Fernanda Lourdes de Souza

Processos eletro-oxidativos aplicados à degradação de dimetil ftalato

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientadores: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Prof. Dr. Manuel Andres Rodrigo Rodrigo

São Carlos, SP

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dedico este trabalho com todo meu respeito, admiração e imenso carinho aos meus pais e irmãos que sempre acreditaram, apoiaram e me deram mesmo à distância toda a força e amor pra não desistir.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela oportunidade, orientação, por confiar no meu trabalho e apoio incondicional.

Da mesma forma, ao Prof. Dr Manuel Andres Rodrigo Rodrigo da Universidad Castilla La Mancha por ter me recebido e acolhido muito fraternamente, por sua orientação impecável, motivação e exemplo de profissional.

Um agradecimento especial aos professores Pablo Cañizares e Cristina Sáez da Univerdidad Castilla La Mancha pela atenção, pelas discussões científicas e participação efetiva neste trabalho.

Ao departamento de Físico-Química, assim como o Programa de Pós-Graduação, o setor de convênios, e a todos os funcionários que foram essenciais em algum momento.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa concedida.

Aos colegas de grupo pelo companheirismo, respeito, ensinamentos e por tornarem mais leve o trabalho de investigação.

A mis compañeros del Laboratorio de Inginieria Electroquimica y Ambiental de la UCLM por haberme hecho sentir cómoda desde el primer día de trabajo, por la amistad, conocimientos y las charlas que me han dado ánimo a cada nuevo día. Muy especialmente a José L., Engracia L., María José M., Salvador C., Diego U., Concepcion C. y Cristina G. M. gracias a todos vosotros este camino ha sido mucho más ameno.

Aos amigos que fizeram parte da minha historia desde a época de graduação, seguido pelo mestrado e finalmente neste doutorado, em especial ao Joubert Silveira, Tonimar S. Leandro M., Vânia L., Flávio N., Herbert J., Kenia P., Junia M.M., Nádia J. e não menos importante as amigas que se tornaram irmãs: Bruna R., Camila B.C.,Marília, Carol, B.C., Liliane C., Vanessa O., Sabrina Z. e todos que de alguma forma me apoiaram e incentivam em algum momento, vocês sempre serão lembrados com muito carinho.

Ao meu grande amor Márcio Daldin por estar sempre presente, por todo seu carinho, dedicação, paciência, além do grande incentivo e exemplo de pessoa e profissional.

Á toda minha família, avós, pais, irmãos, tios e primos que dão o alicerce emocional, alegrias diárias e exemplo de família unida e fraterna.

A todos que não foram citados, mas fizeram parte desta história e deste trabalho, o meu muito obrigada!

Sumário

Capítulo 1 Introdução 23
1.1 Aspectos Gerais dos ftalatos 24
1.2 Estudos existentes no tratamento de DMFt 26
1.3 A tecnologia eletroquímica 28
1.3.1 Eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (DSA®-ADE) 30
1.3.2 Eletrodos de dióxido de chumbo (PbO_2) 33
1.3.3 Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) 37
1.4 A irradiação ultrassônica 42
1.5 A Irradiação de luz 46
1.6 Objetivos 50
Capítulo 2 Materiais e Métodos 52
2.1 Reagentes Químicos 53
2.2 Dispositivos Experimentais 53
2.2.1 Reator eletroquímico para estudos com ADE 53
2.2.2 Reator eletroquímico fotoassistido para estudos com ADE 54
2.2.3 Reator eletroquímico para estudos com β-PbO_2 55
2.2.4 Reator eletroquímico para estudos com DDB 56
2.2.5 Reator eletroquímico fotoassistido utilizando DDB 57
2.2.6 Reator eletroquímico sonoassistido utilizando DDB 58
2.2.7 Reator eletroquímico foto-sonoassistido utilizando DDB 59
2.3 Técnicas Analíticas 60
2.3.1 Medida de pH 60
2.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) 60
2.3.3 Carbono orgânico Total (COT) 61
2.3.4 Cromatografia Liquida de alta eficiência (CLAE) 61
2.3.5. Espectroscopia de Difração de Raios X (EDX) 62
2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 63
2.3.7 Voltametria Cíclica 63
2.3.8 Varredura linear de potencial 63
2.3.9 Ensaio de desgaste 64
Capítulo 3 Degradação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida de DMFt em ADE 65
3.1 Degradação eletroquímica de DMFt com ADE 66

3.1.1 Efeito do eletrólito 66
3.1.2 Efeito da concentração de NaCl 70
3.1.3 Efeito do pH inicial 75
3.1.4 Efeito da densidade de corrente 77
3.1.5 Efeito da temperatura 79
3.1.6 Condições otimizadas 81
3.2 Degradação eletroquímica fotoassistida de DMFt com ADE 82
3.2.1 Voltametrias Cíclicas 82
3.2.2 Efeito da concentração de NaCl 85
3.2.3 Efeito da densidade de corrente 88
3.2.4 Efeito da temperatura 90
3.2.5 Condições otimizadas 92
3.3 Conclusões parciais 93
Capítulo 4 Eletro-oxidação de Dimetil ftalato em β-PbO_2 dopado com Flúor 95
4.1 Caracterização dos eletrodos de Ti/β-PbO_2 dopados com flúor 96
4.2 Degradação eletroquímica de DMFt 101
4.2.1 Estudo do Eletrólito 101
4.2.2 Estudo da densidade de corrente 105
4.2.3 Estudo do pH 108
4.2.4 Estudo da Temperatura 109
4.2.5 Condições Otimizadas 110
4.3 Conclusões parciais 111
Capítulo 5 Estudo da eletro-oxidação de DMFt em diamante dopado com boro (DDB) 113
5.1 Determinação do fluxo pelo coeficiente de transporte de massa 114
5.2 Efeito da concentração inicial de DMFt 115
5.3 Efeitos do eletrólito e densidade de corrente 117
5.4 Análises dos intermediários de reação 123
5.5 Proposta de mecanismo de reação 127
5.6 Conclusões parciais 128
Capítulo 6 Tratamento eletroquímico de DMFt em DDB acoplado a irradiação ultrassônica 130
6.1 Estudo da concentração inicial de DMFt 131
6.2 Aplicação da sonólise na degradação de DMFt 135

6.3 Efeito da densidade de corrente na velocidade de reação e na eficiência dos processos 137
6.4 Otimização dos parâmetros da sonda 147
6.5 - Análise dos intermediários de reação 151
6.6 – Conclusões parciais 153
Capítulo 7 Tratamento eletroquímico de DMFt em DDB acoplado à irradiação de luz 155
7.1 Estudo da densidade de corrente 156
7.2 Efeito da fotólise na degradação de DMFt 163
7.3 Estudo Cinético 165
7.4 Análise dos intermediários de reação 167
7.5 Conclusões parciais 169
Capítulo 8 Acoplando irradiação de luz e irradiação ultrassônica no tratamento eletroquímico de DMFt em DDB 171
8.1 Comparação dos processos eletrolítico e sono-eletrolítico fotoassistido 172
8.2 Estudo Cinético 175
8.3 Análise dos intermediários de reação 177
8.4 Comparação das tecnologias individuais na mineralização da solução 179
8.5 Conclusões parciais 182
Capítulo 9 Conclusões 184
Conclusões 185
Perspectivas Futuras 187
Produção científica referente a este trabalho 189
Referências Bibliográficas 192

Resumo

Os ésteres de ácido ftálico são utilizados como aditivos na manufatura de plásticos e a contaminação do meio ambiente por esses compostos pode ocorrer por diferentes mecanismos. Dado o efeito destes no sistema endócrino de animais e seres humanos, efluentes contendo esses compostos sintéticos devem ser adequadamente tratados antes de qualquer descarte. Os tratamentos convencionais são ineficientes para tratar efluentes aquosos contendo esses ésteres e a oxidação eletroquímica tem sido utilizada como uma opção viável. Assim, neste trabalho foi estudada a degradação eletroquímica de dimetil ftalato (DMFt) utilizando três tipos de ânodos: $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, F-β-PbO_2 e diamante dopado com boro (DDB). Os experimentos foram conduzidos em condições galvanostáticas em células de compartimento do tipo filtro-prensa e vários parâmetros, tais como, eletrólito suporte e a densidade de corrente, foram avaliados. Durante as eletro-oxidações, alíquotas das soluções foram analisadas cromatograficamente e por determinações de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO). Quando utilizado o ânodo de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, foram observados níveis de combustão próximos a 100% em baixos valores de carga elétrica aplicada, indicando um possível processo de incineração direta. Com a incidência de radiação UV incidindo diretamente na superfície do eletrodo, foi obtida a completa remoção de DMFt e 98 % de mineralização em meio ácido, elevadas concentração de cloreto e temperatura. A limitação de ambos os processos foi o transporte de massa e assim, os melhores resultados foram obtidos a baixas densidades de corrente. Com o uso do ânodo de β-PbO_2 a remoção de DMFt foi superior na presença de Na_2SO_4 e em baixas densidades de corrente, com 40 % de mineralização. Com o ânodo de DDB foram realizadas eletro-oxidações na ausência e na presença de radiação UV e ultrassônica. Foi obtida a completa remoção de DMFt, COT e DQO em todas as condições estudadas, com maior eficiência a baixas densidades de corrente, devido a menor limitação por transferência de massa. Ocorreu um efeito positivo na eletro-oxidação com aplicação conjunta das duas radiações, no entanto, menor do que o obtido com a aplicação destes processos separadamente. O mecanismo de degradação proposto apresenta a oxidação de DMFt seguida da remoção de grupos metil éster e a quebra do anel aromático para formar ácidos carboxílicos, os quais são mineralizados a dióxido de carbono. Na presença de cloreto, a produção de clorofenóis e ácido tartárico e o aumento na concentração dos intermediários formados são as principais diferenças observadas.

Resumen

Los esteres de ácidos ftálicos son utilizados en la manufactura de plásticos y la contaminación del medio ambiente por estos compuestos puede ocurrir por diferentes mecanismos. Dado el efecto de éstos en el sistema endocrino, los efluentes que contienen estos compuestos sintéticos deben ser adecuadamente tratados antes de ser vertidos. Los tratamientos convencionales son ineficaces para tratar efluentes que contienen estos esteres, sin embargo, la electro-oxidación es considerada como una opción viable. Por esta razón, en la presente investigación ha sido estudiada la degradación electroquímica de dimetil ftalato (DMFt) utilizando tres tipos de ánodos: $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, F-β-PbO_2 y Diamante Dopado con Boro (DDB). Los experimentos fueron llevados a cabo bajo condiciones galvanostáticas en reactores de flujo paralelo simple, estudiándose varios parámetros, tales como, soporte electrolito y densidad de corriente. Durante las electro-oxidaciones, alícuotas de muestras fueron analizadas por cromatografía, Carbono Orgánico Total (COT) y Demanda Química de Oxígeno (DQO). Cuando fue utilizado el ánodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, fueron observados niveles de combustión cercanos al 100 % con bajos valores de carga eléctrica aplicada, indicando un posible proceso de incineración directa. Por otro lado, con la incidencia de la radiación UV directamente en la superficie del electrodo, ha sido obtenida la completa degradación de DMFt y un 98% de mineralización bajo condiciones ácidas, elevadas concentraciones de cloruro y alta temperatura. Cabe destacar que la principal limitación de ambos procesos ha sido el transporte de masa, siendo los mejores resultados los obtenidos con bajas densidad de corriente. Con el uso del ánodo de β-PbO_2, la degradación de DMFt ha sido superior cuando se ha utilizado Na_2SO_4 y baja densidad de corriente, alcanzando un 40 % de mineralización. Utilizando el ánodo de DDB se llevaron a cabo electro-oxidaciones en ausencia y presencia de radiación UV y ultrasónica. Una elevada degradación de DMFt, COT y DQO fue obtenida bajo las distintas condiciones estudiadas, siendo la mayor eficacia la obtenida a baja densidad de corriente, debido a que bajo estas condiciones existe una menor limitación por transferencia de masa. Asimismo, se observó un efecto positivo en las electro-oxidaciones bajo la aplicación conjunta de las dos radiaciones pero, menor a la obtenida bajo la aplicación de estos procesos por separado. El mecanismo de degradación propuesto presenta la oxidación de DMFt seguida de la eliminación del grupo metil ester y el rompimiento del anillo aromático para formar ácidos carboxílicos, los cuales son mineralizados a dióxido de carbono. En la presencia de cloruro, la producción de cloro fenoles y acido tartárico y el aumento en la concentración de los intermedios formados son las principales diferencias observadas.

Abstract

The phthalic acid esters are used as additives in plastics manufacturing and the environmental contamination by these compounds may occur by different mechanisms. Considering its effect on the endocrine system of animals and humans beings, effluents containing these synthetic compounds must be properly treated before any disposal. Traditional methods present limited efficiency for treating wastewater containing these esters and electrochemical oxidation has been proposed as a viable option. In this work, the electrochemical degradation of dimethyl phthalate (DMFt) using three types of anodes: Ti/$Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, β-PbO_2,F and boron-doped diamond (BDD) was studied. The experiments were performed under galvanostatic conditions using a one compartment filter-press cell and different parameters, such as, electrolyte and current density, were analyzed. During the electro-oxidations, aliquots of the solutions extracted at diffent times were analyzed by liquid chromatography and by variations of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD). Using Ti/$Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ anode, the combustion levels were almost 100% when low values of electrical charge were applied, indicating a possible direct incineration process. Applying UV radiation to the electrode surface, the complete removal of DMFt and 98% mineralization were obtained in acid medium with relative high chloride concentration. Both processes were limited by mass transport and therefore, the best results were obtained at low current densities. Using β-PbO_2 anode, the removal of DMFt was higher with 40% of mineralization in the presence of Na_2SO_4 and at low current densities. Using DDB anode, the electro-oxidations were performed in the absence and presence of UV and ultrasonic radiations. The complete removal of DMFT, TOC and COD was obtained for all conditions studied with greater efficiency at low current densities because the smallest mass transfer limitation. A positive effect on the electro-oxidation was observed when UV and ultrasound radiation were applied simultaneously however, lower than that obtained with the application of the processes separately. The degradation mechanism proposed presents the oxidation of DMFt followed by removal of methyl ester groups and breakage of the aromatic ring to form carboxylic acids, which are mineralized to carbon dioxide. In the presence of chloride, the production of chlorophenol and tartaric acid and the increased concentration of the intermediates formed are the majors differences observed.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura química geral dos ftalatos.....24

Figura 1.2 - Diagrama esquemático da estrutura do eletrodo de β-PbO_2 e a reação de produção de radicais hidroxila.....35

Figura 1.3 - Diagrama esquemático da estrutura do eletrodo de β-PbO_2,F.....36

Figura 1.4 - Diagrama de fases do carbono.....38

Figura 1.5 - Estrutura molecular do diamante e grafite.....38

Figura 1.6 - Janela eletroquímica dos eletrodos de platina (Pt), diamante dopado com boro (DDB) e diamante dopado com boro e nitrogênio (NDDB). Condições experimentais: 1 M H_2SO_4.....43

Figura 1.7 - Sistema tipo sonda para a aplicação em meios líquidos.....44

Figura 2.1 - Célula eletroquímica de fluxo: (1) suporte de aço inoxidável, (2) suporte de Teflon®, (3) isolante de Viton®, (4) ânodo, (5) espaçador de Teflon®, (6) cátodo e (7) membrana catiônica.....54

Figura 2.2 - Reator eletroquímico fotoassistido para estudos com ADE. (a) sistema geral e (b) reator e lâmpada localizados dentro da caixa de madeira.....55

Figura 2.3 - Sistema eletroquímico utilizados nos estudos de degradação de DMFt com DDB.....57

Figura 2.4 - Imagem fotográfica do reator eletroquímico fotoassistido utilizado nos ensaios em DDB.....58

Figura 2.5 – (a) Imagem fotográfica do sistema eletroquímico sonoassistido utilizado com ânodo de DDB. (b) Processador de ultrassom modelo UP2005.....59

Figura 2.6 - Imagem fotográfica do sistema eletroquímico acoplado a fonte de radiação luminosa e ao ultrassom.....60

Figura 3.1 - Decréscimo Relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes eletrólitos suporte: 0,15 mol dm^{-3} NaCl (▲) e 0,05 mol dm^{-3} Na_2SO_4 (●). Condições: 20 mA cm^{-2}, 30 ºC, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3}.....67

Figura 3.2 - Voltametrias Cíclicas (10° Ciclo) do eletrodo de ADE a 0,15 mol dm^{-3} de NaCl, (--) na presença e (—) na ausência de DMFt. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}. Força iônica constante a 0,15 mol dm^{-3}.....69

Figura 3.3 - Voltametrias Cíclicas (10° Ciclo) do eletrodo de ADE a 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4, (--) na presença e (—) na ausência de DMFt. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}. Força iônica constante a 0,15 mol dm^{-3}.....70

Figura 3.4 - Decréscimo Relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes concentrações de NaCl. (◆) 7 mmol dm^{-3}, (○) 21, (▲) 35, (●) 49 e (▽) 70 mmol dm^{-3} de Cl^-. Condições: 20 mA cm^{-2}, 30 ºC, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....71

Figura 3.5 - Curva de polarização obtida por cronoamperometria para o sistema eletroquímico utilizando ânodo de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ na condição de fluxo constante a 0,3 dm^3 min^{-1}. (■) Experimento 1 e (●) Repetição.....72

Figura 3.6 - Variação de ln (COT_0 / COT) em função do tempo de eletrólise em diferentes concentrações de NaCl (■) 7 mmol dm^{-3}, (●) 21, (▲) 35, (▼) 49 e (◀) 70 mmol dm^{-3}. *Inset*: constantes cinéticas obtidas em min^{-1}.....74

Figura 3.7 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes valores de pH inicial (●) pH = 2, (○) pH = 4, (△) pH = 6, (■) pH = 8 e (▼) pH = 10. Condições: 20 mA cm^{-2}, 30 ºC, e 7.04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....76

Figura 3.8 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes valores de densidades de corrente (△) 20 mA cm^{-2}, (●) 40, (⬠) 60, (●) 80 e (◇) 120 mA cm^{-2}. Condições: pH 2, T = 30 ºC, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....77

Figura 3.9 - Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente de mineralização (■) e consumo energético global (●) após uma hora de eletrólise de 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Condições: pH 2, T = 30 ºC, e 7.04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0.15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....78

Figura 3.10 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes valores de temperatura (◆) 10 ° C, (⬡) 20, (▲) 30, (●) 40 e (▼) 50 °C. Condições: 20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....80

Figura 3.11 - Porcentagem de remoção de DQO em função da temperatura obtidos após 1 A h dm^{-3} de carga aplicada na eletrólise de uma solução 161,8 mg L^{-1} de DMFt. Condições: 20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....81

Figura 3.12 - Decréscimo relativo (●) [DMFt] e (■) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes valores de temperatura. Condições: 20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....82

Figura 3.13 - Voltamograma Cíclico (5° ciclo) do eletrodo de ADE utilizando 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4, na presença (linhas tracejadas) e na ausência (linhas sólidas) de DMFt: (a) sem aplicação e radiação UV e (b) sob radiação UV usando uma lâmpada de mercúrio de 250 W. Condições: v = 20 mV s^{-1} a 25ºC. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3}.....84

Figura 3.14 - Voltamograma Cíclico (5° ciclo) do eletrodo de ADE utilizando 0,05 mol dm^{-3} de NaCl, na presença (linhas tracejadas) e na ausência (linhas sólidas) de DMFt: (a) sem

aplicação e radiação UV e (b) sob radiação UV usando uma lâmpada de mercúrio de 250 W. Condições: v = 20 mV s^{-1} a 25ºC. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3}.....84

Figura 3.15 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* com aplicação de radiação UV em diferentes concentrações de NaCl (◆) 7 mmol dm^{-3}, (⬡) 35 mmol dm^{-3} e (▲) 70 mmol dm^{-3}. Condições: 20 mA cm^{-2}, 35 ºC, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....85

Figura 3.16 - (a) Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função do tempo durante a fotólise em eletrodo do tipo ADE (■) na ausência de NaCl e (●) na presença de 7 mmol dm^{-3} de NaCl. Condições: 35 ºC e pH 2.....87

Figura 3.17 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) com aplicação de radiação UV em diferentes densidades de corrente (▲) 20 mA cm^{-2}, (●) 40 mA cm^{-2} e (⬟) 80 mA cm^{-2}. Condições: 70 mmol dm^{-3} NaCl, 35 ºC e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....88

Figura 3.18 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) com aplicação de radiação UV em diferentes temperaturas (◆) 25 ° C, (⬢) 35 °C e (▲) 45 °C. Condições: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3} NaCl, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0.15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....91

Figura 3.19 - Decréscimo relativo (■) [DMFt] e (●) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) com aplicação de radiação UV em condições otimizadas. Condições: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3} NaCl, pH 2 e T = 35 °C. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....92

Figura 3.20 - Eficiência de corrente instantânea (■) e consumo energético global (●) em função do tempo de eletrólise sob radiação UV para as melhores condições obtidas para a eficiência de corrente: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3} NaCl, 45 °C e pH 2. A força iônica foi mantida a 0.15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.....

Figura 4.1 – Padrões normalizados de difração de raios X dos filmes de β-PbO_2 eletrodepositados usando diferentes concentrações de íons F^-: **a)** 0, **b)** 5, **c)** 10, e **d)** 30 mmol dm^{-3}.....97

Figura 4.2 - Imagens de MEV (elétron secundário) obtidas para os filmes de β-PbO_2 eletrodepositados usando diferentes concentrações de íons F^-: a) 0, b) 5, c) 10, e d) 30 mmol dm^{-3}.....98

Figura 4.3 - Polarização linear (1°ciclo) de eletrodos de Ti/β-PbO_2: (—) 0, (–·–) 5, (– –) 10, e (···) 30 mmol dm^{-3}de F^-. Condições: velocidade de varredura = 25 mV s^{-1}, 25 ºC, 100 cm^3solução de 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4, e sem agitação.....99

Figura 4.4 - Potencial da célula em função do tempo durante um teste de vida acelerado dos eletrodos de Ti/β-PbO_2: (—) 0, (–·–) 5, (– –) 10, e (···) 30 mmol dm^{-3}de F^-. Condições: 800 mA cm^{-2}, 50 ºC, e 100 cm^3 de solução de 0,5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 sobre agitação constante.....100

Figura 4.5 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) mantendo a força iônica constante pela adição de (■) 0,15 mol dm^{-3} de NaCl e (●) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4. Condições: 10 mA cm^{-2}, 20 ºC, e pH 3.....101

Figura 4.6 - Voltamogramas cíclicos (10 ° ciclo) obtidos para o eletrodo de Ti/β-PbO_2,F (10 mmol dm^{-3}de F^-) a (a) 0,15 mol dm^{-3} NaCl e (b) 0,05 mol dm^{-3} Na_2SO_4, na presença (linhas descontínuas) e na presença (linhas sólidas) de DMFt. Condições: velocidade de varredura: = 25 mV s^{-1}, 25 ºC, e pH controlado.Inset: Voltamogramas ampliados.....103

Figura 4.7 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada em um volume de 0,35 dm^3de solução de DMFt para diferentes valores de densidade de corrente: (■) 10, (●) 20, (▲) 40, (▼) 60 e (◆) 80 mA cm^{-2}. Condições: pH 3, 20 ºC, e 0,05 mol dm^{-3} Na_2SO_4.....106

Figura 4.8 - Influência da densidade de corrente na (●) eficiência de corrente de mineralização (EC) e (■) no consumo energético (ω) após 1 hora de eletrólise.....107

Figura 4.9 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Qap) a diferentes pH: (■) pH 3.0, (●) pH 7.0, (▲) pH. Condições: 10 mA cm^{-2}, 25 °C e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4.....108

Figura 4.10 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) a diferentes temperaturas: (■) 10, (●) 20, (▲) 30, (▼) 40 e (◀) 50 °C. Condições: 10 mA cm^{-2}, pH 3,0 e 0,05 mol de Na_2SO_4 110

Figura 4.11 – Decréscimo relativo (■) [DMFt] e (●) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) Condições: 10 mA cm^{-2}, pH 3,0 e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4.....111

Figura 5.1 - a) Variação do coeficiente de transporte de massa em função da rotação por minuto da bomba utilizada.....114

Figura 5.2 - Variação do fluxo de solução em dm^3 min^{-1} em função da rotação por minuto da bomba peristáltica utilizada.....115

Figura 5.3 - Decréscimo relativo da [DMFt], [COT] e [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes valores de concentração inicial de DMFt: (■) DMFt (●) DQO e (▲) COT. a) 161 mg dm^{-3}; b) 16 mg dm^{-3}; c) 1,6 mg dm^{-3}. Condições: 20 mA cm^{-2}, 25 ºC e 0,15 mol dm^{-3} de Na_2SO_4.....116

Figura 5.4 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes eletrólitos suporte: (a) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e (b) 0,15 mol dm^{-3} de NaCl mantendo a força iônica constante em 0,15 mol dm^{-3}. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2}.....118

Figura 5.5 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) de uma solução de DMFt contendo 161 mg dm^{-3} (correspondente a 100 ppm de C) para diferentes eletrólitos suporte:

(a) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e (b) 0,15 mol dm^{-3} NaCl. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2}.....118

Figura 5.6 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) de uma solução de DMFt contendo 161 mg dm^{-3} (correspondente a 100 ppm de C) para diferentes eletrólitos suporte: (a) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e (b) 0,15 mol dm^{-3} NaCl. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2}.....119

Figura 5.7 - Influência da densidade de corrente na eficiência específica obtida para a remoção de (◨) DMFt, (◒) COT e (▲) DQO durante a eletrólise de 0,4 dm^3 de uma solução de DMFt contendo 161 mg dm^{-3}. a) meio Na_2SO_4 e b) NaCl como eletrólitos suporte.....121

Figura 5.8 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para a remoção de (◨) DMFt, (◒) COT e (▲) DQO durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de uma solução de DMFt contendo 161 mg dm^{-3}. a) Na_2SO_4 e b) NaCl como eletrólitos suporte.....122

Figura 5.9 - Influência da densidade de corrente nos intermediários detectados por CLAE em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt (a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico (▲) ácido maléico e (◆) ácido oxálico. Densidades de corrente: 20 mA cm^{-2} (pontos pretos) 60 mA cm^{-2} (pontos vermelhos) 120 mA cm^{-2} (pontos azuis). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....123

Figura 5.10 - Influência da concentração inicial de DMFt nos intermediários detectados por CLAE, em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}), durante as eletrólises 0,8 dm^3 de solução de DMFt. (a) (■) desconhecido, (●) Monometil ftalato e (◆) ácido ftálico, (b) (⬢) ácido maléico e (▼) ácido oxálico. Concentrações inicias de DMFt: 160 mg dm^{-3} (pontos pretos) 16 mg dm^{-3} (pontos azuis) e 1,6 mg dm^{-3} (pontos verdes). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....125

Figura 5.11 - Influência da densidade de corrente nos intermediários detectados por CLAE, em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}), durante as eletrólises 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico, (◀) 3- clorofenol, (▲) 2,4 diclorofenol, (▼) 2,4,6 triclorofenol, (◆) 4-clororesorcinol. (b) (⬢) ácido tartárico, (⬟) ácido maléico, (✳) ácido oxálico, (▶) desconhecido. Densidades de corrente: 20 mA cm^{-2} (pontos pretos), 60 mA cm^{-2} (pontos azuis) e 120 mA cm^{-2} (pontos verdes). Eletrólito suporte: NaCl.....126

Figura 5.12 - Proposta das vias de degradação de DMFt por oxidação eletroquímica em meio sulfato de sódio e cloreto de sódio como eletrólitos suporte.....128

Figura 6.1 - Efeito da concentração inicial de DMFt no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}), durante (a) eletrólise e (b) sonoeletrólise de 0,8 dm^3 de solução DMFt a: (■) 161 mg dm^{-3} (●); 16 mg dm^{-3}; (▲) 1,6 mg dm^{-3}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....132

Figura 6.2 - Efeito da concentração inicial de DMFt no decréscimo relativo da [DQO] durante (a) eletrólise e (b) sonoeletrólise de 0,8 dm^3 de solução de DMFt a:(■) 161 mg dm^{-3}3 (●); 16 mg dm^{-3}; (▲) 1,6 mg dm^{-3}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....133

Figure 6.3 - Efeito da concentração inicial de DMFt no decréscimo relativo da [COT] durante (a) eletrólise e (b) sonoeletrólise de 0,8 dm^3 de solução de DMFt a (■) 161 mg dm^{-3} (●); 16 mg dm^{-3}; (▲) 1,6 mg dm^{-3}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....133

Figure 6.4 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [DQO] e (▲) [COT] em função do tempo durante a sonólise de de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: (a) Na_2SO_4 (b) NaCl. Amplitude máxima (100 %) e ciclo completo igual a 1.....136

Figure 6.5 – Variação dos intermediários encontrados em função do tempo durante a sonólise de de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt. (■) ácido oxálico; (●) ácido ftálico e (▲) monometil ftalato; Eletrólito suporte: (a) Na_2SO_4 (b) NaCl. Amplitude máxima (100 %) e ciclo completo igual a 1.....136

Figura 6.6 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para a remoção de (■) DMFt; (●) DQO e (▲) COT durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de eletrólises (símbolos cheios, linha sólida) e sonoeletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). (—) $k_{teórico}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....138

Figura 6.7 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para a remoção de (■) DMFt; (▲) COT durante o tratamento de0,8 dm^3 uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de eletrólises (símbolos cheios, linha sólida) e sonoeletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). (—) $k_{teórico.}$ Eletrólito suporte: NaCl.....138

Figura 6.8 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....141

Figura 6.9 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....141

Figura 6.10 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C) por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....142

Figura 6.11 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: NaCl.....143

Figura 6.12 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: NaCl.....143

Figura 6.13 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo de [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C) por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: NaCl.....144

Figura 6.14 - Influência da densidade de corrente na eficiência especifica de remoção de: (■) DMFt; (●) DQO e (▲) COT obtida para os processos eletroquímicos (símbolos cheios) e sonoeletroquímicos (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....145

