UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

***Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e
formaldeído***

Ana Luiza de Toledo Fornazari

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo, como
requisite para obtenção do título de mestre em
Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos

2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 24/02/2010

Ana Luiza de Toledo Fornazari

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Fornazari, Ana Luiza de Toledo

Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído. / Ana Luiza de Toledo Fornazari. -- São Carlos, IQSC, 2010. 86p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2009.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

1. Tratamento eletroquímico. 2. Fenol. 3. Formaldeído. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedico este trabalho especialmente...

...ao meu pai Yoris (*in memoriam*) pelo amor e apoio em
todas as fases da minha vida...

... à minha mãe Esther, pelo amor incondicional, paciência e
incentivo por todas as etapas que passei... e ao Bolacha, pela
companhia mais fiel e carinhosa.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Artur de J. Motheo pela a oportunidade de realizar este trabalho, orientação e crescimento científico;

Ao Prof. Dr. Geoffroy R. P. Malpass (UFABC) pela amizade, paciência e ajuda em todas as etapas desta pesquisa;

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica Interfacial: Luciano, Josias, Herbert, Fernanda, Bruno, Patrícia, João, Daniela, Jéssica e Carla.

Ao Douglas W. Miwa, técnico do Laboratório de Eletroquímica Interfacial do IQSC-USP, pela ajuda em geral.

Aos funcionários do IQSC: Márcio (MEV), à seção de informática, à oficina de vidro, à oficina mecânica, à oficina elétrica, às meninas da limpeza, principalmente à Dona Eva, que sempre me deu muito carinho, e às secretárias de Pós-Graduação do IQSC-USP, Andréia e Sílvia pela simpatia e muita paciência;

Aos amigos de laboratório que tornaram o ambiente de trabalho um lugar muito agradável: Leandro Doidão, Dai, Sandrinha, Rodrigo Vilão e Vê.

Aos meus amigos mais queridos: Rô, Carioca, Dri, Ewerton, Fê, Mestre, Rubinho, Lilica, Barbieri, Lu, Géssica, Felipão, Espingarda, Rondinelli, Fabrício, Hércules, Sandra, Thelma e, principalmente à Claudinha.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado, e,

A todos que, de alguma forma, contribuíram, mas não foram mencionados...

Obrigada!!

“Pode ser que um dia tudo acabe...
Mas, com a amizade construiremos tudo novamente,
Cada vez de forma diferente.
Sendo único e inesquecível cada momento
Que juntos viveremos e nos lembraremos para sempre.
Há duas formas para viver a sua vida:
Uma é acreditar que não existe milagre.
A outra é acreditar que todas as coisas são um milagre.”

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo da degradação eletroquímica de fenol, formaldeído e misturas de fenol-formaldeído sobre ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). Foi utilizado um ADE comercial (composição nominal $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$), em uma célula eletroquímica de compartimento único sob agitação constante. As concentrações utilizadas nas misturas de fenol-formaldeído foram similares às concentrações encontradas no efluente fornecido pela indústria de resinas fenólicas Schenectady Crios, localizada na cidade de Rio Claro, SP. No final do trabalho também foi feita a degradação eletroquímica do efluente industrial com os melhores parâmetros. O recobrimento do ADE foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises de Energia Dispersiva de Raios X (EDX). A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica na ausência e na presença das substâncias orgânicas sob estudo. Durante as eletrólises, a degradação das substâncias inicialmente presentes em solução foi verificadas por análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Carbono Orgânico Total (COT). Os subprodutos formados (ácido fórmico, benzoquinona, hidroquinona, catecol e resorcinol) também foram identificados e quantificados por CLAE. Cálculos de estimativa do consumo energético também foram realizados para cada eletrólise. Foram variados os seguintes parâmetros: as densidades de corrente aplicadas, o controle da temperatura das soluções durante as eletrólises, o pH e as concentrações iniciais de fenol e formaldeído contidas nas soluções. O decaimento das concentrações das substâncias orgânicas apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem. Observou-se que quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a taxa de remoção de COT, porém o consumo energético também é maior. Não se obteve a mineralização total do poluente, porém foi possível atingir uma remoção de aproximadamente 90% de COT para as soluções contendo apenas formaldeído, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} durante 2 horas de eletrólise. Foi possível a identificação e a quantificação dos subprodutos presentes nas soluções e no efluente industrial. As degradações eletroquímicas realizadas sem o controle da temperatura das soluções obtiveram um consumo energético menor e maior remoção de COT.

ABSTRACT

In this work presents the study of electrochemical degradation of phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures at dimensionally stable anodes (DSA[®]). Commercial DSA[®] electrodes (nominal composition: Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂,) were employed in a single compartment electrochemical cell under constant agitation. The concentrations used for the mixtures of phenol-formaldehyde were similar to concentrations found in effluent provided by the phenolic resin producer Crios Schenectady, located in Rio Claro, São Paulo state. In the final stage of the present study, the electrochemical degradation of real industrial effluent was performed employing the best parameters observed for the simulated effluents. The oxide coating of the electrode was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X Ray analyses (EDX). The electrochemical characterization of the DSA[®] was performed using cyclic voltammetry in the absence and presence of organic substances. The degradation of the substances initially present in solution were monitored by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Total Organic Carbon (TOC) analyses. The products formed (formic acid, benzoquinone, hydroquinone, catechol and resorcinol) were also identified and quantified by HPLC. Estimates of the energy consumption were also performed for each electrolysis. The current densities applied, the concentrations of organic substance of the solution were varied during the electrochemical oxidation. The concentration decay of organic substances displayed pseudo first order kinetics of. It was observed that the higher the applied current density, the higher the TOC removal rate , but the energy consumption is higher. Total mineralization was not attained, but removals of approximately 90% of TOC were shown to be possible. It was possible the identification and quantification of products into the solutions and industrial effluents. The electrochemical degradation carried out without controlling the temperature of the solutions obtained a lower energy consumption and higher removal of TOC.

ÍNDICE

Preâmbulo.....	19
Capítulo I – Introdução.....	21
1.1. Água.....	21
1.2. Tratamentos de efluentes mais utilizados pela indústria.....	23
1.3. Ânodos dimensionalmente estáveis.....	24
1.3.1 Tratamento eletroquímico.....	26
1.4. Compostos Orgânicos.....	27
1.4.1. Fenol.....	27
1.4.2. Formaldeído.....	28
1.4.3. Resinas fenólicas.....	29
1.5. Mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos utilizando os ADEs.....	31
1.5.1. Mecanismo de oxidação eletroquímica para o fenol.....	33
<i>1.5.1.1. Mecanismo de oxidação eletroquímica para o fenol em meio alcalino e na presença de cloreto.....</i>	<i>35</i>
1.5.2. Mecanismo de oxidação eletroquímica para o formaldeído.....	36
1.6. Técnicas de caracterização de eletrodos.....	37
1.6.1. Análises ex situ.....	38
<i>1.6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<i>38</i>

1.6.1.2. <i>Análise de Energia Dispersiva de Raios X</i>	38
1.6.2. <i>Análises in situ</i>	39
1.6.2.1. <i>Voltametria Cíclica</i>	39
1.7. Técnicas para análises dos compostos orgânicos.....	40
1.7.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	40
1.7.2. Carbono Orgânico Total.....	41
Capítulo II – Experimental	42
2.1. Caracterização <i>ex situ</i> do ânodo dimensionalmente estável.....	42
2.1.1. Análises de MEV e EDX.....	42
2.2. Caracterização <i>in situ</i> do ânodo dimensionalmente estável.....	43
2.2.1. Voltametria Cíclica.....	43
2.2.2 - Célula eletroquímica e eletrodos.....	43
2.3. Procedimento experimental.....	45
2.3.1. Voltametria cíclica.....	45
2.3.2. Eletrólises.....	45
2.3.3. Reagentes e soluções.....	46
2.3.4. Análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	46
2.3.5. Análises de Carbono Orgânico Total.....	47
Capítulo III - Resultados e discussão	48
3.1. Caracterização <i>ex situ</i> dos ânodos dimensionalmente estáveis.....	48
3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48

3.1.2. Análises de Energia Dispersiva de Raios X.....	50
3.2. Caracterização in situ dos ânodos dimensionalmente estáveis.....	50
3.2.1. Voltametria cíclica.....	50
3.2.1.1. <i>Condicionamento da superfície do eletrodo</i>	50
3.3. Caracterização in situ do ânodo na presença do poluente orgânico.....	51
3.3.1. Respostas voltamétricas.....	51
3.3.1.1. <i>Comportamento voltamétrico do formaldeído</i>	51
3.3.1.2. <i>Comportamento voltamétrico do fenol</i>	52
3.3.1.3. <i>Comportamento voltamétrico para a mistura de fenol-formaldeído</i>	53
3.4. Degradações eletroquímicas das misturas compostas por fenol-formaldeído	54
3.4.1. Análises de COT.....	58
3.4.2. Estimativa de consumo energético.....	59
3.5. Degradações eletroquímicas de formaldeído.....	61
3.6. Degradações eletroquímicas de fenol.....	63
3.7. Análises dos subprodutos.....	65
3.7.1. Análises dos subprodutos da degradação do fenol.....	65
3.7.2. Análises dos subprodutos da degradação do formaldeído.....	69
3.8. Degradação eletroquímica do efluente industrial.....	72
3.9. Degradações eletroquímicas realizadas sem o controle da temperatura.....	76
Capítulo IV – Conclusões	78
Referências	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa da escassez mundial de água.....	22
Figura 1.2. Foto panorâmica da Schenectady Crios S.A.....	30
Figura 1.3. Fluxograma (a) do processo de produção da resina fenólica e (b) de geração de águas de efluentes da Schenectady Crios S.A, em destaque, as características do efluente real utilizado nesta pesquisa.....	31
Figura 1.4. Possível mecanismo para a formação do filme polimérico.....	33
Figura 1.5. Proposta mecanística sugerida por Gattrell e Kirk, (onde R = H ou um anel adjacente na estrutura polimérica).....	34
Figura 1.6. Mecanismo da degradação eletroquímica de fenol proposto por Comninellis e Pulgarin ²⁷	35
Figura 1.7. Mecanismo de oxidação para o formaldeído proposto por Motheo et.al., onde as etapas 1 e 3 representam caminhos “não ativos”, as etapas 2, 4 e 5 representam caminhos “ativos” e a etapa 6, decomposição ³⁰	37
Figura 2.1. (a) Representação do arranjo experimental e (b) foto da cela eletroquímica utilizada no estudo das degradações.....	44
Figura 2.2. Ilustrações dos eletrodos (a) de trabalho, ADE de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e (b) contra eletrodo em chapa de titânio.....	44
Figura 3.1. (A) micrografia do ADE comercial novo, (B) micrografia do ADE comercial após o condicionamento e (C) micrografia do ADE comercial após a realização das eletrólises.....	49

Figura 3.2. Voltamograma cíclico registrado para o eletrodo de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ (—) antes e (—) após condicionamento drástico (i = 50 mA cm⁻² durante 1 h) (pH = 5, v = 50 mV s⁻¹, T = 25 ± 3 °C, A = 1,8 cm²)..... 51

Figura 3.3. Efeito da concentração de FA na resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, (—) 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ depois do CD, (—) 3,40x10⁻², (—) 1,35x10⁻¹ e (—) 2,70x10⁻¹ mol dm⁻³ (v = 50 mV s⁻¹, T = 25 ± 3°C)..... 52

Figura 3.4. Efeito da concentração de fenol na resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, (—) 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ depois do condicionamento do eletrodo e (—) 4,25x10⁻⁴ mol dm⁻³ de fenol (v = 50 mV s⁻¹, T = 25 ± 3°C)..... 53

Figura 3.5. Resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, para a solução contendo (—) 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ depois do condicionamento do eletrodo e (—) solução contendo a mistura fenol – formaldeído, com 4,25x10⁻⁴ mol dm⁻³ de fenol e 6,70x10⁻² mol dm⁻³ de formaldeído (v = 50 mV s⁻¹, T = 25 ± 3°C)... 54

Figura 3.6. Variação da concentração de formaldeído em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente (●) 10, (●) 20, (●) 40 e (●) 50 mA cm⁻¹. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, [HCHO]₀ = 0,067 mol dm⁻³, CLAE: coluna HPX, T_{formo} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 210 nm)..... 55

Figura 3.7. Variação da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente (●) 10, (●) 20, (●) 40 e (●) 50 mA cm⁻¹. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, [C₆H₅OH]₀ = 4,25 x 10⁻⁴ mol dm⁻³, CLAE: coluna C18, T_{formo} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm)..... 55

Figura 3.8. Exemplo da determinação da curva cinética de pseudo 1^a ordem para a oxidação da solução composta pela mistura de fenol – formaldeído para 40 mA cm⁻²

em relação ao (●) fenol e (●) formaldeído (C corresponde a concentração da substância orgânica no tempo t (C_t) e no tempo inicial (C_0))..... 56

