferentes velocidades lineares.

Tabela 4.17: Massa de fenol em kg removida durante a eletrólise a corrente constante por um período de 5 horas.

<i>Distância Anodo/catodo (mm)</i>	<i>i (mA.cm⁻²)</i>					
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>50</i>	<i>70</i>	<i>100</i>	<i>150</i>
2	0,68.10 ⁻⁶	0,86.10 ⁻⁶	1,35.10 ⁻⁶	1,46.10 ⁻⁶	1,46.10 ⁻⁶	2,12.10 ⁻⁶
4	0,89.10 ⁻⁶	0,78.10 ⁻⁶	1,12.10 ⁻⁶	1,24.10 ⁻⁶	1,24.10 ⁻⁶	1,77.10 ⁻⁶
10	0,99.10 ⁻⁶	1,03.10 ⁻⁶	1,08.10 ⁻⁶	1,63.10 ⁻⁶	1,44.10 ⁻⁶	1,94.10 ⁻⁶

A Tabela 4.18 mostra os valores de consumo de energia para a remoção do fenol em função da densidade de corrente aplicada e da velocidade linear do fluido, calculados a partir da equação 4.8.

Tabela 4.18: Consumo de energia para a remoção de fenol em kWh.kg⁻¹ em função da densidade de corrente aplicada para as diferentes velocidades lineares.

i (mA.cm ⁻²)	Velocidade linear (m.s ⁻¹)		
	0,478	0,238	0,095
15	663,9	497,9	476,9
30	1131,1	1314,4	1121,2
50	1288,0	1723,5	2040,8
70	1806,5	2348,8	2147,1
100	2789,6	3381,4	3723,3
150	3225,4	4551,5	5111,9

Note que o consumo aumenta com o aumento da densidade de corrente e que a velocidade linear do eletrólito também interfere no consumo, como se observa na Figura 4.15, quanto menor a velocidade, maior é o consumo.

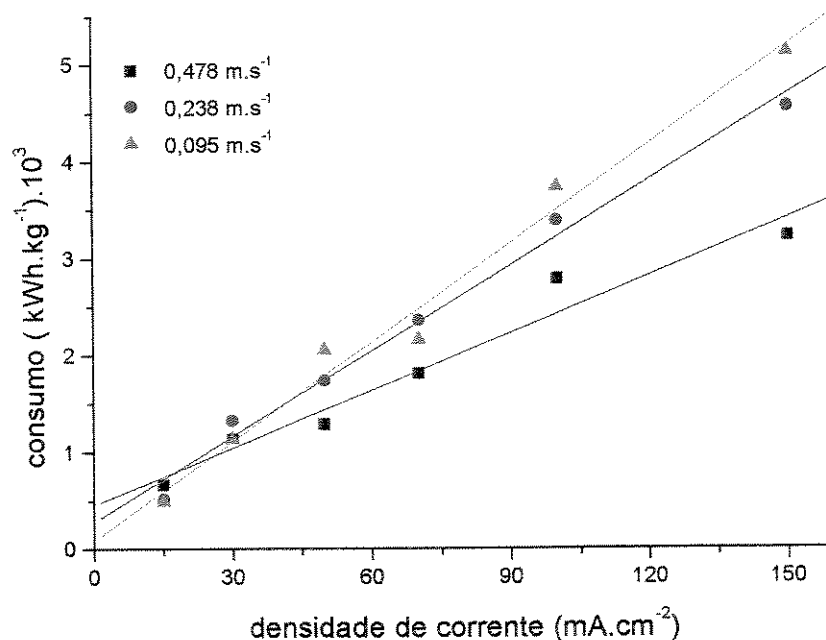


Figura 4.15: Valor do consumo de energia para a oxidação do fenol em função da densidade de corrente aplicada e da velocidade linear do eletrólito.

Capítulo 5

Conclusões

A partir da análise dos resultados obtidos e da experiência adquirida na realização deste trabalho, surgiram as seguintes conclusões:

1. A oxidação eletrolítica do fenol em meio ácido utilizando um reator de fluxo do tipo “flow-by” com eletrodos planos, onde o catodo é de platina e o anodo do tipo ADE[®] de $\text{Ti}/\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ se mostrou relativamente eficiente nas condições avaliadas, visto que apresenta uma remoção de fenol em torno de 48% em um tempo de eletrólise de 5 horas.
2. Confirmou-se que a densidade de corrente aplicada, a distância anodo/catodo e a velocidade linear do fluido exercem a influencia na conversão do fenol.
3. Na faixa de densidade de corrente avaliada observa-se que quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a taxa de conversão do fenol e maior é a remoção de DQO e COT, porém o consumo elétrico é maior.
4. Em relação a distância anodo/catodo, a medida em que se aumenta a distância ocorre a diminuição da taxa de conversão do fenol devido a queda ôhmica do sistema, e aumenta o consumo elétrico. Quanto menor a distância maior a remoção de DQO e COT.
5. A velocidade linear do fluido exerce influência sobre a porcentagem de remoção de DQO e COT. Quanto maior a velocidade maior a remoção de DQO e COT e menor é o consumo elétrico.

6. Como o decaimento de fenol obedece a uma cinética de primeira ordem, a constante de velocidade de oxidação do fenol (K_F), pode ser utilizada como parâmetro de otimização. Avaliando-se o valor de K_F verificou-se que para uma baixa velocidade linear, ou uma maior distância anodo/catodo, o valor de K_F é baixo. Porém, a distância anodo/catodo que apresenta um maior K_F é a distância de 4 mm.

7. Levando-se em consideração as questões ambientais, a melhor condição de trabalho é utilizando a distância anodo/catodo que apresenta o maior valor de K_F , ou seja, a distância de 4 mm, na vazão de 120 L.h⁻¹, o que corresponde a uma velocidade linear de 0,238 m.s⁻¹, com aplicação de uma densidade de corrente de 100 mA.cm⁻², nestas condições obteve-se uma taxa de remoção/conversão de fenol de 35,68%, com um consumo de 3381,4 kWh.kg⁻¹, com a vantagem de apresentar uma maior taxa de remoção de DQO e COT (25,40 % e 20,58% respectivamente). Neste caso, somente 13,80% do fenol foi convertido a benzoquinona e hidroquinona, que significa que os 21,88 % restantes podem ter sofrido completa mineralização, explicando assim os maiores valores de remoção de DQO e COT.

8. A oxidação eletroquímica representa uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, podendo atuar isoladamente ou em conjunto com o tratamento biológico; porém ainda é um processo caro, que necessita de adaptações e maiores estudos para ser viável a sua instalação industrial. Portanto, algumas sugestões são necessárias para o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa futuros para tentar melhorar a eficiência do processo.

Sugestões

1. Realizar estudos utilizando outros materiais anódicos como por exemplo TiO₂/RuO₂, TiO₂/RuO₂ dopado com Sb₂O₃-SnO₂.
2. Trabalhar com outras faixas de pH para tentar melhorar a taxa de conversão de fenol.
3. Realizar o monitoramento de outros possíveis compostos intermediários da oxidação do fenol, como por exemplo o catecol e os ácidos alifáticos.
4. Utilizar um efluente real.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, S. A., FRANCO, H. M., REZENDE, R. S. Tratamento e disposição final do Lodo de Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários. 8º Congresso brasileiro de engenharia sanitária. ENCIBRA S.A. – Estudos e projetos de Engenharia. 1975.
- ALVEREZ-GALLEGOS, A., PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols and compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta*, 44, p.2483-2492, 1999
- AVACA, L.A., MATTOS-COSTA, J.FMACHADO, S.A.S. Eletrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ derivados de sol-gel para a reação de desprendimento de oxigênio em meio ácido. *SIBAE*, p.54-55,1998.
- AWAD, Y. M., ABUZAIID, N. S. Electrochemical oxidation of phenol using grafite anodes. *Separartion Science and Technology*, v. 34, p. 699-708, 1999.
- BARD, A., J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and applications*, 2ª ed., John Wiley & Sons, inc, 720p., 1980.
- BOUDENNE, J. L., CERCLIER, O., BIANCO, P. Voltametrici studies of behavior of carbon black during phenol oxidation on Ti/Pt electrodes. *Journal Electrochemical Society*, n.8, p. 2763-2768, 1998.
- CHETTIAR, M., WATKINSON, A. P. Anodic oxidation of phenolics founds in coal conversion effluents. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. v.61, p. 558-574, 1983.