Figura 6.15 - Influência da densidade de corrente na eficiência especifica de remoção de (■) DMFt; (●) COT obtida para os processos eletroquímicos (símbolos cheios) e sonoeletroquímicos (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt: Eletrólito suporte: NaCl.....145

Figura 6.16 - Influência do ciclo e da amplitude utilizados na irradiação ultrassônica no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. (■) ciclo 1 amplitude 100; (●) ciclo 1 amplitude 50, (▲) ciclo 0,5 amplitude 100 e (▼) ciclo 0,5 amplitude 50; a) 20 mA cm^{-2} e b) 60 mA cm^{-2} . Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....148

Figura 6.17 - Influência do ciclo e da amplitude utilizados na irradiação ultrassônica no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. (■) ciclo 1 amplitude 100; (●) ciclo 1 amplitude 50, (▲) ciclo 0,5 amplitude 100 e (▼) ciclo 0,5 amplitude 50. a) 20 mA cm^{-2} e b) 60 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....148

Figura 6.18 - Influência do ciclo e da amplitude utilizados na irradiação ultrassônica no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C). (■) ciclo 1 amplitude 100; (●) ciclo 1 amplitude 50, (▲) ciclo 0,5 amplitude 100 e (▼) ciclo 0,5 amplitude 50. a) 20 mA cm^{-2} e b) 60 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....149

Figura 6.19 - Influência das condições da irradiação do ultrassom na eficiência específica obtida para a remoção de: (◨) DMFt, (◒) COT e (▲) DQO durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. Em a) 20 mA cm^{-2} b) 60 mA cm^{-2}....150

Figura 6.20 - Concentração máxima dos intermediários encontrados durante a eletrólise (pontos preenchidos) e sonoeletrólises (pontos vazios) de 0,8 dm^3 de161 mg dm^{-3} de DMFt. a)

(■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico, (▲) 4-hidroxiftalato; b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (◀) ácido tartárico. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....151

Figura 6.21 - Concentração máxima de intermediários encontrados durante a eletrólise (pontos preenchidos) e sonoeletrólise (pontos vazios) de 0,8 dm^3de 161,0 mg dm^{-3} de DMFt. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico e (▲) clorofenóis; b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (◀) ácido tartárico. Eletrólito suporte: NaCl.....152

Figura 7.1 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C). (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....156

Figura 7.2 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....159

Figura 7.3 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm-2; (●) 60 mA cm-2; (▲) 120 mA cm-2. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....159

Figura 7.4 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C). (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: NaCl.....160

Figura 7.5 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: NaCl.....162

Figura 7.6 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}). Eletrólito suporte: NaCl.....163

Figura 7.7 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [COT] e (▲) [DQO] em função do tempo, durante a fotólise de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: (a) Na_2SO_4 e b) NaCl.....164

Figura 7.8 - Principais intermediários encontrados em função do tempo de fotólise de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt em DDB em diferentes eletrólitos suporte:

Na_2SO_4 (símbolos cheios) e NaCl (símbolos vazios). (■) ácido oxálico; (●) ácido ftálico; (▲) mono metil ftalato. 165

Figura 7.9 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtidas para o decréscimo de (■) DMFt, (●) DQO e (▲)COT durante eletrólises (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt Eletrólito suporte: Na_2SO_4.....166

Figura 7.10 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtidas para o decréscimo de (■) DMFt e (▲) COT durante eletrólise (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: NaCl. 166

Figura 7.11 - Efeito da densidade de corrente na concentração máxima de intermediários encontrados durante eletrólises (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (a) (■) mono metil ftalato, (●) ácido ftálico (▲) 4 hidroxi-ftalato;(b) (◆) ácido maléico; (⬢) ácido oxálico e (▼) ácido tartárico. Eletrólito suporte: Na_2SO_4 168

Figura 7.12. Efeito da densidade de corrente na concentração máxima de intermediários encontrados durante eletrólises (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (a) (■) mono metil ftalato, (●) ácido ftálico, (▲) clorofenóis; (b) (◆) ácido maléico, (⬢) ácido tartárico e (▼) ácido oxálico. Eletrólito suporte: NaCl.....168

Figura 8.1 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [DQO] e (▲) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* durante os processos de eletrólise (símbolos cheios) e sonoeletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt em DDB a 20 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4. 173

Figura 8.2 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para os processos unicamente eletroquímico (pontos preenchidos) e sonoeletrólises fotoassistidas (pontos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt Decréscimo relativo de DMFt (■), DQO (●) e COT (▲); a) meio Na_2SO_4 e b) NaCl como eletrólito suporte.....176

Figura 8.3 - Concentração máxima de intermediários encontrados durante as eletrólises (símbolos cheios) e sonoeletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em DDB utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico) e (▲) 4 hidroxi-ftalato. b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (⬟) ácido tartárico.....178

Figura 8.4 - Concentração máxima de intermediários encontrados durante as eletrólises (símbolos cheios) e sonoeletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em DDB utilizando NaCl como eletrólito suporte. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico) e (▲) clorofenóis. b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (⬟) ácido tartárico. 179

Figura 8.5 - Decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* durante a eletrolise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo

161 mg dm^{-3} de DMFt em DDB utilizando sulfato de sódio como eletrólito suporte (■) eletrólise (●) sonoeletrólise, (▲) fotoeletrólise, (◆)sonoeletrólises fotoassistidas.a) 20; b) 60; c) 120 mA cm^{-2}.....180

Figura 8.6 - Decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg L^{-1} em DDB utilizando NaCl como eletrólito suporte (■) eletrólises (●) sonoeletrólise, (▲) fotoeletrólise, (◆)sonoeletrólises fotoassistidas. a) 20 mA cm^{-2} ; b) 60 mA cm^{-2}; c) 120 mA cm^{-2}.....181

Figura 8.7 - Decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a (■) sonólise e (▲) fotólise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em DDB. Eletrólito suporte: NaCl (símbolos cheios); Na_2SO_4 (símbolos vazios).....182

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Propriedades diversas de diferentes materiais de interesse tecnológico.....75

Tabela 3.2 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para a remoção de COT durante eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente.....79

Tabela 3.3 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para a remoção de COT durante eletro-oxidação em diferentes condições de temperatura.....81

Tabela 3.4 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) obtidas em diferentes condições de remoção de DMFt e extensão de remoção total ou completa combustão (φ) após 1 h de eletrólise.....89

Tabela 3.5 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e eficiências de corrente (EC) obtidas para as condições de remoção de COT após 1 h de eletrólise.....90

Tabela 4.1 - Eficiência faradáica obtida em diferentes concentrações de íons F^- adicionados ao banho de eletrodeposição de PbO_2.....98

Tabela 4.2 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem e coeficientes de correlação obtidos em eletrólises em diferentes condições.....102

Tabela 6.1 - Valores de eficiência específica (η) e consumo de energia (CE) para os processos eletroquímico e sonoeletroquímico a diferentes densidades de corrente obtidos ao final de cada tratamento.....147

Lista de abreviaturas e siglas

AC (Activated carbono) – Carvão Ativado

AF – Ácido Ftálico

ADE – Ânodos Dimensionalmente Estáveis

AOP (Advanced Oxidation Process) – Processo Oxidativo Avançado

CE – Consumo Energético

COT – Carbono Orgânico Total

CVD (chemical vapor deposition) – Deposição Química a partir da fase Vapor

DDB – Diamante Dopado com Boro

DMFt – Dimetil Ftalato

DQO – Demanda química de oxigênio

DRE – Desreguladores Endócrinos

EC – Eficiência de corrente

EDX – Espectroscopia de Difração de Raios X

EEA (European Environment Agency) – Agência Ambiental Européia

ELQ – Eletroquímico

EPA (Environmental Protection Agency) – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

HPHT (High-Pressure/High-Temperature) – alta-pressão/alta-temperatura

JCPDS – Join Committee on Power Diffraction Standards

LSS – Lauril sulfato de Sódio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMF – Mono Metil Ftalato

MMO (Mixed metal oxide) – Óxidos de Metais Mistos

OEDC – Oxidação Eletroquímica em Diamante Condutivo

OSHA (Occupational Safety and Health Administration) – Organização Internacional de Saúde Ocupacional

RDO – Reação de Desprendimento de Oxigênio

SELQ – Eletroquímico Sonoassistido

US – Ultrassom

UV – Ultravioleta

Capítulo 1

Introdução

1.1 Aspectos Gerais dos ftalatos

Ftalatos são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. Estruturalmente, consistem de um anel benzênico ligado a dois grupos éster, como mostrado na Figura 1.1. As diferentes substituições nas duas cadeias alifáticas geram mais de 60 tipos de ftalatos em uso em que o comprimento destas determina as propriedades individuais de cada um e seu uso final. São produtos químicos, líquidos, incolores e inodoros, mais amplamente empregados nas indústrias desde a década de 40.[1] São utilizados principalmente como plastificantes, para difundir a flexibilidade, a funcionalidade e a durabilidade de polímeros, mas eles também podem ser encontrados em produtos como colas, cosméticos, tintas de emulsão, pisos vinílicos, corantes, biocidas, tintas industriais, lubrificantes, retardantes de chama, modificadores de impacto, cargas e estabilizantes.[2]

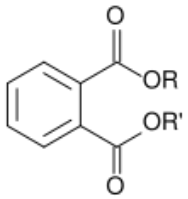


Figura 1.1 - Estrutura química geral dos ftalatos.

Milhões de toneladas de ftalatos são produzidos em todo o mundo a cada ano, por processos convencionais de esterificação a partir do anidrido ftálico (obtido por oxidação do naftaleno) e álcoois. O maior volume de ftalato produzido é o de dietil hexil ftalato que representa entre 50 e 90% da produção total, sendo um dos mais comumente usados junto com o dimetil ftalato (DMFt), representando mais de 80% do consumo europeu, por exemplo. Outros ftalatos muito usados são o di-iso decil ftalato e o di-iso decil ftalato, porém não são indicados para avaliação em águas potáveis pela Agência Ambiental Européia (EEA), pois ainda não são conhecidos efeitos adversos.[1]

Os ftalatos devido a sua natureza fluídica, podem se difundir pelos materiais nos quais são adicionados, sendo consequentemente lixiviados. Esse processo leva a sua presença em diversas amostras ambientais, como no ambiente aquático pela descarga de resíduos industriais de unidades de transformação, nos efluentes de esgotos doméstico e industrial, pela lixiviação de produtos plásticos, e no ambiente terrestre incluindo a atmosfera, lamas, solos, aterros sanitários e nas plantas.

As taxas de degradação de ftalatos são dependentes do seu peso molecular; aqueles com maiores cadeias laterais alquil tendem a ter maiores meias-vidas em um determinado ambiente.[4] Por isso, dietil hexil ftalato, o mais prolífico ftalato em uso hoje em dia, é também um dos mais persistentes no ambiente.[5]

A toxicidade aguda dos ftalatos é baixa, porém existem indícios de toxicidade crônica, especialmente carcinogenicidade. As rotas primárias potenciais de exposição humana são inalação, ingestão e contato dérmico. Na Europa não há legislação definindo limites para ftalatos; a EEA estabeleceu 6 μg dm^{-3} como índice de concentração máxima admissível para o dietil hexil ftalato em águas potáveis; a Organização Internacional de Saúde Ocupacional (OSHA) define 850 μg g-1 para o dibutil ftalato e 5 mg m^{-3} de dietil hexil ftalato, como níveis permissíveis de exposição para o ambiente de trabalho.[1]

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-USA) classifica três ftalatos, a saber: dietil hexil ftalato, butil benzil ftalato e o dibutil ftalato como poluentes prioritários por serem agentes de desregulação endócrina e outros seis, entre eles o dimetil ftalato indicados como suspeitos de ação nociva.[6] Os compostos Desreguladores Endócrinos (DRE) são substâncias químicas sintéticas que podem inibir ou antagonizar o funcionamento normal do sistema endócrino, isto é, o desenvolvimento, o crescimento, a reprodução e o comportamento dos seres humanos e de espécies animais.[7] Estes produtos químicos xenobióticos e contaminantes ambientais interferem com a produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais responsáveis pela homeostase e essenciais para o desenvolvimento. Eles podem causar problemas neurológicos, anomalias na reprodução e desenvolvimento, infertilidade plana, perturbações do sistema imunológico e desenvolvimento de tumores.[8; 9]

Os desreguladores endócrinos podem agir de diversas formas, tais como: imitando os hormônios endógenos; simulando a formação de mais receptores; atuando como bloqueadores; atuando como desativadores de hormônios; como desativadores ou desestruturadores de enzimas. As doses, tempo e duração da exposição em períodos críticos da vida são fatores importantes para se entender os efeitos adversos de um interferente endócrino. Os efeitos podem ser reversíveis ou irreversíveis, imediatos (agudos) ou latentes.[9]

Os ftalatos são chamados também de contaminantes emergentes, pois vem sendo freqüentemente encontrados em diferentes amostras ambientais e que até então não tinham sido detectados, devido à baixa concentração destes ou pelos altos limites de detecção dos

equipamentos existentes. Além disso, o risco a saúde humana e/o ambiente, associados a sua presença, freqüência de ocorrência, ou de origem não são bem conhecidos.[6]

Todos estes fatores têm levado a um aumento no interesse da comunidade científica na investigação da presença, dos efeitos, controle e tratamento de ftalatos nos sistemas aquosos. O DMFt tem sido bastante investigado como composto modelo, devido a maior solubilidade em água quando comparado aos outros ftalatos de maior cadeia alquil.

Devido à sua solubilidade em água, o dimetil ftalato pode estar presente em alguns resíduos industriais em concentrações significativas. Além disso, sua simplicidade (é um dos ftalatos mais simples devido ao seu baixo peso molecular) faz com que seja um bom composto modelo para avaliar a viabilidade de tecnologias de tratamento e para estudar a influência dos diferentes parâmetros dos mecanismos de reação. Assim, permite que os investigadores saibam com grande detalhe os intermediários formados e os produtos finais (identificação menos difícil que com um ftalato mais complexo). Por esta razão, durante os últimos anos, tem sido o foco de muitos estudos, que em sua maioria focam a aplicação das tecnologias de oxidação avançada e, em particular, sobre o papel dos radicais hidroxila na oxidação de DMFt.

1.2 Estudos existentes no tratamento de DMFt

Xu et al.(2009) estudaram a degradação fotoquímica de DMFt por um processo de oxidação avançada (UV/H_2O_2) e demonstraram que a fotólise e oxidação com peróxido de hidrogênio aplicado separadamente eram ineficazes, e que somente o processo combinado UV/H_2O_2 poderia efetivamente degradar o DMFt, devido ao grande poder de oxidação do radical hidroxila produzido.[10] Com o mesmo objetivo, Wu et al.(2011) investigaram a constante de velocidade e os mecanismos de reação da degradação de DMFt em soluções aquosas, utilizando radiólise pulsada e radiólise de feixe de elétrons. Eles demonstraram que o DMFt pode ser completamente mineralizado em dióxido de carbono. O mecanismo de degradação DMFt foi elucidado e o hidroxiftalato e ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia curta foram identificados como os principais intermediários. Os valores das constantes cinéticas foram $3.4*10^9$ M^{-1} s^{-1} e $1.6*10^{10}$ M^{-1} s^{-1} para a reação do radical hidroxila e do elétron hidratado, respectivamente.[11]

À procura de uma aplicação industrial, muitos autores têm estudado a ozonização catalítica de DMFt em carvão ativado (AC) com catalisadores diferentes tais como Al_2O_3 ou zeólitas. Assim, Wang et al.(2009) investigaram a ozonização catalítica de DMFt em solução aquosa com rutênio suportado em carvão ativado (Ru/AC), e Li et al.(2009) empregaram cério suportado em carvão ativado (Ce/AC) para a mesma finalidade. Ambos os trabalhos demonstraram que a mineralização de DMFt pode ser obtida através da ozonização e a presença de Ru ou Ce sobre carvão ativado pode acelerar a taxa de mineralização de DMFt num processo de ozonização.[12; 13] Em um suporte diferente, mas com o mesmo objetivo (decompor DMFt), Chang et al.(2009) estudaram um reator de leito rotativo de alta gravitação para ozonização catalítica utilizando platina e um catalisador (Pt/Al_2O_3) e / ou lâmpada ultravioleta (UV). Os resultados mostraram que todos os processos resultam em uma significativa decomposição e a mineralização de DMFt, e uma eficiência melhor foi obtida com a irradiação de luz.[14] Os mesmos resultados foram obtidos por Chen et al.(2008) quando investigaram a remoção de DMFt por ozonização com zeólitos de alta sílica. A completa remoção de DMFt foi eficientemente alcançada via ambos os tratamentos com O_3 e O_3/UV e as eficiências de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) foram aumentados significativamente através da ozonização combinada com a radiação UV.[15] O mesmo grupo em 2011 estudou o processo de ozonização de DMFt combinado com a catálise heterogênea, utilizando como catalisador TiO_2/Al_2O_3. Através das propriedades catalíticas e de adsorção deste catalisador e devido ao processo fotocatalítico heterogêneo ocorrido no dióxido de titânio foi demonstrada uma eficiente remoção de DMFt [16]

Também utilizando dióxido de titânio, Jing et al.(2011) investigaram a ozonização fotocatalítica de DMFt em TiO_2 preparado por um método hidrotérmico. De acordo com os autores, o TiO_2 preparado com este método exibe boa fase anatase cristalina, maior área superficial, maior absorção de luz UV e menor aglomeração do que quando comparado ao TiO_2 preparado pelo método clássico de sol-gel. Além disso, a utilização deste para a ozonização fotocatalítica de DMFt resultou numa excelente eficiência.[17]

Outro processo de oxidação avançada amplamente empregado é o processo Fenton. Utilizando esta tecnologia, Zhao et al.(2004) investigaram a degradação fotoquímica de DMFt usando peróxido de hidrogênio e Fe^{+2} (reagente Fenton) como oxidante. Os resultados experimentais mostraram alta porcentagem de fotodegradação: 81 % em 120 min em condições otimizadas.[18] Yuan et al.(2011) investigaram a reação de Fenton envolvendo um

novo catalisador de Si-FeOOH sob irradiação UV365. O catalisador mostrou boa estabilidade, fácil separação sólido-líquido, elevada resistência física, pouca perda de ferro além de não necessitar ser regenerado e apresentar boa eficiência de degradação.[19]

Baseado no uso de ferro, alguns processos fotocatalíticos tem sido avaliados.[20; 21] Yuan et al.(2008) aplicaram o processo fotocatalítico com ferrato para a degradação de DMFt. Eles encontraram dois mecanismos diferentes na oxidação de DMFt, um na presença de oxigênio baseado na ação dos radicais hidroxila e outro mais eficiente e promovido na ausência de oxigênio baseado na ação de ferratos.[21]

Chen et al.(2009) estudaram a degradação fotocatalítica de DMFt com ambas microesferas magnéticas de poli (metil-metacrilato) de TiO_2 (TiO_2/mPMMA) microesferas de poli(metil-metalacrilato) de TiO_2 dopados com platina (Pt-TiO_2/mPMMA). As microesferas de Pt-TiO_2/mPMMA mostraram uma significativa melhora em termos de remoção de COT comparadas aquelas microesferas de TiO_2/mPMMA.[22]

Em relação à tecnologia eletroquímica, Kabdasli et al.(2009) investigaram o tratamento de ftalatos utilizando o DMFt como composto modelo por eletrocoagulação empregando eletrodos de aço inoxidável. Após a otimização das condições operacionais, eles encontraram que a completa remoção de DMFt pode ser alcançada em tempos razoáveis de operação com relativamente baixo consumo de energia. A desvantagem deste método é a baixa estabilidade física deste eletrodo e a alta quantidade de lodo produzida.[23]

Yining et al.(2009) estudaram a oxidação anódica de DMFt até 125 mg dm^{-3} com sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito suporte na faixa de pH de 2.0-10.0 usando um reator de compartimento único empregando como ânodo o Diamante Dopado com Boro (DDB). A velocidade de mineralização de DMFt foi independente do pH do meio e ela aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada. Os resultados indicaram que a cinética do processo eletroquímico foi sujeita, ao menos parcialmente, a taxa de transferência de massa do orgânico a superfície do eletrodo de DDB.[24]

1.3 A tecnologia eletroquímica

A tecnologia eletroquímica apresenta uma grande vantagem em relação aos outros processos químicos convencionais, uma vez que as oxidações e/ou reduções acontecem sem a necessidade de reativos químicos perigosos. Como consequência, a produção de resíduos é

minimizada e não há necessidade da utilização de condições de temperatura e pressão elevadas.[25] Além disso, é possível conseguir uma maior automatização do processo através do controle da intensidade de corrente e da diferença de potencial entre os eletrodos, variáveis que são facilmente mensuráveis e atuantes, e que permitem seguir o processo e controlar sua velocidade. Em geral, podemos listar as seguintes vantagens dos tratamentos eletroquímicos de resíduos e efluentes:[25; 26; 27]

- Versatilidade, pois são aplicáveis a uma grande variedade de meios, concentrados ou diluídos, e poluentes, biológicos ou não, encontrados em gases, líquidos e sólidos. Além disso, os tratamentos eletroquímicos podem ser adaptados a diferentes projetos, visando a otimização do espaço físico disponível para as instalações de tratamento, permitindo o tratamento de pequenas quantidades (microlitros) até grandes volumes (milhões de litros).
- Eficiência Energética, uma vez que geralmente operam em temperaturas inferiores aos seus equivalentes não-eletroquímicos, como a incineração térmica. Os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar as perdas de potência decorrentes da queda ôhmica, da distribuição irregular de corrente e da presença de reações paralelas.
- Facilidade de Automação, pois as variáveis inerentes aos processos eletroquímicos, como a diferença de potencial entre eletrodos e a corrente aplicada à célula são facilmente operáveis.
- Relação Custo/Benefício, atingida quando a construção de células e reatores eletroquímicos são projetados com materiais eficientes e ao mesmo tempo de baixo custo.

As vantagens do emprego da tecnologia eletroquímica nos processos de tratamento de compostos orgânicos são numerosas. No entanto, apresenta o inconveniente de que a transferência de carga (elétrons) é um processo heterogêneo que ocorre sobre superfícies (eletrodos). Isto implica que o processo eletroquímico é especialmente sensível: a existência de limitações na transferência da espécie a oxidar ou reduzir na superfície eletródica e as características da superfície eletródica, tais como propriedades eletrocatalíticas, seletividade até uma determinada reação, estabilidade física, estabilidade química, etc.[28] A primeira das problemáticas tem sido solucionada melhorando o desenho fluidodinâmico das células eletroquímicas, conseguido melhorar os coeficientes de transferência de matéria das espécies

a oxidar ou reduzir, e incrementar notavelmente as eficiências dos processos. A segunda é mais complexa, pois a correta seleção do material eletródico é um fator crítico para determinar a viabilidade de um processo, devido a influência tanto na seletividade como no consumo específico de energia. Durante as últimas décadas tem-se registrado um grande avanço neste campo, devido ao desenvolvimento de diferentes materiais eletródicos (metais, óxidos metálicos, polímeros, carbono, etc.) adequados para sua aplicação em diferentes tecnologias eletroquímicas.

O processo de tratamento eletroquímico envolvendo oxidação pode ser dividido em basicamente três formas: oxidação direta, oxidação indireta mediada por radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) e oxidação indireta mediada por outras espécies oxidantes advindas de sais inorgânicos. No processo direto, os compostos orgânicos são adsorvidos e oxidados na superfície do eletrodo (ânodo, neste caso) por meio da transferência direta de elétrons. Na oxidação indireta, espécies oxidantes de oxigênio, do tipo $^{\bullet}OH$ são produzidas em sítios ativos do material do ânodo, estes radicais podem reagir com os poluentes orgânicos, ou serem decompostos.

De acordo com a interação entre os radicais $^{\bullet}OH$ e o material do ânodo durante a eletro-oxidação em solução ácida, Kapalka et al.(2007) classificaram os materiais de eletrodo de alto a baixo poder oxidante. Como regra geral estabelecida, quanto menor a interação entre o radical $^{\bullet}OH$ e o material do ânodo, mais favorável será a reação de oxidação dos compostos orgânicos em detrimento da reação parasita de desprendimento de oxigênio (RDO), como é o caso do ânodo de DDB (alto poder oxidante). Por outro lado, quanto maior a interação entre o radical $^{\bullet}OH$ e o material de ânodo, mais favorecida será a RDO, como é o caso do ânodo de RuO_2 (baixo poder oxidante).[29]

Mais adiante serão discutidos mais detalhadamente três materiais anódicos muito utilizados no tratamento de efluentes (alvo de estudo neste trabalho), classificados como de baixo, médio e alto poder oxidante, que são os ânodos Dimensionalmente estáveis, o dióxido de chumbo e o diamante dopado com boro.

1.3.1 Eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (DSA®-ADE)

Os eletrodos do tipo Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE, do inglês DSA®) têm sido estudados e desenvolvidos desde 1969. Eletrodos do tipo ADE são constituídos por um

suporte metálico (frequentemente titânio) sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metal de transição. Estas, podem ser formadas por óxidos eletrocataliticamente ativos como RuO_2, IrO_2 e Co_3O_4, e um ou mais óxidos semicondutores adicionados para melhorar a seletividade e a estabilidade como por exemplo, TiO_2, Ta_2O_5 , ZrO_2.[30]

RuO_2 e IrO_2 são eletrocatalisadores ativos para a reação de desprendimento de cloro, sendo o primeiro mais ativo que o segundo. No entanto, IrO_2 é anodicamente mais estável que RuO_2. O RuO_2 é insolúvel até certo valor de potencial, porém pode ser dissolvido se óxidos de alta valência (RuO_3 e RuO_4) forem formados sobre os sítios superficiais. Uma maneira de impedir a dissolução de RuO_2 é a mistura de IrO_2 e RuO_2, pois o IrO_2 impede a dissolução, deslocando a formação de RuO_3 e RuO_4 para potenciais mais positivos. Apesar disso, a presença de IrO_2 diminui a atividade eletrocatalítica do RuO_2.[31]

O TiO_2 é um componente típico dos eletrodos de ADE, por oferecer uma melhor adesão dos filmes de óxido metálico, por exemplo quando Ti é utilizado como suporte. O TiO_2 pode existir principalmente em duas formas cristalinas: a anatase e a rutila. Embora, em muitos casos TiO_2 puro seja obtido na forma anatase, nos filmes de óxidos constituídos por TiO_2 e RuO_2 ele aparece na forma rutila, mesma forma do RuO_2, devido a fenômenos de isomorfismo.[30]

Eletrodos comerciais são constituídos por uma mistura de óxidos para evitar o uso de grandes quantidades de óxidos eletrocatalisadores de elevado custo e para modular as propriedades do eletrodo. O efeito de cada óxido vai depender da sua estrutura cristalina e eletrônica e do grau de interação entre os componentes da mistura.[30; 31]

O eletrodo mais conhecido de ADE é o $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, utilizado na indústria cloro-álcali por muitos anos, onde o óxido de rutênio é o agente catalítico, que além de fornecer maior condutividade elétrica, é um bom eletrocatalizador para a reação de desprendimento de cloro, e o titânio fornece estabilidade mecânica.

Enquanto vários ânodos favorecem uma oxidação parcial e seletiva de orgânicos, como os ânodos de carbono, grafite, IrO_2, RuO_2 e platina, outros como o diamante dopado com boro e óxidos de chumbo (PbO_2), por exemplo, favorecem a oxidação completa com a formação de CO_2, sendo assim, caracterizados por ânodos ativos e não ativos, respectivamente. Em ânodos ativos há inicialmente a formação de radicais hidroxila adsorvidos sob a superfície em presença de água (eq. 1.1) posteriormente, os óxidos superiores podem ser formados devido à

interação entre o ânodo e radicais hidroxila adsorvidos (eq. 1.2). O par redox MO_x/MO_{x+1}, conhecido por "oxigênio ativo" quimicamente adsorvido pode atuar como mediador da oxidação seletiva em ânodos ativos (eq. 1.3). Em ânodos não ativos onde não há formação de óxidos superiores, radicais hidroxila adsorvidos conhecidos por "oxigênios ativos" fisicamente adsorvidos, e os íons metálicos oxidados podem provocar a oxidação não seletiva de orgânicos sendo possível levar até a completa mineralização (eq. 1.4). Entretanto, ambos os mecanismos podem competir com a reação de desprendimento de oxigênio reduzindo a eficiência da oxidação anódica. De acordo com o exposto, ânodos com baixos sobrepotenciais para a RDO possuem um comportamento ativo, permitindo apenas oxidações parciais enquanto que, ânodos com altos sobrepotenciais, exibem comportamento não ativo e favorecem a oxidação completa de poluentes (R).[32]

$$MO_x + H_2O \rightarrow MOx(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (1.1)$$

$$MOx(^{\bullet}OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad (1.2)$$

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \quad (1.3)$$

$$MO_x(^{\bullet}OH)_2 + R \rightarrow MO_x + CO_2 + zH^+ + ze^- \quad (1.4)$$

Cloro e hipoclorito são agentes oxidantes largamente utilizados como desinfetantes em tratamentos de águas poluídas. Eles podem ser eletroquimicamente gerados *in situ* quando a eletrólise de soluções contendo NaCl utilizando ânodos de ADE é efetuada, possibilitando a oxidação de poluentes no *seio* da solução (eqs. 1.5 a 1.8), num processo dependente do pH do meio e conhecido por oxidação indireta.[33]

Ânodo: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (1.5)

Cátodo: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (1.6)

Solução: $Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$ (1.7)

$$HClO \leftrightarrow H^+ + ClO^- \quad (1.8)$$

Assim, embora possa ocorrer oxidação seletiva do composto orgânico na superfície do ânodo, a eletrólise indireta ocorre em maior proporção e é mediada por espécies de cloro ativo quando ocorre em presença de íons cloreto, elevando a eficiência do processo.