Figura 3.9. Determinação das constantes de velocidades de oxidação em relação ao (●) fenol e ao (●) formaldeído durante as eletrólises da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, realizadas em diferentes densidades de correntes e cada eletrólise com duração de 2 h..... 58

Figura 3.10. Porcentagem de remoção de COT em função das diferentes densidades de correntes aplicadas na degradação da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, cada degradação com duração de 2 h ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol)..... 59

Figura 3.11. Estimativa do consumo energético para as soluções compostas pelas misturas de fenol-formaldeído ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol) para as diferentes densidades de correntes (10, 20 40 e 50 mA cm^{-2}) aplicadas..... 60

Figura 3.12. Variação da concentração de formaldeído em função do tempo de eletrólise em 40 mA cm^{-1} . (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $[\text{HCHO}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna HPX, $T_{\text{formo}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – $0,0003 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV – $\lambda = 210 \text{ nm}$)..... 62

Figura 3.13. Determinação da constante de velocidade de degradação para a solução de formaldeído ($[\text{HCHO}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$) em 40 mA cm^{-2} 61

Figura 3.14. Variação da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise com uma densidade de corrente aplicada de 40 mA cm^{-2} (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{formo}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$)..... 64

Figura 3.15. Determinação da constante de velocidade de degradação para a solução de fenol ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em 40 mA cm^{-2} 64

Figura 3.16. Conjunto de 7 cromatogramas obtidos pelas alíquotas retiradas durante a eletrólise de uma solução de fenol ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) nos seguintes tempos: (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90 e (—) 120 min. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna C18, T_{forro} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm)..... 66

Figura 3.17. Cromatograma obtido pela alíquota retirada após 1 hr de eletrólise de fenol com destaque para o intervalo de tempo de retenção entre 2 a 6 min. Input: O mesmo cromatograma com o tempo de corrida total. ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna C18, T_{forro} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm)..... 66

Figura 3.18. Variação da concentração dos diferentes subprodutos formados durante a degradação eletroquímica de fenol, sendo (—) benzoquinona, (—) resorcinol e (—) hidroquinona, em (A) o comportamento sendo a concentração inicial composta pela mistura fenol-formaldeído e (B) solução contendo apenas fenol. Input: ampliação do comportamento da concentração de hidroquinona. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HCHO}] = 0,0067 \text{ mol dm}^{-3}$ CLAE: coluna C18, T_{forro} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm)..... 68

Figura 3.19. Conjunto de 7 cromatogramas obtidos pelas alíquotas retiradas durante a eletrólise de uma solução de formaldeído ($[\text{CHOH}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$) nos seguintes tempos: (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90 e (—) 120 min e em dois detectores diferentes, sendo: (A) índice de refração e (B) UV (λ = 210 nm). (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, $[\text{HCHO}]_0 = 0,067 \text{ mol}$)..... 70

Figura 3.20. Cromatograma obtido pela alíquota retirada após 1 hr de eletrólise de formaldeído. Input: O mesmo cromatograma com intervalo de tempo menor, obtido utilizando o detector de índice de refração. ($[\text{CHOH}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$,

Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna HPX, T_{forno} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹)...... 71

Figura 3.21. Cromatograma obtido pela alíquota retirada após 1 hr de eletrólise de formaldeído obtido utilizando o detector de UV com λ em 210 nm. ([CHOH]₀ = 0,067 mol dm⁻³, Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna HPX, T_{forno} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹)...... 71

Figura 3.22. Variação da concentração de ácido fórmico formado durante a degradação eletroquímica de formaldeído, sendo (—) uma solução composta pela mistura fenol-formaldeído e (—) uma solução contendo apenas formaldeído. ([HCHO]₀ = 0,067 mol dm⁻³ e [C₆H₅OH] = 4,25 x 10⁻⁴ mol dm⁻³, Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna HPX, T_{forno} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹)...... 72

Figura 3.23. Variação da concentração de (A) formaldeído e (B) formaldeído em função do tempo de eletrólise em 40 mA cm⁻¹. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, CLAE: T_{forno} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹ com (A) coluna HPX, detector UV – λ = 210 nm e (B) coluna C18, detector UV – λ = 254 nm)...... 73

Figura 3.24. Determinação da curva cinética de pseudo 1^a ordem para a oxidação do efluente industrial aplicando um densidade de corrente de 40 mA cm⁻² em relação ao (●) fenol e (●) formaldeído (C corresponde a concentração da substância orgânica no tempo t (C_t) e no tempo inicial (C₀))...... 74

Figura 3.25. Variação da concentração de ácido fórmico formado durante a degradação eletroquímica do efluente industrial. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna HPX, T_{forno} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹)...... 75

Figura 3.26. Variação da concentração dos diferentes subprodutos formados durante a degradação eletroquímica do efluente, sendo (—) benzoquinona, (—)

resorcinol e (—) hidroquinona. Input: ampliação do comportamento da concentração de hidroquinona. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, CLAE: coluna C18, T_{formo} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm)..... 75

Figura 3.27. Estimativa do consumo energético para as soluções compostas pelas misturas de fenol-formaldeído (0,067 mol dm⁻³ de formaldeído e 4,25x10⁻⁴ mol dm⁻³ de fenol) para as diferentes densidades de correntes (10, 20 40 e 50 mA cm⁻²) aplicadas e com e sem controle de temperatura das soluções durante as eletrólises..... 76

Figura 3.28. Comparação da porcentagem de remoção de COT em função das diferentes densidades de correntes aplicadas na degradação da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, cada eletrólise com duração de 2 h e com e sem controle da temperatura (0,067 mol dm⁻³ de formaldeído e 4,25 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ de fenol)..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do fenol.....	28
Tabela 1.2. Propriedades físico-químicas do formaldeído.....	29
Tabela 3.1 - Composição nominal dos recobrimentos dos ânodos dimensionalmente estáveis utilizados	50
Tabela 3.2 – Estimativa do consumo (kWh kg^{-1}) e do custo energético ($\text{R\$ m}^{-3}$) para a solução contendo a mistura de fenol formaldeído ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol) para as diferentes densidades de correntes (10, 20 40 e 50 mA cm^{-2}) aplicadas	61
Tabela 3.3 - Constante cinética, porcentagem de remoção de COT, consumo energético (kWh kg^{-1}) e estimativa de gasto de consumo energético ($\text{R\$ m}^{-3}$) do formaldeído na eletrólise realizada por 2 horas, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}	63
Tabela 3.4 - Constante cinética, porcentagem de remoção de COT, consumo energético (kWh kg^{-1}) e estimativa de gasto de consumo energético ($\text{R\$ m}^{-3}$) do fenol na eletrólise realizada por 2 horas, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}	65
Tabela 3.5 - Subprodutos aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica do fenol ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, 40 mA cm^{-2} CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$)	67
Tabela 3.6 - Subprodutos aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica do formaldeído ($[\text{CHOH}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito	

suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna HPX, T_{forno} = 35 °C, fase
móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹). 72

Preâmbulo

A água é um recurso natural essencial, seja como componentes dos seres vivos, ou como meio de vida de várias espécies vegetais e animais, como elemento representativo de valores socioculturais ou como fator de produção de bens de consumo e produtos agrícolas. No Brasil são consumidos, em média, 246 m³ / habitante / ano, considerando todas as atividades em que a água é utilizada na agricultura e incluindo seu uso na indústria¹.

A poluição das águas é definida como qualquer alteração nas suas características físicas, químicas ou biológicas, que impedem que elas sejam utilizadas para fins pré estabelecidos. Assim, uma das maiores preocupações atuais com relação ao meio ambiente é o destino de efluentes oriundos de processos industriais. A poluição dos recursos hídricos é causa dessa grande preocupação, pois muitos centros populacionais são abastecidos por cursos ou corpos d'águas que recebem quantidades consideráveis de efluentes industriais, sejam estes tratados ou não^{1,2}.

As atividades industriais geram efluentes com características qualitativas e quantitativas muito diversificadas. Dependendo do tipo de indústria, os efluentes industriais podem conter elevadas concentrações de matéria orgânica, sólidos em suspensão, metais pesados, compostos potencialmente tóxicos, microorganismos patogênicos e substâncias teratogênicas, mutagênicas e cancerígenas¹.

Efluentes industriais contendo poluentes orgânicos como solventes clorados e aromáticos, resíduos de pesticidas e fenóis são os mais preocupantes. Esses efluentes devem ser tratados para permitir que a água utilizada no processo de produção possa ser novamente incorporada à fonte de onde foi retirada.

Soluções residuais de fenol são tradicionalmente tratadas por extração com solvente (por exemplo, o acetato de butila), seguido por tratamento biológico. Outros métodos descritos são a destilação, adsorção e a oxidação química, utilizando diferentes oxidantes, tais como H₂O₂, Cl₂, O₃, entre outros.

Um dos métodos mais empregados no tratamento do formaldeído é pela degradação biológica. Outros métodos são: reação entre H₂O₂ e NaOH e aquecimento do efluente, na faixa de temperatura de 100 a 300 °C, sob uma pressão de 20 a 2500 psi³.

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação eletroquímica de efluentes *simulados* contendo uma mistura de fenol-formaldeído e, posteriormente, de um efluente real, proveniente da indústria de resinas fenólicas Schenectady Crios S.A. (Rio Claro-SP). Neste estudo, um ânodo dimensionalmente estável (ADE) comercial de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi utilizado. Foram avaliados os efeitos da densidade de corrente aplicada e da concentração de contaminante (fenol e/ou formaldeído).

O trabalho constituiu das seguintes etapas:

- Caracterização do efluente fornecido pela Schenectady Crios S.A.;
- Degradação de soluções sintéticas preparadas a partir do fenol e do formaldeído isolados;
- Degradação de efluentes *simulados* contendo fenol e formaldeído;
- Degradação do efluente real.

A presente dissertação inicia-se com um capítulo introdutório (Capítulo I), o qual apresenta uma revisão bibliográfica sobre o tema abordado, seguido de um capítulo no qual são descritos os procedimentos experimentais utilizados (Capítulo II). Em seguida é apresentado um capítulo contendo os resultados com as respectivas discussões (Capítulo III). Finalmente as conclusões do trabalho são apresentadas no Capítulo IV, seguido da lista de referências bibliográficas⁴.

Capítulo I

Introdução

Este capítulo apresenta os principais conceitos e estudos utilizados para a realização deste projeto. Será discutida a importância do tratamento de efluentes industriais, principalmente os que contêm fenol e formaldeído. Serão apresentados os tratamentos utilizados usualmente para esse tipo de efluente e, em seguida o tratamento eletroquímico, mostrando suas principais vantagens e alguns estudos já realizados. Para finalizar, uma breve descrição das técnicas utilizadas.

1.1. Água

A escassez da água afeta mais do que 40% da população mundial, seja por razões políticas, econômicas ou climáticas. Cerca de 25% da população mundial sofre de problemas de saúde, ou de higiene, relacionados à água⁵. Estes valores tendem a serem cada vez mais altos, o que desperta a preocupação de órgãos políticos e governamentais, em função disso, a água e os problemas de escassez e contaminação relacionado a ela têm sido tema de estudos e conferências.

A extensão da escassez da água no mundo foi detalhada em um mapa elaborado pelo Instituto Internacional de Gerenciamento de Água (International Water Managment Institute – IWMI) e apresentado na Semana Mundial de Água em Estocolmo, Suécia em Agosto de 2007. Este mapa pode ser observado na Figura 1.1.

O total de água usada na produção agrícola a cada ano pode subir de 7,2 mil para 13,5 mil km³ até 2050. Segundo o diretor da IWMI, David Molden, a utilização de mais água para a agricultura e a expansão da área total de cultivo e criação para responder ao crescimento na demanda por alimentos, pode ser muito prejudicial ao meio ambiente.

Figura 1.1. Mapa da escassez mundial de água.

O Brasil concentra aproximadamente 12% da água doce do mundo. Este valor é suficiente para as necessidades do país, mas é necessário uma maior consciência da população, dado que 90% das atividades modernas, por exemplo, poderiam ser realizadas com água de reuso. Apesar de não ser própria para consumo humano, essa água poderia ser usada em outras atividades.

Os recursos hídricos utilizados na indústria (energia, transporte entre outras) devem ser monitorados, para o melhor aproveitamento da água. O controle de lançamento de efluentes no ambiente deve seguir a legislação e as leis já existentes, como uma das formas de participação no desenvolvimento sustentável. A indústria deve se responsabilizar pelo lançamento do seu efluente a fim de minimizar ou evitar que o processo produtivo acarrete em impactos ambientais.

O lançamento indevido de efluentes industriais de diferentes fontes ocasiona no meio ambiente, modificações nas características do solo e da água. Pelos dados da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE), 53% (aproximadamente 84 mil ton / dia) do resíduo coletado no Brasil são dispostos de maneira imprópria no meio ambiente⁶.