- COLLINS, C. H., BRAGA, G. L. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas, Ed.Unicamp, 1987.
- COMNINELLIS, Ch. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, v. 39,n.11-12, p. 1857-1862, 1994.
- COMNINELLIS, Ch., LAUSANE. Traitement des eaux résiduaires par voie électrochimique. *gwa*, v.11, p.792-797, 1992.
- COMNINELLIS, Ch., NERINI, A.. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.25, p. 23-28, 1995.
- COMNINELLIS, Ch., PLATTNER, E. Electrochemistry waste water treatment.. *Chimia*, v.42, p. 7-8, 1988.
- COMNINELLIS, Ch., PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. . *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p. 703-708, 1991.
- COMNINELLIS, Ch., PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for waste water treatment. . *Journal of Applied Electrochemistry*, v.23, p. 103-108, 1993.
- COMNINELLIS, Ch., VERCESI, J. P. Characterization of DSA – type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p. 335-345, 1991.
- COMNINELLIS, Ch., VERCESI, J. P.. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p. 136-??/, 1991.
- COMNINELLIS, Ch.. Electrocatalysis in the electrochemical conversion – Combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*. v.39,p.1857-1862,1994.
- DELGADILLO, S. A.M., *Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 1991. Tese (Doutorado)
- FERREIRA, M. Estudos da degradação eletroquímica do fenol a CO₂ sobre diferentes materiais eletródicos. *X simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica*. p. 331-333, 1998.

- FLEZSAR, B., PLOSZYNSKA, J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism. *Electrochimica Acta* v. 30,n. 01, p.31-42.1985
- FOTI, G.,GANDINI, D., COMNINELLIS, Ch. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Electrochemistry*. V.5, p.71-91,1997.
- GATTRELL, M., KIRK, D. W. A study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis. *Journal Electrochemical Society* v.140, p.903-911, 1993.
- GATTRELL, M., KIRK, D. W. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. v.68, p. 997-1003, 1990.
- GREEF, R., PEAT, R., PETER, L. M., PLETCHER, D., ROBINSON, J. Instrumental Methods in electrochemistry, 2^a ed., Ellis Horwood Limited.p.443, 1985.
- HADDEN, Nina et al, Basic liquid chromatography. USA. 1971.
- HEDENBURGER, J., F., FREISER, H. Anodic voltammetry of phenols. *Analytical Chemistry*, v. 25, p.1355-1363, 1953.
- IOTOV, P.,I., KALCHEVA, S. V. Mechanistic approach to the oxidation of phenol at platinum/gold electrode in an acidic medium. *Journal of electroanalytical Chemistry*, n.442, p. 19-26, 1998.
- KOLLE, C., JOHNSON, C. D. Electrochemical removal of phenolic films from a platinum anode. *Analytical Chemistry*. v. 51, n.6, p.741-744,1979.
- KOTZ, R., STUCKI, S., CARCER, B. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes – Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p. 14-20, 1991.
- LARINI, L. *Toxicologia*. 2^a ed. Manole Ltda.,1993, 281 p.
- LIDE, D. R., Handbook of Chemistry and Physics.Ed,78. 1997-1998.

LOZANO, C. B., COMNINELLIS, Ch., BATTISTI, A. Preparation of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ films by the spray pyrolysis technique. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.26, p. 83-89, 1996.

MARZ, R., KRYSA, J. Y. Long service life $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes for electroflotation. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.24, p. 1262-1266, 1994.

METCALF and EDDY, Inc. Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse. 3^a ed. Mc Graw-Hill, 1991.

MURPHY, O. J., HITCHENS, G. D., KABA, L., VEROSTKO, C. E. Direct electrochemical oxidation of organic for waste water treatment. *Water Research*, v.26, n. 4, p. 443-451, 1992.

PAPOUCHADO, L., SANDFORD, R. W., PETRIE, G., ADANS, R. N. Anodic oxidation pathways of phenolic compounds: Part II: Stepwise electron transfers and coupled hydroxylations. *Journal Electroanalytical Chemistry* . p. 275-284, 1975.

PLETCHER, D. A first course in electrode processes, 1^a ed., the Electrochemical Consultancy, 274p. 1991.

PROFETI, D., LASSALI, T. A F., OLIVI, P. Uma nova rota química para obtenção de DAS-eletrodos de $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{(0,7-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ preparados pelo método Pechini. *SIBAE*, p.158-159, 1998.

RAJESHWAR, K., IBANEZ, J. Environmental electrochemistry: Fundamentals and Applications in pollution abatement. Academic Press, p. 361, p.361

RODER, M., WOJNÁROVITS, L. FOLDIAK, G., EMMI, S.S., BEGGIATO, G., D'ÁNGELANTONIO, M.. Addition and elimination kinetics in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidic and alkaline solutions. *Radiation physics and Chemistry*. V.54, p.475-479, 1999.

ROLEWICZ, J., COMNINELLIS, Ch., PLATTNER, E., HENDEN, J. Récente développement d'électrodes du type metal support – Dépôt catalytique. *Chimia*, v.42, p.75-79, 1988.

RONCONI, C. M., BULHÕES, L.O.S., PEREIRA, E. C. Propriedades eletrocatalíticas de filmes de Ti/TiO_2 obtidos pelo método dos precursores poliméricos. *SIBAE*, p.101-102, 1998.

UNICAMP

- SAVALL, A. Electrochemistry treatment of industrial organic effluents. *Chimia*, v.49, p23-27,1995
- SCHVARTSMAN, S. *Produtos químicos de uso domiciliar – Segurança e Riscos Toxicológicos*. 2^ª ed. Almed, 1988, p.181.
- Série de documentos da Legislação Estadual e Controle de Poluição Ambiental do Estado de São Paulo. Padrão de emissão de acordo com o Decreto Lei 8468/76 art. 18
- SHARIFIAN,H., KIRK, D.W. Electrochemical oxidation of phenol. *Journal Electrochemical Society*. p. 921-924, 1986.
- SHUMANN, U., GRUNDLER, P., Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: monitoring by continuous CO₂ measurements. *Water Research*, v.32, n.9,p.2835-2842,1998.
- SIMOND,O., SHALLER, V., COMNINELLIS, Ch. Theorical model for anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v.42, p.2009-2012, 1997.
- SPERLING, M. V. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade federal de minas Gerais. V.2, 1996.
- STEERE, N.V. *Handbook of laboratory safety*. 2^ª ed. Cleveland, 1971,854 p.
- SUCRE, V.S., WATKINSON, A.P. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. v.59, p. 52-59, 1981.
- TAHAR,N.B., SAVALL, A.. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on Ta/PbO₂ anode. *Journal Electrochemical Society*, v.145, p.3427-3434, 1998.
- TEBBUTT,T. H.Y., *Principles of Water quality Control*. Pergamon Press., 4^ª ed.1992.
- TEREZO, A. J., BULHÕES, L. O .S., PEREIRA, E. C. Caracterização do eletrodo de Ti/RuO₂-Nb₂O₅ (70-30 mol %) preparado pelo método Pechini – efeito da temperatura de calcinação. *SIBAE*, p.29-30, 1998.

UFPR – <http://www.quimica.ufpr.br/servicos/Seguranca/seguranca1.html>. Disponível na internet em 13-03-2000.

VERCESI, J. P, SALANIN, J. Y., COMNINELLIS, Ch. Morfological and microestrutural study of the $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrode – effect of the preparation temperature. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.36, p. 991-998, 1991.

VERMELLION, Jr., F. J., PEARL, A. I. Anodic reactions of simple phenolic compouds. *Journal Electrochemical Society*, p. 21392-1400, 1964.

WANG, J. Stripping Analysis – Principle Instrumentation and applications. VCH, p. 60, 1985.