Uma desvantagem do emprego de íons cloreto em eletrólises de compostos orgânicos é que quando a completa mineralização não ocorre, há a possibilidade de formação de compostos organoclorados. Esses compostos podem eventualmente oferecer maiores riscos ambientais e á saúde do que o próprio composto original, devido sua elevada toxicidade. Assim, muitos pesquisadores evitam a adição de íons cloreto ao meio, trabalhando com sais de sulfatos, carbonatos ou nitratos como eletrólitos suporte. Entretanto, um estudo recente realizado por Malpass et al.(2012), revelou que nenhuma toxicidade foi observada em amostras de herbicida atrazina tratada com o método eletroquímico fotoassistido em ânodos de ADE utilizando cloreto de sódio ou sulfato de sódio como eletrólitos suporte.[34] Inúmeros estudos têm demostrado a versátil propriedade eletrocatalítica, estabilidade e a eficácia dos ADE na degradação eletroquímica de inúmeros compostos, tais como atrazina, carbaril, hidrocarbonetos de petróleo, fenóis e corantes.[34; 35; 36; 37; 38]

1.3.2 Eletrodos de dióxido de chumbo (PbO_2)

PbO_2 tem se mostrado versátil para a aplicação em diferentes campos de pesquisa devido a sua boa resistência a corrosão, longo tempo de vida, baixo custo, alta condutividade eletrônica e boa estabilidade em meio ácido. No campo da eletroquímica, desde o desenvolvimento de baterias de chumbo-ácido por Platé em 1960, o óxido de chumbo tem sido aplicado principalmente como material ativo em baterias, uma vez que apresenta capacidade como catalisador levando a geração de fortes oxidantes como ozônio e radicais hidroxila, como consequência do alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio. Além disso, este material também vem sendo usando no tratamento de efluentes por eletro-oxidação de poluentes tóxicos.[39;40; 41; 42;43; 44; 45; 46; 47]

O desempenho eletroquímico e a estabilidade dos filmes de PbO_2 são influenciados por diversos fatores, dentre eles podem ser citados: (i) presença de espécies dopantes, (ii) condições de eletrodeposição e (iii) tipo e a preparação do substrato. [48] Com relação aos substratos, aqueles de Ti cobertos com platina (Ti-Pt) são bem conhecidos por levar a uma boa estabilidade dos filmes, com baixo desprendimento de íons Pb^{2+} na solução, no entanto, o

alto custo da platina não favorece seu uso economicamente, encorajando desta forma a preparação e o estudo de ânodos preparados diretamente sobre o substrato de titânio.[49]

O PbO_2 eletrodepositado pode ser obtido em duas formas cristalográficas distintas: fase β tetragonal, formada predominantemente em soluções ácidas e a fase α ortorrômbica formada predominantemente em soluções básicas. Outros fatores como a densidade de corrente e a temperatura do banho usado na eletrodeposição influenciam no conteúdo das fases presentes. Dentre as possíveis fases formadas do PbO_2, a fase β é a mais utilizada, devido à sua maior condutividade, área ativa (decorrente da estrutura cristalina) e a atividade eletrocatalítica.

Com o objetivo de aumentar a atividade eletroquímica e a estabilidade dos filmes, muitos estudos têm sido realizados com a proposta de incorporação de íons sob a camada de óxido, dentre estes íons citam-se Bi^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+} e F^-. A dopagem com íons F^- mostra a obtenção de filmes mais estáveis devido ao aumento do sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio e ozônio, o que leva a diminuição da quantidade de oxigênio desprendido que pode causar rupturas na superfície do óxido e como consequência melhora a aderência do filme e a sua cristalinidade.[50;49;51; 52]

Pavlov et al.(1996) estudando o mecanismo eletroquímico para a RDO sobre β-PbO_2, propuseram que a camada de óxido pode ser segmentada em duas partes: uma zona cristalina e uma zona gelatinosa, esta última composta por β-PbO_2 hidratado do tipo $PbO(OH)_2$, que forma cadeias lineares proporcionando mobilidade de elétrons e prótons, como pode ser visto na Figura 1.2.[53] Estas espécies estão em equilíbrio:

$$PbO_2 + H_2O \leftrightarrow Pb^*O(OH)_2 \leftrightarrow H_2PbO_3 \qquad (1.9)$$

zona cristalina zona gelatinosa

A camada hidratada é a responsável pela troca de cátions, ânions e moléculas de água com a solução, sendo assim, um sítio ativo. Durante a polarização anódica, os elétrons do ânion OH^- (da espécie $Pb^*O(OH)_2$) passam pela cadeia linear da zona gelatinosa até atingir a zona cristalina.

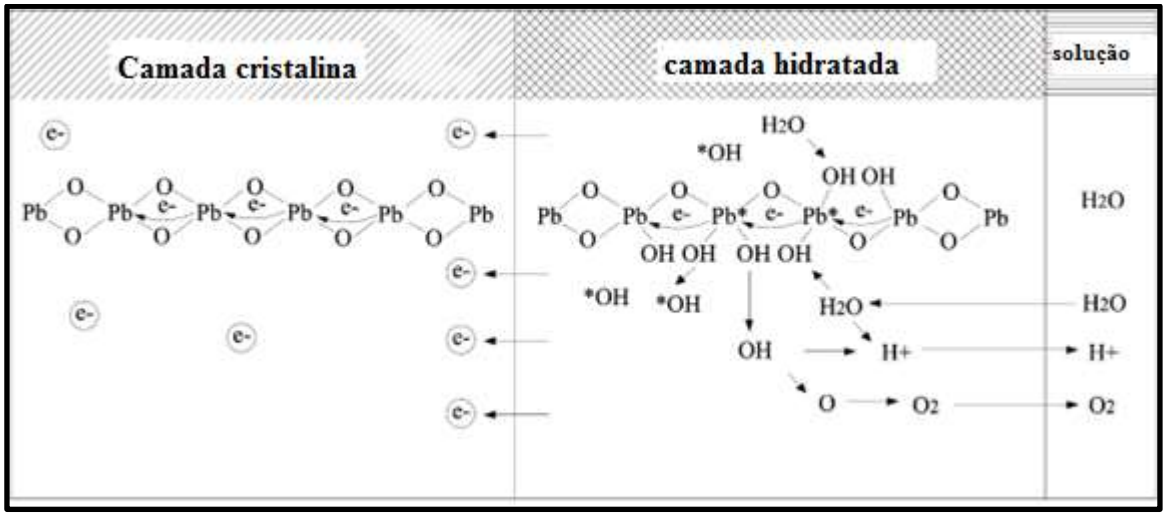


Figura 1.2 - Diagrama esquemático da estrutura do eletrodo de β-PbO_2 e a reação de produção de radicais hidroxila. Figura adaptada de Cong et al.[54]

Desse modo os sítios ativos ficam carregados positivamente, conforme a seguinte reação:

$$Pb^{*}O(OH)_2 \rightarrow Pb^{*}O(OH)^{*}(OH)^{\cdot} + e^{-} \quad (1.10)$$

A carga elétrica dos sítios ativos é neutralizada pela reação com H_2O:

$$Pb^{*}O(OH)^{*}(OH)^{\cdot} + H_2O \rightarrow Pb^{\cdot}O(OH)_2 \ldots OH^{\cdot} + H^{+} \quad (1.11)$$

O pontilhado (...) nesta equação representa a ligação entre o radical $^{\bullet}OH$ e o centro contendo íons de Pb^{4+}. Os radicais $^{\bullet}OH$ se encontram adsorvidos na zona gelatinosa, podendo se desprender deste sítio ativo e reagir com os poluentes orgânicos presentes na solução a ser tratadas, ou podem produzir átomos de oxigênio parcialmente ativos que se difundem ao substrato por migração podendo levar a oxidação de Pb^{3+} a Pb^{4+} ocupando gradualmente as vacâncias de oxigênio como doadores de elétrons livres, o que leva consequentemente a diminuição da atividade do eletrodo (1.12, 1.13 e 1.14):[54]

$$Pb^{*}O(OH)_2 \ldots (^{\cdot}OH) \rightarrow Pb^{*}O(OH_2) + O + H^{+} + e^{-} \quad (1.12)$$

$$O + O \rightarrow O_2 \quad (1.13)$$

$$2\,Pb^{3+} + O \rightarrow 2Pb^{4+} + O^{2-} \qquad (1.14)$$

Na Figura 1.3 pode ser visto que em eletrodos de PbO_2,dopados com flúor, os ânions F^- podem substituir os sítios OH^- na camada gelatinosa e sítios O^{2-} na camada cristalina, levando a diminuição da cobertura de espécies de oxigênio ativo inibindo a RDO, e também restringindo o movimento de átomos de oxigênio livres, a partir da reação 4.4, e estabilizando a atividade do PbO_2. Além disso, os ânions F^- na camada cristalina ocupam os canais de difusão dos átomos de oxigênio livres, impedindo sua difusão pelo substrato de Ti, consequentemente o tempo de vida dos ânodos de F-PbO_2 são quase sempre três vezes maior que o ânodo de PbO_2.[55]

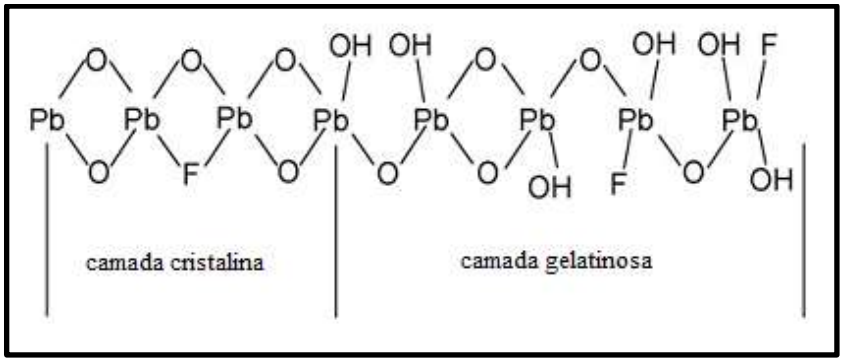


Figura 1.3 - Diagrama esquemático da estrutura do eletrodo de β-PbO_2,F. Figura adaptada de J. Cao et al.[55]

Velinchenko et al.(1998) estudaram a influência do uso de F^- e Fe^{3+} (juntos ou separados), como dopantes em eletrodos de PbO_2 sobre substrato de platina na eficiência das reações de desprendimento de O_2 e O_3. A dopagem com ferro e flúor juntos favoreceu mais a formação de ozônio do que quando dopados separadamente. Maiores quantidades de ferro puderam ser incorporadas ao filme na presença de flúor resultando em um aumento de sítios superficiais capazes de adsorver partículas de oxigênio.[56]

Amadelli et al.(1999) examinaram o comportamento eletrocatalítico de PbO_2 sobre platina, dopado com flúor, em processos de desprendimento de oxigênio e ozônio. Comparando com eletrodos de PbO_2 puro, a dopagem com flúor resultou no aumento do sobrepotencial referente à RDO para uma dada corrente favorecendo a formação de O_2.

Entretanto, para níveis maiores de dopagem, a eficiência de corrente de formação de ozônio diminui como consequência da formação de persulfatos.[52]

Velinchenko et al.(2000) estudaram a produção de eletrodos de PbO_2 dopados com flúor e ferro juntos sobre substrato de platina. A incorporação de ferro foi fortemente dependente das condições experimentais empregadas, sendo cada vez menos favorecida em maiores correntes ou potenciais aplicados, como consequência do potencial ser mais positivo que o potencial de carga zero no banho de eletrodeposição empregado. Com o aumento do pH e adição de íons flúor, maiores quantidades de ferro foram incorporados ao filme, devido à diminuição da carga positiva de íons ferro em solução.[57]

Cong e Wu (2007) investigaram a dopagem de PbO_2 com F^- sobre titânio e a sua atividade eletrocatalítica para tratamento de efluentes e constataram que o eletrodo modificado pode significativamente melhorar a estabilidade e o tempo de vida do eletrodo, mostrando alta estabilidade química e atividade catalítica para a remoção de 4 clorofenol que foi completamente oxidado a gás carbônico e água.[54]

Baseado nos trabalhos apresentados é possível verificar que melhorias na estabilidade do eletrodo foram comprovadas pela adição de íons F^-, além disso, que o eletrodo de β-PbO_2 é uma opção interessante no tratamento de diferentes compostos orgânicos apresentando rendimentos maiores ou comparáveis aos ânodos de maior poder oxidativo como ânodo de diamante dopado com boro.[58]

1.3.3 Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB)

Para introduzir os ânodos de diamante dopado com boro, é importante saber as características dos materiais que o compõem. Na Figura 1.4 pode ser observado o diagrama de fases do carbono, e verificar que o diamante é uma forma alotrópica meta estável do carbono a pressão e temperatura ambiente. Estruturalmente, consiste em um arranjo cúbico formado por átomos de carbono ordenados tetraedricamente (hibridação sp^3) em que cada átomo de carbono está ligado covalentemente a outros quatro vizinhos, garantindo sua principal característica que é a dureza (Figura 1.5(a)). Esta estrutura é muito diferente da que apresenta o carbono no grafite, que consiste de camadas de anéis sp^2 condensados, com cada átomo de carbono ligado a três átomos vizinhos (Figura 1.5(b)).[59]

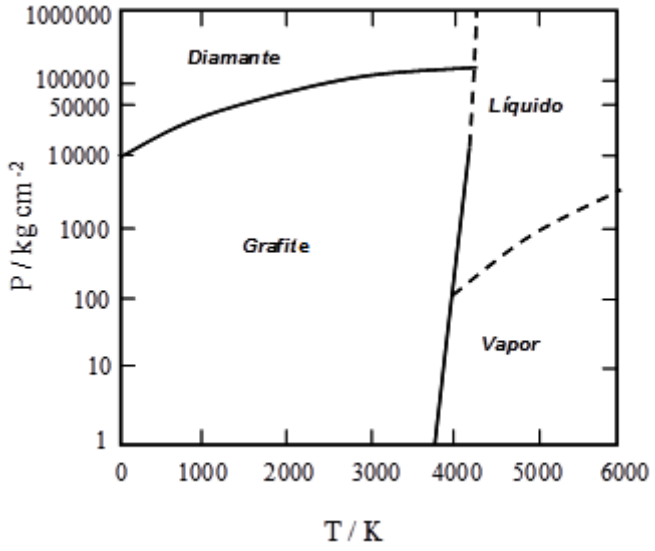
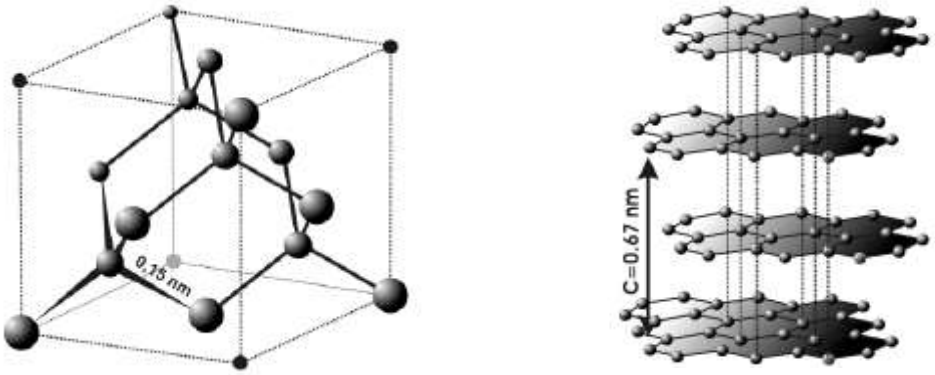


Figura 1.4- Diagrama de fases do carbono.



a) diamante b) grafite

Figura 1.5 - Estrutura molecular do (a) diamante e (b) grafite.

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês "chemical vapor deposition", sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês "high-pressure/high-temperature", sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50. O primeiro relato de produção de diamante pelo homem, por qualquer método, mas especificamente pelo método a baixas pressões (CVD), é creditado a William Eversole, da Union Carbide, em 1952. O

processo HPHT foi desenvolvido pela General Electric a partir de 1955. Inicialmente os processos de deposição se restringiam ao crescimento unicamente de grãos, sobre grãos pré-existentes de diamante ou a partir de material à base de carbono que não o diamante. Com o desenvolvimento e entendimento cada vez maior das técnicas de crescimento, passou-se então a produzir filmes de diamante, sobre os mais variados tipos de substratos.

Há diferenças marcantes quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. O método HPHT necessita de temperaturas iguais ou maiores a 1.670 K e de pressões altíssimas, da ordem de 5 x 10^9 Pa, enquanto o método CVD trabalha a temperaturas da ordem de 1.270 K e pressões sub-atmosféricas, da ordem de 1.000 a 10.000 Pa.[60; 61]

O empenho na proposição e estudo dos métodos para síntese de filmes de diamante aconteceu nos últimos anos, devido ao interesse no uso deste material nas mais variadas áreas, graças ao seu conjunto ímpar de propriedades, em comparação a outros materiais utilizados pela indústria em geral. Algumas destas propriedades, comparadas às de outros materiais, estão relacionadas na Tabela 1.1. A intenção foi propor e aprimorar métodos que pudessem ser principalmente econômicos e de grande versatilidade, o que resultou no grande desenvolvimento do processo CVD. As aplicações dos filmes de diamante foram então facilitadas pelo crescimento a baixas pressões (método CVD), em condições de produção em série. Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamante é uma técnica muito difundida, por ser econômica, permitir o crescimento dos filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos, e utilizar reatores de construção e manuseio simplificados.[60; 61]

Tabela 1.1 - Propriedades diversas de diferentes materiais de interesse tecnológico[60]

	GaAs	silício	diamante
Densidade (g cm3) (23°C)	5,32	2,33	3,52
Força de flexão (psi) (23 °C)	8000	18500	427000
Ponto de fusão (°C)	1238	1420	4000
Condutividade térmica (W cm^{-2} K-1)	0,53	1,45	20
Constante dielétrica	12,5	11,8	5,5
Temperatura máxima de operação (°C)	470	225	1900
“Band gap” (eV)	1,43	1,1	5,45
Resistividade (Ω cm)	10^8	10^3	10^{16}
Dureza (Kg mm^{-2})	600	1000	10000

O diamante é um material conhecido por sua elevada resistência, extrema dureza, transparência óptica, inércia, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa fricção, elevada velocidade de propagação do som, elevada resistência à corrosão química e grande compatibilidade biológica. Além destas propriedades, o diamante é um isolante elétrico, mas quando convenientemente dopado, com boro, flúor ou nitrogênio, pode se converter em condutor de eletricidade, mostrando características de material semicondutor, ou incluso de condutor metálico, em função da concentração de agente dopante utilizada em sua síntese.[62]

Existem dois tipos de dopagem do diamante para incrementar sua condutividade: positivo e negativo. A dopagem positiva consiste em substituir átomos de carbono por átomos de tamanho similar com um nível energético ligeiramente superior ao nível de valência do diamante, e um elétron menos na camada eletrônica (ex. Boro). Na dopagem negativa, o átomo que substitui o carbono na rede tem um nível energético ligeiramente inferior ao nível de valência (ex. Nitrogênio), e inclui um elétron extra na camada eletrônica. A concentração típica de agente dopante utilizado na síntese do diamante está no intervalo de 500 a 8000 mg dm^{-3}. Concentrações inferiores dão lugar à formação de um diamante com uma grande resistividade. Concentrações superiores destroem a estrutura do diamante e geram um material com piores características eletroquímicas. Em termos gerais, é de suma importância para torná-los mais práticos para aplicações reais por longos períodos de tempo, uma vez que se espera que sejam mais estáveis em condições de mudanças bruscas de temperatura, pH e composição da solução, as quais frequentemente desnaturam ou inativam outros ânodos utilizados.

Neste trabalho foi utilizado exclusivamente diamante dopado com boro, pois além de conservar a maior parte das propriedades físico-químicas que caracterizam o não dopado, mostra considerável melhoria nas propriedades eletroquímicas.[63; 64] Entre elas se destacam:

a) Elevada condutividade térmica que facilita os processos de liberação do calor gerado nos tratamentos eletroquímicos e protege o diamante contra possíveis mudanças estruturais.

b) Grande estabilidade eletroquímica em comparação a outros materiais, tais como recobrimentos de óxidos de chumbo e estanho que sofrem com facilidade ataques químicos por parte de distintos componentes do meio de reação, e em determinadas condições podem liberar ao mesmo tempo componentes de grande toxicidade.

c) Ampla janela eletroquímica em meios aquosos que é provavelmente a característica mais importante que têm estes eletrodos, já que possibilita alcançar rendimentos elétricos

muito elevados, e realizar processos que com outros eletrodos seriam mascarados pela oxidação da água.

Na Figura 1.6 pode ser visto a janela eletroquímica obtida para alguns eletrodos. A janela eletroquímica representa o intervalo de potencial em que não se produz a reação redox do eletrólito suporte, pois não há condições para que estas reações aconteçam. Isto significa que o diamante é um material ótimo para a geração de oxidantes fortes ou de fortes redutores, já que se pode trabalhar a elevados potenciais minimizando o gasto de energia elétrica para que as reações de decomposição do eletrólito suporte aconteçam.

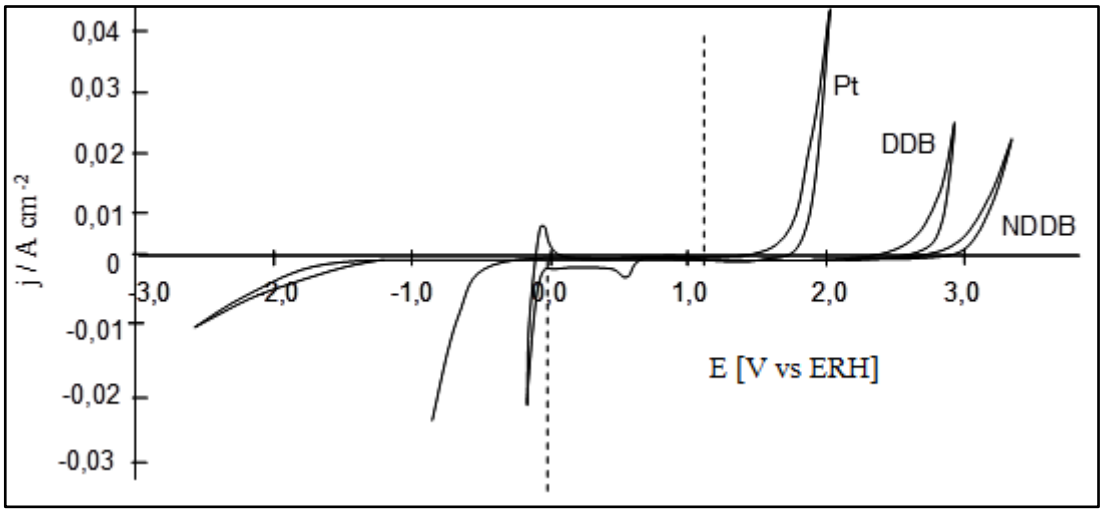


Figura 1.6 - Janela eletroquímica dos eletrodos de platina (Pt), diamante dopado com boro (DDB) e diamante dopado com boro e nitrogênio (NDDB). Condições experimentais: 1 M H_2SO_4.

Nos últimos anos, tecnologias eletrolíticas têm sido largamente investigadas e sugeridas como possível tratamento de muitos tipos de efluentes, em particular devido ao desenvolvimento do ânodo de diamante dopado com boro.[65; 66] A robustez desta tecnologia (capaz de remover todos os poluentes orgânicos conhecidos) e sua eficiência (100 % de eficiência de corrente no tratamento de efluentes abaixo de 1000-2000 mg dm^{-3}, limite de descarga típica em esgotos municipais) são as duas maiores vantagens desta nova tecnologia.[65] As ótimas propriedades são baseadas na produção e participação eficiente de radicais hidroxila na eliminação de poluentes. Como consequência, esta é considerada como uma tecnologia de oxidação avançada. Ela promove ainda a produção de muitos outros oxidantes, os quais aumentam significativamente a eficiência de corrente em relação a outras eletrólises que utilizam outros materiais anódicos.[67] Capacidade de integração, visto que a

tecnologia de oxidação eletroquímica em diamante condutivo (OEDC) pode ser facilmente acoplada a diversas outras tecnologias de tratamento tanto por processo anódico como catódico. Alguns exemplos dessa capacidade de integração são os processos eletro-Fenton, sonoeletrolítico e fotoeletrolítico. A principal desvantagem é a baixa eficiência de corrente atingida na oxidação de poluentes em baixas concentrações, uma vez que a cinética é controlada pela taxa de transferência de massa dos poluentes a partir do seio da solução para a superfície do ânodo.

Apesar do grande número de estudos já realizados, ainda há um longo caminho para o uso comercial desta tecnologia e muitos tópicos permanecem importantes. Dois destes são de interesse particular:

• A especificidade dos eletrodos de diamante e a elucidação da influência das características das camadas de diamante na eficiência de oxidação, pois uma seleção bastante cuidadosa das propriedades da superfície do eletrodo, aparentemente, melhora os resultados obtidos pela oxidação eletroquímica em DDB. Isso é altamente importante na produção de oxidantes, mas também influencia no tratamento de efluentes.[68; 69]

• A melhoria que pode ser obtida pela combinação da OEDC com outras tecnologias tais como irradiação de ultrassom (US) ou de luz, porque nos últimos anos elas têm mostrado melhorar os resultados de muitos POAs, em particular por evitar a produção de compostos orgânicos refratários durante a oxidação de poluentes complexos.[70; 71] Isto não é um problema da robusta tecnologia OEDC, mas o entendimento de como a OEDC acoplado ao sono e foto podem melhorar os resultados da OEDC convencional são de grande importância.

1.4 A irradiação ultrassônica

Durante muitos anos, a irradiação ultrassônica tem mostrado ser um método eficaz para diversas aplicações em química e engenharia química, incluindo a limpeza, esterilização, secagem, homogeneização, desgaseificação, dissolução, extração, estímulo para reações químicas, etc.[72]

A irradiação ultrassônica consiste em uma pressão sonora cíclica cuja frequência é maior do que o limite máximo da audição humana (20.000 hertz). A sua ação sobre os produtos químicos não é baseada na interação direta do campo mecânico acústico com

ligações químicas de moléculas, mas é suportada sobre a formação, crescimento e vibração de bolhas até o seu colapso violento à pressão acústica elevada, fenômeno conhecido como cavitação ultrassônica. O colapso ocorre em curto espaço de tempo e pode ser considerado como adiabático. Como consequência, altas temperaturas e pressões são atingidas dentro da bolha devido à compressão do gás. De acordo com a literatura, isto gera uma grande concentração de energia em um pequeno espaço, conhecido como *hot spot*, resultando em uma temperatura local de algumas centenas de Kelvin.[73] Esta energia é dispersa ao ambiente de modo a que a temperatura do gás no *hot spot* rapidamente retorne ao valor ambiente. No entanto, durante um tempo muito curto, ele pode produzir alterações significativas na composição química e podem formar novas espécies de radicais livres e componentes. Isso pode ser adequadamente controlado com a dosagem de espécies (em especial gases), embora a temperatura do *hot spot* possa ser diminuída por esta adição. Assim, as moléculas de gás na bolha podem participar de reações químicas adicionando moléculas que facilmente formam radicais livres, tais como o oxigênio, e assim, aumenta a reatividade do sistema.[74] Os ultrassons podem ser classificados segundo suas aplicações industriais, a partir da sua frequência e intensidade de baixa intensidade (alta frequência - baixa potência), e alta intensidade (baixa frequência - alta potência). Os ultrassons de baixa intensidade utilizam níveis de intensidades muito pequena, normalmente menores do que 1 Wcm^{-2}, com um intervalo de frequência de 100 kHz-20 MHz. Geralmente, são utilizados em análises de alimentos. Por outro lado, os ultrassons de alta intensidade (no intervalo de potência entre 10-100 Wcm^{-2} e com frequências de 20-100 kHz) têm efeitos letais nos micro-organismos, sendo assim empregados no tratamento de alimentos.[75]

A onda de ultrassom apresenta dois parâmetros, amplitude e ciclo, que podem ser variados convertendo-se assim em parâmetros de operação. Na sequência são definidos cada um deles:

- A amplitude se expressa como uma porcentagem (0 - 100%) e é a mudança máxima produzida na pressão da onda, ou seja, é a distância máxima que alcança a partícula vibratória desde sua posição inicial de repouso.

- O ciclo de trabalho ou de funcionamento se define como o quociente entre o tempo de emissão (duração do pulso) e a soma do tempo de emissão mais o tempo de pausa (período do pulso).

A fonte que produz a onda de ultrassom é tipicamente um corpo de vibração. O movimento de vibração do corpo comunica-se com as partículas do meio em torno deles, começam a oscilar, interagindo as energias de forma oscilante às partículas das vizinhanças. O equipamento de ultrassom mais utilizado em meios líquidos pode ser de dois tipos: banhos ultrassônicos e sistemas de sonda. Para os tipos de processos eletrolíticos os sistemas de sonda são mais utilizados porque podem ser mais facilmente encaixados na planta, sem necessidade de alterações significativas à concepção do sistema de processamento.

Na Figura 1.7 está ilustrado um sistema tipo sonda. Estes sistemas utilizam uma sonda metálica para aplicar ao meio líquido a vibração gerada pelo transdutor. A potência aplicada dependerá da amplitude de vibração na ponta da sonda a ser controlada pela variação da potência elétrica fornecida pelo gerador / amplificador. O desenho e a forma da sonda são muito importantes. Sondas cilíndricas se limitam a passar energia acústica para o meio a ser tratado. No entanto, se ao longo da sonda tiver redução do diâmetro, então há um ganho de amplitude de vibração. Muitos sistemas são projetados para operar com diferentes sondas intercambiáveis de diferentes diâmetros de superfície emissora. Os materiais utilizados para a fabricação de sondas devem ter uma elevada resistência à fadiga e resistência à erosão que produza a cavitação na extremidade da sonda e baixas perdas acústicas.