Embora exista uma preocupação em se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo. Dentro deste contexto, a contaminação do ambiente pode ser atribuída principalmente às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e celulose. No

entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos. Para essa contaminação, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais. Assim, o estudo de processos alternativos para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica⁷.

Deste modo, faz sentido o estudo e desenvolvimento de novos métodos de tratamento para efluentes industriais⁸⁻¹⁰.

1.2. Tratamentos de efluentes mais utilizados pela indústria

Os tratamentos de efluentes tradicionalmente utilizados pelas indústrias químicas são: o tratamento físico-químico e o tratamento biológico.

O tratamento físico-químico engloba o tratamento químico (como a oxidação e a desgasificação) e o tratamento físico (como a decantação e a lixiviação).

O tratamento biológico consiste na degradação da matéria orgânica por microorganismos na presença de nutrientes como fósforo, nitrogênio e enxofre. Esse processo consiste na oxidação dos compostos orgânicos a compostos mais simples como H_2O e CO_2 ¹. Este tipo de tratamento tem a desvantagem de ser demorado, apresenta custo elevado, à longo prazo; visto que a manutenção dos lagos tem que ser constante, e nem sempre o efluente é totalmente biodegradável, necessitando de um tratamento prévio ao biológico.

O processo de biodegradação se classifica em aeróbio, anaeróbio e combinado (aeróbio e anaeróbio). O processo combinado é o mais vantajoso economicamente para ser aplicado ao tratamento de efluentes industriais.

O processo aeróbio utiliza lagoas de aeração com profundidades típicas que variam de 1,5 a 5m em grandes áreas físicas. Esta digestão pode levar desde alguns dias até várias semanas dependendo da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) inicial e da desejada. No caso do tratamento anaeróbio a relação superfície/volume deve ser mínima, para a retenção de calor. Porém, neste

processo, além do ácido orgânico, observa-se a formação do gás. O processo combinado ocorre nas lagoas denominadas facultativas onde a superfície promove o tratamento aeróbio e o fundo o anaeróbio.

Na oxidação química, pesticidas, solventes orgânicos, olefinas, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, surfactantes e hidrocarbonetos clorados são oxidados por hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou por ozonização. A oxidação química pode levar à completa mineralização ou, na maioria dos casos, transformar os poluentes em produtos biodegradáveis que possam ser posteriormente submetidos aos processos aeróbios e/ou anaeróbios de biodegração¹. Porém, este tipo de tratamento tem a desvantagem da necessidade do uso de uma alta quantidade de oxidante a ser adicionado ao efluente, elevando o custo do processo e podendo gerar outros poluentes, muitas vezes até mais tóxicos.

1.3. Ânodos dimensionalmente estáveis

Entre os vários tipos de eletrodos aplicados à degradação de contaminantes orgânicos, os ânodos dimensionalmente estáveis, têm apresentado resultados promissores. Eles são constituídos de um suporte metálico, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica, misturas de óxidos eletricamente condutores¹¹. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação de uma camada de TiO_2 a partir do Ti metálico, durante a calcinação da mistura precursora¹². Os óxidos industriais mais comuns são formados por RuO_2 e TiO_2 ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica.

O sucesso dos ADEs ocorreu na década de sessenta ao resolver a problemática da indústria de cloro-soda. Os ânodos de grafite eram os ânodos mais utilizados na indústria de cloro-soda, porém possuía algumas desvantagens. A principal desvantagem dos eletrodos de grafite era o seu curto tempo de vida útil (aproximadamente de 6 meses a 1 ano).

Devido às limitações dos ânodos de grafite, na década de sessenta, Henry B. Beer observou que óxidos de metais nobres eram catalisadores melhores do que os metais puros. A partir disso, iniciaram-se as pesquisas de eletrodos revestidos por óxidos condutores, os quais apresentam as seguintes vantagens em relação aos ânodos de grafite¹²:

- Menor sobrepotencial anódico;
- Ótimas propriedades catalíticas,
- Estabilidade dimensional,
- Maior tempo de vida útil (aproximadamente 10 anos),
- Elevada área eletroquimicamente ativa,
- Eletrodos de diversos formatos (como chapa, malha e espiral)
- Menor custo de manutenção,
- Menor consumo de energia.

Embora os estudos utilizando eletrodo ADE tiveram início na década de 60, somente quando esses eletrodos começaram a ser aplicados na indústria cloro-soda os pesquisadores passaram a dar importância e estudar a funcionalidade do ADE. O primeiro artigo publicado na comunidade científica foi em 1971, por Trasatti e Buzzanca, alguns anos após as primeiras patentes registradas¹³.

A escolha da composição do recobrimento do eletrodo metálico é de suma importância, pois estes óxidos serão o catalisador da reação redox e também garantirão a estabilidade mecânica do eletrodo.

Assim, a pesquisa de novos materiais eletroquímicos tem como objetivo otimizar composições que permitam utilizar revestimentos relativamente finos e que apresentem um alto poder catalítico, seletividade e tenha alta resistência mecânica.

Hoje em dia, os ADEs de diferentes composições de óxidos, podem ser aplicados em várias funções, como por exemplo: em capacitores eletroquímicos para armazenamento de energia devido a sua alta área efetiva¹⁴; em medidores de pH devido a sua alta resistência em condições drásticas e na degradação eletroquímica de compostos orgânicos.

No Brasil a companhia De Nora do Brasil Ltda. comercializa eletrodos de duas composições as quais são, tradicionalmente usadas na indústria cloro-soda e na produção de gases especiais, 70% TiO_2 / 30% RuO_2 e 45% IrO_2 / 55% Ta_2O_5 . Em estudo anterior foi observado que o fenol pode ser oxidado sobre estes dois

materiais com custo aproximado de US\$ 6.00 por 10.000 L de efluente contendo 100 mg L⁻¹ fenol. Isto ainda é distante da economia possível usando sistemas tradicionais de biodegradação, mas indica que a tecnologia eletroquímica e materiais disponíveis comercialmente podem ser usados para tratamento de substâncias como fenol, ou seja, estes resultados indicam que ainda é necessário buscar meios para aumentar a eficiência energética do processo¹⁵.

1.3.1. Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico vem se destacando nos últimos 25 anos para o tratamento de efluentes contendo substâncias orgânicas.

A substância orgânica submetida a este tipo de tratamento é oxidada ou reduzida através de reações redox na superfície do ânodo ou do cátodo, ou seja, através dos processos eletroquímicos, que não geram lodo e não exigem a adição de qualquer reagente químico ou digestão por microrganismo, como os tratamentos convencionalmente utilizados.

Algumas das vantagens do tratamento eletroquímico serão apresentadas a seguir^{2,11,16-20}:

- *Facilidade de operação e automação*: os parâmetros utilizados (corrente e o potencial) são facilmente controlados o que facilita na automação de um sistema ou processo a ser utilizado;
- *Adição de oxidante*: não há necessidade da adição de qualquer composto oxidante, já que o elétron pode agir como único reagente; alguns pesquisadores utilizam o termo “*reagente limpo*”¹⁶;
- *Catalisador utilizado*: o catalisador encontra-se imobilizado em um suporte metálico condutor (frequentemente metálico), que evita problemas de separação destes catalisadores do meio reacional ao final do tratamento²;
- *Eletrodos de óxidos metálicos*: já são fabricados em escala industrial, sendo o ADE (ânodo dimensionalmente estável) utilizado com grande sucesso na eletroquímica.

Alguns trabalhos do Laboratório de Eletroquímica Interfacial já foram publicados sobre o emprego de processos eletroquímicos, dentre os quais podem

ser mencionados: o estudo sobre a descolorização de efluentes têxtil real¹⁹, oxidação de algumas formas de aldeídos²¹, degradação do pesticida atrazina^{22,23}.

1.4. Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos escolhidos para este estudo foram o fenol e o formaldeído, por serem moléculas orgânicas simples e por já obter várias pesquisas relacionadas com o tratamento eletroquímico.^{21,24-27}

1.4.1. Fenol

O fenol é um composto orgânico aromático que foi isolado pela primeira vez a partir de alcatrão de carvão pelo químico alemão Friedlieb Ferdinand Runge (1795 - 1867), em 1834²⁸.

À temperatura e pressão ambiente, o fenol é um sólido cristalino higroscópico. Quando puro, o fenol é um sólido branco. O fenol é muito solúvel em álcool etílico, em éter e em vários solventes polares. Possui uma solubilidade limitada em água, comportando-se como um ácido fraco¹⁷. Algumas propriedades físicas e químicas do fenol podem ser constatadas na Tabela 1.1²⁸.

O fenol puro pode ser utilizado para as seguintes aplicações: desinfetante⁵, como reagente em análises químicas, na medicina veterinária como agente anestésico, entre outros usos. A sua principal utilização (35%) está na produção de resinas poliméricas, como por exemplo, a baquelite^{5,17}. O fenol ainda pode ser convertido em xilenóis, alquilfenóis, clorofenóis, anilina e outros produtos secundários na produção de surfactantes, fertilizantes, explosivos, tintas, e assim por diante. O fenol também é um precursor para a síntese de produtos farmacêuticos como a aspirina²⁸.

O fenol possui um alto grau de insalubridade, mas não é classificado como carcinogênico para o homem. O fenol é prontamente absorvido pelas vias cutâneas,

digestivas respiratórias, esta última na forma de vapores. Os vapores de fenol são irritantes para as vias respiratórias e corrosivos para os tecidos. A ingestão de 1 g de fenol é mortal para o homem.

Tabela 1.1 - Propriedades físico- químicas do fenol²⁸

Fórmula	C ₆ H ₅ OH
Massa molar (g/mol)	94,11
T _{fus.} (°C)	40,90
T _{eb.} (°C)	181,7
Solubilidade na água	9,3 g / 100 mL
pK _a	9,89

1.4.2. Formaldeído

Os aldeídos podem ser representados pela fórmula simples RCHO, onde “R” pode ser H ou um grupo alifático, aromático ou um heterocíclico²⁸.

O formaldeído é a forma mais simples de aldeído (onde “R” é um H), este composto orgânico pode ser encontrado na natureza como um produto metabólico em plantas e animais, incluindo seres humanos; também pode ser encontrado como um produto de combustão incompleta (p. ex. na combustão da gasolina em veículos e na fumaça dos cigarros)²⁸.

O formaldeído é um gás incolor com um forte odor irritante, muito solúvel em água, e possui alta reatividade química. Algumas propriedades físico-químicas do formaldeído puro gasoso e em solução 37% em metanol se encontram na Tabela 1.2²⁸.

Devido à alta reatividade, os aldeídos são bastante empregados como intermediários em síntese orgânica. Os aldeídos apresentam também uma forte tendência de formar polímeros e trímeros e, por causa disso, alguns aldeídos são mantidos na presença de estabilizadores (p. ex. formaldeído com 8 a 15 % de metanol)²⁸.

Tabela 1.2. Propriedades físico-químicas do formaldeído

	Puro (gasoso)	estabilizado com metanol (37%) (líquido volátil)
Fórmula	CH₂O	
Massa molar (g/mol)	30,03	
T _{fus.} (°C)	-92	
T _{eb.} (°C)	-19,05	96
Solubilidade na água	>55%	

A exposição ao formaldeído pode causar irritação na pele e, em alguns casos, dermatite alérgica de contato⁸. Segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer, quando inalado ou quando há uma exposição prolongada em ambientes fechados, mesmo em baixas concentrações, o formaldeído pode causar problemas no aparelho digestivo e câncer¹.

1.4.3. Resinas fenólicas

As resinas fenólicas são produtos da policondensação de fenóis e aldeídos (principalmente o formaldeído).

A primeira resina fenólica obtida foi a baquelite, proveniente da reação de policondensação entre fenol e formaldeído. Esta resina foi desenvolvida pelo químico e físico belga Leo Hendrik Baekeland, que conseguiu, por volta de 1909, viabilizar um método de reações controladas de polimerização, produzindo a baquelite em escala comercial.

Estas resinas são utilizadas em vários produtos como: resinas para a madeira, fabricação de molduras, autopeças, tintas, adesivos, entre outros^{29,30}.

As resinas fenólicas em si não apresentam risco à saúde ou ao meio ambiente. Por outro lado, o efluente característico deste tipo de indústria tem como principais componentes o fenol e o formaldeído, ambas em baixa concentração. Devido à toxicidade, existem restrições em relação à concentração de fenol que pode ser descartada em recursos hídricos¹⁶.

Figura 1.2. Foto panorâmica da Schenectady Crios S.A.

A remoção do fenol de águas residuais é de interesse ambiental devido à alta demanda química de oxigênio (DQO) e toxicidade. A resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estabelece que o limite aceitável de compostos fenólicos em efluentes industriais é de $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Em adição, o limite em corpos aquáticos destinado ao abastecimento doméstico e em águas destinadas à navegação no Brasil é de $0,1 - 10 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ ³¹.