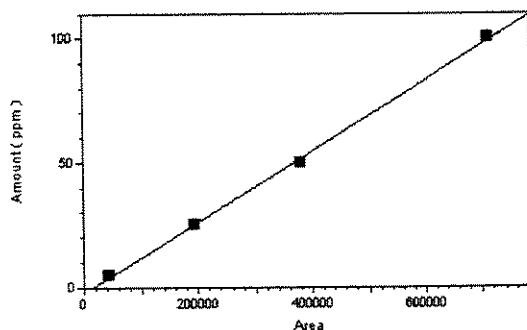
WU, W. S., RANGAIAH, G. P. Effect of gas evolution on dispersion in na electrochemical reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.23, p. 113-119, 1993.

Apêndices

Apêndice A:

Curvas de calibração de fenol, benzoquinona, hidroquinona e um cromatograma típico obtidos através de HPLC

Level	Area	Amount	RF
1	43218	5	0,000115693
2	194841	25	0,000128309
3	381003	50	0,000131232
4	719779	100	0,000140691



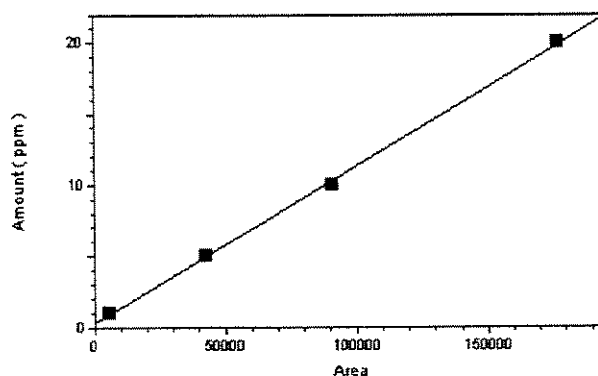
External Standard Curve
Average RF: 0,000128981
RF StDev: 1,03151e-005
RF %RSD: 7,99736

Scaling: None
LSG Weighting: None
Force Through Zero: Off
Replicate Mode: Replace

Linear Fit: $ax + b$
 $a = 0,000142583$
 $b = -2,40333$
Goodness of fit (r^2): 0,998714

A.1: Curva de calibração do fenol com concentrações de 5, 25, 50 e 100 mg.L⁻¹, obtida por HPLC, com coluna Shim-Pack CLC - ODS, detector de UV- espectrofotométrico em 265 nm, utilizando como fase móvel uma mistura de tampão fosfato em pH 2,5 com acetonitrila na proporção de 3:1, na vazão de 1,2 mL.min⁻¹, temperatura de forno de 40 °C .

Level	Area	Amount	RF
1	5573	1	0,000179431
2	43047	5	0,000116152
3	91175	10	0,000109679
4	177108	20	0,000112926



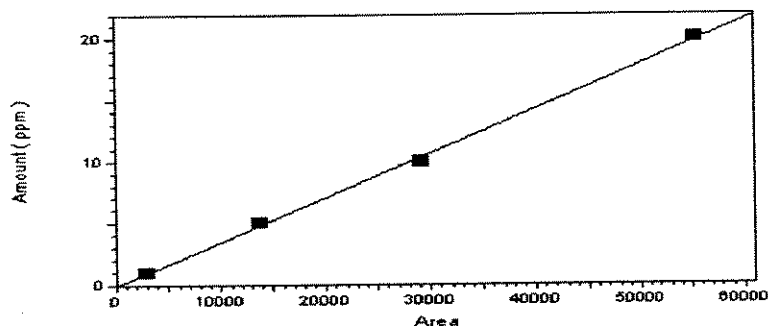
External Standard Curve
Average RF: 0,000129547
RF StDev: 3,3361e-005
RF %RSD: 25,7521

Scaling: None
LSQ Weighting: None
Force Through Zero: Off
Replicate Mode: Replace

Linear Fit: $ax + b$
 $a = 0,000110747$
 $b = 0,226008$
Goodness of fit (r^2): 0,999234

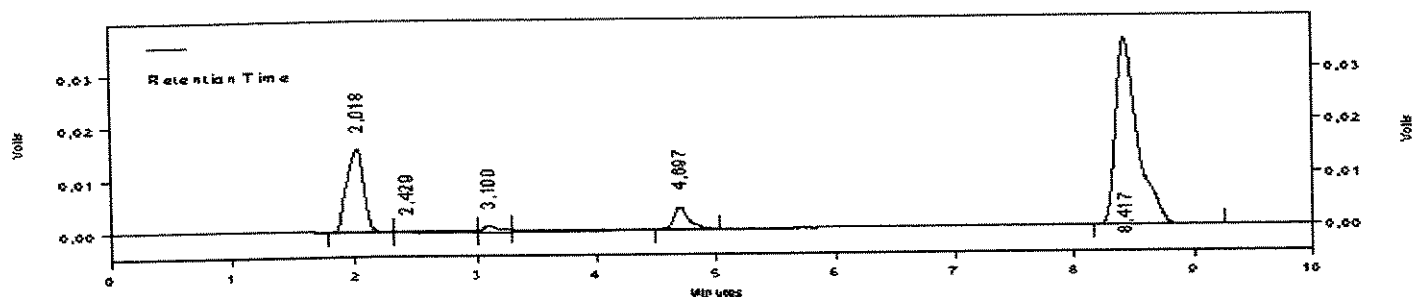
A.2: Curva de calibração de benzoquinona com concentrações de 1, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹, obtida por HPLC, com coluna Shim-Pack CLC - ODS, detector de UV- espectrofotométrico em 265 nm, utilizando como fase móvel uma mistura de tampão fosfato em pH 2,5 com acetonitrila na proporção de 3:1, na vazão de 1,2 mL.min⁻¹, temperatura de forno de 40 °C .

Level	Area	Amount	RF
1	2978	1	0,000335824
2	13749	5	0,00036367
3	29114	10	0,000343473
4	55358	20	0,000361287



External Standard Curve
Average RF: 0,000351064
RF StDev: 1,35807e-005
RF %RSD: 3,86845
Scaling: None
LSQ Weighting: None
Force Through Zero: Off
Replicate Mode: Replace
Linear Fit $ax + b$
 $a = 0,000360859$
 $b = -0,129585$
Goodness of fit (r^2): 0,999026

A.3: Curva de calibração de hidroquinona com concentrações de 1, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹, obtida por HPLC, com coluna Shim-Pack CLC - ODS, detector de UV- espectrofotométrico em 265 nm, utilizando como fase móvel uma mistura de tampão fosfato em pH 2,5 com acetonitrila na proporção de 3:1, na vazão de 1,2 mL.min⁻¹, temperatura de forno de 40 °C .



Detector A (265nm)

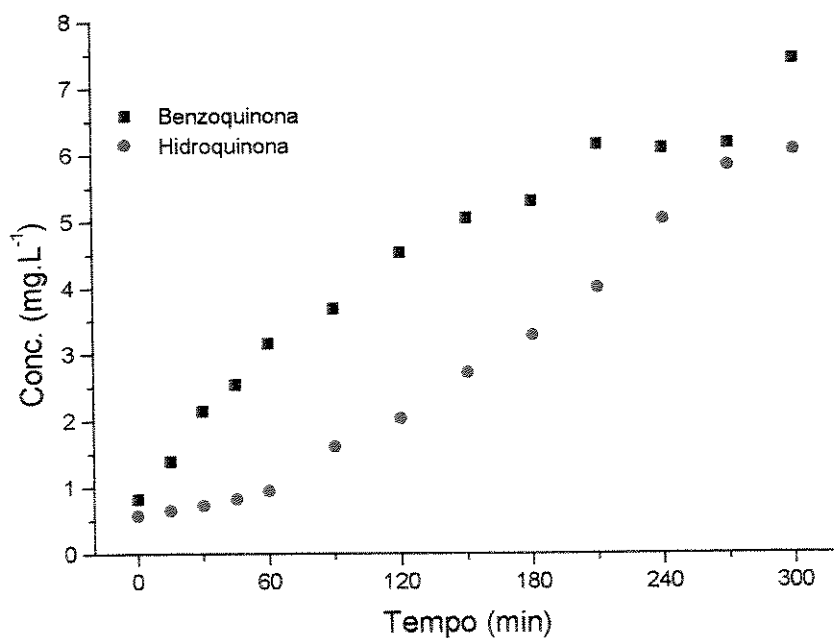
Pk #	Name	Retention Time	Area	ESTD concentration	Integration Codes
4	hidroquinona	3,100	8903	1,074	VV
8	benzoquinona	4,697	33313	3,805	BB
9	Fenol	8,417	451869	62,683	BB