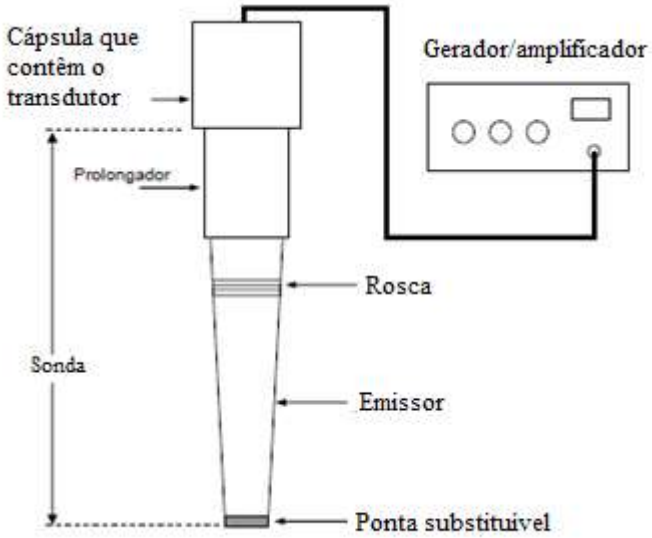


Figura 1.7 - Sistema tipo sonda para a aplicação em meios líquidos**.**

De acordo com F. Trabelsi et al.(1994), o ultrassom pode melhorar a degradação eletroquímica de fenol através de dois mecanismos: físico e químico. O fenômeno de cavitação gera os efeitos físicos que através da cavitação pode causar elevada taxa de micro-mistura e a limpeza das superfícies dos eletrodos, que resultam principalmente em um aumento da transferência de massa sólido-líquido entre os eletrodos e a solução. Os efeitos químicos são também consequência dos violentos colapsos. Sob tais condições drásticas, espécies oxidantes são geradas pela clivagem de moléculas (gases e solvente). Em meio aquoso e na presença de oxigênio, tais radicais como $HO^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$ e $O^{\bullet}$ são produzidos. Alguns mecanismos que envolvem esses radicais podem melhorar consideravelmente os processos eletroquímicos de tratamento de resíduos perigosos.[76]

A frequência da onda ultrassônica é um parâmetro chave no mecanismo de ativação física e química. Alta frequência geralmente favorece os mecanismos químicos envolvendo radicais, enquanto baixa frequência é mais eficiente para efeitos mecânicos (F. Trabelsi et al 1996).

O emprego de ondas de ultrassom parece ser um bom complemento aos processos eletroquímicos, pois:[77]

• Favorecem a limpeza da superfície eletródica (eliminação de produtos formados e incrustados na superfície do eletrodo) e desta maneira impedem o aumento da voltagem da célula eletroquímica.

• Favorecem o transporte de matéria até a superfície eletródica, ao favorecer a agitação da solução por via da cavitação e promover a geração de radicais hidroxila em meio aquoso que podem reagir rapidamente com a matéria orgânica ou combinar-se entre si para formar oxigênio, ou reagir com outros componentes do líquido em tratamento para gerar novas espécies oxidantes.

Uma das mais recentes aplicações da irradiação de ultrassom é no tratamento de efluentes. Dentro deste tópico há um trabalho que descreve a eliminação de seis ftalatos (poluente alvo deste trabalho) a baixas concentrações (240 $\mu g\ dm^{-3}$). Este trabalho mostrou que a radiação de ultrassom foi capaz de remover os ftalatos de quarta maior massa molecular (di-n-butil ftalato, butilbenzil ftalato, di-(2-ethilhexil) e di-noctil ftalato) entre 30-60 min de irradiação, entretanto, os ftalatos estudados com baixa massa molecular (dimetil ftalato e dietil ftalato) foram mais recalcitrantes, requerendo tempos muito maiores de irradiação para a

completa remoção. Os resultados foram explicados em termos da hidrofobicidade dos ftalatos estudados.[78]

Além da aplicação unicamente da irradiação de ultrassom (US) chamada de sonólise, existem outras aplicações do US acoplado a outros processos, como por exemplo, a combinação deste com as reações químicas denominada muitas vezes como sonoquímica, além da que resulta da combinação da irradiação de ultrassom e eletroquímica chamada de sonoeletroquímica, etc. Além destas, muitos trabalhos têm sido publicados utilizando a técnica de sonovoltametria, sonoeletrosíntese, eletrodeposição, revestimento de eletrodos, etc.[79; 80; 81; 82; 83]

A combinação de irradiação de ultrassom com eletrólise utilizando ânodo de DDB tem mostrado ser um tópico interessante, devido a robustez e a eficiência da tecnologia eletroquímica. Além da possibilidade do acoplamento ser uma alternativa promissora para melhorar a eficiência dos processos eletroquímicos em baixas concentrações do poluente, quando o processo é controlado por transferência de massa, pois a técnica de sonoeletrólise tem mostrado ser capaz de melhorar a taxa de transferência de massa e promover a decomposição da água produzindo radicais hidroxila e muitos oxidantes a partir da interação desses radicais com outras espécies contidas em efluentes.

1.5 A Irradiação de luz

A eficiência dos processos eletroquímicos pode ser acentuada pela combinação do sistema eletroquímico com a radiação ultravioleta (UV) e/ou visível (Vis). Este processo é conhecido como fotoeletroquímico, fotoeletrocatalítico ou eletroquímicos foto-assistidos. Estes processos consistem basicamente na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico em que a solução ou o ânodo permanece sob a incidência de luz.

A fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado no qual um semicondutor é empregado como fotocatalisador.[84; 85] Quando um semicondutor fotoativo é submetido à radiação com energia suficiente para superar sua energia de *gap*, ocorre a formação do par elétron/ buraco (e_{bc}^{-} / e_{bv}^{+}) por meio da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução (eq. 1.15). As lacunas podem oxidar as moléculas de água adsorvidas no semicondutor a radicais $HO^{\bullet}$ (eq. 1.16) ou oxidar diretamente os contaminantes orgânicos por transferência de carga.[86; 87] Paralelamente a esse processo, os elétrons podem reduzir

moléculas de O_2 a radicais $O_2^{\bullet -}$ e $HO_2^{\bullet}$ (eqs. 1.17 e 1.18), os quais originam H_2O_2 (eq. 1.19) que por sua vez, origina radicais $HO^{\bullet}$ (eq. 1.20).

$$Semicondutor + hv \rightarrow e_{bc}^{-} + h_{bv}^{+} \quad (1.15)$$

$$h_{bv}^{+} + H_2O_{(ads)} \rightarrow HO^{\cdot}_{(ads)} + H_{(ads)}^{+} \quad (1.16)$$

$$O_{2(ads)} + e_{bc}^{-} \rightarrow O^{\cdot -}_{2(ads)} \quad (1.17)$$

$$O^{\cdot -}_{2(ads)} + H^{+} \leftrightarrow HO^{\cdot}_{2(ads)} \quad (1.18)$$

$$2\, HO^{\cdot}_{2(ads)} \rightarrow H_2O_{2(ads)} + O_2 \quad (1.19)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\, HO^{\cdot} \quad (1.20)$$

Vários semicondutores como TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, CdS e ZnS podem ser utilizados em processos fotocatalíticos em suspensão ou imobilizados. A vantagem de se utilizar o semicondutor em suspensão é que o processo não fica limitado à transferência de massa, porém torna-se necessária uma etapa adicional de filtração que permita separar o fotocatalisador da solução a ser tratada ao final do processo, o que pode ser complicado em escala industrial. Sendo assim, a utilização do fotocatalisador imobilizado sobre um substrato pode ser mais interessante.[85; 88]

Dentre os semicondutores citados anteriormente, o TiO_2 é o mais adequado para aplicações ambientais por apresentar como propriedades a fotoatividade (capacidade de gerar radicais $HO^{\bullet}$, pois o potencial de redução do par $HO^{\bullet}/H_2O$ E_0= 2,8 V, que está dentro do domínio de *bandgap* do TiO_2); fotoestabilidade (não sofrem por exemplo a fotocorrosão); estabilidade química (não sofrem desativação pela formação de espécies químicas em sua superfície); ambientalmente seguro (quimicamente e biologicamente inerte); insolubilidade em água.[85]

TiO_2 existe em três formas alotrópicas cristalinas: rutila, anatase e *brookite*, sendo que as duas primeiras são as mais comuns. As energias de *gap* das formas rutila e anatase são 3,0 eV (correspondente a λ de 420 nm) e 3,2 eV ((correspondente a λ de 385 nm),

respectivamente. Embora, o TiO_2 anatase necessite de radiação com maior energia do que TiO_2 rutila para ser excitado, a forma anatase é mais fotoativa do que a rutila, o que se deve: (1) à localização da banda de condução que favorece as reações de transferência de elétrons; (2) à presença de grupos peróxidos estáveis na superfície do semicondutor e (3) ao tempo de vida do extado excitado que é maior que do TiO_2 rutila.[86]

Devido a todas estas características, a fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 como semicondutor é um método promissor para o tratamento de efluentes contendo substâncias orgânicas, porém este processo sozinho é limitado, pois a mineralização é lenta e as eficiências baixas. Sendo assim, o acoplamento de processos torna-se bastante interessante.

Sabe-se que a combinação da eletroquímica com a radiação UV-Vis impede a recombinação entre os portadores de carga por meio da retirada de elétrons da superfície do catalisador para um circuito externo.[89] Embora nos eletrodos do tipo ADE o TiO_2 encontra-se na fase rutila, a qual é menos fotoativa do que a forma anatase e mais favorável para a reação de desprendimento de oxigênio, o RuO_2 parece evitar a recombinação do par e^-/ h^+. Este processo conhecido como fotoeletroquímico também aumenta a velocidade de transporte de massa de espécies carregadas negativamente em direção ao eletrodo de trabalho via eletromigração por meio de efeitos eletrostáticos.

Vários parâmetros podem influenciar na eficiência do processo de degradação fotoeletroquímica, dentre eles, citam-se: a concentração do poluente, o pH, e principalmente a natureza do eletrólito suporte. Isto se deve ao fato de que neste processo as espécies de cloro molecular são geradas eletroquimicamente e uma vez geradas são clivadas pela radiação gerando radicais altamente oxidantes (eqs 1.21 - 1.23).[90; 91]

$$Cl\text{-}OH + h\nu \leftrightarrow Cl^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (1.21)$$

$$Cl\text{-}O^{-} + h\nu \leftrightarrow Cl^{\bullet} + O^{\bullet -} \qquad (1.22)$$

$$Cl\text{-}Cl + h\nu \leftrightarrow 2Cl^{\bullet} \qquad (1.23)$$

Estes radicais oxidam e/ou mineralizam as substâncias orgânicas podendo ser mais eficientes que o processo eletroquímico puro. Além disso, substâncias fotoativas podem sofrer clivagem no seio da solução, aumentando a velocidade de reação e a eficiência de oxidação, uma vez que não estão limitadas ao transporte de massa até a superfície do eletrodo, assim como substâncias organocloradas que também podem sofrer clivagem da ligação cloro-carbono e gerar radicais cloro altamente oxidantes.

A combinação da eletrólise com outros processos tais como os tratamentos fotolíticos são tópicos de intensa pesquisa, desde as investigações pioneiras realizadas no inicio do século até as últimas décadas. Em grande parte esses trabalhos focaram no estudo da foto-eletrocatálise heterogênea na superfície de ânodos e utilizaram óxidos de metais mistos (MMO) sendo o dióxido de titânio um dos componentes. Grande parte deles é baseada no uso de dióxido de rutênio e titânio, sendo a composição de 30/70 % ($Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$) a mais comumente utilizada para remoção de corantes, pois além de serem poluentes notáveis, eles consistem de moléculas grandes em que efeitos sinérgicos da tecnologia eletroquímica e fotoquímica podem ser mais claramente avaliados e muitos outros poluentes complexos tais como o ácido húmico ou canfora.[90; 92; 93; 94; 95; 96] Em alguns trabalhos, os eletrodos de MMO como óxidos de rutênio e titânio foram modificados com a adição de outros óxidos metálicos tais como dióxido de estanho e óxidos mais energéticos, como dióxido de chumbo ao invés de óxido de rutênio.[89; 97] Outros eletrodos usados como fotoeletrodos foram o óxido de titânio suportado em titânio (filme fino de Ti/TiO_2) e eletrodos de diamante condutivo.[98; 99] Em todos os trabalhos, um claro efeito sinérgico da combinação da foto irradiação e os processos eletroquímicos de tratamento foram observados nos resultados, atingindo remoções acima da esperada de acordo com a contribuição separada de ambas as tecnologias de oxidação. De acordo com esses trabalhos, esse comportamento pode ser explicado pela combinação das seguintes hipóteses, proposta em um dos trabalhos pioneiros:[89]

- na presença de fótons com alta energia, a aplicação de um potencial externo pode contribuir para a redução do processo de recombinação do par elétron- buraco;

- fótons com energia na região do ultravioleta encontram a superfície do eletrodo durante o processo eletroquímico e formam radicais excitados (eq. 1.24), o qual pode aumentar a eficiência do tratamento.

$$MO_x(OH)^{\bullet} \xrightarrow{h\upsilon} MO_x(OH^{\bullet})* \qquad (1.24)$$

- A fotoativação de espécies reativas geradas eletroquimicamente, tais como as H_2O_2 ou O_3, por reações propostas nas equações 1.25 e 1.26:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\,OH^{\bullet} \tag{1.25}$$

$$H_2O + O_3 \xrightarrow{h\upsilon} 2\,OH^{\bullet} + O_2 \tag{1.26}$$

As duas primeiras hipóteses estão relacionadas com a catálise heterogênea na superfície do ânodo e a terceira com a catálise homogênea. Eletrólises de efluentes orgânicos com ânodos de diamante condutor são conhecidas por serem processos muito energéticos. De fato, a cinética não é limitada pelas reações no eletrodo (em particular quando o substrato é de silício tipo p), mas somente pela transferência de massa. Consequentemente, um aumento na eficiência somente é esperado se processos catalíticos homogêneos são promovidos porque os processos de superfície estão ocorrendo em taxas muito elevadas (elas são limitadas somente pela disponibilidade dos compostos orgânicos atingirem a superfície do ânodo, não pela transferência de elétrons ou por ação dos radicais hidroxila). Assim, com a adição de dióxido de titânio na superfície do diamante, nenhuma melhoria nos resultados poderia ser obtida, porque não há nada para ser melhorado. Entretanto, a irradiação de luz pode tornar mais eficazes todos àqueles oxidantes produzidos nas proximidades da superfície do eletrodo, tanto pela transferência direta de elétrons na superfície do diamante quanto pela ação dos radicais hidroxila. Assim, além da produção de radicais hidroxila por ozônio e decomposição pela luz de peróxido de hidrogênio, radicais sulfato e muitas outras espécies fortemente energéticas são esperadas serem produzidas.

1.6 Objetivos

Diante do abordado até o momento, o objetivo desta tese foi investigar o comportamento de degradação eletroquímica de DMFt sobre diferentes materiais anódicos, a fim de obter um sistema de tratamento para ésteres de ftalato que seja eficiente, versátil, de fácil automação, de baixo custo e principalmente ambientalmente seguro. Além disso, buscou-se o aumento da eficiência do processo eletroquímico através do acoplamento de fontes de radiação ultravioleta e aplicação de ultrassom. Diversos parâmetros que influem nos

processos foram analisados, como por exemplo, o eletrólito suporte, a densidade de corrente, concentração inicial do composto dentre outros. As amostras foram analisadas por diferentes técnicas analíticas a fim de propôr um mecanismo de degradação e conhecer os subprodutos formados, garantindo assim total segurança no final do tratamento, e verificar a formação de subprodutos mais tóxicos que o composto inicial.

Capítulo 2

Materiais e métodos

2.1 Reagentes Químicos

Dimetil ftalato grau analítico (99%) CAS#117-81-7, adquirido pela Sigma-Aldrich. Sulfato de sódio anidro (99,7%), sulfato de prata (99,0%) e sulfato de mercúrio (99,6%) (a.r., J.T Baker); Cloreto de sódio (99%) e ácido oxálico (99,5%) (a.r.,Synth); Biftalato de potássio (99,5%) (a.r.,Spectrum); $Pb(NO_3)_2$, KF (a.r., Merck) Lauril sulfato de sódio (LSS) (99 %) padrão Aldrich. Padrões de ácido maléico, ácido tartárico, ácido ftálico (a.r., Merck), hidroquinona, 1,4-benzoquinona, Mono metil ftalato, 4-hidroxi ftalato, 4- cloro-resorcinol, 2,4,6- triclorofenol, 2-clorofenol, 3-clorofenol, 2,4-diclorofenol, cloro-hidroquinona (a.r., Panreac). Todas as substâncias e utilizadas sem purificação prévia.

As soluções foram preparadas com água ultra pura a partir do sistema Millipore Milli-Q com resistividade nominal 18 MΩ cm^{-1} a 25° C. Todas as concentrações dos diferentes sais utilizados, foram feitas de modo a manter a força iônica constante (μ=0,15 mol L^{-1}) em todos os experimentos. O pH foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (97,0%) (Synth) ou ácido sulfúrico (95-98%) (a.r.; Quemis) ambos de grau analítico. Acetonitrila grau CLAE (Sigma-Aldrich) foi utilizada na preparação da fase móvel.

2.2 Dispositivos Experimentais

2.2.1 Reator eletroquímico para estudos com ADE

Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de compartimento único do tipo filtro-prensa, com volumes de 350 cm^{-3} de uma solução de DMFt (161,8 mg dm^{-3}) que corresponde a 100 ppm de carbono, sob agitação e fluxo constantes em condições galvanostáticas e concentrações de sais apropriadas mantendo a força iônica constante (μ=0,15 mol dm^{-3}), durante 1 hora. A temperatura foi mantida constante com o uso de um banho termostático modelo RTE-221 Neslab Instrument. Alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos pré-determinados durante o experimento e submetidos à análise.

O eletrodo de trabalho escolhido foi um ADE comercial de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ fornecido pela De Nora do Brasil. A área geométrica exposta para a eletrólise foi de 14 cm^2. O contra eletrodo utilizado foi uma chapa de titânio de mesma área, previamente lavado com água e sabão, desengorduramento com solução de ácido oxálico a quente, seguido por lavagem com água quente em abundância.

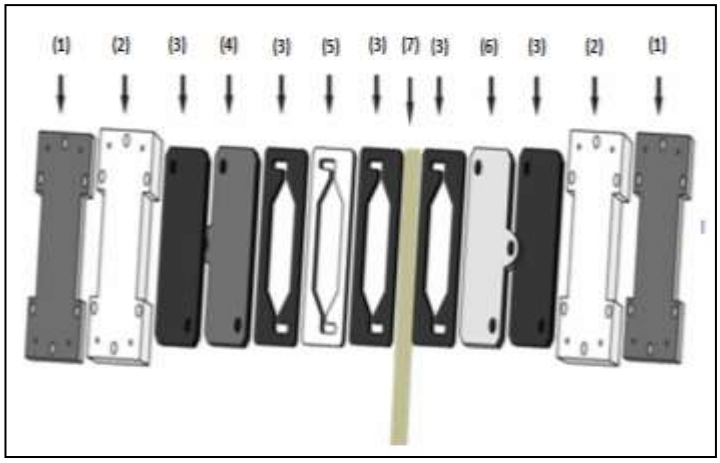
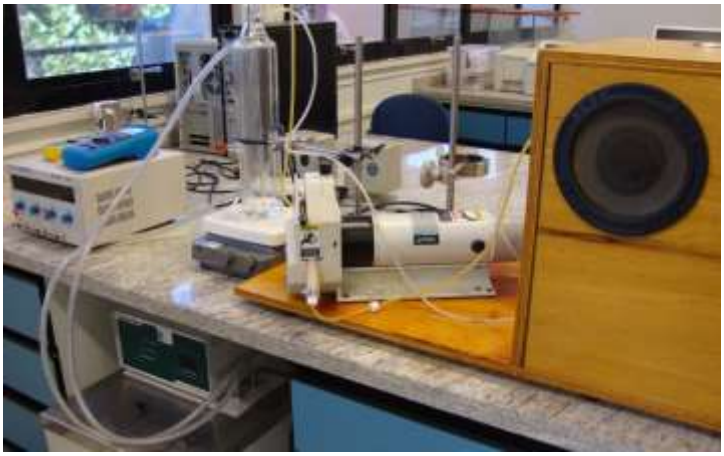


Figura 2.1 - Célula eletroquímica de fluxo: (1) suporte de aço inoxidável, (2) suporte de Teflon®, (3) isolante de Viton®, (4) ânodo, (5) espaçador de Teflon®, (6) cátodo e (7) membrana catiônica.[100]

2.2.2 Reator eletroquímico fotoassistido para estudos com ADE

Para os ensaios eletroquímicos fotoassistidos, foi utilizado o mesmo ânodo de ADE utilizado no processo eletroquímico, porém como cátodo foi utilizado uma tela de Ti. Uma placa de quartzo foi utilizada como janela para passagem da radiação ultravioleta proveniente de uma lâmpada de vapor de Hg com potência nominal de 250 W com uma intensidade de 0,417 W cm^{-2} (a λ = 254 nm). O sistema é mostrado na Figura 2.2. Para isolar o reator, foi utilizada uma caixa de madeira com circulação de ar forçada para minimizar o aquecimento interno. A solução circulando pela célula eletroquímica foi mantida a temperatura constante com o uso de um banho termostatizado. Além disso, para verificar a temperatura dentro do reservatório, foi colocada uma sonda Minipa MTK-01 acoplada a um termômetro digital Minipa APPA MT-520.

As variáveis investigadas foram: concentração de íons Cl^-, densidade de corrente e temperatura. A concentração de DMFt utilizada foi de 161 mg dm^{-3} a pH = 2. Antes de cada eletrólise, uma ativação da superfície do eletrodo a 50 mA cm^{-2} durante meia hora foi realizada em uma solução 0,5 mol dm^{-3} de ácido sulfúrico. Todos os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).



(a)

(b)

Figura 2.2 - Imagem fotográfica do reator eletroquímico fotoassistido utilizado nos ensaios em ADE. (a) sistema geral e (b) reator e lâmpada localizados dentro da caixa de madeira.

2.2.3 Reator eletroquímico para estudos com β-PbO_2

Para a eletrodeposição dos filmes de β-PbO_2 dopados com F em substrato de Ti foi utilizada uma célula eletroquímica convencional composta de um eletrodo de referência de hidrogênio e duas placas de aço inoxidável AISI 304 como contra eletrodo. A composição do banho de eletrodeposição foi 0.1 mol dm^{-3} de $Pb(NO_3)_2$ e 1.0 g de lauril sulfato de sódio em 0.1 mol dm^{-3} HNO_3 como proposto por Aquino et al (2010).[43]As concentrações de íon F^- investigadas (sob adição de KF) foram de 5, 10, e 30 mmol dm^{-3}. Estas quantidades foram adicionadas no banho de eletrodeposição descrito anteriormente, antes da deposição do filme de β-PbO_2 sobre o substrato de Ti. A eletrodeposição foi realizada aplicando 5 mA cm^{-2} a 65 °C por um tempo requerido para uma eletrodeposição de 50 mg cm^{-2} do filme de β-PbO_2, assumindo 100% eficiência faradáica. Ao final da eletrodeposição o eletrodo foi imediatamente transferido para um béquer contendo água deionizada a 65 ºC e mantido assim imerso até a temperatura equilibrar-se com a do ambiente. Os filmes de β-PbO_2 dopados com flúor foram caracterizados por: i) medidas de difração de raios X para confirmar a presença da fase β desejada; ii) microscopia eletrônica de varredura para observar a morfologia dos cristais de β-PbO_2, iii) medidas de polarização linear para analisar comparativamente o potencial para a reação de evolução de oxigênio, iv) um ensaio de desgaste para observar a estabilidade dos filmes de β-PbO_2 dopados antes da passivação em Ti. Os ensaios de eletro-oxidação de DMFt foram realizados em um reator tipo filtro prensa composto por um ânodo de Ti/β-PbO_2,F e uma placa de Ti como cátodo. A área exposta de ambos os eletrodos foi 14

cm^2. A distância entre os eletrodos foi mantida a 6 mm por posicionamento de dois espaçadores de silicone e um de teflon® de 2 mm de espessura cada um. Um eletrodo normal de hidrogênio (0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4) foi usado como referência e foi posicionado fora do reator. O contato elétrico foi feito por uma tira de membrana catiônica (IONAC), em que a extremidade oposta foi colocada em uma solução de 0.5 mol dm^{-3} de H_2SO_4. O reator foi conectado a uma bomba peristáltica e ao reservatório através de tubos de silicone. Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados galvanostaticamente usando 0,35 dm^3 de uma solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt, que corresponde a um conteúdo de carbono igual a 100 mg dm^{-3}. As alíquotas foram retiradas em intervalos pré-determinados durante o experimento e submetidas à análise. Os parâmetros estudados foram: i) a natureza do eletrólito suporte (NaCl e Na_2SO_4) mantendo a força iônica constante (μ = 0,15 mol dm^{-3}), ii) pH (3, 7 e 10), iii) densidade de corrente (10, 20, 40, 60, e 80 mA cm^{-2}) e temperatura (10, 20, 30, 40 e 50 °C). O pH da solução foi ajustado sob adição de soluções concentradas de H_2SO_4 ou NaOH. A variação da força iônica que resulta da correção de pH é negligenciável. O fluxo da solução foi mantido constante a 0,30 dm^3 min^{-1} utilizando uma bomba centrifuga. O tempo de eletrólise foi mantido sempre de 1 h para avaliar os níveis de degradação e mineralização de DMFt nas diferentes condições investigadas.

2.2.4 Reator eletroquímico para estudos com DDB

Eletrólises foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único do tipo filtro-prensa. O reator foi conectado a uma bomba peristáltica (vazão de 0,26 dm^3 min^{-1}) a um reservatório através de tubos de silicone. Um banho termostático (Digiterm100, JP Selecta) foi utilizado para manter a temperatura controlada (25±1 ºC) conforme mostrado na Figura 2.3.

Um eletrodo de diamante dopado com boro foi usado como ânodo e aço inoxidável AISI 304 como cátodo. Ambos os eletrodos com diâmetro de 100 mm foram usados com uma área exposta de 78 cm^2. Os eletrodos de DDB foram adquiridos da Adamant Technologies (Neuchatel, Suíça), e foram sintetizados pela técnica de deposição química a vapor sobre monocristal de Si (dopagem tipo p) <100> (0.1 Ωcm, Siltronix), gerando um filme com espessura de 2,71 μm, e com concentração de boro de 500 mg dm^{-3}. Antes dos ensaios de

eletrólises, o eletrodo foi polarizado durante 10 min em uma solução 1 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 a 15 mA cm^{-2} para remover qualquer impureza a partir da superfície.

As eletrólises foram realizadas galvanostaticamente utilizando 0,40 dm^3 de uma solução contendo 161,8 mg dm^{-3} DMFt, correspondente ao conteúdo de carbono orgânico de 100 mg dm^{-3}. As variáveis investigadas foram: i) a natureza do eletrólito suporte (NaCl e Na_2SO_4 0,15 mol dm^{-3}), ii) a densidade de corrente aplicada (20 – 120 mA cm^{-2}) e iii) concentração inicial de DMFt. Todos os experimentos foram realizados a 25°C. O potencial de célula não variou drasticamente durante os experimentos de eletrólise, indicando que o eletrodo de DDB não sofreu deterioração apreciável ou fenômenos de passivação.

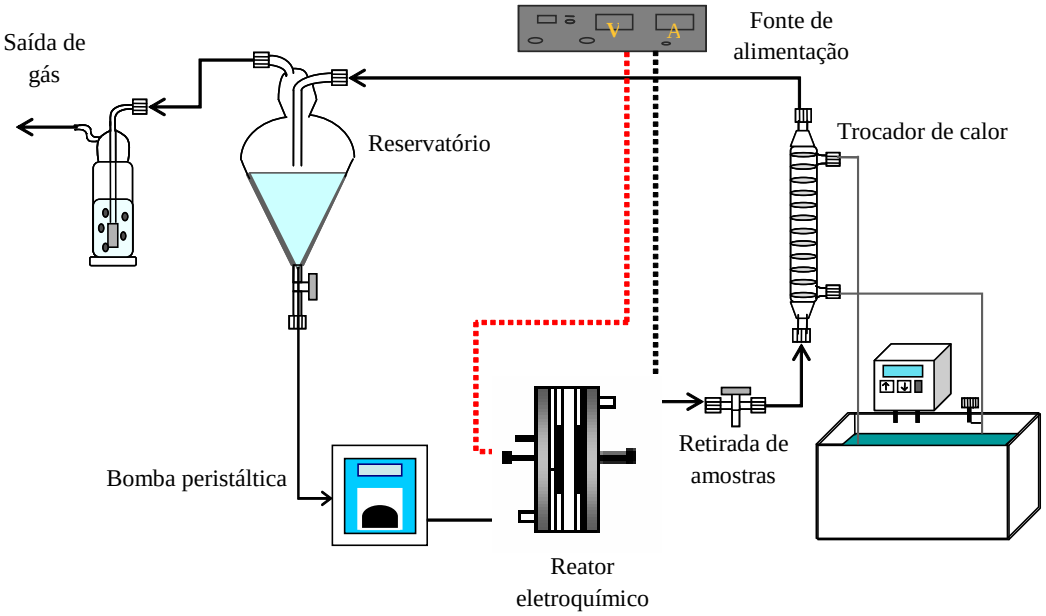


Figura 2.3 - Sistema eletroquímico utilizado nos estudos de degradação de DMFt com DDB.