Neste trabalho utilizou-se um efluente real proveniente da Schenectady Crios S.A., indústria de resina situada na cidade de Rio Claro, SP. Na Figura 1.2 pode-se observar uma vista panorâmica da indústria. Em seguida, na Figura 1.3, segue um fluxograma do processo de produção de resinas fenólicas e da geração de águas de efluentes da indústria.

Figura 1.3. Fluxograma (a) do processo de produção da resina fenólica e (b) de geração de águas de efluentes da Schenectady Crios S.A, em destaque, as características do efluente real utilizado nesta pesquisa.

1.5. Mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos utilizando os ADEs

O mecanismo aceito pela comunidade científica para a degradação de compostos orgânicos ocorre da seguinte maneira²⁴: inicialmente ocorre uma evolução simultânea de oxigênio sobre um ânodo de metal oxidado MO_x. Nesta proposta, a água ou a hidroxila em meio básico é descarregada sobre o ânodo para produzir radicais hidroxilas adsorvidos de acordo com a equação 1.

onde MO_x é o óxido em seu estado estável (p. ex. RuO_2). Em seguida, o mecanismo depende da natureza do recobrimento do eletrodo. Os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio, presentes no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido, formando um óxido superior ($MO_{(x+1)}$). Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores são chamados de *ativos* devido a sua interação do radical $\cdot OH$ com a superfície do eletrodo. Os ADEs de RuO_2 e IrO_2 são dois exemplos de eletrodos *ativos*.

Na ausência de quaisquer orgânicos oxidáveis, os oxigênios ativos adsorvidos quimicamente ou fisicamente produzem a geração de gás oxigênio (equações 3 e 4).

Na presença de compostos orgânicos oxidáveis, tem evidências na literatura que os radicais hidroxilas poderiam causar uma combustão completa de orgânicos (equação 5) e os oxigênios adsorvidos quimicamente participar na formação de produtos de oxidação seletivos (equação 6)³¹⁻³³.

Oxidação completa:

Oxidação incompleta:

1.5.1. Mecanismo de oxidação eletroquímica para o fenol

O uso da oxidação eletroquímica para a degradação de compostos fenólicos tem sido muito estudado, porém, pouco utilizada comercialmente. Um dos motivos para este pouco uso comercial é devido à uma possível formação de uma camada polimérica na superfície eletródica que atua como uma cobertura passivante e protetora das superfícies eletródicas, que leva a uma menor eficiência do processo eletródico, pode-se observar o mecanismo de polimerização na

Figura 1.4 A estrutura química desse filme tem sido estudada por vários pesquisadores para otimizar o processo de degradação e aumentar sua eficiência³⁴.

Figura 1.4. Possível mecanismo para a formação do filme polimérico³⁴.

Propõe-se que, inicialmente, que o fenol é oxidado a um radical podendo ser, posteriormente, oxidado a quinonas ou reagir para formar um dímero. Essas unidades de fenóis acopladas possuem um potencial de oxidação menor do que o do fenol isolado. Assim, os produtos diméricos são prontamente oxidados a novos radicais. A adição de novas unidades de fenol a esta cadeia irá formar um polímero. Os radicais fenólicos também podem se oxidar a compostos orgânicos aromáticos, como a benzoquinona e a hidroquinona³⁵. Este mecanismo pode ser visto na Figura 1.5.

Figura 1.5. Proposta mecanística sugerida por Gattrell e Kirk, (onde R = H ou um anel adjacente na estrutura polimérica)³⁵.

Estes radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo reagem com a molécula orgânica (fenol ou seu produto de oxidação) (equação 8), ou reagem entre si gerando oxigênio (equação 9).

Desse modo, as moléculas orgânicas oxidadas na etapa 8 podem gerar espécies que se adsorvem e em seguida continuar o processo de oxidação até a formação de dióxido de carbono (CO₂) (equação 10).

sendo que a velocidade de cada reação acima depende fortemente do material anódico utilizado.

A seqüência reacional para a oxidação eletroquímica do fenol proposta por Comninellis e Pulgarin está demonstrada na Figura 1.6²⁴.

Figura 1.6. Mecanismo da degradação eletroquímica de fenol proposto por Comninellis e Pulgarin²⁴.

1.5.1.1. Mecanismo de oxidação eletroquímica para o fenol em meio alcalino e na presença de cloreto

Comninellis e Nerine¹⁸ propuseram um estudo da oxidação eletroquímica de fenol utilizando cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte para analisar a influência de cloreto no meio eletródico. Neste trabalho foi realizado a eletrólise com ADE e platina.

Assim, foi proposto uma outra rota de oxidação para o fenol, na qual ocorre quatro reações eletroquímicas no ânodo; a primeira é a oxidação direta do fenol e também de seus intermediários (O_x) (equação 11).

Depois há a formação de hipoclorito (equação 12),

Com a formação de hipoclorito, há a formação de clorato (equação 13) e a evolução do oxigênio (equação 14).

A única reação que ocorre no cátodo é a evolução do hidrogênio (equação 15).

A solução próxima à superfície do eletrodo é onde ocorre a oxidação indireta do fenol e/ou de seus intermediários (equação 16).

1.5.2. Mecanismo de oxidação eletroquímica para o formaldeído

Um mecanismo proposto para a oxidação do formaldeído utilizando o eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ pode ser visto na Figura 1.7.

Figura 1.7. Mecanismo de oxidação para o formaldeído proposto por Motheo et.a³⁶.

Este ADE permite oxidar as substâncias orgânicas por um mecanismo “ativo”, porém nenhum eletrodo pode ser considerado totalmente “ativo” ou “não- ativo”³⁶. O mecanismo “ativo” tem preferência em formar produtos intermediários, neste caso, o ácido fórmico; o mecanismo “não-ativo” leva, preferencialmente, a oxidação direta do composto orgânico à CO₂ e água.

Este mecanismo propõe que a formação de CO₂ corre por dois mecanismos diferentes; pode ocorrer pela de oxidação direta de formaldeído ou pela oxidação do ácido fórmico. E a oxidação de formaldeído até CO₂ não necessariamente passa pelo ácido fórmico. Assim, a maioria do CO₂ produzido seria proveniente de um mecanismo “não-ativo” e a formação de formaldeído e ácido fórmico seria proveniente de um mecanismo “ativo”³⁷.

Segundo O’Sullivan e White³¹, pode ocorrer a formação de carbonatos (CO₃)²⁻ em meio básico, nas oxidações de formaldeídos a altos potenciais. O carbonato é formado pela oxidação do ácido fórmico, mediada pela espécie Ru(VII), encontrada na superfície do ADE³¹.

1.6. Técnicas de caracterização de eletrodos

As técnicas utilizadas para a caracterização dos ânodos dimensionalmente estáveis estão resumidamente discutidas a seguir. Estas caracterizações foram realizadas por técnicas físico-químicas (*ex situ*) e eletroquímicas (*in situ*).

1.6.1. Análises ex situ

1.6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para conhecer as propriedades morfológicas dos eletrodos de óxidos. Este equipamento produz imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) em alta resolução.

Nesta técnica as imagens são formadas ponto a ponto de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Nesta técnica, um feixe de elétrons incide sobre a amostra, causando a emissão de seus elétrons com espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos. Para formar a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido de um lado ao outro sobre a superfície da amostra, enquanto um feixe no tubo é varrido sincronicamente sobre um rastro, geometricamente similar, do feixe de elétrons ³⁸.

A interpretação das imagens formadas por esta técnica é imediata, pois é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra.

As imagens formadas pelo MEV dos eletrodos de óxidos têm apresentado uma morfologia distinta (aparência de “barro-rachado”, compacto, amorfo e cristalino)³⁹.

1.6.1.2. Análise de Energia Dispersiva de Raios X

A análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é uma técnica qualitativa e semi quantitativa geralmente realizada acoplada à técnica de MEV para determinar a composição química experimental dos eletrodos de óxidos⁴⁰.

Nesta técnica um feixe de elétrons incide sobre o óxido do eletrodo e os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia

adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e, assim, identificar o mineral que está sendo observado⁴¹.

As análises de EDX para os eletrodos de óxidos são fundamentais, porque é necessário conhecer a composição do recobrimento de óxidos antes de se estabelecer uma correlação entre a composição e o desempenho deste recobrimento.

1.6.2. Análises *in situ*

1.6.2.1. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica (VC) vem sendo largamente utilizada na detecção de compostos biológicos, farmacológicos e de interesse ambiental, em estudos fundamentais de processos redox, processos de adsorção e mecanismos de transferências de elétrons em superfícies eletródicas. Esta técnica é utilizada para avaliar qualitativamente e quantitativamente os processos que ocorrem na interface eletrodo / solução e também fornece informações sobre as espécies envolvidas em reações de redução e/ou oxidação⁴².

A caracterização eletroquímica por VC é essencial para o estudo dos eletrodos de óxidos, pois com esta técnica é possível observar os fenômenos superficiais que ocorrem no eletrodo, como, por exemplo³⁹:

- Picos de transição eletrônica de pares redox no estado sólido, que indicam mudanças de estado de oxidação do material eletródico;
- Área eletroquimicamente ativa, determinada pelo valor de carga anódica;
- Intervalo de potencial de trabalho, limitado pela RDO e pela RDH;
- Pico de oxidação e/ou redução de compostos orgânicos.

1.7. Técnicas para análises dos compostos orgânicos

1.7.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é, atualmente, a técnica analítica mais utilizada. A popularidade desta técnica se deve a sua elevada sensibilidade, fácil adaptação para determinações quantitativas precisas, adequação à separação de espécies não voláteis ou termicamente instáveis e sua ampla aplicabilidade a substâncias de grande interesse para a indústria, como em análises de aminoácidos, proteínas, hidrocarbonetos, carboidratos, pesticidas, drogas, terpenóides, antibióticos, esteróides, espécies organometálicas e muitas substâncias inorgânicas.

As principais vantagens dos equipamentos para análises de CLAE são: alto poder de resolução, separações rápidas, monitoramento contínuo de amostras, medidas quantitativas precisas, análises repetitivas e reprodutivas com a mesma coluna e automação do procedimento analítico e do manuseio dos dados⁴³.

O equipamento utilizado na CLAE possui um reservatório de vidro ou aço inoxidável com filtros de entrada para evitar a passagem de partículas minúsculas e borbulhadores para remover os gases dissolvidos (geralmente oxigênio ou nitrogênio) que podem interferir nos resultados, formando bolhas na coluna e nos sistemas de detecção.

O solvente é bombeado a uma alta pressão para passar por uma coluna que contém partículas muito finas da fase estacionária. As colunas podem ser colocadas em um forno para que a temperatura seja mantida constante durante a análise. A eficiência da coluna aumenta em temperaturas elevadas porque aumenta a taxa de transferência de massa entre as fases. O suporte mais utilizado na fase estacionária consiste em partículas microporosas de sílica, com diâmetros entre 3 – 10 μm . A coluna C_{18} (ODS – octadecilsilano) contém grupos octadecila ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), ligados covalentemente às partículas de sílica, que permitem a separação de misturas moderadamente polares. Esta coluna é muito utilizada nas análises de produtos farmacêuticos e pesticidas.

As técnicas de detecção mais utilizadas acopladas à CLAE são a espectrofotometria ultravioleta, por possuir alta sensibilidade (limite de detecção da ordem de 10^{-9} g mL⁻¹ para compostos de alta absorvidade) e a detecção por índice de refração, mais amplamente usada, porém menos sensível.

A análise quantitativa é feita por uma relação linear entre a magnitude do sinal e a concentração da amostra. A intensidade do sinal é dada pela área do pico ou por sua altura máxima. De acordo com o tempo de retenção de cada substância pura é possível recolher dados para montar curvas de calibração⁴³⁻⁴⁵.

As substâncias orgânicas serão identificadas pela comparação de seus tempos de retenção de padrões comerciais puros. As concentrações serão calculadas pelas curvas de calibração, obtidos com os mesmos padrões. As análises feitas no CLAE serão utilizadas para acompanhar o consumo do material de partida e identificar e monitorar os intermediários e subprodutos formados. Também será utilizada no estudo da cinética de degradação do fenol e do formaldeído.

1.7.2. Carbono Orgânico Total

A análise de carbono orgânico total (COT) foi proposta na década de 70 e desde então é o mais relevante parâmetro para a determinação global de poluição de águas e esgotos⁴⁶.

O COT é definido como a soma de todos os carbonos presentes em compostos orgânicos dissolvidos ou não dissolvidos. Para determinar a quantidade de COT, as moléculas orgânicas devem ser convertidas a CO₂ por meio de calor e oxigênio, radiação ultravioleta, oxidação química ou uma combinação destes métodos.