Totals			494085	67,562	
--------	--	--	--------	--------	--

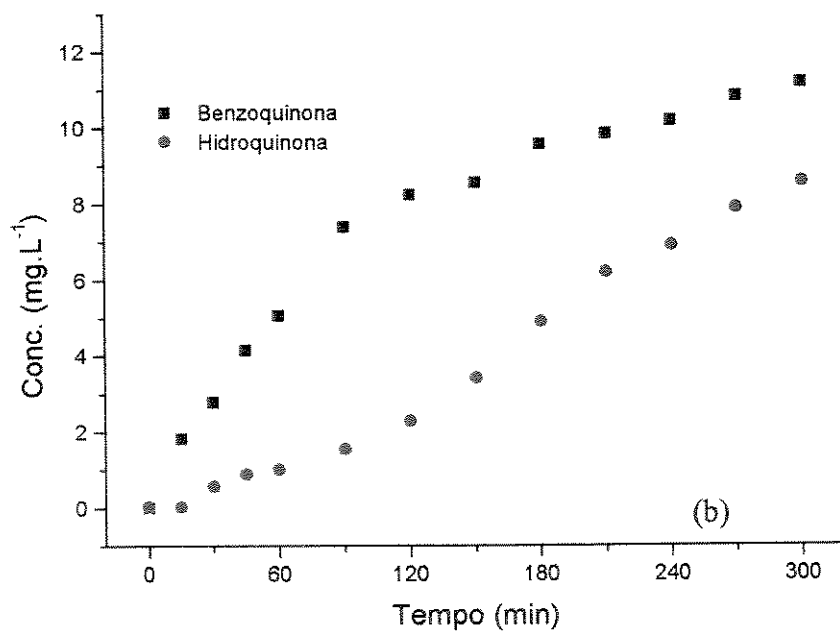
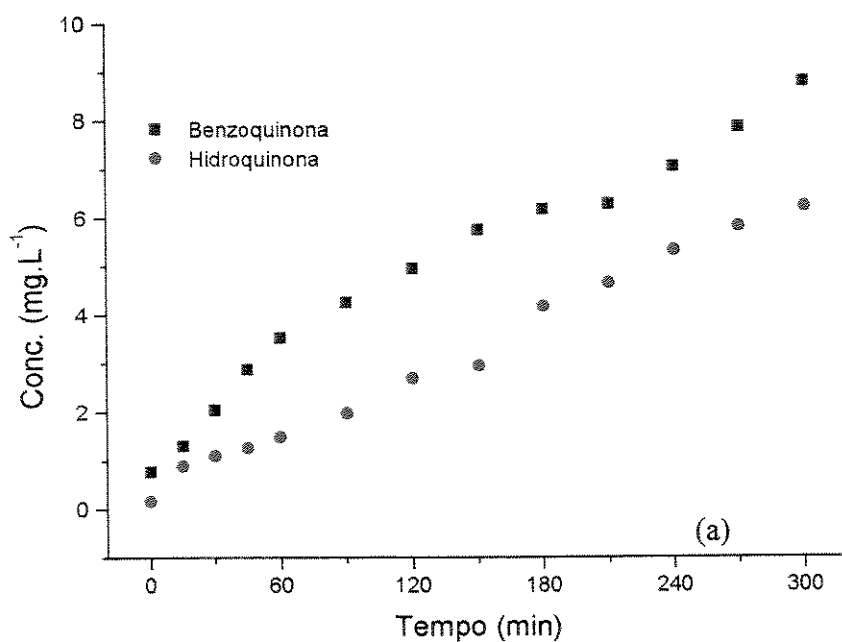
A.4: Cromatograma de uma amostra obtida a partir da eletrólise uma solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, utilizando uma distância anodo/catodo de 4 mm, com densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} , por um tempo de 270 minutos.

Apêndice B:

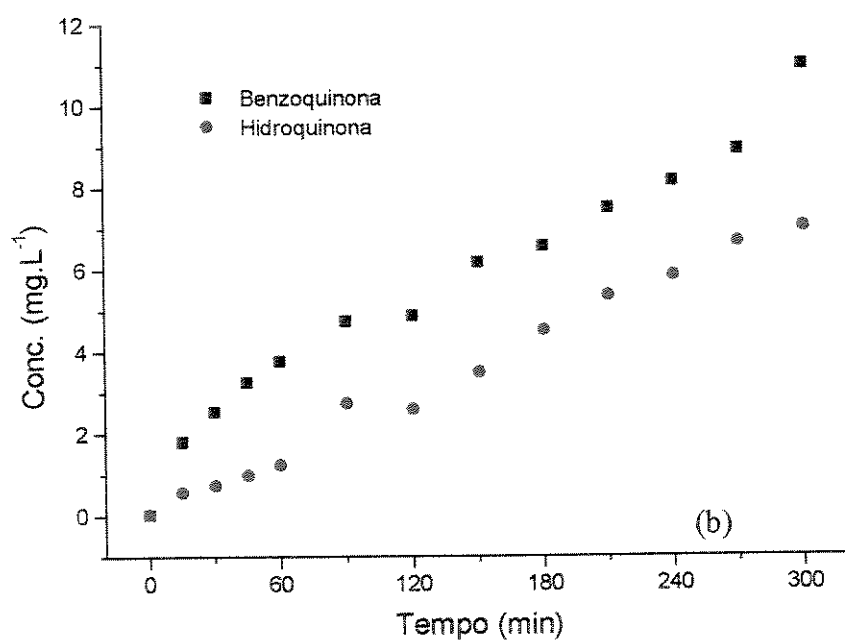
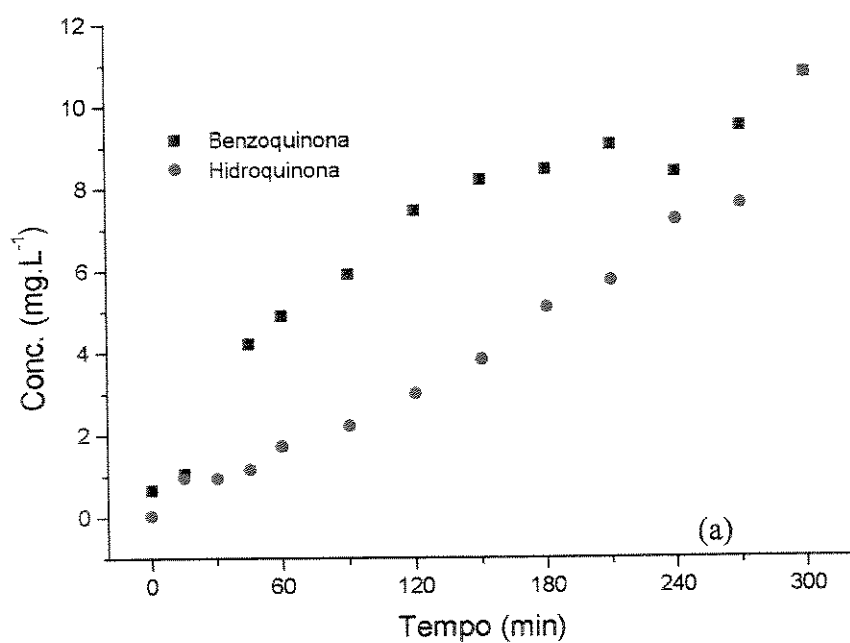
Teores de hidroquinona e benzoquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para os diferentes distâncias anodo/catodo, e densidades de corrente aplicadas.