2.2.5 Reator eletroquímico fotoassistido utilizando DDB

No sistema eletroquímico fotoassistido a ser utilizado com ânodos de DDB, 0,8 dm^3 da solução a ser tratada é introduzida em um depósito de capacidade de 5 litros, encamisada para controle de temperatura através de um banho termostatizado (Digiterm 100 JP Selecta). A solução é impulsionada por uma bomba peristáltica (Percom N-M modelo 3001300) até o reator eletroquímico continuamente de modo de operação descontínuo, cujos eletrodos estão conectados a fonte de alimentação (HQ - DC Power Supply PS230210), capaz de operar a

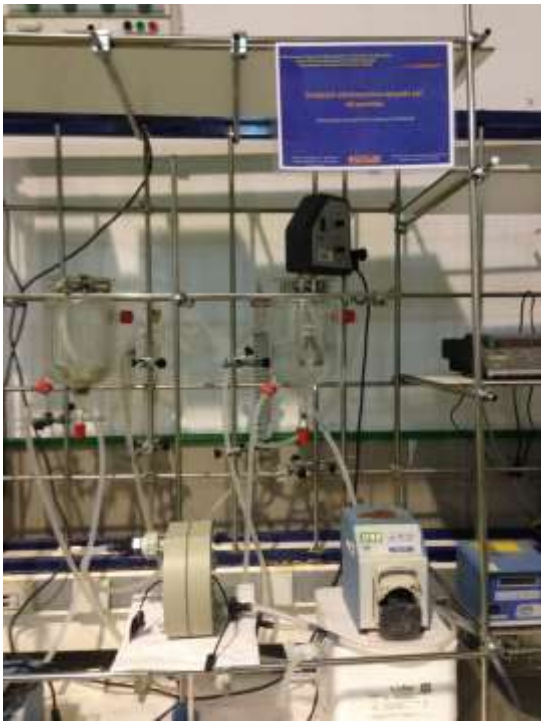
potenciais compreendidos no intervalo de 0 a 30 V (precisão 0,1 V), e intensidades entre 0 e 10 A (precisão 0,01 A).

Foi utilizada a mesma célula eletroquímica da seção anterior (2.5.4), tendo o Si-p-DDB como ânodo porém aço inoxidável em tela como cátodo e uma placa de quartzo para permitir a passagem da luz ao meio reacional. A lâmpada utilizada foi de radiação UV -VL-215MC (Vilber Lourmat), a $\lambda = 254$ nm, intensidade 930 μW cm^{-2} com energia por fóton igual a 4.43-6.20 eV irradiando 15 W de potência diretamente a superfície do quartzo.

Figura 2.4 - Imagem fotográfica do reator eletroquímico fotoassistido utilizado nos ensaios em DDB.

2.2.6 Reator eletroquímico sonoassistido utilizando DDB

O mesmo sistema eletroquímico descrito na seção 2.2.5 foi utilizado para estes ensaios. Em que 0,8 dm^3 da solução a ser tratada são introduzidos em um reservatório de capacidade de 5 litros, encamisado para controle de temperatura através de um banho termostatizado, mantida em fluxo. Acima do reservatório é disposto o ultrassom, ficando a snda dentro do reservatório e coberta pela solução como pode ser observado na Figura 2.5 a. Foi utilizado um ultrassom modelo UP200S (Hielscher Ultrasonics GmbH, Germany) tipo sonda (ver Figura. 2.5 b). A sonda tinha as seguintes características: constituída de titânio de 40 mm diâmetro, dimensões de 300 mm x 210 mm x 100 mm, com massa de 2,35 kg, emitindo 24 kHz e potência máxima de 200 W. O modo de operação da sonda pode ser contínua ou pulsada variando a porcentagem de ciclo de 10 a 100%.



(a)

(b)

Figura 2.5 – (a) Imagem fotográfica do sistema eletroquímico sonoassistido utilizado com ânodo de DDB. (b) Processador de ultrassom modelo UP2005.

As variáveis investigadas foram: i) a natureza do eletrólito suporte (NaCl e Na_2SO_4 0,15 mol dm^{-3}), ii) a densidade de corrente aplicada (20 – 120 mA cm^{-2}) e iii) concentração inicial de DMFt. Todos os experimentos foram realizados a 25°C. O potencial de célula não variou drasticamente durante os experimentos de eletrólise, indicando que o eletrodo de DDB não sofreu deterioração apreciável ou fenômenos de passivação.

2.2.7 Reator eletroquímico foto-sonoassistido utilizando DDB

Para estes ensaios foram utilizado os dois reatores descritos anteriormente (Figuras 2.4 e 2.5), porém acoplados. Ou seja, o sistema eletroquímico será utilizado com a junção da irradiação de luz e irradiação ultrassônica como pode ser observado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Imagem fotográfica do sistema eletroquímico acoplado a fonte de radiação luminosa e ao ultrassom.

As eletrólises foram realizadas como mesmo volume de solução, concentração, condições operacionais e variáveis descritas na seção anterior.

2.3 Técnicas Analíticas

2.3.1 Medida de pH

As medidas de pH foram realizadas antes e após a retirada e cada alíquota, utilizando um pHmetro modelo 8010 da Qualxtron. Previamente à medida de um determinado conjunto de amostras, o pHmetro foi calibrado com soluções tampão a pH 4,00; pH 7,00 e pH 9,23.

2.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As análises de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas em um reator-digestor (COD Reactor Hach). Os tubos de digestão foram preparados de acordo com o método colorimétrico de refluxo fechado pela adição de 2,5 da amostra, 1,5 mL da solução digestora (10,2 g K_2CrO_7+ 167 mL H_2SO_4 +33,3 g $HgSO_4$/ 1L de solução) e 3,5 mL da solução ácida (5,5 g Ag_2SO_4 :1 kg H_2SO_4). Posteriormente foram agitados e levados ao reator pré-aquecido a 150°C onde permaneceram por duas horas. Então, as soluções foram retiradas do reator, resfriadas à temperatura ambiente e os valores de absorbância a 420 ou 600 nm foram medidos em um espectrofotômetro da marca Hach DR 2800. Para a curva de calibração

de DQO, hidrogenoftalato de potássio foi utilizado como padrão. Esse sal foi previamente seco em estufa a 110° C por 2 h e resfriado em dessecador (85 mg dm^{-3} de hidrogenoftalato = 100 mg dm^{-3} de O_2).

As amostras referentes aos estudos com ânodos de DDB foram inseridas em tubos contendo as soluções oxidantes obtidos comercialmente. Os tubos são agitados por alguns minutos e colocados no reator da marca Hach (HACH, Loveland, Colorado, EEUU) pré-aquecido a 150 °C por duas horas. Os valores de absorbância a 420 ou 600 nm foram medidos em um espectrofotômetro da marca Hach DR 2000. A precisão dos valores depende da natureza dos compostos da amostra ainda que, geralmente, a incerteza da medida é inferior a 10%. Regularmente, provas de calibração foram efetuadas no equipamento com soluções padrões de hidrogenoftalato de potássio.

2.3.3 Carbono orgânico Total (COT)

As remoções de carbono orgânico total (COT) referentes às amostras de eletrólises com ânodos de ADE foram realizadas em um aparelho modelo TOC – VCPH Total Organic Analyser da Shimadzu – e determinado através da técnica de Oxidação Catalítica à Alta Temperatura (OCAT) em que um catalisador é utilizado à temperatura de 650-900 °C e a combustão da amostra ocorre sob fluxo de oxigênio constante. Nesta técnica, o COT foi calculado através da diferença entre carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI).

As amostras referentes aos estudos com ânodos de DBB foram analisadas utilizando um equipamento modelo Multi N/C 3100 da Analytik Jena analyzer. Os valores de COT foram obtidos pela subtração do carbono total menos o carbono inorgânico.

2.3.4 Cromatografia Liquida de alta eficiência (CLAE)

O decréscimo da concentração de DMFt das amostras referentes aos ensaios realizados com ânodos de ADE, foram analisadas utilizando cromatógrafo da SHIMADZU modelo LC-10ADVP, com detector UV (λ = 274 nm) Shimadzu SPD-10A VP, ligados em série, e coluna de fase reversa (LC–18 Kromasil®), fase móvel constituída de acetonitrila e água (50:50) sob fluxo de 1 mL min^{-1}.

As amostras referentes aos ensaios em ânodos de DDB foram quantificadas utilizando um cromatógrafo Agilent 1100 series, com detecção ultravioleta a 274 nm. A coluna utilizada foi Phenomenex Gemini 5 µm C18 e temperatura do forno mantida a 25 ºC. O volume de injeção foi 50 µL. A fase móvel consistiu de 50 % acetonitrila e 50 % água com um fluxo constante de 0,3 mL min^{-1}. A área do pico correspondente a molécula de DMFt foi comparado a partir de uma curva de calibração obtida previamente na faixa de concentração do padrão de DMP de 1,00 a 200 mg dm^{-3}. Para a análise de compostos alifáticos foi utilizada uma coluna Supelcogel H (Sigma-Aldrich, EEUA) sendo a fase móvel constituída por 0,15% de H_3PO_4, com fluxo de 0,15 mL min^{-1} e comprimento de onda igual a 210 nm. Antes de cada análise as amostras foram filtradas em filtros de nylon de 0,45 µm para evitar que pequenos sólidos ficassem retidos tanto na coluna quanto nas conexões do equipamento.

Os padrões de possíveis subprodutos de reação foram preparados em água milli-Q e analisados pelo mesmo método. O tempo de retenção de cada um em meio aquoso foi obtido. Para confirmar a presença destes no meio reacional, utilizou-se o método de adição padrão. Este método consiste em adicionar em cada amostra retirada das eletrólises em diferentes intervalos, uma quantidade conhecida de padrão. A amostra sem adição de padrão e cada uma das amostras com o padrão adicionado foram analisadas como descrito anteriormente e as quantidades medidas relacionadas com a quantidade adicionada.

2.3.5. Espectroscopia de Difração de Raios X (EDX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada elucidar as estruturas cristalinas dos óxidos. Utilizou-se um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV a 5,9 keV, acoplado a um microscópio eletrônico. Estas medidas foram realizadas na central de análises químicas instrumentais (CAQUI-IQSC-USP). As análises dos eletrodos de B- PbO_2 foi realizada a 2θ-θ, a uma velocidade de varredura igual a 1° min^{-1} variando de 20° a 80°.

2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de Microscopia eletrônica de varredura foram empregadas para se conhecer a morfologia do material obtido por eletrodeposição (PbO_2). Estas medidas foram realizadas na central de análises químicas instrumentais (CAQUI-IQSC-USP) utilizando um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 da Leica-Zeiss (Cambridge, Inglaterra) acoplado a microanalisador de raios X 7060 da Oxford operando com feixe de elétrons de 20kV.

2.3.7 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica é uma técnica experimental em que um ciclo de varredura de potencial é imposto ao eletrodo de trabalho e a resposta observada em forma de corrente. Esta técnica possibilita a caracterização in situ da superfície eletródica, tornando-se um instrumento útil para a caracterização de eletrocatalisadores. O estudo eletroquímico dos foi realizado utilizando-se um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 320N. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (26 ± 1 °C) em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos composta pelos eletrodos de ADE (0.88 cm^2), ou de Ti/β-PbO_2,F (2,43 cm^2) como ânodo, duas placas de Pt como cátodo, e um eletrodo normal de hidrogênio como referência. Os voltamogramas cíclicos foram (10 ciclos a 200 mV s^{-1}) obtidos em solução composta de NaCl ou Na_2SO_4 a 0.15 ou 0.05 mol dm^{-3}, respectivamente, na ausência ou na presença de DMFt (161.8 mg dm^{-3}).

A superfície eletródica será analisada antes e depois as eletrólises para avaliar possíveis adsorções na superfície do eletrodo que podem alterar os sítios ativos disponíveis para reações de oxidação.

2.3.8 Varredura linear de potencial

A técnica de varredura linear de potencial foi utilizada para estudar o comportamento do material obtido frente à reação de desprendimento de oxigênio e para analisar comparativamente os eletrodos de Ti/β-PbO_2,F . Os ensaios foram realizados em uma solução de 0.5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 a 25 °C e usando uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1}. As

medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional composta por um eletrodo de Ti/β-PbO_2,F (2,43 cm^2) como ânodo, duas placas de Pt como cátodo, e um eletrodo normal de hidrogênio como referência.

2.3.9 Ensaio de desgaste

Um ensaio prolongado de desgaste para o eletrodo de Ti/β-PbO_2,F foi realizado galvanostaticamente (800 mA cm^{-2}) em uma célula eletroquímica convencional usando duas placas de aço inoxidável AISI 304 como contra eletrodos, e 100 cm^3 de uma solução 0,5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 sob constante agitação e temperatura mantida a 50 °C.

Capítulo 3

Degradação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida de DMFt em ADE

Tendo em vista uma alternativa promissora de tratamento de efluentes contendo ésteres de ftalato este capítulo é dedicado ao estudo da degradação de DMFt por eletro-oxidação e eletro-oxidação fotoassistida utilizando um ânodo do tipo ADE. Foram estudadas as distintas variáveis que influenciam no processo, tais o eletrólito suporte, (NaCl e Na_2SO_4); a concentração de Cl^- (250 mg L^{-1}-2500 mg L^{-1}); o pH inicial da solução (2,0-8,0) e a densidade de corrente (20-120 mA cm^{-2}).

3.1 Degradação eletroquímica de DMFt com ADE

3.1.1 Efeito do eletrólito

Como foi descrito no capítulo 2 desta tese, nos estudos realizados com ânodos de ADE foi utilizado 0,35 dm^{-3} de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de carbono). Neste estudo especificamente, foi empregado 0,15 mol dm^{-3} de NaCl e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 cuja força iônica é 0,15 mol dm^{-3}. O pH da solução inicial foi igual a 2, temperatura 25 °C, fluxo constante (0,24 ml min^{-1}) e corrente aplicada igual a 20 mA cm^{-2}. Os resultados são apresentados em função da carga elétrica aplicada. A carga específica está relacionada com as condições de operação em um processo descontínuo por (eq. 3.1):

$$Q = \frac{j.A.t}{V} \tag{3.1}$$

onde *j* é a densidade de corrente (A m^{-2}), A é a área do ânodo (m^2) e *V* é o volume de solução submetida à eletrólise (dm^3).

O efeito do eletrólito no decréscimo da concentração de DMFt e COT em função da carga aplicada é apresentado na Figura 3.1.Pode ser observado as remoções de DMFt e COT foram ligeiramente superiores na presença de NaCl. Isto se deve à eletrogeração de espécies altamente oxidantes de cloro, tais como Cl_2 e HClO (eqs. 1.5 e 1.8) que atuam oxidando as substâncias orgânicas no seio da solução por um mecanismo indireto. Já na presença de íons sulfato, a eletro-oxidação é principalmente devido ao processo direto, através da formação do par redox MO / MO_{x+1} (eletrodos ativos) em estados de oxidação elevados (eq. 1.2), no

entanto, a reação de oxidação direta é limitada pelo transporte de massa até a superfície do eletrodo.

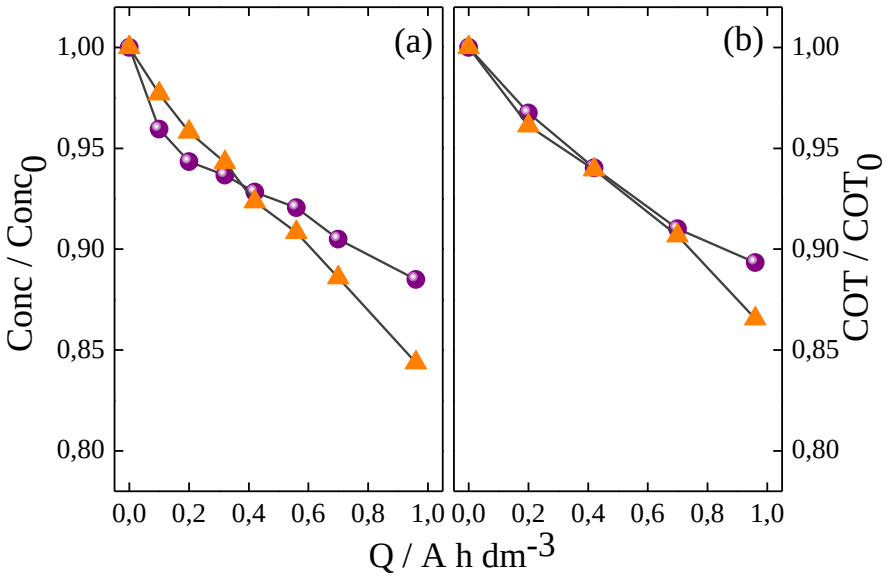


Figura 3.1 - Decréscimo Relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes eletrólitos suporte: 0,15 mol dm^{-3} de NaCl (▲) e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 (●). Condições: 20 mA cm^{-2}, 30 ºC, e pH 2.

As remoções de DQO obtidas foram 61,2 % e 72,0 % na presença de sulfato e cloreto respectivamente. Este comportamento indica que a molécula de DMFt está sendo oxidada pelas espécies oxidantes de cloro, seguida pela geração de compostos intermediários que são mais recalcitrantes à mineralização durante a eletro-oxidação (sem redução significativa de COT, como observado na Figura 3.1).

O decréscimo da concentração de DMFt e COT apresentou um decaimento que se ajusta a uma cinética de primeira ordem. Este tipo de comportamento é usual no tratamento de efluentes cujo processo é controlado por transferência de massa. Segundo estudos realizados por Polcaro et al (1999) a oxidação direta será favorecida quando a espécie contaminante se encontrar em elevadas concentrações, ocorrendo o contrário com a oxidação indireta ou mediada por radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo, que reagem com os compostos orgânicos[101]. Polcaro et al propõe assumir que estes radicais são produzidos em um estado estacionário sendo posteriormente consumidos na oxidação de compostos orgânicos e na produção de oxigênio. Por tanto, o processo global pode ser definido segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem de acordo com a equação:

$$r_i = K_i\,[R_i] \qquad (3.2)$$

A constante cinética aparente (*Ki*) está relacionada com a constante cinética real (k_i):

$$K_i = k_i \frac{A_e}{V_{sol}} \theta_{OH} \tag{3.3}$$

Em que Θ_{OH} representa o grau em que os radicais hidroxila ocupam a superfície eletródica no estado estacionário, A_e é a área superficial do eletrodo e V_{sol} é o volume da solução a ser tratada. Tendo em conta as equações cinéticas e a estequiometria da reação, pode ser aplicada as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -K_1[R_1] \tag{3.4}$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = -K_2[R_2] + K_1[R_1] \tag{3.5}$$

Integrando as equações 3.4 e 3.5 nas seguintes condições iniciais: t = 0, $[R_1]= [R_1]_0$, $R_2 = 0$, se obtêm as equações cinéticas finais:

$$\frac{[R_1]}{[R_1]_0} = e^{-K_1 t} \tag{3.6}$$

$$\frac{[R_2]}{[R_1]_0} = \frac{K_1}{K_2 - K_1}(e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \tag{3.7}$$

As constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (K_{ap}) obtidas para o decaimento de COT foram $1{,}91.10^{-3}$ e $2{,}31.10^{-3}$ min^{-1} para Na_2SO_4 e NaCl respectivamente. Os valores indicam então, que a velocidade de reação é maior na presença de cloreto. Isto se deve a maior geração de espécies oxidantes que aumentam a taxa de reações indiretas aumentando a velocidade de reação e a eficiência de oxidação, uma vez que não estão limitadas a transferência de massa a superfície do eletrodo, atuando no seio da solução.

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram as voltametrias cíclicas do eletrodo de ADE nos eletrólitos suportes estudados, na ausência e na presença de DMFt. Estas medidas são importantes para estudar o comportamento da superfície do eletrodo sob condições específicas. Em ambos os eletrólitos (NaCl e Na_2SO_4), pode ser observado nas voltametrias cíclicas que não há pico de oxidação até 1.4 V (ERH) e a reação de evolução de oxigênio ocorre em potenciais acima deste valor. Utilizando NaCl como eletrólito suporte, a curva na

presença de DMFt exibiu uma densidade de corrente anódica e catódica ligeiramente maior (em torno de 1.4 V ERH), provavelmente devido a reação entre DMFt e Cl_2, com a consequente geração de subprodutos oxidados na superfície do eletrodo (Figura.3.2). Por outro lado, as curvas de voltametria usando Na_2SO_4, com e sem adição de DMFt (Figura 3.3), não exibiu qualquer diferença. A molécula de DMFt não se oxida nesta faixa de potencial e não sofreu qualquer modificação estrutural a partir de agentes oxidantes que podem levar a subprodutos oxidados na superfície do eletrodo.

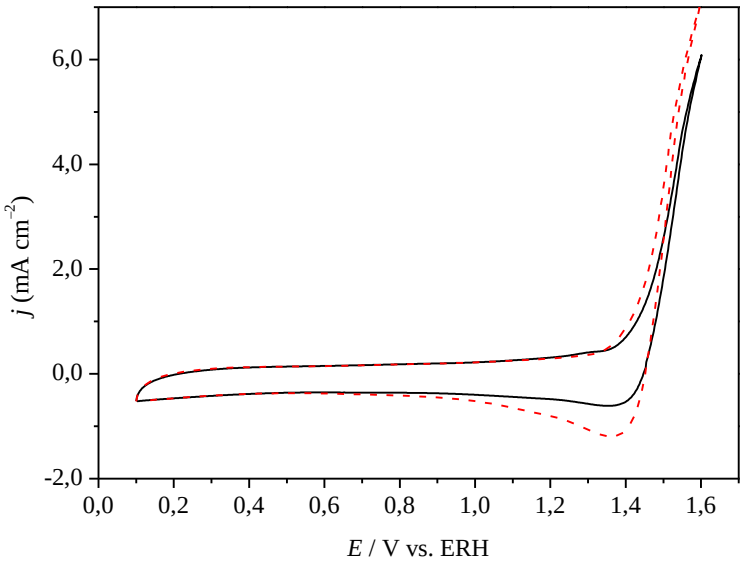


Figura 3.2 - Voltametrias Cíclicas (10° Ciclo) do eletrodo de ADE a 0,15 mol dm^{-3} de NaCl, (**--**) na presença e (**—**) na ausência de DMFt. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}. Força iônica constante a 0,15 mol dm^{-3}.

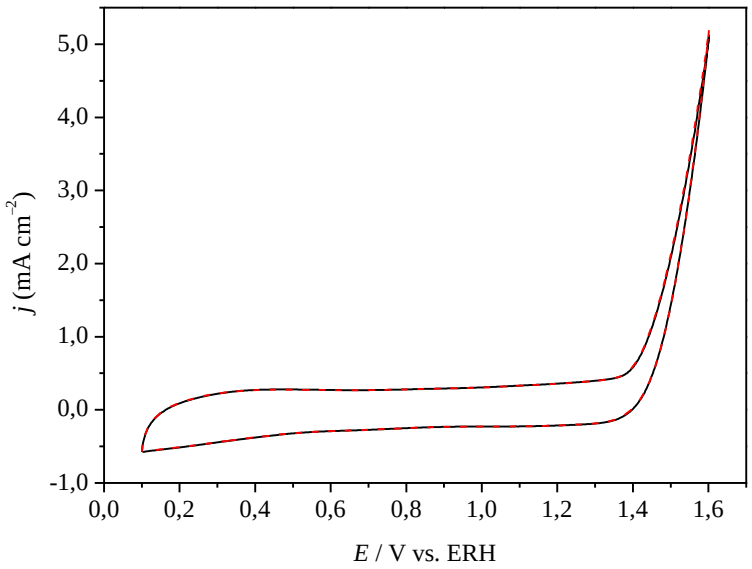


Figura 3.3 - Voltametrias Cíclicas (10° Ciclo) do eletrodo de ADE a 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4, (**--**) na presença e (**—**) na ausência de DMFt. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}. Força iônica constante a 0,15 mol dm^{-3}.

3.1.2 Efeito da concentração de NaCl

O segundo passo foi avaliar o efeito da concentração de NaCl no tratamento eletroquímico com ADE. A Figura 3.4 mostra o decréscimo relativo de DMFt e COT em função da carga aplicada para diferentes concentrações de NaCl em soluções ácidas. Um comportamento interessante observado é a diminuição da remoção de DMFt em altas concentrações de cloreto.

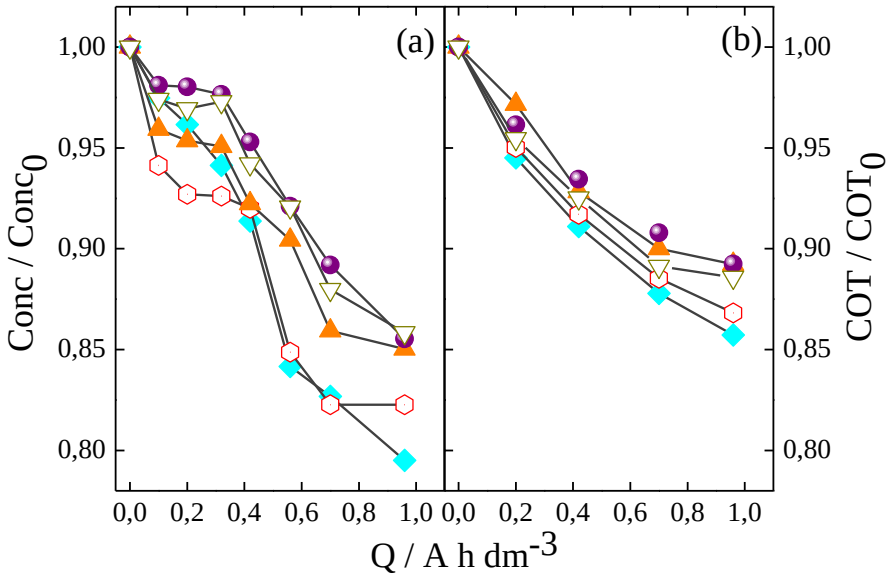


Figura 3.4 - Decréscimo Relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes concentrações de NaCl. (◆) 7 mmol dm^{-3}, (○) 21, (▲) 35, (●) 49 e (▽) 70 mmol dm^{-3} de Cl^{-}. Condições: 20 mA cm^{-2}, 30 ºC, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

Esperava-se atingir altas taxas de remoção de DMFt e COT em elevadas concentrações de cloreto, devido ao aumento na produção de espécies oxidantes de cloro, especialmente o HOCl, se o sistema eletroquímico estivesse sob controle de transporte de massa em relação à evolução Cl_2. Assim, para clarear estes resultados, foi estimado a densidade de corrente limite para a evolução Cl_2 , como mostrado abaixo:

$$jL = nFk_mC_{Cl-} \tag{3.8}$$

em que n é o número de elétrons envolvidos na oxidação de Cl^{-} (n = 1), F é a constante de Faraday (96,485 C mol^{-1}), k_m é o coeficiente de transferência de massa (ms^{-1}), e C_{Cl-} é a concentração de Cl^{-}(em mol m^{-3}).

Antes disso o valor do coeficiente de transporte de massa (k_m) foi determinado por um teste padrão de determinação de corrente limite, através de um procedimento descrito por Canizares et al.(2006).[102] Este ensaio consiste na aplicação de intervalos de potencial a uma solução no sistema eletroquímico em fluxo sob uma determinada vazão. A solução é composta por 0,10 mol dm^{-3} de $K_3[Fe(CN)_6]$ e 0,05 mol dm^{-3} de $K_4[Fe(CN)_6$ e 0,50 mol dm^{-3} de Na_2CO_3 utilizado como eletrólito suporte. Esta solução é mantida a uma temperatura

ambiente e previamente desaerada com N_2 por 10 min. Após a aplicação de cada potencial, a corrente foi monitorada em função do tempo (cronoamperometria), até um valor constante ser atingido. As medidas foram efetuadas em um potenciostato/galvanostato (modelo PGSTAT 30 marca Ecochemie/Autolab), interfaciado a um computador gerenciado pelo software GPES (Autolab). Assim, foi possível a obtenção de uma curva de polarização, onde o patamar obtido é característico da corrente limite, como mostrado na Figura 3.5.

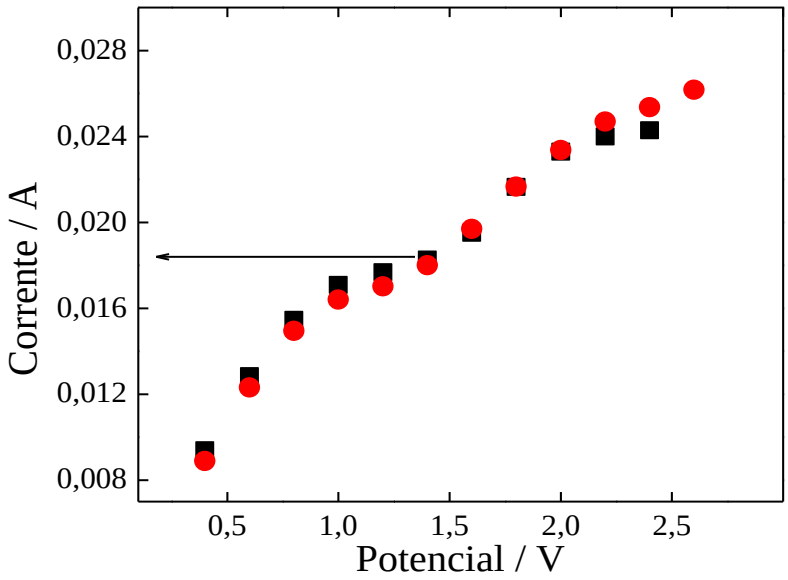


Figura 3.5 - Curva de polarização obtida por cronoamperometria para o sistema eletroquímico utilizando ânodo de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ na condição de fluxo constante a 0,30 $dm^3\ min^{-1}$. (■) Experimento 1 e (●) Repetição.

Após a obtenção da I_{lim}, calculou-se então o coeficiente de transporte de massa, utilizando-se a seguinte equação:

$$k_m = \frac{I_{lim}}{nFAC_B} \tag{3.9}$$

Em que *n* é o número de elétrons envolvidos na oxidação das espécies $Fe(CN)_6^{4+}$ a $Fe(CN)_6^{3+}$, *F* é a constante de Faraday, *A* é a área do ânodo e $_{CB}$ é a concentração das espécies de $Fe(CN)_6^{4+}$ no seio da solução. O valor de K_m obtido foi 2,68 10^{-6} m s^{-1}, tendo em conta as condições hidrodinâmicas do sistema eletroquímico.