O carbono total (CT) é determinado pela quantidade de CO₂ produzido quando uma amostra é completamente oxidada. Engloba matéria orgânica (carbono orgânico total), carbonatos e bicarbonatos dissolvidos (carbono inorgânico)⁴⁷.

Esta técnica é utilizada para determinar a mineralização da solução.

Capítulo II

Experimental

Neste capítulo é descrito o procedimento experimental utilizado para realizar as degradações eletroquímicas, os equipamentos utilizados para as análises do ADE, de fenol, formaldeído e seus subprodutos gerados durante as degradações e os reagentes necessários para a realização deste estudo.

2.1. Caracterização *ex situ* do ânodo dimensionalmente estável

2.1.1. Análises de MEV e EDX

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas para determinar a morfologia e a composição do recobrimento de óxidos do ânodo dimensionalmente estável, respectivamente.

Para realizar as medidas de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 da Leica-Zeiss acoplado a um microanalisador de raios X 7060 da Oxford com método de correção das interferências da matriz (número atômico, absorbância e fluorescência). Estas medidas foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI – IQSC – USP), com ampliações de 2500 e 5000 vezes.

2.2. Caracterização *in situ* do ânodo dimensionalmente estável

2.2.1. Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica (VC e cronopotenciometria) foi realizada em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 acoplado a um *Booster* (amplificador), ambos AUTOLAB da Eco Chemie.

2.2.2 - Célula eletroquímica e eletrodos

A Figura 2.1 mostra uma representação do arranjo experimental utilizado nos estudos de degradação eletroquímica. A célula de compartimento único é de vidro e a tampa constituída de Teflon[®], com cinco orifícios.

O eletrodo de trabalho foi um ADE de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, vide Figura 2.2 (a). O ADE foi doado pela De Nora do Brasil Ltda.. Os dois contra eletrodos são de titânio com área geométrica de 4,0 cm², vide a Figura 2.2 (b). O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERS). O eletrodo de referência foi conectado à célula eletrolítica via solução eletrolítica (0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄) inserido em um *luggin*.

Figura 2.1. (a) Representação do arranjo experimental e (b) foto da cela eletroquímica utilizada no estudo das degradações.

Figura 2.2. Ilustrações dos eletrodos (a) de trabalho, ADE de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e (b) contra eletrodo em chapa de titânio.

2.3. Procedimento experimental

2.3.1. Voltametria cíclica

Voltamogramas cíclicos foram registrados à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no intervalo de potenciais de 400 a 1600 mV vs. ERH. Estes limites são característicos das reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio. Para observar a influência da concentração das substâncias orgânicas no comportamento voltamétrico foram feitos alguns voltamogramas com soluções contendo apenas formaldeído nas seguintes concentrações iniciais: 0,0340, 0,0135 e 0,270 mol dm^{-3} . Com a solução contendo fenol foi feito um voltamograma com uma concentração inicial de fenol de $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Também foi feito um voltamograma com a solução contendo a mistura de fenol-formaldeído com concentração inicial de formaldeído de 0,067 mol dm^{-3} e concentração inicial de fenol de $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. O eletrólito utilizado para realizar todos os voltamogramas cíclicos foi 0,1 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 .

2.3.2. Eletrólises

Durante as eletrólises sob condições galvanostáticas, as soluções foram mantidas sob agitação. Foram eletrolisadas 120 cm^3 de solução e cada eletrólise teve a duração de 2 horas. O eletrólito suporte utilizado foi o Na_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} .

Antes de todas as eletrólises foi realizado o condicionamento dos eletrodos. Este condicionamento foi realizado pelo método chamado de condicionamento drástico (CD). Este condicionamento foi realizado pela técnica de cronopotenciometria, aplicando uma densidade de corrente anódica de 50 mA cm^{-2} por 1 hora².

Os primeiros estudos foram realizados com soluções contendo a mistura fenol-formaldeído ($[\text{HCHO}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) aplicando diferentes densidades de correntes (10, 20, 40 e 50 mA cm^{-2}).

Em seguida, estudaram-se as soluções contendo os compostos orgânicos isolados, com as concentrações iniciais iguais as contidas nas soluções contendo a mistura e aplicando a densidade de corrente mais adequada para a eletrólise realizada com a mistura fenol-formaldeído. A mesma densidade de corrente foi aplicada para a degradação eletroquímica do efluente.

Estas mesmas eletrólises foram realizadas novamente, porém sem o controle da temperatura das soluções durante as eletrólises.

2.3.3. Reagentes e soluções

Todos os sais utilizados neste estudo (Na_2SO_4) e os compostos orgânicos (fenol, formaldeído, metanol, benzoquinona, hidroquinona, catecol e resorcinol) são provenientes da Mallinckrodt e foram usados sem purificação prévia.

As concentrações dos diferentes sais foram ajustadas para que a força iônica se mantivesse constante em todos os experimentos.

Todas as soluções foram preparadas com água proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, resistência nominal 18 $\text{m}\Omega$).

2.3.4. Análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Esta técnica foi utilizada para acompanhar o consumo das substâncias orgânicas, identificar e monitorar os intermediários e subprodutos formados. Os produtos foram identificados pela comparação de seus tempos de retenção com os tempos de retenção de padrões comerciais puros. As concentrações foram calculadas por curvas de calibrações com os mesmos padrões.

O tempo total de eletrólise foi de 120 min e em intervalos (15 min para a primeira hora e 30 min na segunda hora) foram retiradas alíquotas de 0,5 mL da solução para a identificação e caracterização dos compostos formados.

As análises por CLAE foram realizadas em um equipamento da Shimadzu contendo um sistema controlador SCL-10A VP, bomba LC-10AT VP, forno CTO-10AS VP e dois detectores acoplados em série, detector UV SPD-10A VP e detector por índice de refração RID-10A. A concentração de fenol foi monitorada utilizando uma coluna de fase reversa (LC-18 Kromasil[®]), um detector de UV com $\lambda = 254$ e 270 nm e o eluente utilizado foi metanol/água (40:60, v/v). Para o monitoramento do formaldeído foi utilizado uma coluna HPX-87H (Bio-Rad[®]), detector de UV em 210 nm e detector por índice de refração e o eluente utilizado foi uma solução 0,003 mol dm⁻³ de H₂SO₄. O fluxo da fase móvel para ambos os monitoramentos foi de 0,6 cm³ min⁻¹ e a temperatura da coluna foi mantida em 30°C.

2.3.5. Análises de Carbono Orgânico Total

As análises de COT foram realizadas antes e depois de cada eletrólise com o intuito de avaliar a remoção total dos compostos orgânicos presentes.

As análises de COT foram realizadas em um equipamento da Shimadzu TOC-V Total Organic Analyser acoplado a um microcomputador, utilizando o programa TOC-Control V da Shimadzu e a técnica de CONP (carbono orgânico não purgável).

Capítulo III

Resultados e discussão

O conteúdo deste capítulo consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos.

3.1. Caracterização *ex situ* dos ânodos dimensionalmente estáveis

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os recobrimentos dos óxidos foram caracterizados por MEV para determinar a sua morfologia. A Figura 3.1 mostra as micrografias representativas dos ADEs em três diferentes momentos da sua utilização com uma ampliação de 5000 vezes, antes e depois do condicionamento drástico e depois de todas as eletrólises realizadas. Os filmes de óxidos apresentam uma morfologia aparentemente compacta, com aspecto de “barro rachado”, com micro rachaduras discretas e inúmeros grãos, que caracterizam regiões de maior densidade de metais.

Esse aspecto de “barro – rachado” encontrado na superfície do ADE pode ser comparado com as micrografias encontradas em artigos. Neste estudo os eletrodos utilizados são comerciais (fornecidos pela DeNora Brasil), mas estudos já realizados mostram a comparação entre os ADE de composição $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ comercial e o preparado em laboratório, comprovando que as superfícies obtidas são semelhantes⁴⁸.

As rachaduras e as fendas encontradas na superfície do eletrodo permitem um acesso mais fácil do eletrólito na parte mais interna do eletrodo.

Figura 3.1. (A) micrografia do ADE comercial novo, (B) micrografia do ADE comercial após o condicionamento e (C) micrografia do ADE comercial após a realização das eletrólises.

Tabela 3.1 - Composição nominal dos recobrimentos dos ânodos dimensionalmente estáveis utilizados

	Ru		Ti	
	(% nominal)	(% atômica)	(% nominal)	(% atômica)
ADE novo	30	24,0	70	75,0
ADE após CD	30	18,9	70	81,1
ADE após as eletrólises	30	23,6	70	76,4

3.1.2. Análises de Energia Dispersiva de Raios X

As análises de EDX foram feitas para determinar a composição química experimental dos recobrimentos dos ADEs.

Os resultados de EDX mostram uma boa concordância com esses três diferentes momentos, o que significa que a composição do ânodo não foi alterada, como pode se observar pelos dados da Tabela 3.1.

3.2. Caracterização *in situ* dos ânodos dimensionalmente estáveis

3.2.1. Voltametria cíclica

A caracterização *in situ* do ânodo dimensionalmente estável foi feita por voltametria cíclica em $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

3.2.1.1. Condicionamento da superfície do eletrodo

Com os limites anódicos e catódicos determinados, foi realizado o condicionamento do eletrodo, com o objetivo de garantir a estabilidade eletroquímica do recobrimento do eletrodo.

Figura 3.2. Voltamograma cíclico registrado para o eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (—) antes e (—) após condicionamento drástico ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 1 h) ($\text{pH} = 5$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 1,8 \text{ cm}^2$).

A Figura 3.2 mostra os voltamogramas cíclicos registrados antes e depois do condicionamento drástico (CD) do ânodo dimensionalmente estável. Pelos voltamogramas cíclicos pode se observar um aumento na carga voltamétrica do eletrodo após o CD. Este aumento se deve à hidratação dos sítios ativos mais internos do recobrimento de óxidos e ao aumento na quantidade de defeitos na microestrutura causado pelo desprendimento de oxigênio.

3.3. Caracterização in situ do ânodo na presença do poluente orgânico

3.3.1. Respostas voltamétricas

3.3.1.1. Comportamento voltamétrico do formaldeído

A Figura 3.3 mostra o comportamento voltamétrico do eletrodo na presença de diferentes concentrações de formaldeído. Os voltamogramas cíclicos exibem o comportamento típico apresentado para o eletrodo de óxido utilizado neste trabalho.

Figura 3.3. Efeito da concentração de FA na resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (—) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ depois do CD, (—) $3,40 \times 10^{-2}$, (—) $1,35 \times 10^{-1}$ e (—) $2,70 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$).

Pode se observar o deslocamento do sobrepotencial relacionado com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e o aumento da carga voltamétrica anódica.

Observa-se que, ao aumentar a concentração de formaldeído, a corrente associada com a RDO se desloca para valores mais negativos de sobrepotencial.

3.3.1.2. Comportamento voltamétrico do fenol

A Figura 3.4 mostra o comportamento voltamétrico do eletrodo na presença de fenol. Observa-se que em aproximadamente 1,2 V há a presença de um pico voltamétrico. Este pico voltamétrico é característico do fenol e indica que esse composto é oxidado a radicais fenólicos. Apesar disso, a proposta para a degradação eletroquímica de fenol envolve a oxidação de uma substância orgânica em potenciais mais positivos, de forma indireta, com evolução simultânea de O_2 , como mostra a equação 6 vista anteriormente.

Figura 3.4. Efeito da concentração de fenol na resposta voltamétrica do **ADE**, de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (—) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ depois do condicionamento do eletrodo e (--) $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$).

Como mostra o voltamograma da Figura 3.4, a menor corrente de evolução de O_2 acima de 1,2 V quando o fenol está presente na solução pode ser uma indicação de que à inibição da formação das espécies $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$ e está sendo inibida pela formação de O_2 , ao consumo das espécies $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$ e $\text{RuO}_{(x+1)}$ resultando em uma diminuição das correntes de evolução de oxigênio⁴⁹. Pode ocorrer também a presença de outras substâncias orgânicas em alguns sítios ativos da superfície do eletrodo (por efeito de adsorção ou polimerização) resultando no aumento da queda ôhmica do sistema.

3.3.1.3. Comportamento voltamétrico para a mistura de fenol-formaldeído

O voltamograma cíclico da Figura 3.5 representa o comportamento do ADE na presença da solução contendo a mistura de fenol – formaldeído com as concentrações encontradas no efluente real ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol).

Figura 3.5. Resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, para a solução contendo (—) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ depois do condicionamento do eletrodo e (—) solução contendo a mistura fenol – formaldeído, com $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol e $6,70 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$).

Como pode ser visto na Figura 3.5, o voltamograma cíclico da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído apresenta certas características apresentadas anteriormente com os voltamogramas cíclicos das soluções contendo apenas uma das substâncias orgânicas.

3.4. Degradações eletroquímicas das misturas compostas por fenol-formaldeído

Inicialmente foram estudadas as soluções compostas por fenol-formaldeído com as mesmas concentrações encontradas no efluente industrial ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol) em temperatura constante de 25°C .