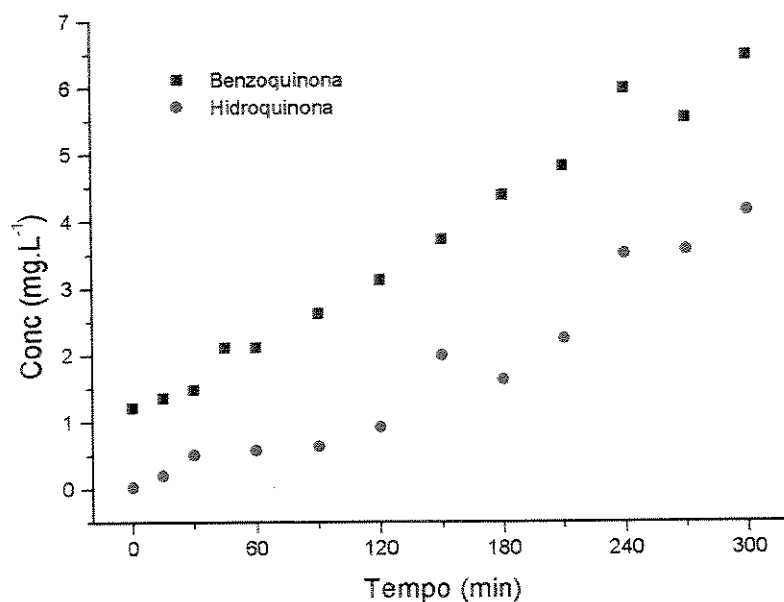
B.1: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 2 mm. Densidade de corrente aplicada de 15 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



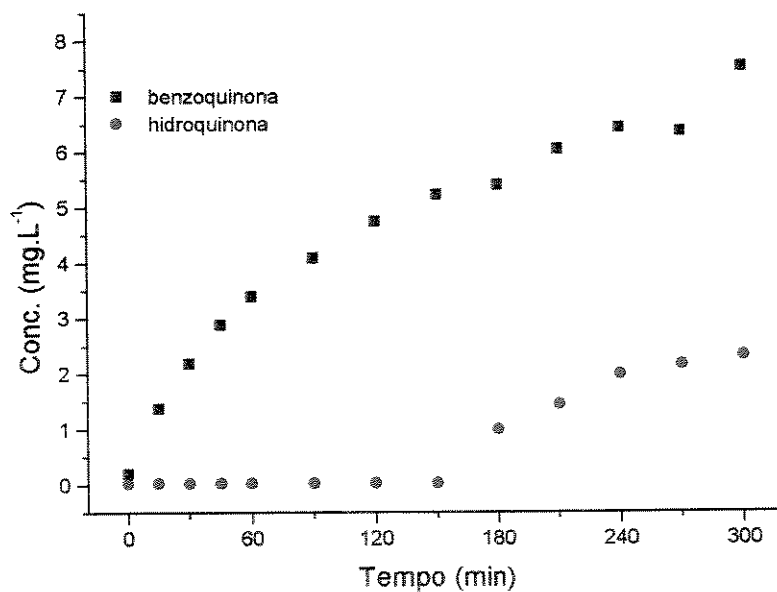
B.2: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 2 mm. Densidade de corrente aplicada de (a) 30 mA.cm⁻², (b) 50 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



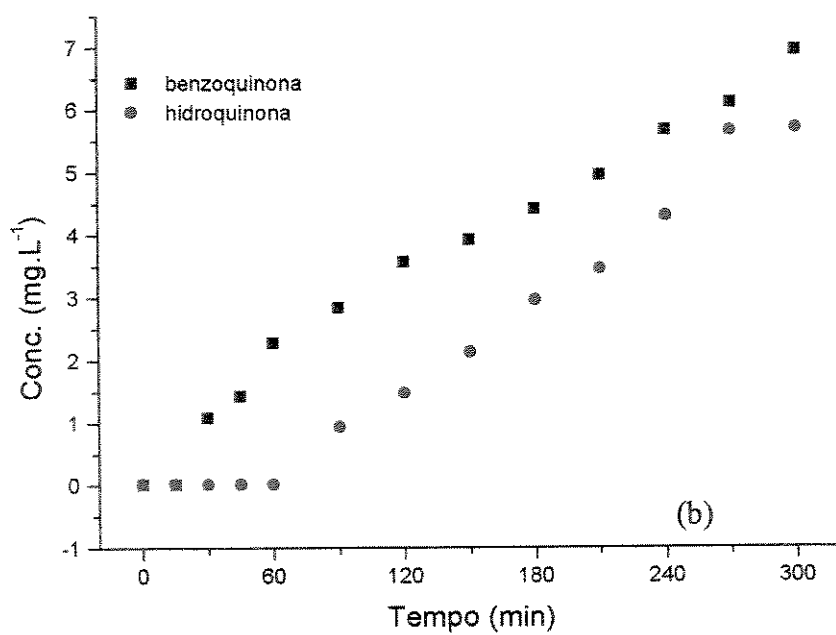
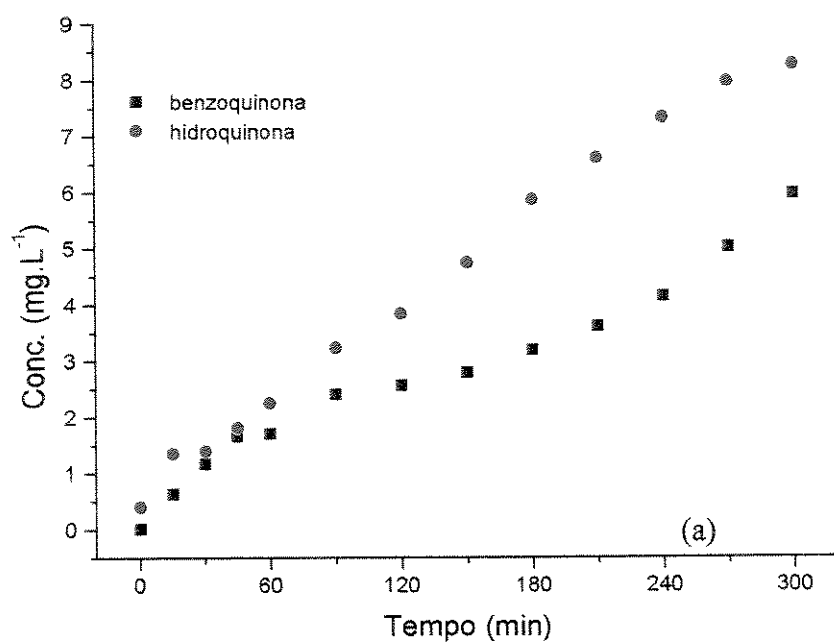
B.3: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/cátodo de 2 mm. Densidade de corrente aplicada de (a) 70 mA.cm⁻², (b) 100 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