Voltando a equação 3.8, considerando-se que a concentração de Cl^- variou entre 7,0 - 70,4 mmol dm^{-3}, a densidade de corrente anódica limite para a evolução de Cl_2 manteve-se entre 0,18 e 1,82 mA cm^{-2}. Estes valores são muito inferiores aos da faixa de densidades de corrente investigados (20 - 120 mA cm^{-2}). Em consequência, o sistema eletroquímico está sob controle de transporte de massa em relação à evolução Cl_2. No entanto, a diminuição observada da taxa de remoção de DMFt em altas concentrações de NaCl pode ser uma consequência das reações parasitas de consumo de cloro. Além disso, as espécies oxidantes de cloro podem reagir de três maneiras diferentes com os compostos orgânicos: i) reações de substituição, ii) reações de adição a ligações químicas insaturadas, e iii) oxidação.[103] Qualquer uma destas reações pode conduzir à formação de compostos organoclorados, que talvez sejam mais prejudiciais do que a molécula original de DMFt. Através dos cromatogramas, observou-se um grande número de intermediários formados quando elevadas concentrações de cloreto são utilizadas. Em consequência, níveis mais baixos de mineralização foram obtidos como pode ser verificado na Figura. 3.4(b) quando a concentração de cloreto foi aumentada.

O decaimento de COT segue uma cinética de primeira ordem como pode ser observado na Figura 3.6 para valores de k obtidos em diferentes concentrações de NaCl. É possível observar que os valores das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas foram similares, não havendo uma tendência de aumento como era esperada se houvesse maior geração de espécies oxidantes de cloro, devido as reações parasitas de cloro e a formação de espécies recalcitrantes de difícil oxidação que diminuem a participação de espécies ativas de cloro na mineralização da solução.

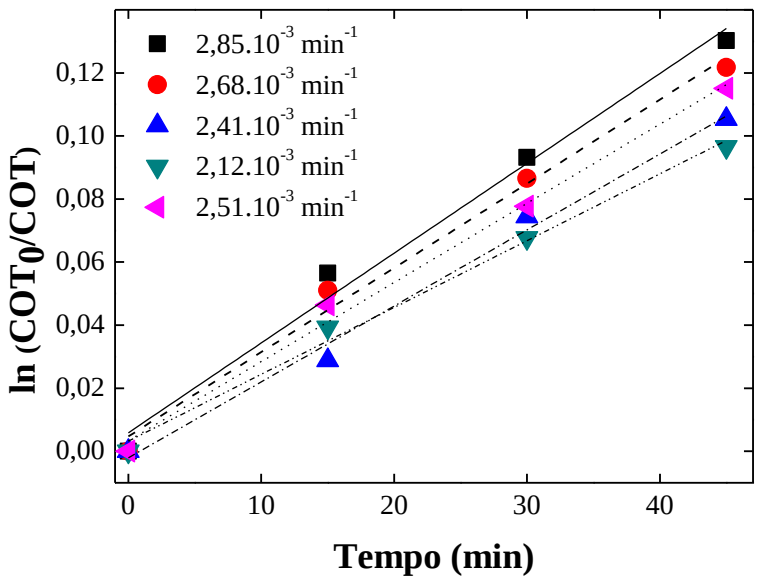


Figura 3.6 - Variação de ln (COT_0 / COT) em função do tempo de eletrólise em diferentes concentrações de NaCl (■) 7 mmol dm^{-3}, (●) 21, (▲) 35, (▼) 49 e (◀) 70 mmol dm^{-3}. *Inset*: constantes cinéticas obtidas em min^{-1}.

Na Tabela 3.1 é mostrada as remoções de DQO obtidas ao final do tratamento em diferentes condições. Como pode ser observado a remoção de DQO aumentou após 1 h de eletrólise com o aumento da concentração de NaCl na solução. Nas presentes condições, nenhum aumento de remoção de DQO em função da concentração de NaCl era esperado, uma vez que a evolução Cl_2 está em condições de transporte de massa. Este comportamento pode indicar a oxidação de íons Cl^- promovidas pelo $Cr_2O_7^{2-}$ em altas concentrações de NaCl (70 mmol dm^{-3}). Assim, medidas errôneas de DQO podem ter sido obtidas nesta condição específica. É conhecido que os compostos organoclorados exibem desvios nos valores de DQO do valor teórico e experimental, como mostrado por Baker et al. Além disso, estudos de eletro-oxidação de um efluente de uma fábrica de azeite de oliva usando um eletrodo de ADE mostrou que a adição de NaCl não contribuiu para um aumento na remoção de DQO, que segundo o autor poderia estar associado a produção de espécies recalcitrantes ou a baixa concentração de espécies oxidantes de cloro.[104]

Tabela 3.1 - Porcentagem de remoção de DQO (%) obtida após 1 hora de eletrólise em diferentes condições.

[Cl] / mmol dm^{-3}	% remoção de DQO	pH inicial	% remoção de DQO	j (mA cm^{-2})	% remoção de DQO
7,00	38,50	2,0	36,24	20	29,67
21,0	44,79	4,0	36,20	40	39,64
35	44,00	6,0	10,25	60	45,65
45	49,50	8,0	8,01	80	50,21
70	61,29	10,0	7,81	120	61,05

3.1.3 Efeito do pH inicial

A Figura 3.7 mostra o decréscimo DMFt e COT em função do tempo de eletrólise para diferentes valores de pH da solução. Claramente, as soluções ácidas resultaram em melhores taxas de remoção de DMFt e COT bem como elevadas constantes cinéticas aparentes de primeira ordem, que foram de $2{,}31.10^{-3}$ min^{-1} e $0{,}9.10^{-3}$ min^{-1} para pH igual a 2 e 10 respectivamente, devido à eletrogeração das espécies HOCl e Cl_2, predominantes em meio ácido. Em meio alcalino, íons de OCl^- estão provavelmente a uma concentração mais elevada do que as outras espécies oxidantes de cloro, desta forma, a remoção do composto orgânico diminui como consequência do baixo potencial de oxidação da espécie OCl^- em comparação com as espécies de Cl_2 e HOCl.

Estes oxidantes são suficientemente estáveis para oxidar compostos orgânicos no seio da solução, depois de ter sido gerado eletronicamente na superfície do eletrodo e difundido para longe dele. [105] Aquino Neto e de Andrade (2009) também observaram uma maior remoção de glifosato e COT sob condições ácidas.[106]

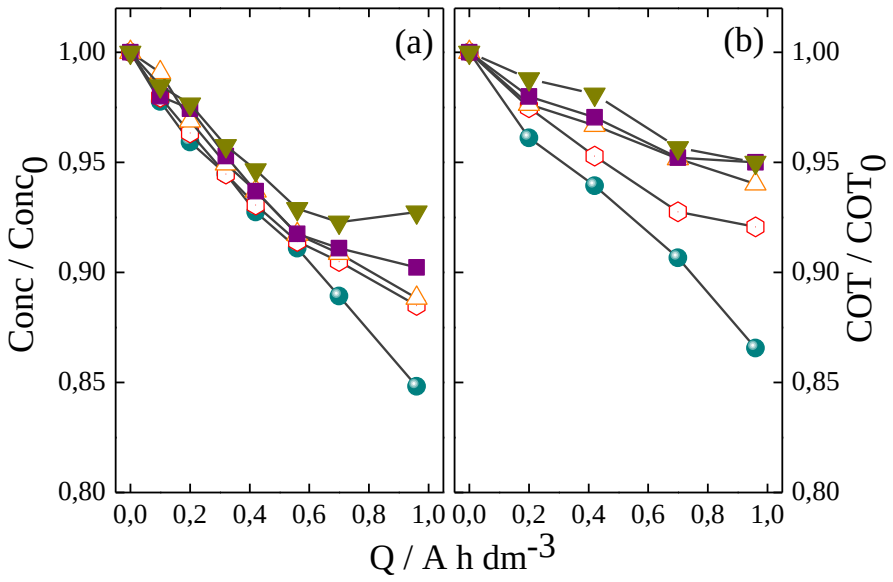


Figura 3.7 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes valores de pH inicial (●) pH = 2, (○) pH = 4, (△) pH = 6, (■) pH = 8 e (▼) pH = 10. Condições: 20 mA cm^{-2}, 30 ºC, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

De acordo com Prasad & Srivastava (2009) um aumento no pH da solução durante a eletro-oxidação de um efluente de destilaria utilizando eletrodos de óxido de rutênio sobre Ti pode levar à formação de espécies de ClO^{3-} e ClO^{4-}, o que poderia reduzir a concentração de HOCl e consequentemente a taxa de oxidação de compostos orgânicos.[107] A geração destas espécies de ClO^{3-} e ClO^{4-} é susceptível de ocorrer durante eletro-oxidação usando eletrodos de ADE, mas a baixa concentração deles deve ser devido a competição entre as reações de evolução de oxigênio e oxidação de cloro, como discutido por Polcaro et al.(2009).[108] Por outro lado, Rajkumar e Kim (2006) obtiveram taxas de remoção similares para uma mistura de corantes durante a eletro-oxidação usando eletrodos de ADE em diferentes condições de pH.[33] Yining et al.(2009) também reportaram um comportamento independente do pH em relação a remoção de COT de uma solução contendo 50 mg dm^{-3} de DMFt durante a oxidação anódica usando eletrodo de DDB, como consequência da elevada capacidade do eletrodo para gerar radicais hidroxila.[24] A tabela 3.1 mostra que os valores mais elevados de remoção de DQO foram obtidos em condições ácidas, como consequência do maior poder de oxidação do Cl_2 e HClO. Assim, os experimentos posteriores foram realizados em pH igual a 2.

3.1.4 Efeito da densidade de corrente

A Figura 3.8 mostra o decréscimo de DMFt e COT em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes valores de densidades de corrente. Observa-se que um decréscimo mais acentuado de DMFt quanto COT é alcançado a baixas densidades de corrente.

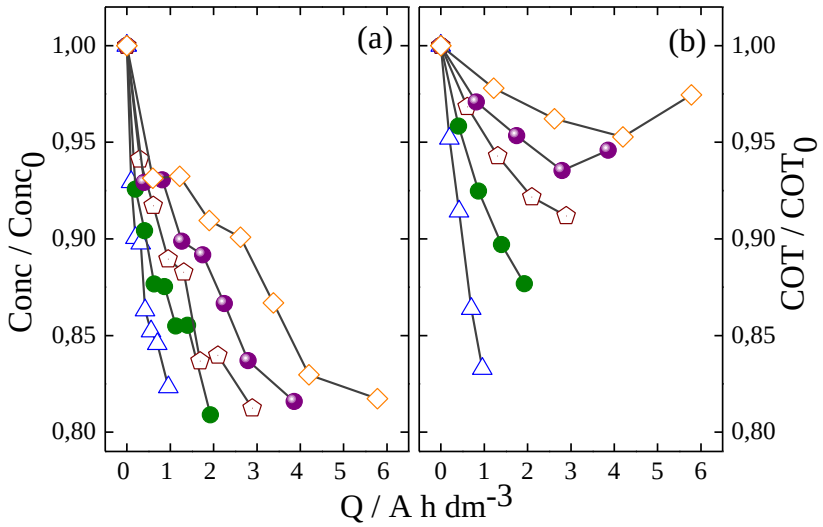


Figura 3.8 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes valores de densidades de corrente (△) 20 mA cm^{-2}, (●) 40, (⬠) 60, (●) 80 e (◇) 120 mA cm^{-2}. Condições: pH 2, T = 30 ºC, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

Este comportamento é esperado para sistemas que operam sob controle de transporte de massa, em que o fator limitante é o transporte da substância a ser oxidada ate a superfície do eletrodo. O valor de K_m, como dito na seção anterior, foi calculado para o ânodo de ADE operando sob condições fixas de fluxo. O valor obtido para o ânodo de ADE foi $2{,}68.10^{-6}$ m s^{-1} o que leva ao valor de densidade de corrente limite ser muito inferior as densidades de corrente investigadas. Além disso, a remoção de COT só pode ser alcançada em elevadas quantidades de espécies altamente oxidantes tais como radicais hidroxila ou cloro. Porém, em elevadas densidades de corrente, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) tornando-se a reação principal no eletrodo, diminuindo a produção de agentes altamente oxidantes e consequentemente a eficiência de corrente como é mostrada na Figura 3.9.

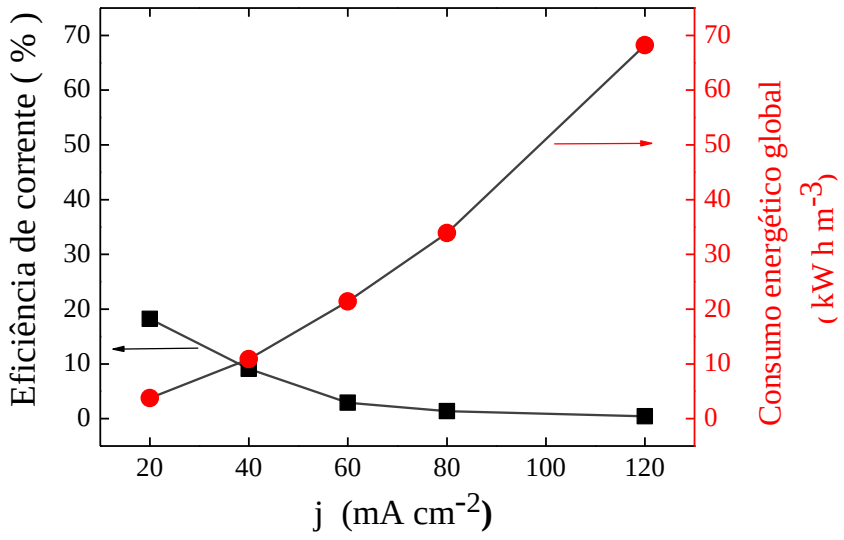


Figura 3.9 - Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente de mineralização (■) e consumo energético global (●) após uma hora de eletrólise de 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Condições: pH 2, T = 30 ºC, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

A eficiência de corrente foi calculada de acordo com a eq. 3.10:

$$CE = \frac{2.67[(COT)_t - (COT)_{t+\Delta t}]FV}{8I\Delta I} \tag{3.10}$$

em que o valor 2,7 corresponde à razão entre as massas molares de do oxigênio molecular (32 g mol^{-1}) e do átomo de carbono (12 g mol^{-1}). O COT_0 e o COT_t são o COT (g dm^{-3}) nos tempos 0 e t (s), respectivamente. F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V é o volume de solução (dm^3), I é a corrente aplicada (A) e t é o tempo (h).

Outro importante parâmetro a ser avaliado em processo de tratamento é o consumo de energia. Este foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$w = \frac{U.I.t}{V} \tag{3.11}$$

Onde I é a corrente aplicada, U é potencial aplicado, t é o tempo de eletrólise e V é o volume da solução. Os valores obtidos podem ser verificados na Figura. 3.9. É possível observar claramente que ao aumentar a densidade de corrente também eleva-se o consumo de energia.

Os valores das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para a remoção de COT é mostrada na tabela 3.2, em que pode ser observada uma diminuição da constante cinética quando se eleva a densidade de corrente o que comprova a menor produção de espécies oxidantes em elevadas densidades de corrente.

Tabela 3.2 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para a remoção de COT durante eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente

Densidade de corrente (mA cm^{-2})	k_{ap} / 10^{-3} min^{-1}	R^2
20	3,09	0,99
40	2,41	0,99
60	1,56	0,96
80	1,46	0,97
120	1,08	0,96

A remoção de DQO em função do tempo aumentou com a densidade de corrente aplicada, como observado na tabela 3.1, no entanto, quando a remoção de DQO e Q_{ap} é considerada, a remoção de DQO em baixas densidades de corrente é a mais elevada. Um comportamento similar de aumento da DQO em função da densidade de corrente foi observado por Prasad *e* Srivastava; no entanto, a máxima remoção de cor não foi observada em altas densidades de corrente.[107] Sendo assim, com o objetivo de se atingir um maior decréscimo de DMFt, COT e DQO, com baixo consumo energético, o sistema eletroquímico pode ser operado usando baixas densidades de corrente, embora este procedimento leve à um tempo maior de tratamento.

3.1.5 Efeito da temperatura

A Figura 3.10 mostra o decréscimo relativo de DMFt e COT em função da carga aplicada para diferentes temperaturas investigadas. Um decréscimo maior de DMFt e COT em menores cargas aplicadas é observado em elevadas temperaturas, assim como elevados valores de constantes cinéticas (tabela 3.3) obtidas para o decréscimo de COT. Isto se deve à diminuição da viscosidade do meio, o que leva ao aumento no coeficiente de difusão da espécie em solução e consequentemente eleva a transferência de massa à superfície do eletrodo, acelerando assim a reação deles com os radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo.

Por outro lado, a diminuição esperada na concentração destas espécies de cloro, essencialmente gasosas em soluções ácidas, parece não influenciar as remoções DMFt ou COT. Os valores mais elevados de remoção de DMFt em comparação com os obtidos para COT indicam que a eletro-oxidação é realizada através da formação de compostos intermediários. Além disso, os valores mais elevados de remoção de DQO (Figura 3.11), em comparação com os de DMFt e COT, poderiam sugerir a formação de intermediários recalcitrantes.

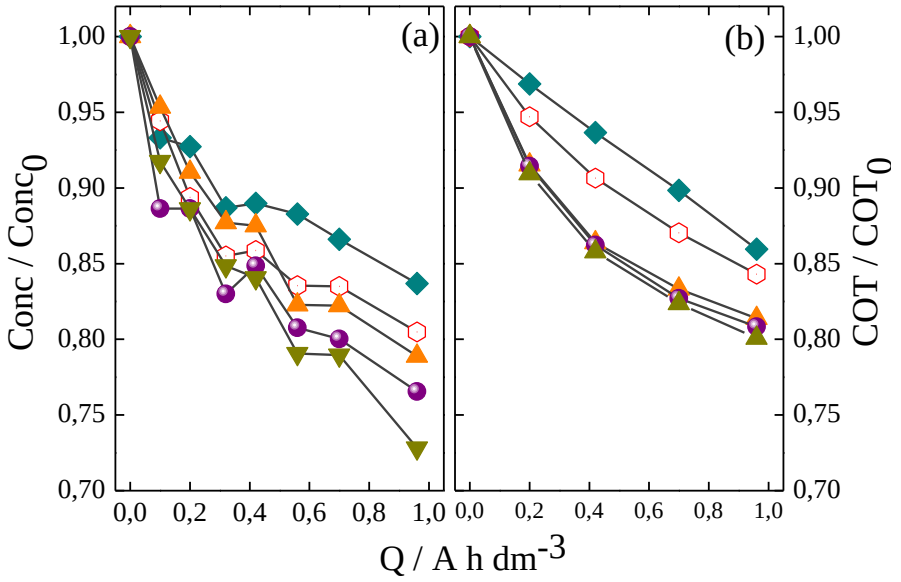


Figura 3.10 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes valores de temperatura (◆) 10 ° C, (⬡) 20, (▲) 30, (●) 40 e (▼) 50 °C. Condições: 20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

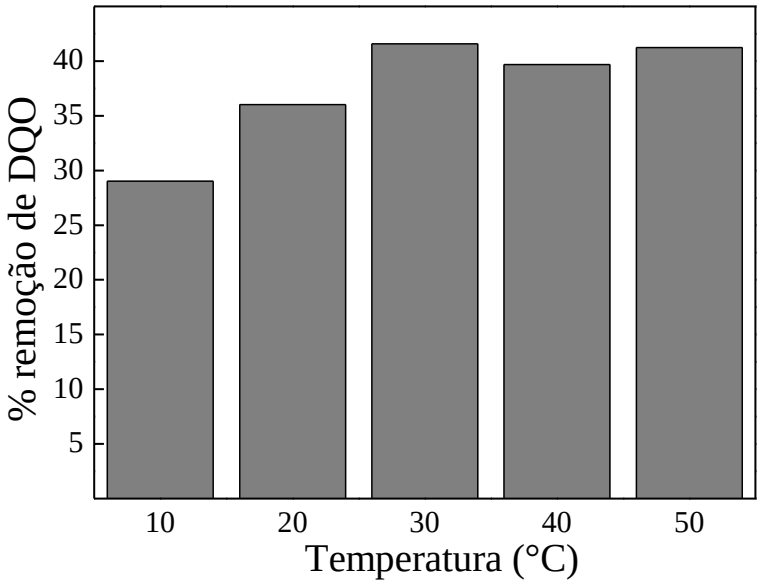


Figura 3.11 - Porcentagem de remoção de DQO em função da temperatura obtidos após 1 A h dm^{-3} de carga aplicada na eletrólise de uma solução 161,8 mg L^{-1} de DMFt. Condições: 20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

Tabela 3.3 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para a remoção de COT durante eletro-oxidação em diferentes condições de temperatura

Temperatura (°C)	k_{ap} / 10^{-3} min^{-1}	R^2
10	2,37	0,99
20	3,07	0,99
30	4,03	0,96
40	4,45	0,98
50	4,53	0,97

3.1.6 Condições otimizadas

Depois de otimizar as variáveis investigadas (20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl) uma eletrólise prolongada (300 min) foi realizada. Pode ser verificado pela Figura 3.12 que o decréscimo de DMFt e COT ocorre simultaneamente e atingem praticamente o mesmo valor, cerca de 40 % de remoção. Um parâmetro interessante atribuído a extensão de remoção total ou completa combustão, foi calculado através da razão entre as porcentagens de remoção de COT e DMFt (φ), como discutido por Miwa et al.(2006) de acordo com a equação 3.12:[35]

$$\varphi = \frac{\%[COT]_{removido}}{\%[DMFt]_{removido}} \quad (3.12)$$

O parâmetro φ pode assumir valores entre 0 e 1, que significa nenhuma combustão ou combustão total em relação ao poluente. Observou-se que a eletro-oxidação de DMFt foi realizado com a mineralização concomitante em que obteve-se φ = 0,98 após 300 min de eletrólise. O decréscimo de DMFt em função da carga mostrou que a eficiência de corrente diminuiu com a carga aplicada devido à redução da carga orgânica e o consequente aumento da reação de evolução de O_2. O Consumo energético necessário para atingir 40% de remoção de DMFt e COT foi 23 kW h $m^{-3.}$

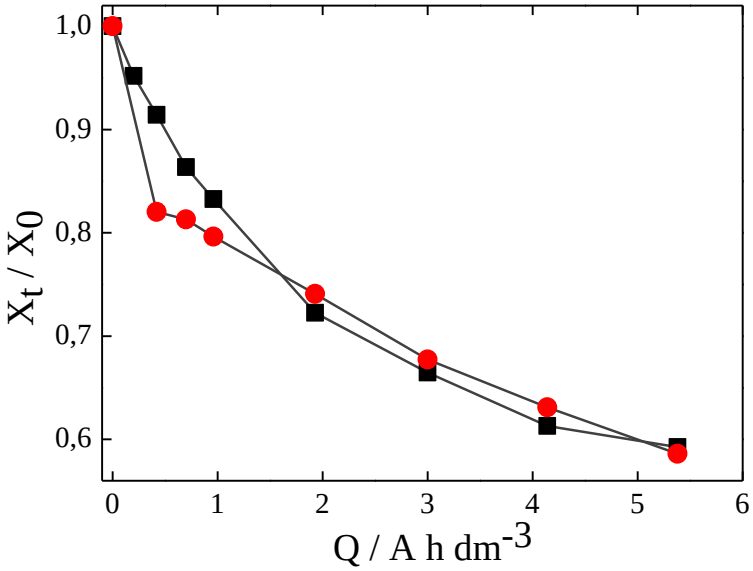


Figura 3.12 - Decréscimo relativo (●) [DMFt] e (■) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes valores de temperatura. Condições: 20 mA cm^{-2}, pH 2, e 7,04 mmol dm^{-3} NaCl. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

3.2 Degradação eletroquímica fotoassistida de DMFt com ADE

3.2.1 Voltametrias Cíclicas

As curvas de voltametria cíclica do eletrodo de ADE em soluções contendo Na_2SO_4 e NaCl com força iônica igual a 0,15 mol dm^{-3}, na presença e na ausência de DMFt e sob

radiação UV podem ser observadas nas Figuras 3.13 e 3.14. Em todas as condições estudadas, nenhum pico de oxidação até 1.4 V ERH foi observado para ambos os eletrólitos. Para potenciais mais positivos, ocorre oxidação da água na superfície do eletrodo (MO_x) (eq. 3.1) com a reação de desprendimento de oxigênio ocorrendo paralelamente. Quando íons sulfato são usados, nenhuma diferença é observada na presença ou ausência de DMFt como pode ser verificado na Figura 3.13a, o que indica que o composto orgânico não sofre qualquer mudança estrutural. Por outro lado, as voltametrias cíclicas utilizando íons cloreto apresentam uma diferença significante na presença e ausência de DMFt (ver Figura 3.14a), provavelmente devido a reação de oxidação entre Cl_2 e DMFt, resultando na geração de subprodutos oxidados na superfície do eletrodo. A mais alta densidade de corrente medida para as condições usando íons cloreto é devido à eletrogeração de Cl_2 na superfície do ADE.

É importante mencionar que a presença de DMFt não altera a curva voltamétrica na faixa de potencial estudada quando se utiliza íons sulfato, devido a menor geração de oxidantes fortes (tais como radicais $^{\bullet}OH$) na superfície do ADE [26].

Sobre radiação UV, as densidades de corrente obtidas, foram muito maiores do que aquelas na ausência de luz, na faixa de potencial estudada para ambos os eletrólitos (ver Figura. 3.13 b e 3.14 b). Este comportamento é uma consequência do TiO_2 na fase cristalográfica anatase. A irradiação de um material semicondutor, tais como TiO_2, usando luz em um comprimento de onda específico ($\lambda < 400nm$), promove um elétron da banda de valência para a banda de condução com a consequente geração de um buraco na banda de valência (h^+), sendo então, responsável pelo aumento da densidade de corrente observada (eq. 3.9).

A aplicação de potencial juntamente com a aplicação de radiação UV pode evitar a recombinação do e^- promovido na banda de condução com o h^+ gerado na banda de valência. Além disso, estes carreadores podem também reagir com O_2 adsorvido e H_2O (eqs. 3.10 e 3.11). Assim quando o DMFt é adicionado a solução, ele pode ser oxidado pelo radical hidroxila ($^{\bullet}OH$), que é um oxidante muito forte. No voltamograma cíclico das Figuras 3.13b e 3.14b, não é observado um aumento de corrente significante na presença de DMFt, provavelmente devido a fraca interação entre este composto e a superfície do óxido.

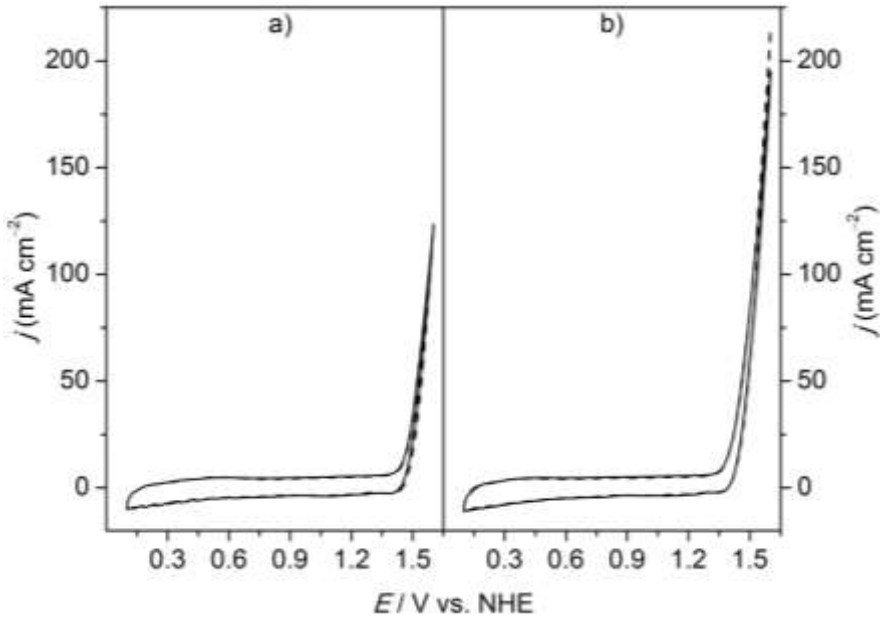


Figura 3.13 - Voltamograma Cíclico (5° ciclo) do eletrodo de ADE utilizando 0.05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4, na presença (linhas tracejadas) e na ausência (linhas sólidas) de DMFt: (a) sem aplicação de radiação UV e (b) sob radiação UV usando uma lâmpada de mercúrio de 250 W. Condições: v = 20 mV s^{-1} a 25ºC. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3}.

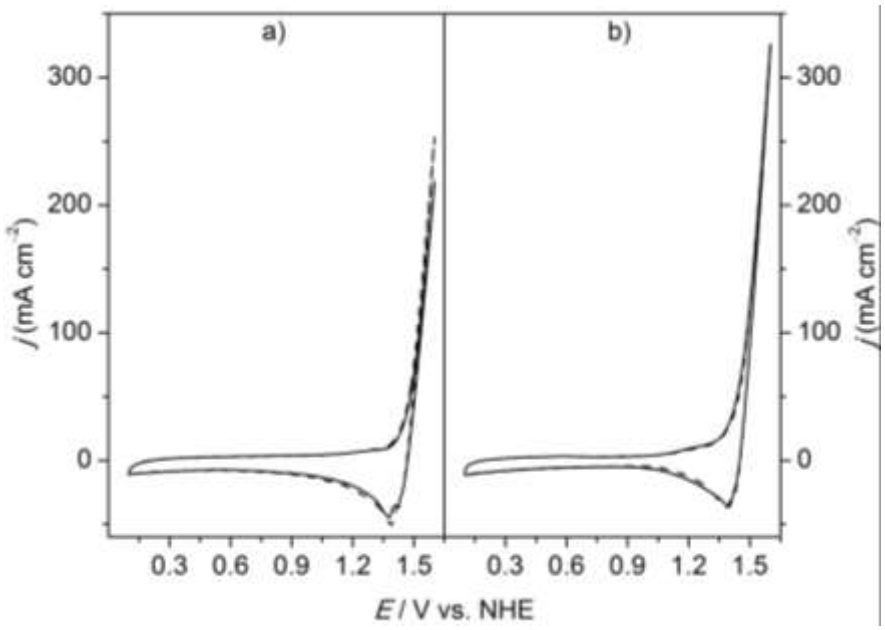


Figura 3.14 - Voltamograma Cíclico (5° ciclo) do eletrodo de ADE utilizando 0.05 mol dm^{-3} de NaCl, na presença (linhas tracejadas) e na ausência (linhas sólidas) de DMFt: (a) sem aplicação de radiação UV e (b) sob radiação UV usando uma lâmpada de mercúrio de 250 W. Condições: v = 20 mV s^{-1} a 25ºC. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3}.