Primeiramente, avaliou-se o efeito da densidade de corrente aplicada. A Figura 3.6 mostra a variação da concentração de formaldeído e a Figura 3.7 mostra a variação da concentração de fenol para as quatro diferentes densidades de correntes aplicadas ($10, 20, 40$ e 50 mA cm^{-2}), de acordo com as análises de CLAE.

Figura 3.6. Variação da concentração de formaldeído em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente (●) 10, (●) 20, (●) 40 e (●) 50 mA cm^{-2} . ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte 0,1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 , $[HCHO]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – 0,0003 mol dm^{-3} H_2SO_4 , fluxo = 0,6 mL min^{-1} e detector UV – $\lambda = 210 \text{ nm}$).

Figura 3.7. Variação da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente (●) 10, (●) 20, (●) 40 e (●) 50 mA cm^{-2} . ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte 0,1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 , $[C_6H_5OH]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min^{-1} e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Figura 3.8. Exemplo da determinação da curva cinética de pseudo 1^a ordem para a oxidação da solução composta pela mistura de fenol – formaldeído para 40 mA cm⁻² em relação ao (●) fenol e (●) formaldeído (C corresponde a concentração da substância orgânica no tempo t (C_t) e no tempo inicial (C₀)).

Observa-se claramente que o decaimento da concentração de formaldeído e da concentração de fenol, em função do tempo de eletrólise, depende da densidade de corrente aplicada. A melhor densidade de corrente aplicada foi a de 50 mA cm⁻², como pode ser visto facilmente na Figura 3.6 para a degradação de formaldeído. Porém a escolha da densidade de corrente mais adequada para a degradação dos compostos orgânicos também deve ter o menor consumo energético; este parâmetro será discutido mais adiante neste capítulo.

Para verificar melhor a eficiência da degradação em cada densidade de corrente aplicada, foram realizados estudos cinéticos para observar o comportamento da velocidade de consumo das substâncias orgânicas. Como pode-se observar pelo comportamento linear da Figura 3.8, as oxidações das substâncias orgânicas seguem uma cinética de pseudo primeira ordem (densidades de corrente aplicadas: 10, 20, 40 e 50 mA cm⁻²)^{22,26,37,50}.

Assumindo que a cinética de reação de oxidação das substâncias orgânicas é de pseudo primeira ordem, a velocidade de degradação pode ser escrita da seguinte maneira⁵¹:

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad (17)$$

e, podemos dizer que:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (18)$$

onde C_0 corresponde a concentração da substância orgânica no tempo inicial, C_t no tempo t e k representa a constante de velocidade para a oxidação da substância orgânica.

A linearidade obtida entre os pontos da Figura 3.8 é a confirmação de que o decaimento das concentrações das substâncias orgânicas estudadas durante o tratamento eletroquímico segue um decaimento de pseudo primeira ordem.

O aumento da velocidade de reação no decorrer da eletrólise pode ser causado pela diminuição da concentração total de espécies orgânicas no meio reacional, o que levaria a formação de $\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$, aumentando a velocidade da reação. O aumento de velocidade de reação também pode ocorrer devido à ativação (hidratação) dos sítios mais internos do ADE com o tempo.

Todas as eletrólises realizadas para a solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, ao plotar os gráficos relativos à $(\ln (C_t / C_0))$ em função do tempo de eletrólise, mostraram que as reações eletroquímicas seguem um comportamento linear, obedecendo a uma reação com cinética de pseudo primeira ordem. Comportamento este observado na Figura 3.8 para a eletrólise em 40 mA cm^{-2} .

A partir dos gráficos $\ln (C_t/C_0)$ vs. t , pode-se determinar as constantes de velocidades das reações de oxidação das substâncias orgânicas (fenol e formaldeído) em cada densidade de corrente aplicada nas eletrólises realizadas.

Os valores das constantes de velocidades das reações de oxidação em relação ao fenol e ao formaldeído aumentam em função da densidade de corrente aplicada na eletrólise, como pode ser visto na Figura 3.9. Mesmo podendo ocorrer reações paralelas, como a RDO, é possível se obter uma maior velocidade de reação da degradação de formaldeído.

Figura 3.9. Determinação das constantes de velocidades de oxidação em relação ao (●) fenol e ao (●) formaldeído durante as eletrólises da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, realizadas em diferentes densidades de correntes e cada eletrólise com duração de 2 h.

3.4.1. Análises de COT

A Figura 3.10 mostra a porcentagem de remoção de COT. Pode-se observar que com o aumento da densidade de corrente aplicada na eletrólise das substâncias orgânicas, a remoção de COT também é maior. Porém a diferença entre a remoção de COT para as duas densidades de correntes mais altas (40 e 50 mA cm^{-2}) é muito pequena (aproximadamente 8%).

Com o aumento das densidades de correntes há uma maior produção das espécies $\text{MO}_{(x+1)}$ e $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$, que contribuem para uma maior remoção de COT.

Figura 3.10. Porcentagem de remoção de COT em função das diferentes densidades de correntes aplicadas na degradação da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, sendo cada degradação com duração de 2 h ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol).

3.4.2. Estimativa de consumo energético

A estimativa de consumo energético foi determinada para todas as degradações eletroquímicas realizadas ao longo deste trabalho. Esta estimativa é importante para determinar se a degradação eletroquímica de compostos orgânicos é um processo viável economicamente. Também para auxiliar na escolha da melhor densidade de corrente. Este cálculo foi realizado de acordo com a equação 19 abaixo,

$$E_{EM} = \frac{Pxt \times 1000}{V \times M \times (COT_0 - COT_f)}$$

(19)

onde,

P ... potência nominal (i (A) x E (V));

t ... tempo (h);

V ... volume (dm^3);

M ... massa molar (g mol^{-1}).

Neste caso, o parâmetro de interesse é o carbono orgânico total (COT), então M será o valor da massa molar do carbono ($M = 12 \text{ g mol}^{-1}$). A equação é multiplicada por 1000 para converter gramas para quilogramas. Assim, a

Figura 3.11. Estimativa do consumo energético para as soluções compostas pelas misturas de fenol-formaldeído ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol) para as diferentes densidades de correntes (10, 20 40 e 50 mA cm^{-2}) aplicadas.

energia elétrica por unidade de massa ($E_{EM} / \text{kW h kg}^{-1}$) pode ser definida como a energia elétrica em quilowatts – hora (kW / h) necessária para realizar a mineralização de 1 kg de COT na solução ou em ar¹⁹.

A Figura 3.11 mostra que quanto maior a densidade de corrente utilizada, maior será o consumo energético para a degradação da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído.

Quando os resultados da Figura 3.10 são associados com os resultados da Figura 3.11, onde se observa a estimativa do consumo energético para cada densidade de corrente aplicada, pode-se concluir que a melhor densidade de corrente utilizada foi a de 40 mA cm^{-2} .

Considerando que no Estado de São Paulo, segundo a Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL), uma tarifação normal do subgrupo A3a para indústria e comércio, são pagos R\$ 0,19723 por kW / h ⁵². Com esta informação, pode se observar na Tabela 5 os valores em reais para cada densidade de corrente aplicada nas soluções contendo a mistura de fenol - formaldeído.

Porém, quando os custos são comparados com um tratamento convencional (p. ex. o tratamento biológico), o tratamento eletroquímico apresenta valores de

custo mais altos, o que leva a buscar melhorias para este tipo de tratamento para a diminuição destes valores.

Tabela 3.2 – Estimativa do consumo (kWh kg^{-1}) e do custo energético ($\text{R\$ m}^{-3}$) para a solução contendo a mistura de fenol formaldeído ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol) para as diferentes densidades de correntes ($10, 20, 40$ e 50 mA cm^{-2}) aplicadas

$j / \text{mA cm}^{-2}$	$E_{EM} /$	kWh kg^{-1}	$\text{R\$ / m}^{-3} \text{ de efluente}$
10		53,6	8,66
20		90,26	14,7
40		149,5	24,2
50		185,9	30,1

3.5. Degradações eletroquímicas de formaldeído

Foi realizada uma eletrólise galvanostática com uma solução contendo apenas formaldeído, com a mesma concentração encontrada no efluente industrial ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$). A eletrólise foi feita utilizando a melhor densidade de corrente encontrada nas eletrólises realizadas com as soluções contendo a mistura de fenol-formaldeído, isto é, 40 mA cm^{-2} .

Esta densidade de corrente também foi usada em estudos realizados por Malpass e Motheo³⁷ que observaram que esta densidade de corrente foi a mais adequada para a degradação eletroquímica de formaldeído. Este estudo utilizou o ADE de mesma composição nominal ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$) utilizada neste estudo, porém com uma área superior. A degradação do formaldeído foi realizada em uma célula do tipo filtro prensa, a concentração da substância orgânica foi variada entre $0,1$ a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

O decaimento da concentração de formaldeído pode ser observado na Figura 3.12. A concentração de formaldeído decai obedecendo uma cinética de pseudo primeira ordem, como pode ser visto na Figura 3.13.

Figura 3.12. Variação da concentração de formaldeído em função do tempo de eletrólise em 40 mA cm^{-2} . ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $[HCHO]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – $0,0003 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV – $\lambda = 210 \text{ nm}$).

Figura 3.13. Determinação da constante de velocidade de degradação para a solução de formaldeído ($[HCHO]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$) em 40 mA cm^{-2} .

Tabela 3.3 - Constante cinética, porcentagem de remoção de COT, consumo energético (kWh kg⁻¹) e estimativa de gasto de consumo energético (R\$ m⁻³) do formaldeído na eletrólise realizada por 2 horas, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻²

k / mmol dm ⁻³ s ⁻¹	COT removido / %	E _{EM} / kWh kg ⁻¹	R\$ / m ³ de efluente
2,76	87	182,5	29,4

Os valores de k, remoção de COT e consumo energético são apresentados na Tabela 3.3. A constante cinética de reação é maior do que a obtida para o formaldeído quando este se encontra na solução contendo a mistura de fenol-formaldeído. Observa-se por essa tabela que quando o formaldeído está puro em solução a remoção de COT é aproximadamente 90%, mas não se obtém a mineralização total da solução.

3.6. Degradações eletroquímicas de fenol

A degradação eletroquímica de uma solução contendo apenas fenol também foi realizada com a mesma concentração encontrada no efluente industrial (4,25x10⁻⁴ mol dm⁻³), com a mesma densidade de corrente utilizada anteriormente (40 mA m⁻²).

Vários pesquisadores já estudaram a degradação eletroquímica de fenol, como Pelegrino et al.⁵³ que estudaram o efeito da densidade de corrente, variando entre 15 a 150 mA cm⁻², com uma concentração inicial de fenol de 100 mg dm⁻³ e utilizando dois tipos de ADEs comerciais (70 TiO₂ / 30 RuO₂ e 45 IrO₂ / 55 Ta₂O₅). Este trabalho mostrou que a melhor densidade de corrente aplicada para a degradação do fenol foi de 100 mA cm⁻², mesmo obtendo apenas 35% de remoção de COT.

O decaimento da concentração de fenol durante a degradação eletroquímica pode ser observado na Figura 3.14. A Figura 3.15 ilustra o comportamento cinético, de pseudo primeira ordem, para o fenol quando se encontra isolado em uma solução. Observa-se, também, que para a solução contendo apenas fenol a constante cinética de reação é maior do que quando comparada com a constante de fenol na degradação da solução contendo a mistura dos compostos orgânicos. E pode-se remover 57% de COT.

Figura 3.14. Variação da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise com uma densidade de corrente aplicada de 40 mA cm^{-2} ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Figura 3.15. Determinação da constante de velocidade de degradação para a solução de fenol ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em 40 mA cm^{-2} .

Tabela 3.4 - Constante cinética, porcentagem de remoção de COT, consumo energético (kWh kg⁻¹) e estimativa de gasto de consumo energético (R\$ m⁻³) do fenol na eletrólise realizada por 2 horas, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻²

k / mmol dm ⁻³ s ⁻¹	COT removido / %	E _{EM} / kWh Kg ⁻¹	R\$ / m ³ de efluente
5,00	57	203	32,8

3.7. Análises dos subprodutos

Alguns subprodutos da degradação eletroquímica do fenol e do formaldeído foram identificados e quantificados utilizando a técnica de CLAE.

3.7.1. Análises dos subprodutos da degradação do fenol

A Figura 3.16 ilustra os cromatogramas obtidos na degradação eletroquímica de uma solução contendo apenas fenol. Foram analisadas somente as substâncias químicas aromáticas. Os picos foram identificados comparando os valores de tempo de retenção (t_R) dos cromatogramas das soluções padrões de cada substância. Nesta figura pode se observar o consumo de fenol e a formação / consumo dos seus subprodutos.