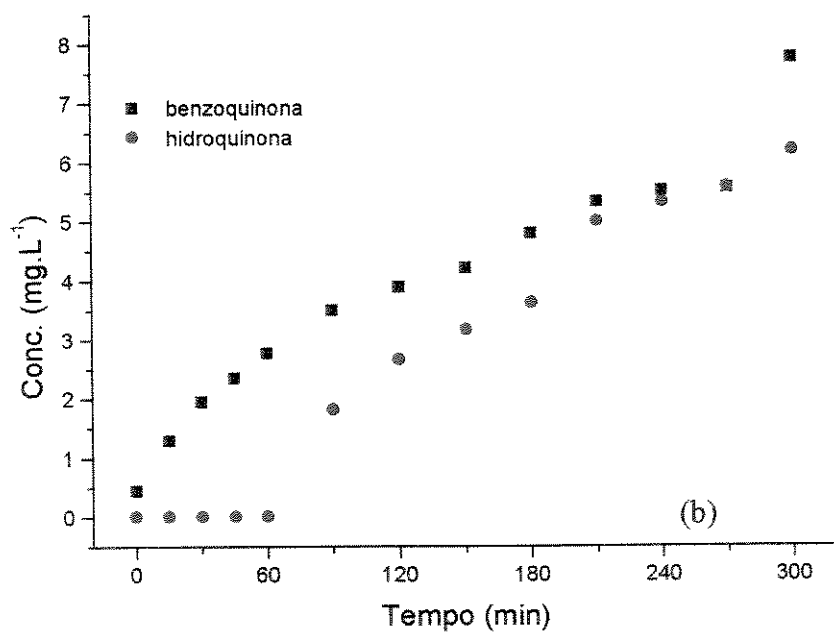
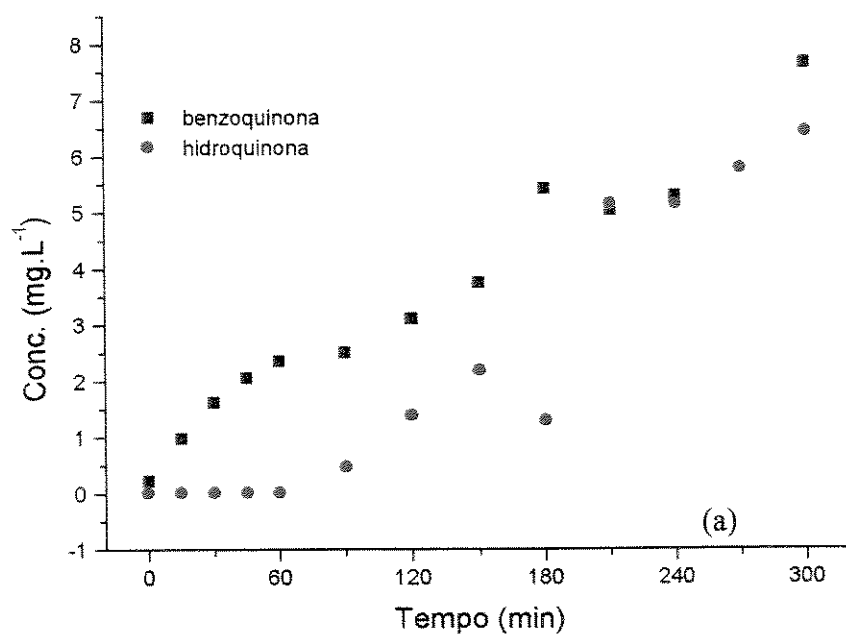
B.4: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 2 mm. Densidade de corrente aplicada de 150 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



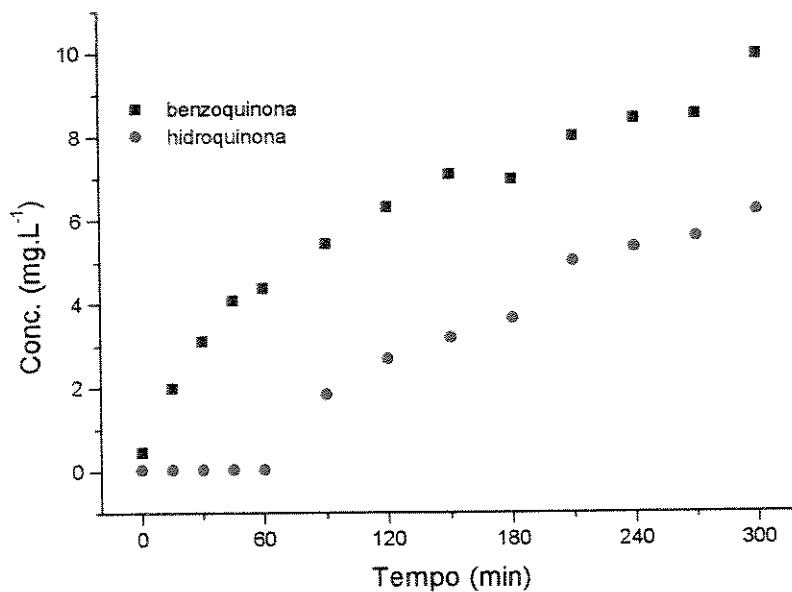
B.5: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 4 mm. Densidade de corrente aplicada de 15 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



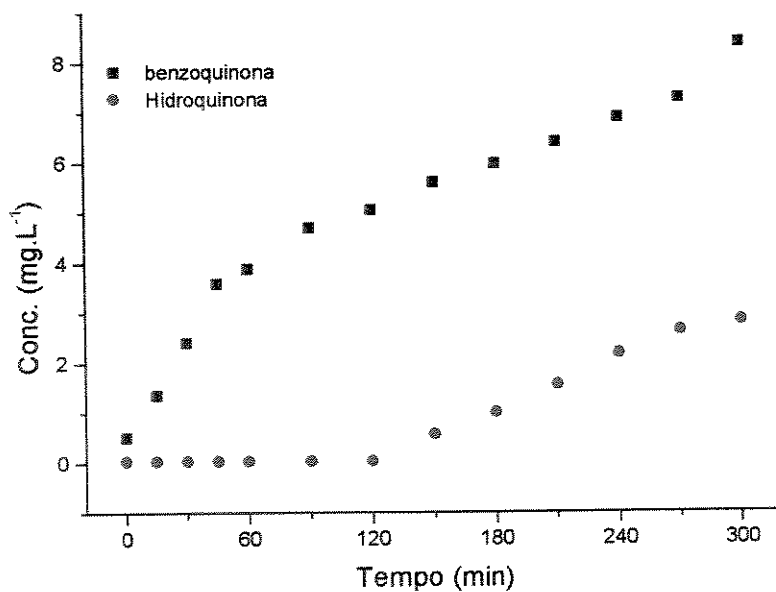
B.6: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 4 mm. Densidade de corrente aplicada de (a) 30 mA.cm⁻², (b) 50 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



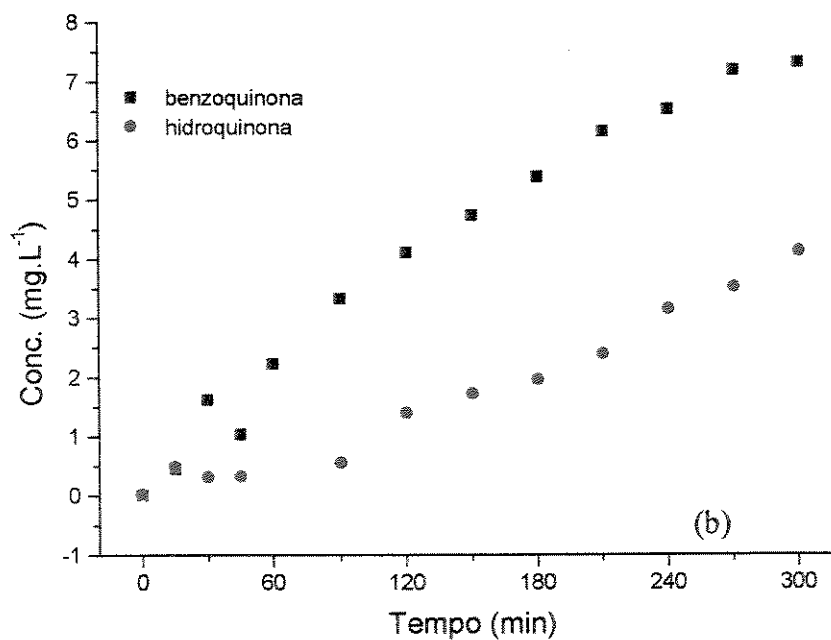
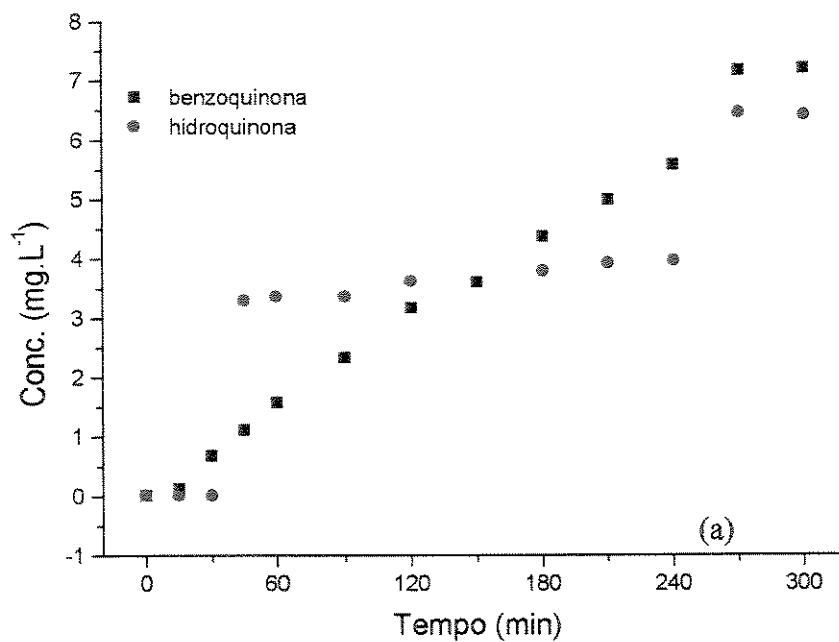
B.7: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 4 mm. Densidade de corrente aplicada de (a) 70 mA.cm⁻², (b) 100 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