3.2.2 Efeito da concentração de NaCl

A Figura 3.15 mostra o decréscimo relativo da concentração de DMFt e COT em função da carga elétrica por unidade de volume de solução eletrolisada, em condições ácidas (pH=2). Pode ser observado que decréscimos mais eficientes são obtidos em altas concentrações de NaCl, assim como a constante cinética de primeira ordem (tabela 3.3) devido à maior produção de espécies oxidantes de cloro, Cl_2 e HOCl (eq. 1.5 e 1.7). Estas espécies eletrogeradas podem sofrer uma reação de clivagem homolítica, mediada pela radiação UV, com a consequente geração de radicais altamente reativas (eq. 1.21-1.23). Consequentemente, a produção de radicais $OH^{\bullet}$, quando espécies oxidantes de cloro em solução são expostas a radiação UV, atribuiu ao processo UV / cloro como um processo de oxidação avançada.

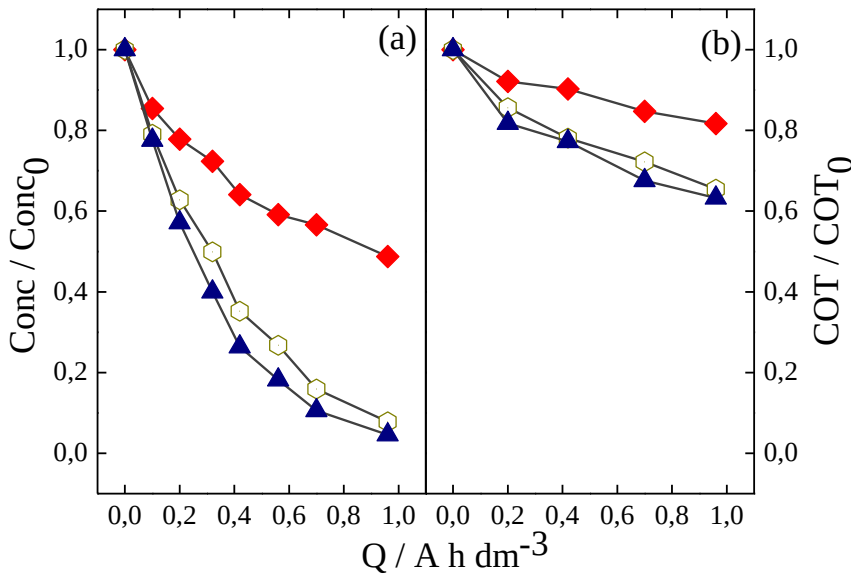


Figura 3.15 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* com aplicação de radiação UV em diferentes concentrações de NaCl (◆) 7 mmol dm^{-3}, (⬡) 35 mmol dm^{-3} e (▲) 70 mmol dm^{-3}. Condições: 20 mA cm^{-2}, 35 ºC, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

A reação fotolítica (eq. 1.21) pode ocorrer no seio da solução sem limitações de transporte de massa. Por outro lado, os íons cloreto têm de ser oxidados na superfície do ADE e a espécie oxidante de cloro gerado eletronicamente necessita se difundir para longe dele para reagir com os poluentes orgânicos ou submetidos a uma reação fotolítica. O composto orgânico pode também se difundir para a superfície do eletrodo para ser oxidado pelo radical $OH^{\bullet}$ que se origina a partir da radiação UV sobre a superfície do ânodo.

O valor da densidade de corrente limite para a evolução Cl_2, foi calculado de acordo como comentado anteriormente e o valor obtido foi de 2.68 10^{-6} ms^{-1}. Assim, a densidade de corrente anódica limite para a evolução de Cl_2 manteve-se entre 0,18 e 1,82 mA cm^{-2}, considerando que a concentração de Cl^- variou de 7,0 a 70,4 mmol dm^{-3}. Estes valores obtidos são muito inferiores aos da faixa de densidades de corrente investigados (20 - 80 mA cm^{-2}), portanto, o sistema eletroquímico está sob controle de transporte de massa em relação à evolução Cl_2. Consequentemente, se a oxidação DMFt é puramente eletroquímica, não se esperaria nenhuma variação da concentração de DMFt em função da concentração de NaCl, no entanto, um acoplamento entre o processo eletroquímico e o processos de oxidação avançada ocorre, como discutido acima.

Além disso, a exposição à radiação UV pode também levar à fotólise direta do composto orgânico, uma vez que moléculas aromáticas absorvem em torno de 254 nm. A Figura 3.16 mostra os estudos realizados sem aplicação de corrente, na presença e na ausência de íons cloreto, usando a célula de fluxo tal como antes. É possível observar que o composto é removido e também mineralizado devido à reação com os radicais $OH^{\bullet}$ e fotólise direta. Quando os íons cloreto foram adicionados, a degradação de DMFt aumentou, provavelmente devido a fotossensibilização de íons cloreto (eqs.3.30- 3.31) como reportado por Cao et al. (2012) que observou um aumento na remoção de Bisfenol S em função da concentração de NaCl, durante sua fotólise utilizando uma lâmpada de 20 W.[109]

$$Cl^- + h\upsilon \text{ (UV photons)} \rightarrow Cl\bullet \qquad (3.13)$$

$$Cl\bullet + Cl^- \rightarrow \bullet Cl_2^- \qquad (3.14)$$

adicionalmente, os íons cloreto podem rapidamente reagir com os radicais $OH^{\bullet}$, sobre a superfície do ADE para se obter (eq. 3.15):

$$Cl^- + \bullet OH \leftrightarrows ClOH^{-\bullet} \qquad (3.15)$$

em seguida, a espécie $ClOH^{-\bullet}$ leva a $Cl^{\bullet}$ em pH < 7 (eq. 3.16):

$$ClOH^{-}\bullet + H^{+} \leftrightarrows Cl\bullet + H_2O \quad (3.16)$$

mais uma vez, o radical cloro pode reagir para produzir $^{\bullet}Cl_2^{-}$. Este radical é uma espécie reativa que pode reagir com os compostos orgânicos com a retirada de hidrogênio, adição a ligações insaturadas ou oxidação por transferência eletrônica. Por outro lado, o $Cl_2^{\bullet-}$ pode ser desproporcionado para resultar em produtos mais estáveis, tais como Cl_2 e HOCl.

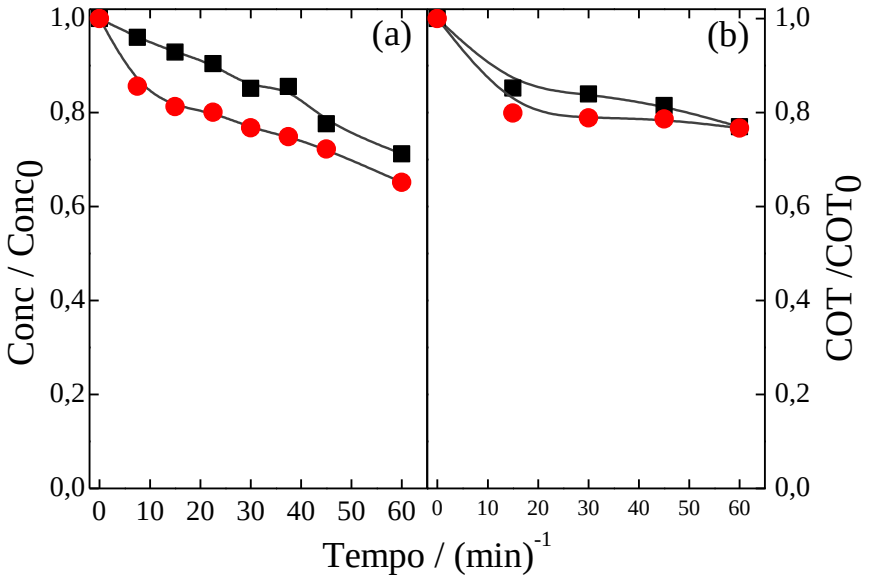


Figura 3.16 - (a) Decréscimo relativo de [DMFt] e (b) [COT] em função do tempo durante a fotólise em eletrodo do tipo ADE (■) na ausência de NaCl e (●) na presença de 7 mmol dm^{-3} de NaCl. Condições: 35 ºC e pH 2.

Uma das principais preocupações na utilização de íons cloreto na eletro-oxidação de compostos orgânicos é a possível formação de compostos organoclorados, o que pode ser mais prejudicial do que o poluente orgânico inicial a ser tratado. Aquino Neto e De Andrade mostrou que, durante o processo de eletro-oxidação do herbicida glifosato utilizando um eletrodo ADE, a concentração de compostos organoclorados, aumentou com a concentração de NaCl; no entanto, Malpass et al.(2012) relataram resultados negativos durante um ensaio de toxicidade, conduzida em soluções tratadas por um processo eletroquímico fotoassistido contendo 20 mg dm^{-3} do herbicida atrazina, e usando um eletrodo ADE na presença de 0,033 mol dm^{-3} Na_2SO_4 ou 0,1 mol dm^{-3} de NaCl.[34] Karlsson e Öberg (2003)observaram uma diminuição na concentração de espécies organocloradas após irradiação UV de águas naturais, sem a formação de compostos clorados voláteis.[110]

3.2.3 Efeito da densidade de corrente

A Figura 3.17 mostra o decréscimo de DMFt e COT em função da carga aplicada por unidade de volume de uma solução de eletrólise (Q_{ap}) para diferentes densidades de corrente com a aplicação de radiação UV. Observa-se que completa remoção de DMFt pode ser obtida em todas as densidades de corrente investigadas. No entanto, quando a economia de energia é considerada, baixas densidades de corrente são a melhor escolha dado que a completa remoção de DMFt pode ser alcançada em cerca de 1 kA hm^{-3}.

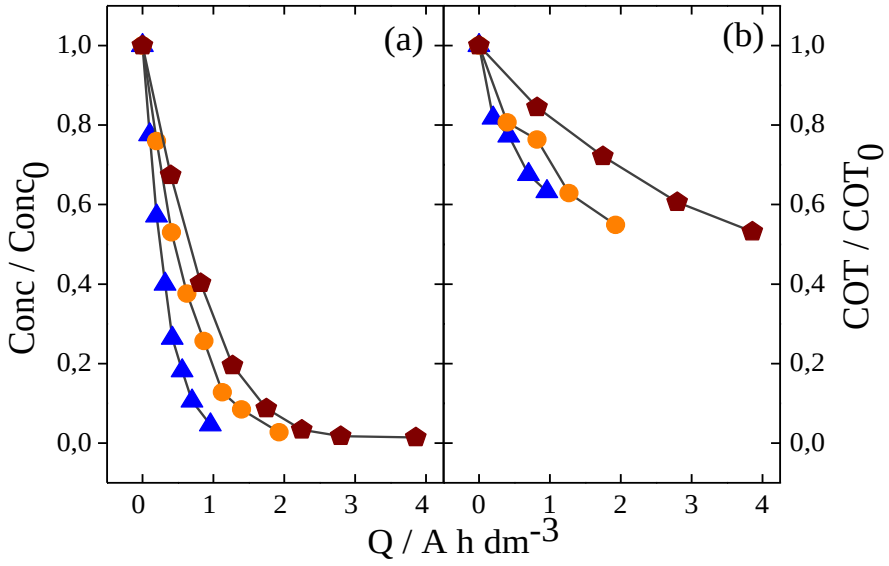


Figura 3.17 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) com aplicação de radiação UV em diferentes densidades de corrente (▲) 20 mA cm^{-2}, (●) 40 mA cm^{-2} e (⬟) 80 mA cm^{-2}. Condições: 70 mmol dm^{-3} NaCl, 35 ºC e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

Os decréscimos de COT são superiores em baixas densidades de corrente. Isto se deve a uma diminuição na reação de evolução de oxigênio. No entanto, a remoção de COT permanece incompleta. Isto indica que a degradação de DMFt através da oxidação indireta ocorre com a geração de intermediários, que embora não totalmente mineralizados, dependendo da natureza química destes, a solução pode ser disposta em corpos d'água, pois o perigo inicial do composto disruptivo endócrino, DMFt, foi eliminado. Na Tabela 3.4 são apresentados as constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para a remoção de DMFt em diferentes condições. É possível verificar que maiores valores de constante cinética

aparente para a remoção de DMFt foram obtidos com o aumento da densidade de corrente devido a maior geração de espécies oxidantes sob estas condições.

Tabela 3.4 - Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) obtidas em diferentes condições de remoção de DMFt e extensão de remoção total ou completa combustão (φ) após 1 h de eletrólise.

Variável	Faixa estudada	k_{ap} / 10^{-2} min^{-1}	R^2	φ
Concentração de NaCl / (mmol dm^{-3})	7,0	1,17	0,98	0,36
	35,2	4,25	0,98	0,37
	70,4	5,23	0,99	0,39
Densidade de Corrente / (mA cm^{-2})	20	5,23	0,99	0,39
	40	6,06	0,98	0,48
	80	9,38	0,98	0,65
Temperatura / ºC	25	4,69	0,99	0,32
	35	5,23	0,99	0,36
	45	5,82	0,98	0,47
Fotocatálise Heterogênea (FCH)		0,56	0,98	0,80
FCH + 7,0 mmol dm^{-3} NaCl		0,49	0,98	0,67

A tabela 3.4 também mostra os valores da extensão de remoção total φ para as variáveis investigadas neste estudo. É interessante observar que um aumento na densidade de corrente leva a mais alta taxa de combustão, provavelmente devido a um aumento na eletrogeração de oxidantes. Como mostrado anteriormente, não é esperado obter um aumento na remoção do poluente, e então nos valores de φ em altas densidades de corrente, desde que o sistema esteja sobre controle de transporte de massa em relação à evolução de cloro. No entanto, como o sistema está sendo irradiado com luz UV e a aplicação de altas densidades de corrente deve melhorar o coeficiente de transporte de massa das espécies, é provável que uma remoção de COT maior seja atingida. Malpass et al. (2009) também observaram um aumento na porcentagem de remoção do pesticida Carbaril em altas densidades de corrente, durante a degradação eletroquímica fotoassistida com eletrodo de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$.[111] Os autores sugeriram que a pesticida poderia ser diretamente oxidado na superfície do eletrodo através da formação de espécies adsorvidas MO(Carbaril). Em outro trabalho, Malpass et al. (2010) não observaram uma porcentagem maior de remoção do herbicida atrazina com o aumento da

densidade de corrente, usando as mesmas condições descritas anteriormente; neste caso, o comportamento foi atribuído a não interação entre o poluente e a superfície do eletrodo. Outra possibilidade para o aumento da remoção do poluente ao final do tratamento com a densidade de corrente encontrada neste trabalho, poderia ser uma diminuição na recombinação do par elétron-buraco na fase TiO_2 do ADE, devido ao aumento da reação do e^- com o O_2, levando a redução do mesmo de acordo com a equação 1.17 descrita no cap.1.[112]

Na tabela 3.5 são apresentadas as constantes cinéticas aparentes para a remoção de COT assim como a eficiência de corrente. Como pode ser observado há um auemnto da constante cinética com o aumento da densidade de corrente evido a maior geração de espécies oxidantes, no entanto a eficiência do sistema diminui, pois a RDO é favorecida.

Tabela 3.5 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e eficiências de corrente (EC) obtidas para as condições de remoção de COT após 1 h de eletrólise.

Variável	Faixa estudada	k_{ap} / 10^{-3} min^{-1}	R^2	EC / %
Concentração de NaCl / (mmol dm^{-3})	7,0	3,45	0,99	0,19
	35,2	6,79	0,98	0,37
	70,4	7,86	0,98	0,39
Densidade de Corrente / (mA cm^{-2})	20	7,80	0,98	0,39
	40	10,62	0,99	0,22
	80	16,64	0,99	0,14
Temperatura / ºC	25	3,25	0,99	0,30
	35	5,90	0,99	0,37
	45	8,30	0,99	0,44
Fotocatálise Heterogênea (FCH)		2,35	0,93	–
FCH + 7,0 mmol dm^{-3} NaCl		0,92	0,99	–

3.2.4 Efeito da temperatura

A Figura 3.18 mostra o decréscimo relativo de DMFt e COT em função das temperaturas investigadas, na presença de irradiação UV. Pode-se observar que a temperatura não teve influência na remoção DMFt, uma vez que porcentagens de remoção semelhantes foram alcançadas. Embora, os valores das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem sejam muito próximos para os níveis de temperatura investigadas, um ligeiro aumento pode

ser observado para temperaturas mais elevadas. O aumento da temperatura resulta em um aumento do coeficiente de difusão da espécie, pois o processo eletroquímico para a evolução de cloro está sob o transporte de massa. No entanto, estes efeitos devem estar equilibrados com as reações de decomposição dos oxidantes e também a sua evolução em solução, como algumas espécies oxidantes são cloro gasoso em condições ácidas (principalmente HOCl).

Por outro lado, a Figura 3.18 (b) mostra que um aumento da temperatura afeta de forma mais significativa a remoção de COT, sendo esta aparente contradição associada aos compostos intermediários, pois uma completa remoção de DMFt foi alcançada, enquanto apenas cerca de 40% de remoção de COT foi atingido.

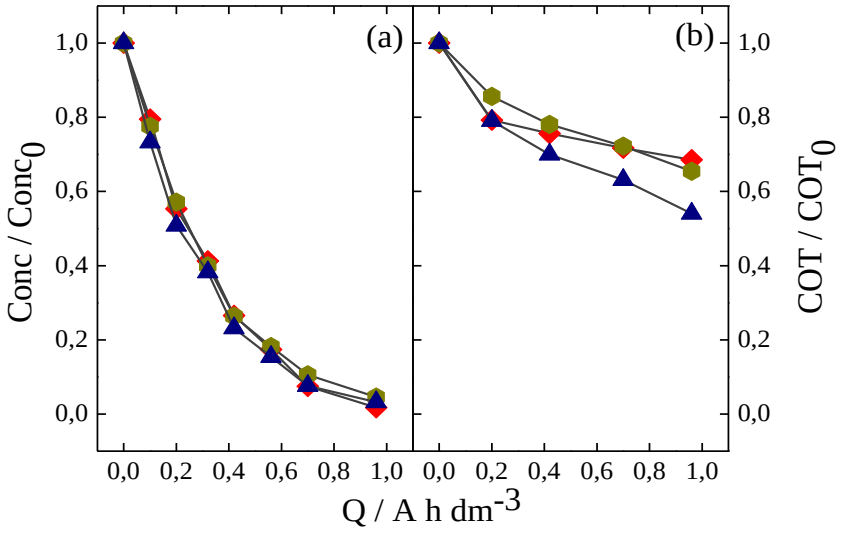


Figura 3.18 - Decréscimo relativo **(a)** [DMFt] e **(b)** [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) com aplicação de radiação UV em diferentes temperaturas (◆) 25 ° C, (⬢) 35 °C e (▲) 45 °C. Condições: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3} NaCl, e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

Chatzisymeon et al. (2010) reportaram um aumento na remoção de compostos fenólicos e também na demanda química de oxigênio (DQO) de um efluente de uma fabrica de azeite, durante a eletro-oxidação com o ânodo de Ti/IrO_2 quando a temperatura aumentou de 60 a 80 °C em 50 mA cm^{-2}.[37] Os baixos valores de remoção de COT obtidos, em comparação com os de remoção de DMFt resultaram numa extensão de combustão total baixa (φ). Assim, se a combustão completa é desejada, a aplicação de elevados valores de densidade de corrente deve ser usada. Outro ponto interessante foram os altos valores de φ obtidos para a fotocatálise heterogênea (tabela 3.4), indicando a possível viabilidade da utilização deste

processo no tratamento de ftalatos. A principal desvantagem é o tempo requerido para combustão completa.

3.2.5 Condições otimizadas

Finalmente, uma eletrólise prolongada de 300 minutos foi realizada em condições que resultaram em maiores valores de eficiência de corrente: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3}, e 45 ° C. É possível ver na Figura 3.19 que a remoção completa DMFt foi atingida aos 90 minutos de eletrólise e a remoção COT alcançou de 90% após 300 min de eletrólise. Nas fases finais, a evolução de COT é mais lenta, provavelmente devido à degradação dos intermediários de ácido carboxílico mais difícil de ser oxidado que permanece em solução.

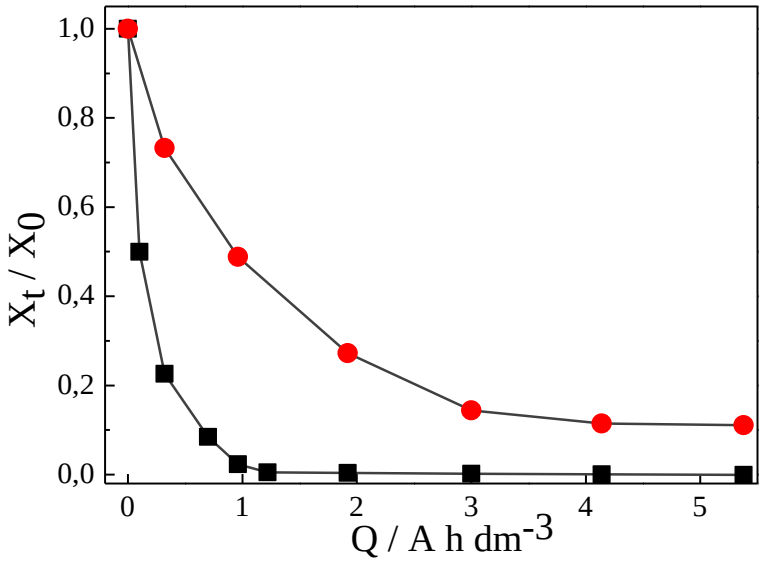


Figura 3.19 - Decréscimo relativo (■) [DMFt] e (●) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) com aplicação de radiação UV em condições otimizadas. Condições: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3} NaCl, pH 2 e T = 35 °C. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

Na Figura 3.20 é possível verificar a variação da eficiência de corrente instantânea e o consumo energético global obtidos durante a eletrólise sob condições otimizadas. Observa-se que a eficiência de corrente cai exponencialmente com a eliminação da matéria orgânica e o consequente aumento na reação de evolução de oxigênio. O consumo de energia elétrica foi

de 14 kW h m^{-3}, no entanto, se o consumo da lâmpada UV for considerado, os valores aumentam para 3585 kW h m^{-3}.

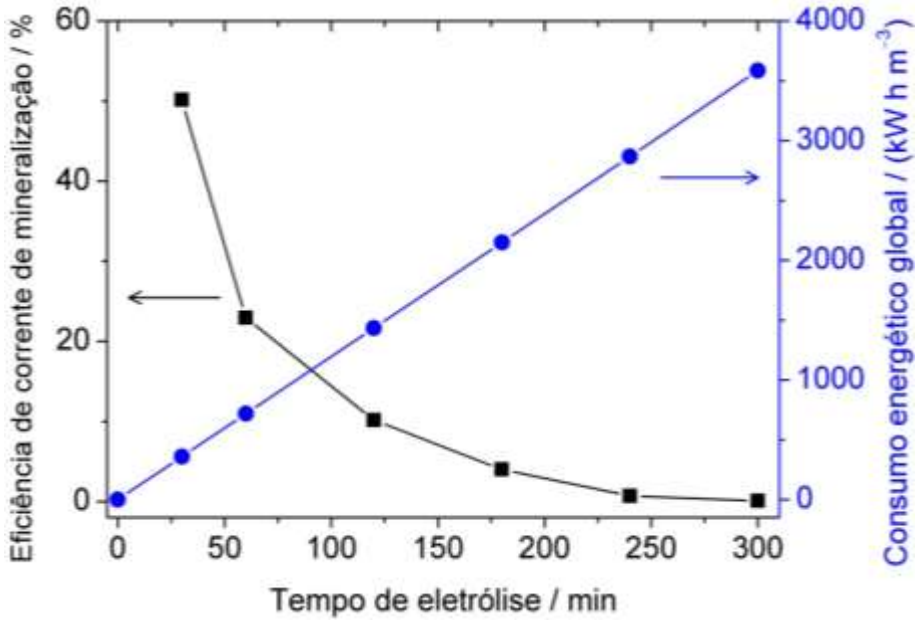


Figura 3.20 - Eficiência de corrente instantânea (■) e consumo energético global (●) em função do tempo de eletrólise sob radiação UV para as melhores condições obtidas para a eficiência de corrente: 20 mA cm^{-2}, 70 mmol dm^{-3} NaCl, 45 °C e pH 2. A força iônica foi mantida a 0,15 mol dm^{-3} sob adição de Na_2SO_4.

3.3 Conclusões parciais

A degradação eletroquímica de DMFt foi capaz de atingir uma faixa considerável de combustão completa quando utilizando baixas densidades de corrente, uma vez que o sistema está sobre controle de transporte de massa. Além disso, baixas densidades de corrente desfavorece a reação de desprendimento de oxigênio, aumentando a eficiência do sistema e consequentemente diminui o custo energético.

As eletrólises na presença de baixas concentrações de NaCl exibiram as mais altas constantes cinéticas aparentes para a remoção de DMFt e COT, possivelmente devido a menor formação de espécies recalcitrantes. Além disso, condições ácidas e altas temperaturas favorecem a remoção de DMFt e COT, devido ao maior poder oxidante das espécies de cloro presentes em meio ácido, e a melhor difusão das espécies da solução a superfície do eletrodo em elevadas temperaturas.

Sendo assim, a utilização do eletrodo de ADE pode ser uma opção interessante para tratamento de efluentes contendo ftalatos devido a sua estabilidade eletroquímica, disponibilidade comercial e uma considerável extensão de combustão completa, no entanto, a necessidade de um meio ácido para alcançar altas taxas de remoção poderia ser o principal problema.

A remoção eletroquímica fotoassistida de DMFt foi obtida com sucesso nas condições experimentais investigadas, utilizando um ânodo de ADE. A utilização de elevada concentração de NaCl resultou em melhores taxas de remoção e altas densidades de corrente.

A temperatura não influenciou a remoção DMFt, mas foi muito importante para a degradação dos seus intermediários. O processo eletroquímico fotoassistido utilizando um ADE foi responsável por promover a geração direta de espécies altamente reativas, o que foi restringido num método puramente eletroquímico. A utilização de ADE como ânodo foi essencial para a obtenção desses oxidantes, devido às suas propriedades intrinsecamente de semicondutor e a evolução de cloro, oque levou a maiores eficiências de remoção do que o método unicamente eletroquímico.

A tecnologia eletroquímica fotoassistida é uma tecnologia eficaz no tratamento de efluentes contendo ésteres de ftalato, uma vez que completa remoção de DMFt e 98% de remoção de COT foram obtidas, no entanto, a necessidade de um meio ácido para alcançar altas taxas de remoção poderia ser o principal problema. Apesar de o método eletroquímico fotoassistido ter sido muito eficiente para remover o composto de DMFt o consumo de energia associado é muito elevado. Assim, uma investigação maior seria necessária para avaliar o uso de lâmpadas de Hg de baixa e média pressão na eficiência de remoção.

Capítulo 4

Eletro-oxidação de Dimetil ftalato em β-PbO_2 dopado com Flúor

O objetivo deste capítulo foi estudar a otimização da concentração de íons flúor na preparação de filmes de β-PbO_2 sobre substratos de titânio buscando uma melhoria no sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio. Após a obtenção dos filmes, a oxidação eletroquímica de DMFt , como éster de ftalato modelo, foi estudada para analisar o desempenho dos eletrodos em relação a algumas variáveis operacionais importantes, tais como eletrólito suporte, densidade de corrente, pH e temperatura.

4.1 Caracterização dos eletrodos de Ti/β-PbO_2 dopados com flúor

A Figura 4.1 mostra o espectro de difração de raios X para o eletrodo de Ti/β-PbO_2 em diferentes concentrações de íons F^-, onde é possível observar os ângulos de difração para a fase beta (β) tetragonal, os quais estão de acordo com aqueles da ficha cristalográfica do JCPDS 41-1492. É importante ressaltar que nenhum pico foi observado para a fase α (alpha), confirmando a obtenção da fase beta pura. É interessante observar que a intensidade relativa de alguns ângulos de difração (aproximadamente a 25, 35, e 52º) aumenta com a concentração do íon F^- até 10 mmol dm^{-3}. Isto indica que o crescimento dos cristais é facilmente atingida em certa orientação cristalográfica. Na concentração de F^- a 30 mmol dm^{-3}, a intensidade dos picos de difração diminuem bruscamente e alguns deles desaparecem. Este resultado pode indicar que a fase β está perdendo sua cristalinidade em altas concentrações de íons fluoreto. Cao et al (2007) não observam mudanças significativas na intensidade da fase β do PbO_2, durante medidas de difração de raios X na presença e ausência de 10 mmol dm^{-3} NaF. [55] Esse comportamento foi atribuído tanto a espécies de raio iônico similares aos de F^-e O^{2-} quanto para baixas concentrações de íons F^- em solução. No entanto, pequenos picos de difração correspondentes à fase α foram observados.