Os cromatogramas obtidos foram similares ao da Figura 3.17. O pico D refere-se à solução de eletrólito de suporte, o pico E corresponde ao pico do fenol e os demais aos subprodutos aromáticos formados.

Figura 3.16. Conjunto de 7 cromatogramas obtidos pelas alíquotas retiradas durante a eletrólise de uma solução de fenol $[C_6H_5OH]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nos seguintes tempos: (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90 e (—) 120 min. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna C18, T_{formo} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Figura 3.17. Cromatograma obtido pela alíquota retirada após 1 h de eletrólise de fenol com destaque para o intervalo de tempo de retenção entre 2 a 6 min. Input: O mesmo cromatograma com o tempo de corrida total. $[C_6H_5OH]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna C18, T_{formo} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Tabela 3.5 - Subprodutos aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica do fenol ($[C_6H_5OH]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$, 40 mA cm^{-2} CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$)

pico	t_R / min	atribuição
A	2,3	hidroquinona
B	2,5	resorcinol
C	3,1	benzoquinona
E	5,3	fenol

A Tabela 3.5 apresenta a atribuição dos picos cromatográficos identificados na Figura 3.17 e seus valores de t_R .

Em todas as eletrólises realizadas na presença de fenol foi possível identificar três dos quatro possíveis subprodutos de oxidação do fenol. Os subprodutos identificados foram: hidroquinona, benzoquinona e resorcinol^{24,25,54}. Estas substâncias aromáticas apresentam as seguintes fórmulas estruturais:

Após a identificação dos subprodutos aromáticos formados, estes foram monitorados durante todas as eletrólises realizadas. A Figura 3.18 mostra o comportamento desses subprodutos durante a degradação eletroquímica de uma solução composta pela mistura de fenol-formaldeído e uma solução contendo apenas fenol.

Quando a solução a ser degradada é formada apenas por fenol pode-se observar que após 1 hora de eletrólise os subprodutos formados pela oxidação de fenol começam a ser degradados também. Isto não ocorre quando a solução é composta pela mistura de fenol-formaldeído.

Figura 3.18. Variação da concentração dos diferentes subprodutos formados durante a degradação eletroquímica de fenol, sendo (—) benzoquinona, (—) resorcinol e (—) hidroquinona, em (A) o comportamento sendo a concentração inicial composta pela mistura fenol-formaldeído e (B) solução contendo apenas fenol. Input: ampliação do comportamento da concentração de hidroquinona. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, [C₆H₅OH]₀ = 4,25 x 10⁻⁴ mol dm⁻³, [HCHO] = 0,0067 mol dm⁻³ CLAE: coluna C18, T_{formo} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm).

3.7.2. Análises dos subprodutos da degradação do formaldeído

O principal subproduto da degradação eletroquímica do formaldeído é o ácido fórmico^{36,37}. A Figura 3.19 ilustra os cromatogramas obtidos na degradação eletroquímica de uma solução contendo apenas formaldeído, que também foi identificado com a comparação das análises da solução padrão.

A Figura 3.19 A mostra os cromatogramas obtidos utilizando o UV como detector, onde observa-se o decaimento da intensidade do pico do formaldeído. Já a Figura 3.19 B, mostra os cromatogramas obtidos utilizando o índice de refração como detector e pode-se observar o aumento da intensidade do pico do ácido fórmico. Dois detectores foram utilizados, pois o t_R de ambos são próximos.

O cromatograma ilustrado na Figura 3.20 mostra um cromatograma utilizando o detector de IR (para a detecção do formaldeído e metanol) e a Figura 3.21, com o uso do detector UV em 210 nm (para a identificação do ácido fórmico). Cada pico pode ser identificado. A Tabela 3.6 apresenta a atribuição dos picos cromatográficos identificados em ambas as figuras. Em todas as degradações eletroquímicas pode-se acompanhar o comportamento do ácido fórmico.

A Figura 3.22 mostra o comportamento da concentração de ácido fórmico nas eletrólises contendo uma solução com a mistura de fenol-formaldeído e apenas formaldeído, onde pode-se observar que a formação de ácido fórmico é maior quando a solução a ser degradada é composta apenas por formaldeído.

Figura 3.19. Conjunto de 7 cromatogramas obtidos pelas alíquotas retiradas durante a eletrólise de uma solução de formaldeído ($[\text{CHOH}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$) nos seguintes tempos: (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90 e (—) 120 min e em dois detectores diferentes, sendo: (A) índice de refração e (B) UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$). ($\text{Ti}/\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $[\text{HCHO}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel – $0,0003 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$).

Figura 3.20. Cromatograma obtido pela alíquota retirada após 1 hr de eletrólise de formaldeído. Input: O mesmo cromatograma com intervalo de tempo menor, obtido utilizando o detector de índice de refração. ($[\text{CHOH}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$, 40 mA cm^{-2} CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forneo}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel $- 0,0003 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$).

Figura 3.21. Cromatograma obtido pela alíquota retirada após 1 hr de eletrólise de formaldeído obtido utilizando o detector de UV com λ em 210 nm. ($[\text{CHOH}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$, 40 mA cm^{-2} CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forneo}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel $- 0,0003 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$).

Figura 3.22. Variação da concentração de ácido fórmico formado durante a degradação eletroquímica de formaldeído, sendo (—) uma solução composta pela mistura fenol-formaldeído e (—) uma solução contendo apenas formaldeído. ($[HCHO]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[C_6H_5OH] = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$, 40 mA cm^{-2} CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, fase móvel – $0,0003 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$).

Tabela 3.6 - Subprodutos aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica do formaldeído ($[CHOH]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$, $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$, 40 mA cm^{-2} CLAE: coluna HPX, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, fase móvel – $0,0003 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$)

pico	t_R / min	atribuição	detector
A	13,3	formaldeído	IR
B	18,7	metanol	IR
C	13,5	ácido fórmico	UV

3.8. Degradação eletroquímica do efluente industrial

Após os estudos realizados com as soluções padrões, realizou-se a degradação eletroquímica do efluente industrial fornecido pela Schenectady Crios S.A., onde foi aplicada uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} por 2 horas.

Figura 3.23. Variação da concentração de (A) formaldeído e (B) formaldeído em função do tempo de eletrólise em 40 mA cm^{-1} . ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, CLAE: $T_{\text{formo}} = 35^\circ \text{C}$, fase móvel – $0,0003 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ com (A) coluna HPX, detector UV – $\lambda = 210 \text{ nm}$ e (B) coluna C18, detector UV – $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Não houve dificuldade para a identificação de fenol e formaldeído nos cromatogramas realizados. A Figura 3.23 mostra o comportamento do consumo de formaldeído e fenol durante a degradação do efluente industrial.

Figura 3.24. Determinação da curva cinética de pseudo 1ª ordem para a oxidação do efluente industrial aplicando um densidade de corrente de 40 mA cm⁻² em relação ao (●) fenol e (●) formaldeído (C corresponde a concentração da substância orgânica no tempo t (C_t) e no tempo inicial (C₀)).

A Figura 3.24 demonstra que os compostos orgânicos (fenol e formaldeído) presentes no efluente industrial seguem uma cinética de pseudo primeira ordem, como já foi descrito anteriormente para as soluções contendo as misturas.

O valor de remoção de COT para o efluente foi de 25%, um valor abaixo do que quando a degradação foi realizada com a solução contendo os dois compostos orgânicos com as mesmas concentrações encontradas no efluente e com os mesmo parâmetros (40%). O consumo energético foi de 167,8 kW h kg⁻¹, o equivalente a 27,3 R\$ /m⁻³ de efluente. Este consumo é maior quando comparado a solução contendo a mistura fenol-formaldeído porque o COT inicial do efluente é maior do que o COT inicial da outra solução. Isto ocorre porque o efluente possui alguns traços de outras substâncias orgânicas (cerca de 2% do efluente, segundo informações fornecidas pela indústria).

Os subprodutos (ácido fórmico, hidroquinona, benzoquinona e resorcinol) também foram identificados. Porém outros picos cromatográficos foram observados, mas não foi possível a identificação destes picos. A Figura 3.25 ilustra o comportamento da concentração de ácido fórmico e a Figura 3.26 os subprodutos aromáticos identificados.

Figura 3.25. Variação da concentração de ácido fórmico formado durante a degradação eletroquímica do efluente industrial. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, 40 mA cm⁻² CLAE: coluna HPX, T_{forro} = 35 °C, fase móvel – 0,0003 mol dm⁻³ H₂SO₄, fluxo = 0,6 mL min⁻¹).

Figura 3.26. Variação da concentração dos diferentes subprodutos formados durante a degradação eletroquímica do efluente, sendo (—) benzoquinona, (—) resorcinol e (—) hidroquinona. Input: ampliação do comportamento da concentração de hidroquinona. (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, eletrólito suporte 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, CLAE: coluna C18, T_{forro} = 35 °C, fase móvel – metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,6 mL min⁻¹ e detector UV – λ = 254 nm).

3.9. Degradações eletroquímicas realizadas sem o controle da temperatura

Algumas degradações eletroquímicas de fenol, formaldeído, da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído e do efluente industrial foram realizadas sem o controle da temperatura. Estas eletrólises foram realizadas visando uma futura aplicação deste tipo de tratamento na indústria.

As primeiras eletrólises realizadas sem o controle de temperatura foram com a solução contendo a mistura de fenol-formaldeído ($[\text{HCHO}]_0 = 0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em diferentes densidades de correntes. Na Figura 3.27 observa-se a comparação de consumo energético para as eletrólises realizadas com e sem o controle de temperatura.

A Figura 3.28 mostra a percentagem de remoção de COT para essas degradações comparando com os valores vistos anteriormente com o controle da temperatura durante as eletrólises. Observa-se claramente, pelas Figuras 3.27 e 3.28, que é mais viável economicamente realizar as eletrólises sem o controle de temperatura, além de possuir uma remoção de COT de aproximadamente 72%.

Figura 3.27. Estimativa do consumo energético para as soluções compostas pelas misturas de fenol-formaldeído ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol) para as diferentes densidades de correntes (10, 20 40 e 50 mA cm^{-2}) aplicadas e com e sem controle de temperatura das soluções durante as eletrólises.

Para a degradação eletroquímica do efluente constatou-se esse mesmo comportamento, uma maior remoção de COT (40% de remoção de COT) do que a degradação realizada com o controle da temperatura.

Figura 3.28. Comparação da porcentagem de remoção de COT em função das diferentes densidades de correntes aplicadas na degradação da solução contendo a mistura de fenol-formaldeído, cada eletrólise com duração de 2 h e com e sem controle da temperatura ($0,067 \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído e $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol).

Capítulo IV

Conclusões

A utilização do eletrodo ADE de composição nominal $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ foi escolhida para obter um mecanismo “ativo” de oxidação, onde a formação de subprodutos fosse favorecida. A eletroquímica do eletrodo é governada pela transição do estado sólido do par redox $\text{Ru(III)} / \text{Ru(IV)}$.

Durante todo o trabalho foi utilizado apenas um eletrodo ADE, isto foi possível devido ao procedimento cronopotenciométrico (CD) realizado antes de cada eletrólise. Este procedimento foi realizado para a limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo e para reativar os sítios ativos do eletrodo.

Os estudos iniciais realizados com as soluções contendo a mistura fenol-formaldeído mostraram que a densidade de corrente mais adequada para a realização deste trabalho, foi a de 40 mA cm^{-2} , pois, além de se obter uma remoção de COT próxima às obtidas com densidades de correntes mais altas, o consumo energético foi menor.

Nas degradações preliminares com as soluções contendo a mistura de fenol-formaldeído, nas soluções contendo os compostos orgânicos isolados e no efluente industrial, observou-se um comportamento linear para a cinética de pseudo primeira ordem para o formaldeído e para o fenol.

Os subprodutos identificados e quantificados foram: o ácido fórmico, benzoquinona, resorcinol e a hidroquinona. Observou-se, nas degradações com os compostos orgânicos isolados, que esses subprodutos foram degradados. Porém, nas misturas, a concentração dos subprodutos não diminuiu até 2 h de eletrólise, sendo necessário um período de tempo maior para que isso ocorra.

Nas condições estudadas, a mineralização total não foi atingida. Devido, provavelmente à formação de subprodutos.

A degradação eletroquímica de um efluente industrial aplicando uma corrente de 40 mA cm^{-2} resultou em uma remoção de COT de 25%, que foi menor do que a obtida para a mistura de fenol-formaldeído (42%). Isto provavelmente se deve à presença de outras substâncias orgânicas não identificadas no efluente, o que levou

a um valor muito maior de COT inicial e, por conseqüência, a um consumo energético maior.

Os experimentos realizados sem o controle de temperatura da solução a ser degradada visou uma futura aplicação na indústria, pois, para se manter a temperatura constante, há a necessidade de mais gasto de energia. Em todas as eletrólises realizadas sem o controle de temperatura, quando comparadas com as eletrólises realizadas com o controle deste parâmetro, observou-se que um consumo energético menor e uma maior remoção de COT.