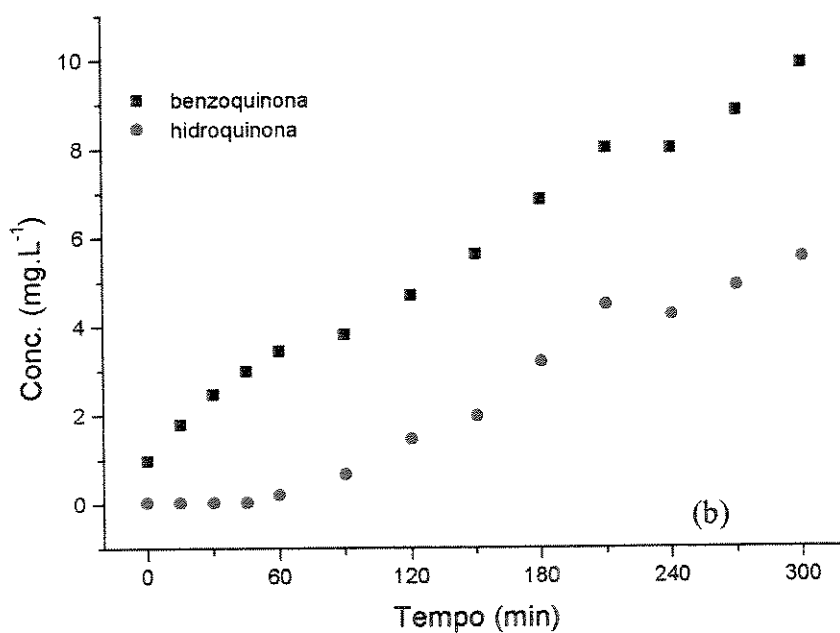
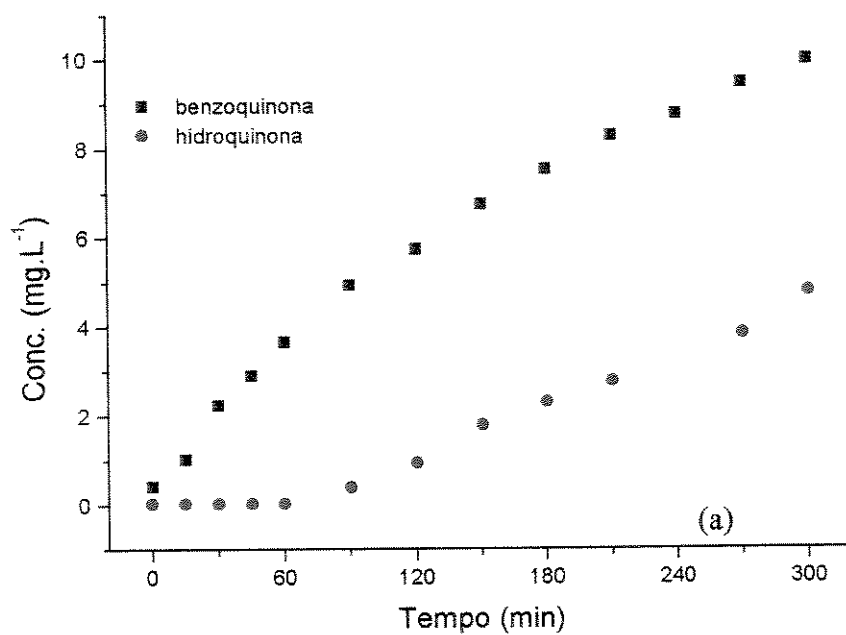
B.8: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 4 mm. Densidade de corrente aplicada 150 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



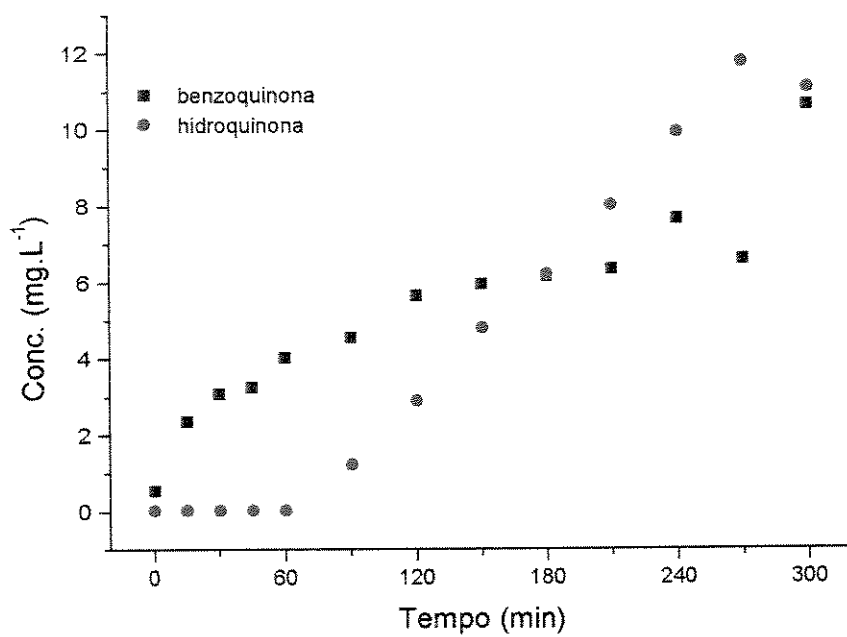
B.9: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 10 mm. Densidade de corrente aplicada 15 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



B.10: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 10 mm. Densidade de corrente aplicada (a) 30 mA.cm⁻², (b) 50 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



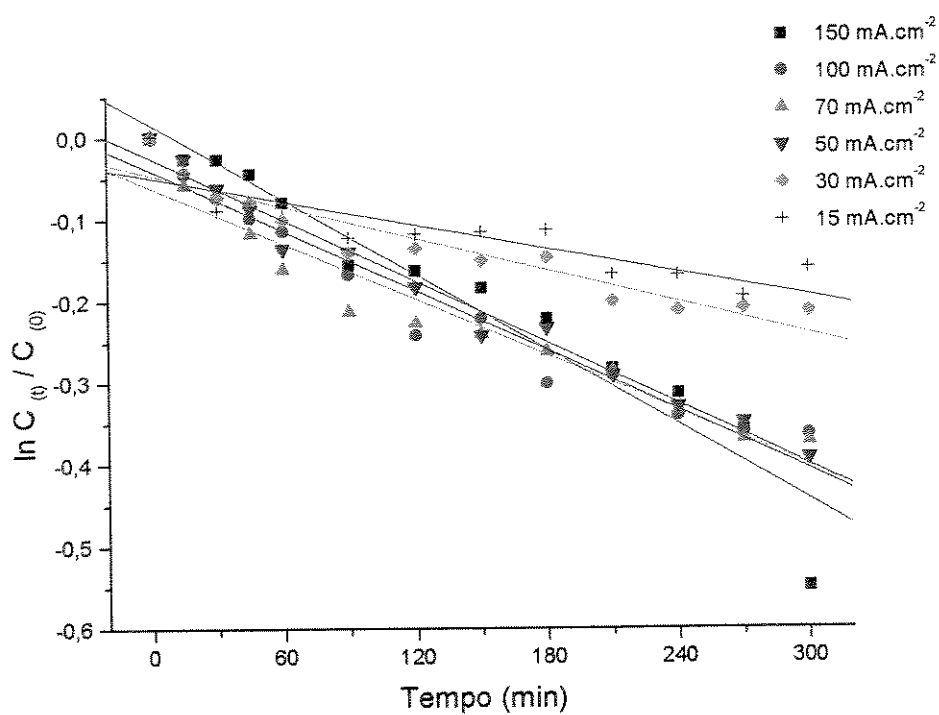
B.11: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 10 mm. Densidade de corrente aplicada (a) 70 mA.cm⁻², (b) 100 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.