REFERÊNCIAS

1. PHILIPPI, A. R., M. A.; BRUNA, G. C., Curso de Gestão Ambiental. In *Editora Manole Ltda.*, Barueri, SP, 2004.
2. COTEIRO, R. D. Preparação, caracterização e aplicação de ânodos de composição nominal $Ti/Ru_yTi_{(1-y-x)}Sn_xO_2$ na degradação eletroquímica de clorofenóis. v., n. p. 2006.
3. MURPHY, P. A. B., W.J.; PRICE, M.K.; MOODY, C.D. A Fentonlike reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. p. 166-173, 1989.
4. FRANÇA, V. M. B. D. O. F.-C. F. U. M. C. P.-V.-C. F. U. E. M. G. E. U. M. A. D. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses da USP: documento eletrônico e impresso - Parte I (ABNT)**. São Paulo: 2009.
5. BRITTO; J.M.; RANGEL, M. C. Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
6. [HTTP://WWW.ABETRE.ORG.BR/](http://www.abetre.org.br/). v., n. p.
7. FREIRE, R. S. P., R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. NOVAS TENDÊNCIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS CONTENDO ESPÉCIES ORGANOCLORADAS. **QUÍMICA NOVA**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
8. SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. **Chimia**, v. 49, n. 1/2, p. 23-27, 1995.
9. RAJKUMAR, D. P., K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 13, n. p. 123-129, 2004.
10. MARTINEZ-HUITLE, C. F., S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **The Royal Society of Chemistry**, v. 35, n. p. 1324-1340, 2006.
11. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta** v. 45, n. p. 2377-2385, 2000.
12. BEER, H. B. **US Patent**, v. 3, n. p. 1972.
13. TRASATTI, S. B., G. Ruthenium dioxide - New interesting electrode material - solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 29, n. p. 1971.
14. TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 20, n. p. 835-844, 1995.
15. MALPASS, G. R. P. Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis. v., n. p. 2004.
16. RAJESHWAR, K. I., J.G.; SWAIN G.M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. p. 1077-1091, 1994.
17. BUSCA, G. B., S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160 n. p. 265-288, 2008.
18. COMNINELLIS, C. N., A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. p. 23-28, 1995.
19. MALPASS, G. R. P. M., D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of

- electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. p. 170-177, 2008.
20. DE ANGELIS, D. F. C., C.R., BIDOIA, E.D., MORAES, P.B., DOMINGOS, R., ROCHA-FILHO, R.C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, n. p. 20-24, 1998.
 21. MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 65-70, 2003.
 22. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA (R) electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 565-572, 2006.
 23. MALPASS, G. R. P. M., D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. p. 7120-7125, 2007.
 24. COMNINELLIS, C. P., C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. p. 703-708, 1991.
 25. HUI, W. X., Y.; QIANG, W.; DEZHI, S. A comparative study on electrochemical oxidation of phenol in two types of cells. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, n. 7, p. 719-724, 2005.
 26. FUKUNAGA, M. T. G., J.R.; BERTAZZOLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. p. 236-241, 2008.
 27. PAPOUCHADO, L. S., R.W.; PETRIE, G.; ADAMS, R.N. ANODIC OXIDATION PATHWAYS OF PHENOLIC COMPOUNDS PART 2. ~TEPWISE ELECTRON TRANSFERS AND COUPLED HYDROXYLATIONS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 65, n. p. 275-284, 1975.
 28. SOLOMONS. v., n. p.
 29. WEINHEIM. Ullmann's Ecylopedia of industrial chemistry. **VHC**, v. A 37, n. p. 370-375, 1972.
 30. LI, X. C., Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **WATER RESEARCH**, v. 39, n. p. 1972-1981, 2005.
 31. O'SULLIVAN, E. J. W., J.R. Electro-oxidation of formaldehyde on thermally prepared RuO₂ and other noble metals. **Journal Electrochemical Society**, v. 136, n. 9, p. 2576-2581, 1989.
 32. COMNINELLIS, C. P., C. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. p. 673, 1996.
 33. SIMOND, O. S., V.; COMNINELLIS, CH. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **ELECTROCHIM.**, v. 42, n. 13-14, p. 2009, 1997.
 34. ALVES, P. D. P. S., M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A.R. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the catalytic oxidation of phenol in neutral medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. p. 626-634, 2004.
 35. GATTRELL, M. K., D.W. A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 6, p. 1534-1540, 1993.
 36. MOTHEO, A. J. G., E.R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; OLIVI, P.; ANDRADE, A.R.; KOKOH, B.; LÉGER, J.M.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. The oxidation of formaldehyde

on high overvoltage DSA type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 16-21, 2000.

37. MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru-0.3Ti-0.7O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1351-1357, 2001.

38. BRETT, A. M. B., C.M.A. **Electroquímica. princípios, métodos e aplicações**. New York: 1993.

39. TRASATTI, S. L., G. IN: TRASATTI, S. **Electrodes of Conductive metallic Oxides, Part A and B**. Amsterdam: 1980-1981.

40. COMNINELLIS, C. V., G.P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. p. 136-142, 1991.

41. BINDELL, J. B. I. B., C.R.; EVANS JR, C.A.; WILSON, S. (ED). **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films**. Boston: 1992.

42. TICIANELLI, E. A. G., E.R. **Eletroquímica. Princípios e aplicações**. São Paulo: 2005.

43. SKOOG, A. S. W., D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: 2005.

44. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: 2001.

45. COLLINS, C. H. B., G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Campinas: 1997.

46. THOMAS, O. H. E. K., E. TOURAUD, H. BITAR. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, n. p. 743-749, 1999.

47. J.C.L. FONSECA, M. R. A. S., I.R. BAUTITZ, R.F.P. NOGUEIRA, M.R.R. MARCHI. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, n. 3, p. 47-52, 2006.

48. MALPASS, G. R. P.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA® electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 936-944, 2006.

49. MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Cyclic voltammetric behaviour of dimensionally stable anodes in the presence of C₁-C₃ aldehydes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 645-650, 2003.

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

51. PELEGRINI, R. F., R.S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. p. 2849-2853 2001.

52.

[HTTP://WWW.CPFLEMPRESAS.COM.BR/TARIFAS/TRFPAULISTA.ASP?EM_P=1](http://www.cpflempresas.com.br/tarifas/trfpaulista.asp?EM_P=1). v., n. p. (acessada no dia 02/10/2009).

53. PELEGRINO, R. L. D. I., R.A.; SANCHES, C.G.; AVACA, L.A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chememical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.

54. XIAO-YAN LI; YU-HONG CUI, Y.-J. F. Z.-M. X. J.-D. G. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **WATER RESEARCH**, v. 39, n. p. 1972-1981, 2005.

Referências

1. PHILIPPI, A.; ROMÉRO, M.A.; BRUNA, G.C. **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri: Manole Ltda, 2004. p. 55-79.
2. COTEIRO, Roberta Duarte **Preparação, caracterização e aplicação de ânodos de composição nominal $Ti/Ru_yTi_{(1-y-x)}Sn_xO_2$ na degradação eletroquímica de clorofenóis 2006**. 142 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2006.
3. MURPHY, P.A.; BOEGALL., W.J.; PRICE, M.K.; MOODY, C.D. A Fentonlike reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 23, p. 166-173, 1989.
4. FUNARO, V.M.B.O.; PESTANA, M.C.; GARCIA, E.M.; REBELLO, M.A.F.R.; AYELLO, M.A.B.; CARVALHO, M.J.J.; NASCIMENTO, M.M.; PASCHOLINO, R.A.; CARDOSO, S.C.; LOMBARDI, V.V. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses da USP**: documento eletrônico e impresso - Parte I (ABNT). São Paulo: Sistema Integrado de Bibliotecas da USP, 2009. 29 p.
5. BRITTO; J.M.; RANGEL, M. C. Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTOS DE RESÍDUOS - ABETRE. **Notícias** Disponível em: <<http://www.abetre.org.br/>>. Acesso em: 10 out. 2009.
7. FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
8. SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. **Chimia**, v. 49, n. 1/2, p. 23-27, 1995.
9. RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 13, p. 123-129, 2004.

10. MARTINEZ-HUITLE, C. FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1324-1340, 2006.
11. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377-2385, 2000.
12. BEER, H. B. The invention and industrial development of metal anodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, p. 303c, 1980.
13. TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide - New interesting electrode material - solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 1-2, 1971.
14. TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 20, p. 835-844, 1995.
15. MALPASS, Geoffroy Roger Pointer **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. 2004. 151 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
16. RAJESHWAR, K. IBANEZ, J.G.; SWAIN, G.M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 1077-1091, 1994.
17. BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265-288, 2008.
18. COMNINELLIS, C.; NERINE, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 23-28, 1995.
19. MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 170-177, 2008.
20. DE ANGELIS, D.F.; CORSO, C.R.; BIDOIA, E.D.; MORAES, P.B.; DOMINGOS, R.; ROCHA-FILHO, R.C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, p. 20-24, 1998.

21. MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A. J. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 65-70, 2003.
22. MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA (R) electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 565-572, 2006.
23. MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 7120-7125, 2007.
24. COMNINELLIS, C. PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 703-708, 1991.
25. HUI, W.; XIUJUAN, Y.; QIANG, W.; DEZHI, S. A comparative study on electrochemical oxidation of phenol in two types of cells. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, n. 7, p. 719-724, 2005.
26. FUKUNAGA, M.T.; GUIMARÃES, J.R.; BERTAZZOLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 236-241, 2008.
27. PAPOUCHADO, L.; SANDFORD, R.W.; PETRIE, G.; ADAMS, R.N. Anodic oxidation pathways of phenolic compounds part 2 – Stepwise electron transfer and coupled hydroxylations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 65, p. 275-284, 1975.
28. BRASIL. Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 07 set. 2008.
29. ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. Verlagsgesellschaft, Weinheim: VHC, 1972. p. 370-375.
30. LI, X.; CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, p. 1972-1981, 2005.

31. O'SULLIVAN, E.J.; WHITE, J.R. Electro-oxidation of formaldehyde on thermally prepared RuO₂ and other noble metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 9, p. 2576-2581, 1989.
32. COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrocatalysis in anodic of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal of Chemical Physics**, v. 93, p. 673-675, 1995.
33. SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13, p. 2009, 1997.
34. ALVES, P.D.P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A.R. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the catalytic oxidation of phenol in neutral medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 626-634, 2004.
35. GATTRELL, M.; KIRK, D.W. A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 6, p. 1534-1540, 1993.
36. MOTHEO, A.J.; GONZALEZ, E.R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; OLIVI, P.; ANDRADE, A.R.; KOKOH, B.; LÉGER, J.M.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 16-21, 2000.
37. MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru-0.Ti-3(0).O-7(2) electrodes using a filter-press cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1351-1357, 2001.
38. BRETT, A.M.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. New York: Oxford University Press, 1993. p. 191-302.
39. TRASATTI, S. **Electrodes of Conductive metallic Oxides, Part A and B**. Amsterdam: Elsevier, 1981. p. 1980-1983.
40. COMNINELLIS, C.; VERCESI, G.P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 136-142, 1991.

41. BRUNDLE, C.R. **Encyclopedia of materials characterization**. Boston: Butterworth, 1992. p. 698-710.
42. TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: EDUSP, 2005. p 120-126.
43. SKOOG, A.S.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Editora Thomson, 2005. p 924-930.
44. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 610-619.
45. COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Campinas: Editora da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1997. p. 183-238.
46. THOMAS, O.; EI KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, p. 743-749, 1999.
47. FONSECA, J.C.L.; SILVA, M.R.A.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P.; MARCHI, M.R.R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, n. 3, p. 47-52, 2006.
48. MALPASS, G.R.P.; NEVES, R.S.; MOTHEO, A.J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA® electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 936-944, 2006.
49. MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Cyclic voltammetric behaviour of dimensionally stable anodes in the presence of C1-C3 aldehydes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 645-650, 2003.
50. WU, D.; LIU, M.; DONG, D.; ZHOU, X. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 250-256, 2007.

51. PELEGRINI, R.; FREIRE, R.S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 2849-2853, 2001.
52. COMPANHIA PAULISTA DE FORÇA E LUZ (CPFL Paulista). **Tarifas** Disponível em: < <http://www.cplfempresas.com.br/TARIFAS/TRFPAULISTA.ASP?EMP=1>. Acesso em 02 out. 2009.
53. PELEGRINO, R.L.; DI IGLIA, R.A.; SANCHES, C.G.; AVACA, L.A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.
54. XIAO-YAN, Li; YU-HONG, Cui; YU.-JIE, F.; ZHAO-MING, X.; Ji-DONG, G. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water research**, v. 39, p. 1972-1981, 2005.