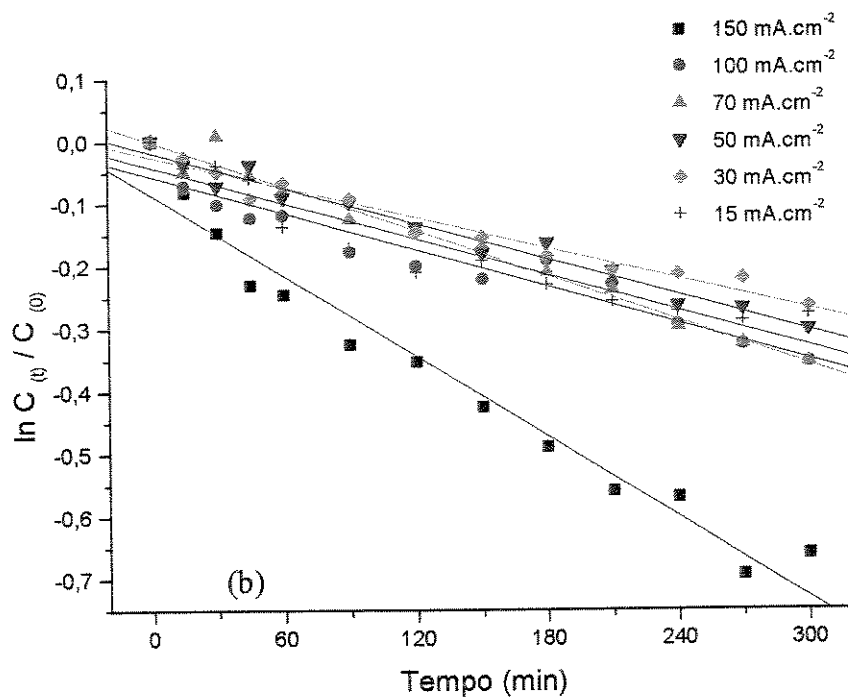
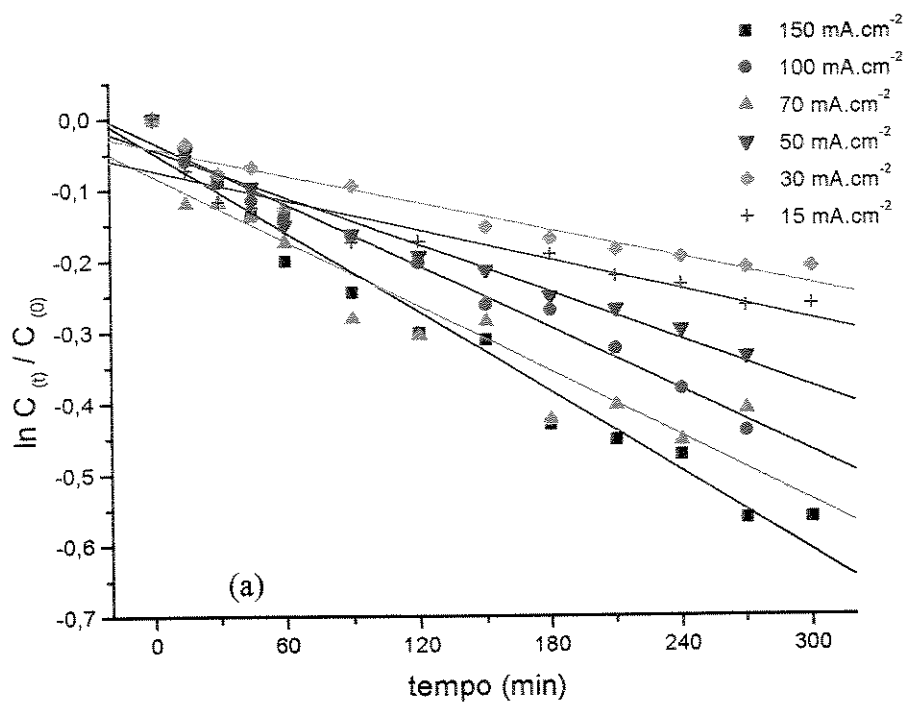
B.12: Teores de benzoquinona e hidroquinona obtidos a partir da conversão eletroquímica do fenol, para uma distância anodo/catodo de 10 mm. Densidade de corrente aplicada 150 mA.cm⁻². Vazão 120 L.h⁻¹.

Apêndice C:

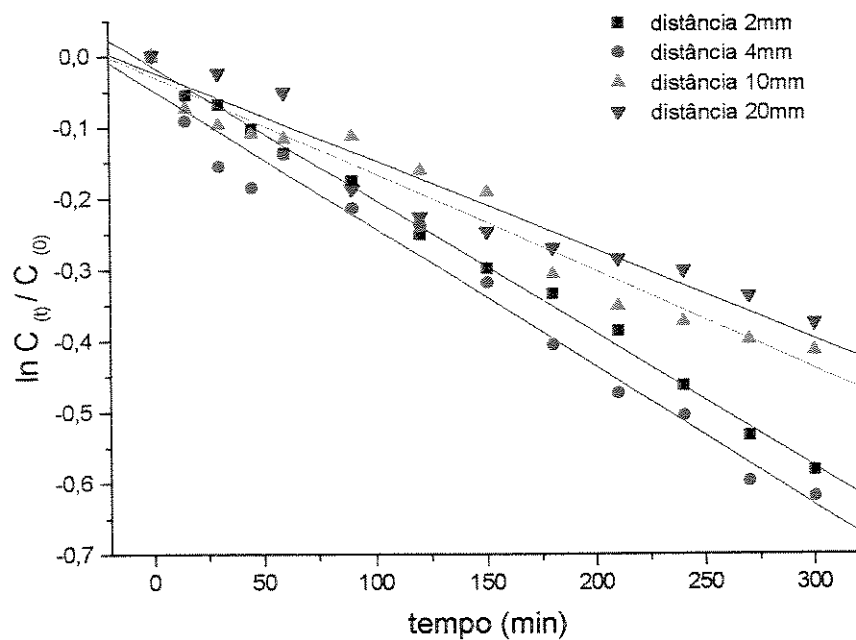
Gráficos relativos a $\ln(C(t)/C(0))$ em função do tempo de eletrólise, para os diferentes distâncias anodo/catodo, e densidades de corrente aplicadas.



C.1: $\ln C(t)/C(0)$ em função do tempo de eletrólise e da densidade de corrente aplicada. Distância 2 mm.
Vazão 120 L.h⁻¹. Velocidade linear de 0,478 m.s⁻¹.



C.2: $\ln C(t)/C(0)$ em função do tempo de eletrólise e da densidade de corrente aplicada. Distância (a) 4 mm. (b) 10 mm. Velocidade linear de (a) 0,238 m.s⁻¹ (b) 0,095 m.s⁻¹. Vazão 120 L.h⁻¹



C.3: $\ln C(t)/C(0)$ em função do tempo de eletrólise e da densidade de corrente aplicada e da distância anodo/catodo. Velocidade linear de $0,119 \text{ m.s}^{-1}$.