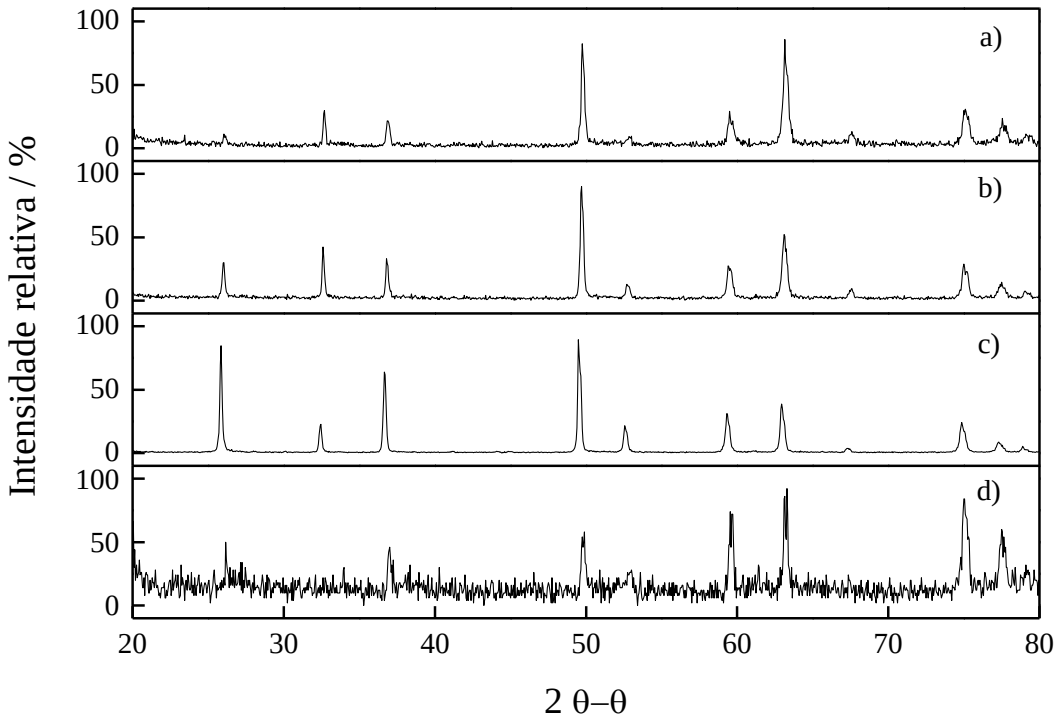


Figura 4.1 – Padrões normalizados de difração de raios X dos filmes de β-PbO_2 eletrodepositados usando diferentes concentrações de íons F^-: **a)** 0, **b)** 5, **c)** 10, e **d)** 30 mmol dm^{-3}.

Micrografias obtidas das análises de elétrons secundários no MEV para os filmes de β-PbO_2 eletrodepositados (a) sem adição de íons F^- e com a adição de íons F^- na concentração de (b) 5, (c) 10 e (d) 30 mmol dm^{-3} de íons F^- na amostra são apresentadas na Figura 4.2. É possível observar claramente a presença de cristais tetragonais típicos da fase β na condição sem íons F^-; no entanto, quando estes íons são adicionados ao banho de eletrodeposição, um refinamento significativo do cristal da fase β-PbO_2 é observado, como também reportado em outros trabalhos na literatura. [46; 55; 57; 113] Esse comportamento é devido à substituição de sítios de oxigênio ativos por F^- nas posições defeituosas do retículo do β-PbO_2, levando a formação de pequenos cristais.[55; 113] Além disso, a morfologia tetragonal parece ser eliminada gradualmente para altas concentrações de F^- resultando em uma fase amorfa.

Através da Tabela 4.1, é interessante notar que a eficiência faradáica do processo de eletrodeposição de PbO_2 diminui com a quantidade de íons F^- adicionado ao banho eletrolítico. Quando a eletrodeposição foi feita usando 50 mmol dm^{-3}de F^-, a eficiência faradáica diminui em torno de 49.0% indicando que a superfície de titânio não foi totalmente coberta.

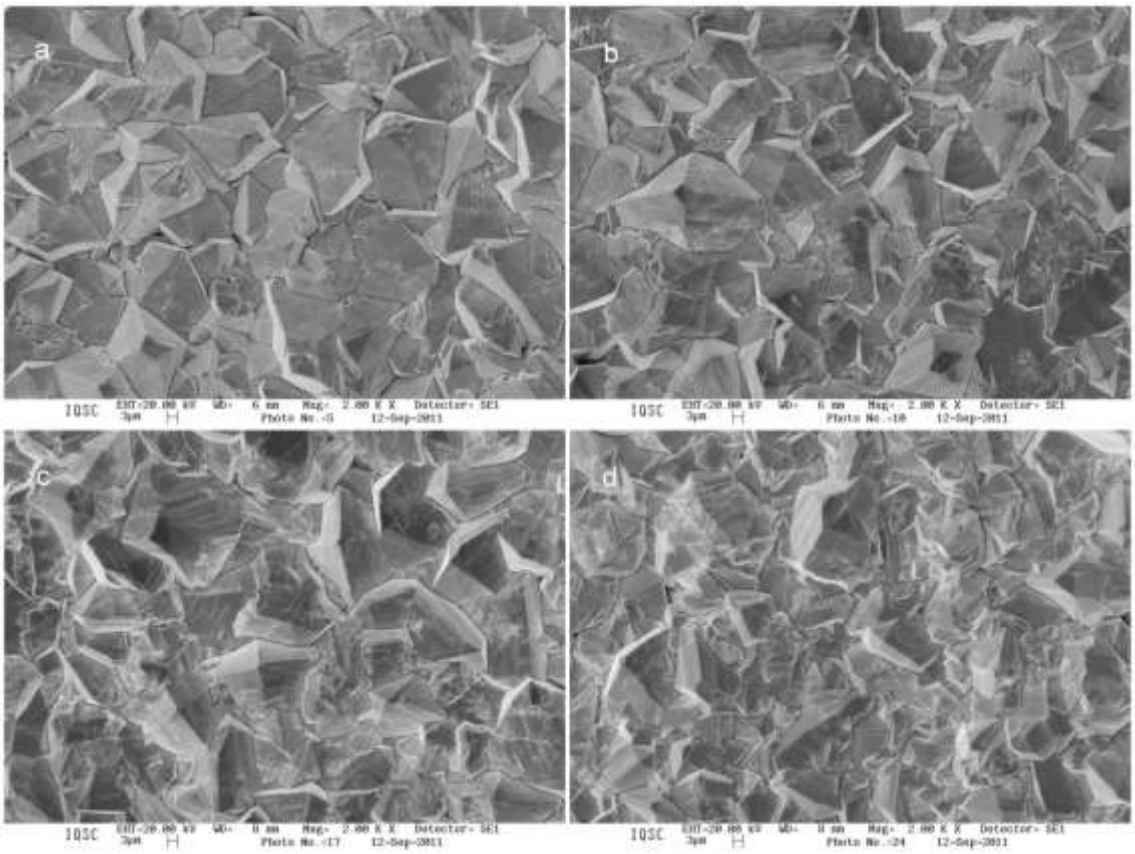


Figura 4.2 - Imagens de MEV (elétron secundário) obtidas para os filmes de β-PbO_2 eletrodepositados usando diferentes concentrações de íons F^-: a) 0, b) 5, c) 10, e d) 30 mmol dm^{-3}.

Tabela 4.1 - Eficiência faradáica obtida em diferentes concentrações de íons F^- adicionados ao banho de eletrodeposição de PbO_2

$[F^-]$ / mmol dm^{-3}	Eficiência Faradáica (ε) / %
0	98,4
5	94,1
10	93,8
30	83,5
50	49,0

A Figura 4.3 mostra as medidas de polarização linear para eletrodos dopados e não dopados de Ti/β-PbO_2. Como esperado, o crescimento de filmes de β-PbO_2 na presença de íons F^- exibe um desvio na direção de potenciais mais positivos, em relação à RDO, em altas concentrações de íons F^-. Esses resultados estão de acordo com aqueles reportados na literaturae é uma consequência da incorporação de íons F^- na camada tipo-gel de PbO_2 levando a filmes com baixa condutividade.[55 52; 114] A inibição de RDO é desejada para

aplicações de eletrodos no campo da eletroquímica ambiental, já que altas densidades (<100 mA cm^{-2}) de correntes geralmente são utilizadas.

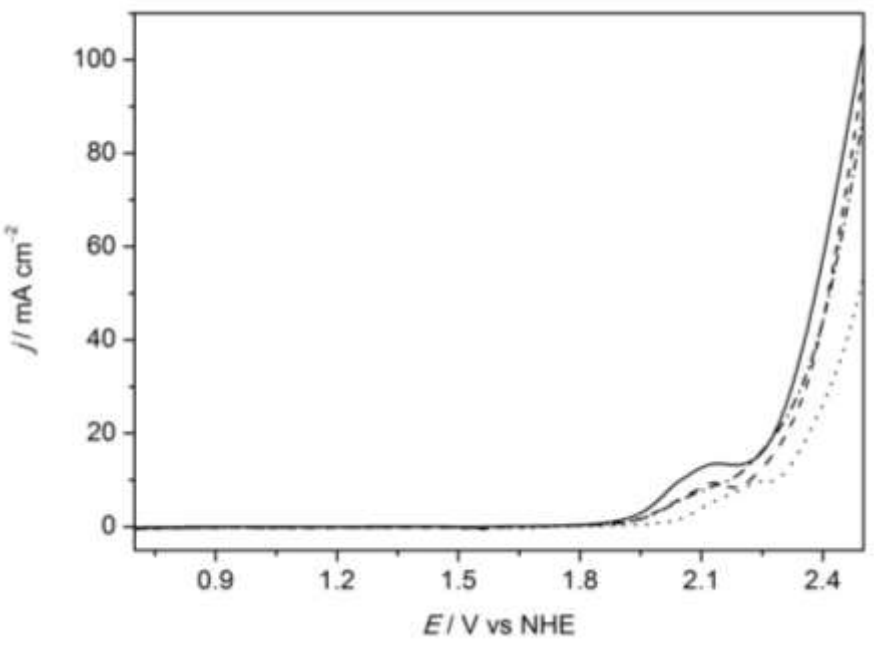


Figura 4.3 - Polarização linear (1°ciclo) de eletrodos de Ti/β-PbO_2: (—) 0, (–·–) 5, (– –) 10, e (···) 30 mmol dm^{-3}de F^-. Condições: velocidade de varredura = 25 mV s^{-1}, 25 ºC, 100 cm^3solução de 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4, e sem agitação.

Uma das maiores dificuldades quando se usa eletrodos de Ti/β-PbO_2 é a desativação do substrato de Ti devido à passivação, o qual é causada por rupturas na superfície do material, levando à separação do filme de PbO_2 e a consequente permeação da solução. Com o intuito de verificar esta ocorrência, um teste de eletrólise acelerada foi realizada com os eletrodos de Ti/β-PbO_2 dopados e não dopados. A Figura 4.4 mostra a variação do potencial de célula em função do tempo para eletrodos de Ti/PbO_2 preparados em diferentes dopagens com F^-. Pode ser observado que a presença de quantidades específicas de íons F^- (5 e 10 m mmol dm^{-3}) no banho de eletrodeposição resulta em uma maior proteção e adesão do filme de PbO_2.

Como discutido por Cao et al.(2009), a incorporação de íons F^- dentro das camadas do tipo-gel de PbO_2 diminui a difusão de átomos de oxigênio na direção do substrato de Ti, resultando em um maior tempo de vida. [46] Entretanto, neste estudo, verifica-se que quando a concentração de íons de F^- aumenta para 30 mmol dm^{-3}, a desativação do eletrodo ocorre rapidamente. Isto pode ser devido à baixa eficiência faradáica do processo de eletrodeposição,

como discutido anteriormente, o qual resulta em uma espessura menor do filme de β-PbO_2 que é mais suscetível ao desprendimento. Além disso, a grande quantidade de íons de F^- pode ter conduzido a um número considerável de defeitos na microestrutura tetragonal β-PbO_2, como mostrado nas micrografias da Figura 4.4, as quais desestabilizaram o filme.

Os resultados obtidos neste trabalho mostra que todos os eletrodos apresentaram desempenho inferior quando comparados aos filmes de PbO_2 crescidos em outras condições ou outros substratos descritos na literatura. [46; 47; 115; 116] Entretanto, o tempo de vida real desses eletrodos pode ser longo, pois a densidade de corrente aplicada durante o tratamento é usualmente menor do que 800 mA cm^{-2}.

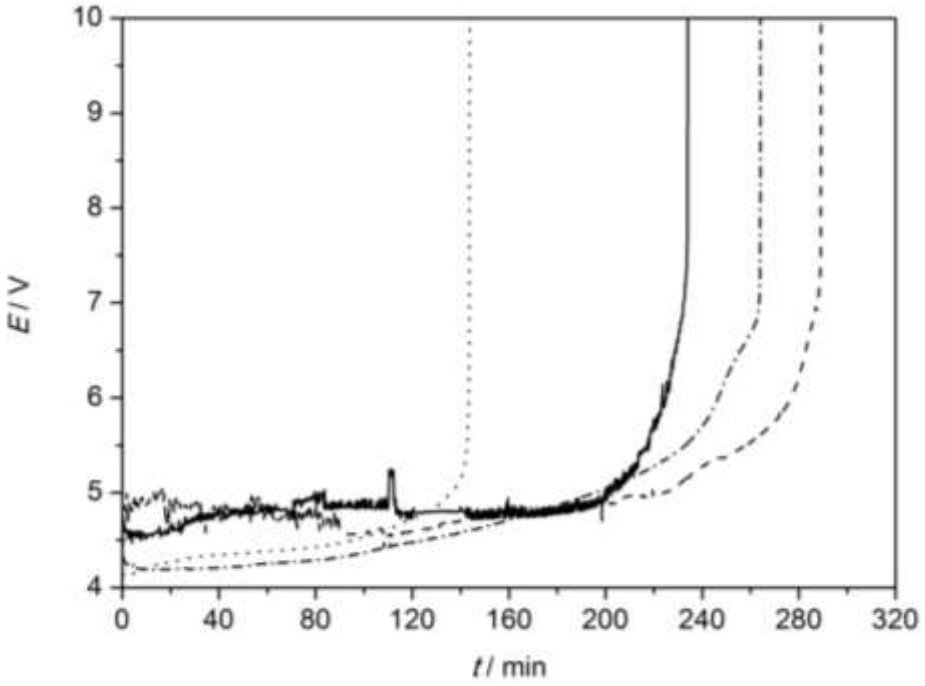


Figura 4.4 - Potencial da célula em função do tempo durante um teste de vida acelerado dos eletrodos de Ti/β-PbO_2: (—) 0, (–·–) 5, (– –) 10, e (···) 30 mmol dm^{-3}de F^-. Condições: 800 mA cm^{-2}, 50 ºC, e 100 cm^3 de solução de 0,5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 sobre agitação constante.

Para avaliar o poder de oxidação do eletrodo de Ti/β-PbO_2,F para oxidar um composto orgânico, a concentração de íons de F^- escolhida pra a eletrodeposição de β-PbO_2 foi de 10 mmol dm^{-3}, uma vez que apesar do baixo potencial para o RDO, em comparação com a condição de 30 mmol dm^{-3}de íons de F^-, a estabilidade dos eletrodos quando utiliza-se 10 mmol dm^{-3}de F^- é muito superior.

4.2 Degradação eletroquímica de DMFt

4.2.1 Estudo do Eletrólito

A Figura 4.5 mostra o decréscimo da concentração relativa de DMFt e COT em função do tempo da eletrólise na presença de Na_2SO_4 a 0.05 mol dm^{-3}ou NaCl 0.15 mol dm^{-3} mantendo a força iônica constante.

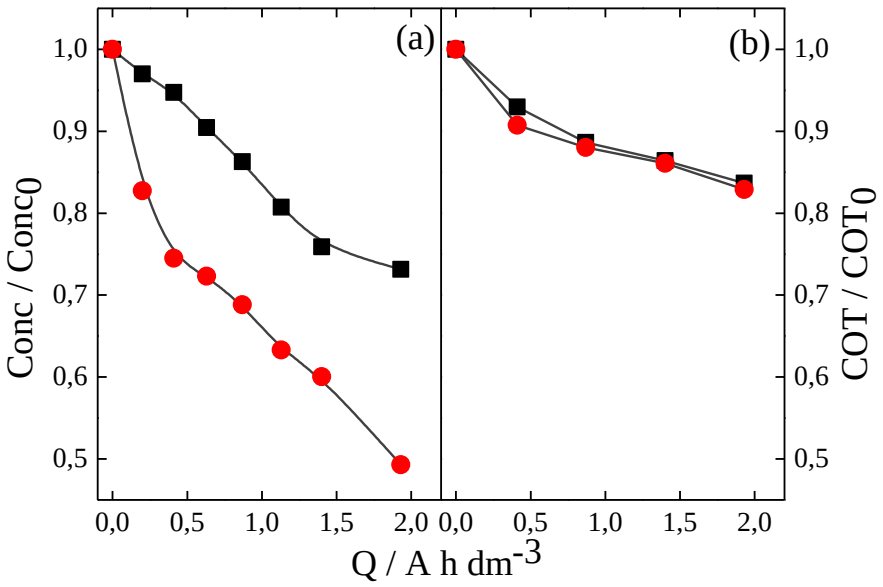


Figura 4.5 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) mantendo a força iônica constante pela adição de (■) 0,15 mol dm^{-3} de NaCl e (●) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4. Condições: 10 mA cm^{-2}, 20 ºC, e pH 3.

A remoção de DMFt na presença de Na_2SO_4 foi maior do que na presença de NaCl entretanto, nenhuma diferença foi observada na remoção de COT, que pode ser explicado pelo aumento na dificuldade do processo de oxidação, uma vez que a remoção de DMFt pode ser atingida por um simples processo de oxidação de qualquer grupo funcional enquanto a mineralização requer uma sequência de reações de oxidação complexas e uma maior corrente elétrica aplicada. Além disso, essa diferença na remoção de COT em meio contendo cloreto pode ser explicada em termos do papel ativo de íons hipoclorito produzidos anodicamente pelo desproporcionamento de cloro. Sua presença pode promover mecanismos de oxidação química com a formação de muitos intermediários clorados recalcitrantes por reações de substituição ou adição.

A menor remoção de DMFt na presença de íons cloreto pode ser surpreendente uma vez que espécies de cloro oxidante ($C1_2$ e HOCl) são esperados ser eletrogeradas. Essas espécies reagem em regiões ricas em elétrons, tais como os anéis aromáticos, no seio da solução (oxidação indireta) levando a altos níveis de remoção de poluentes dependendo do material do eletrodo[117]. Por outro lado, como os eletrodos de PbO_2 são conhecidos por produzirem radicais hidroxila (•OH), que são fortes oxidantes, é provável que íons cloreto reajam com esses radicais levando a formação de radicais cloro menos reativos, de acordo com a equação (4.1): [118; 119]

$$Cl^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow Cl^{\bullet} + OH^- \qquad (4.1)$$

Além disso, como discutido por Polcaro et al.(2009), essa reação pode resultar em um decréscimo de radicais $^{\bullet}OH$ disponíveis para oxidação orgânica.[108] A possível geração espécies cloradas em estados de oxidação mais elevados, especialmente em soluções básicas, tais como ClO^{3-} ou ClO^{4-}, as quais são ineficazes para remoção de compostos orgânicos[120], pode ter contribuído para a baixa eficiência de remoção de DMFt em solução contendo íons Cl^-. Zhou et al.(2011) também reportaram baixa eficiência de combustão para a remoção do corante alaranjado de metila durante a oxidação eletroquímica na presença de íons Cl^- em comparação com a presença de íons SO_4^{2-} utilizando um ânodo de DDB.[121] A baixa eficiência foi atribuída tanto à reação entre cloro ativo e radicais $^{\bullet}OH$ quanto ao baixo poder de oxidação dos radicais de cloro ativo. Na presença de íons sulfatos, a eletro-oxidação ocorre em uma área muito próxima da superfície do eletrodo (processo direto), o que é principalmente mediado por espécies $^{\bullet}OH$. Esse processo depende da transferência de massa dos poluentes orgânicos para a superfície do eletrodo. A possível geração de íons persulfatos ($S_2O_8^{2-}$) e sua influência na degradação de poluentes já foi reportada na literatura; entretanto, a concentração destes íons pode ser baixa.[122; 123]. Na tabela 4.2 são apresentadas as constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas na presença de NaCl e Na_2SO_4 como eletrólitos suportes. Como pode ser visto a constante cinética é maior na presença de sulfato do que na presença de cloreto, isto confirma a formação de espécies oxidantes tais como persulfatos que atuam na oxidação no seio da solução do composto orgânico.

Tabela 4.2 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem e coeficientes de correlação obtidos em eletrólises em diferentes condições

Variável	**Faixa estudada**	**k_{ap} (DMFt)/ 10^{-3} min^{-1}**	**R^2**
Eletrólito suporte	NaCl	5,3	0,99
	Na_2SO_4	8,6	0,99
Densidade de corrente / mA cm^{-2}	10	4,3	0,99
	20	4,6	0,99
	40	7,4	0,99
	60	9,9	0,99
	80	13,4	0,99
pH	3	4,5	0,99
	7	3,7	0,99
	10	4,0	0,99
Temperatura / °C	10	4,1	0,99
	20	3,0	0,99
	30	4,8	0,99
	40	4,0	0,99
	50	2,7	0,99

A Figura 4.6 apresenta voltamogramas cíclicos do eletrodo de Ti/β-PbO_2,F na presença e na ausência de DMFt em solução contendo Na_2SO_4 (0,05 mol dm^{-3}) ou NaCl (0,15 mol dm^{-3}). Em ambos os eletrólitos, nenhum pico de oxidação para o composto DMFt até 1.7 V ERH foi observado. Os dois picos de oxidação em torno de 1.1 V ERH e 1.4 V ERH (veja o quadro inserido na Figura 4.6) são provavelmente relacionados a duas etapas no processo de oxidação de PbO para PbO_2[124]:

$$3PbO + H_2O \rightarrow Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e^- \quad (4.2)$$

$$Pb_3O_4 + 2H_2O \rightarrow 3PbO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (4.3)$$

onde o PbO foi gerado na varredura catódica a 1.2 V ERH devido a acidificação local:

$$PbO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PbO + H_2O \quad (4.4)$$

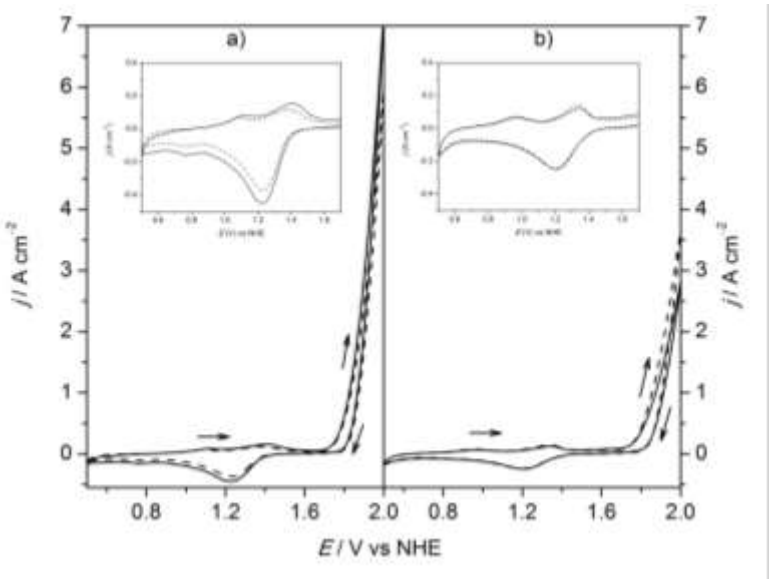


Figura 4.6 - Voltamogramas cíclicos (10 ° ciclo) obtidos para o eletrodo de Ti/β-PbO_2,F (10 mmol dm^{-3}de F^-) a (a) 0,15 mol dm^{-3} NaCl e (b) 0,05 mol dm^{-3} Na_2SO_4, na presença (linhas descontínuas) e na presença (linhas sólidas) de DMFt. Condições: velocidade de varredura: = 25 mV s^{-1}, 25 ºC, e pH controlado.Inset: Voltamogramas ampliados.

O pico de redução a 0.75 V vs ERH, na varredura catódica da solução contendo íons cloreto é provavelmente relacionada à redução de átomos de cloro adsorvidos. Para potenciais acima de 1.7 V ERH, diferentes comportamentos foram observados em meio sulfato ou meio clorídrico na presença do poluente orgânico. No primeiro caso, foi observado um aumento na corrente anódica quando o composto DMFt (veja as linhas pontilhadas na Figura 4.6(a)) foi adicionado à solução, devido a sua oxidação próxima da superfície do β-PbO_2, o qual é principalmente mediado pelas espécies •OH (eqs. 4.11 e 4.12):

$$PbO_2 + H_2O \rightarrow PbO_2(\bullet OH) + H^+ + e^- \quad (4.5)$$

$$PbO_2(\bullet OH) + DMFt \rightarrow PbO_2 + \text{subprodutos de oxidação} + H^+ + e^- \quad (4.6)$$

No segundo caso, pode ser observado que a corrente anódica é muito maior do que na presença de íons sulfatos devido à eletrogeração de espécies de cloro oxidantes, particularmente Cl_2, próximos a superfície do eletrodo; entretanto, quando a análise foi feita na presença de DMFt (Figura 4.6(b) - linhas pontilhadas) uma redução na corrente anódica foi observada. Isto pode ser devido à competição entre as moléculas de DMFt e íons cloreto por

radicais •OH eletrogerados nos sítios ativos da superfície do β-PbO_2. Como a concentração de íons cloreto é muito mais alta do que DMFt, as reações que levam a espécies de cloro oxidantes são consideradas as mais importantes. Além disso, como essas espécies de cloro são menos eficientes para oxidar moléculas de DMFt, como é mostrado na Figura 4.7, os demais experimentos foram realizados na presença de Na_2SO_4 sem adição de cloro. Essa condição também elimina o problema da possível formação de organoclorados.

Os valores de remoção de DQO obtidos ao final da eletrólise foram 23,72 % na presença de sulfato e 71,40 % na presença de cloreto. Embora, a remoção de DQO seja maior em presença de cloreto, a remoção de COT não acompanha este decréscimo, como pode ser visto na Figura 4.7. Pois, na presença de cloreto, há possivelmente a formação de espécies cloradas em estados de oxidação mais elevados e recalcitrantes de difícil mineralização.

4.2.2 Estudo da densidade de corrente

A Figura 4.7 mostra a remoção de DMFt e COT como função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{ap}) na presença de Na_2SO_4 a 0,05 mol dm^{-3}. A remoção de DMFt aumentou com a densidade de corrente aplicada devido ao aumento contínuo na produção de oxidantes (•OH e $S_2O_8^{2-}$)..

Por outro lado, os níveis de remoção de COT permaneceram aproximadamente constantes para todas as densidades de correntes aplicadas, os quais podem indicar que o composto alvo está sendo preferencialmente oxidado (remoção de DMFt) levando a uma acumulação de intermediários recalcitrantes no sistema de reação (sem redução de COT), Figura 4.7(b).

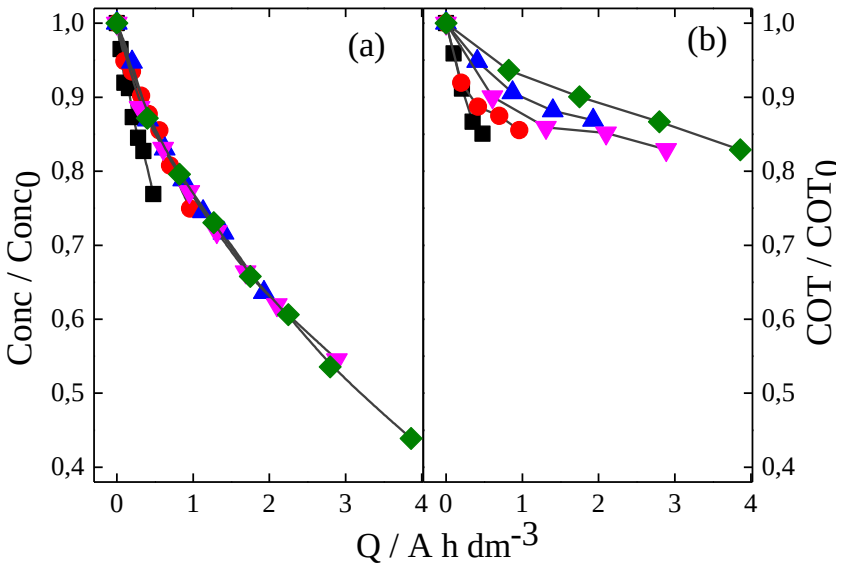


Figura 4.7 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes valores de densidade de corrente: (■) 10, (●) 20, (▲) 40, (▼) 60 e (◆) 80 mA cm^{-2}. Condições: pH 3, 20 ºC, e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4.

O desempenho do eletrodo na remoção de DMFt em níveis distintos de densidade de corrente pode ser analisado se o limite de densidade de corrente (j_{lim}) for considerado, como mostrado abaixo (eq. 4.7):

$$j_{lim} = nFk_mC_{DMFt} \tag{4.7}$$

onde n é o numero de elétrons envolvidos na oxidação de DMFt (n = 42, veja eq. 4.8), considerando a reação de oxidação (eq. 4.12), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), k_m é o coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}), e C_{DMFt} é a concentração de DMFt (em mol m^{-3}). Os valores de k_m foram estimados pelo teste de corrente limite padrão baseado no par redox $Fe(CN)_6^{4-}$/ $Fe(CN)_6^{3-}$, sendo que o valor obtido foi de 2.68 10^{-6} m s^{-1}, considerando as condições hidrodinâmicas do sistema eletroquímico.[102]

$$C_{10}H_{10}O_4 + 16H_2O \rightarrow 10CO_2 + 42H^+ + 42e^- \tag{4.8}$$

Considerando que a concentração de DMFt é de 0,833 mol m^{-3}, a j_{lim} para o sistema eletroquímico é 0,90 mA cm^{-2}. Esse valor está muito abaixo do intervalo de densidade de

corrente investigado, de maneira que o sistema está sob as limitações no transporte de massa, como também é confirmado pela Figura 4.9(a), na qual a quantidade removida é independente da densidade de corrente aplicada.

Na Figura 4.8 é possível observar que embora seja alcançada altos valores de remoção de DMFt em altas densidades de corrente, uma baixa eficiência de mineralização e maior consumo energético foram obtidos com o aumento desta. As melhores condições para a mineralização da solução utilizando baixo consumo de carga foi a 10 mA cm^{-2}, pois altas densidades de corrente favorecem a RDO (eq. 4.9).

$$PbO_2(^{\bullet}OH) \rightarrow PbO2 + ½O_2 + H^+ + e^- \quad (4.9)$$

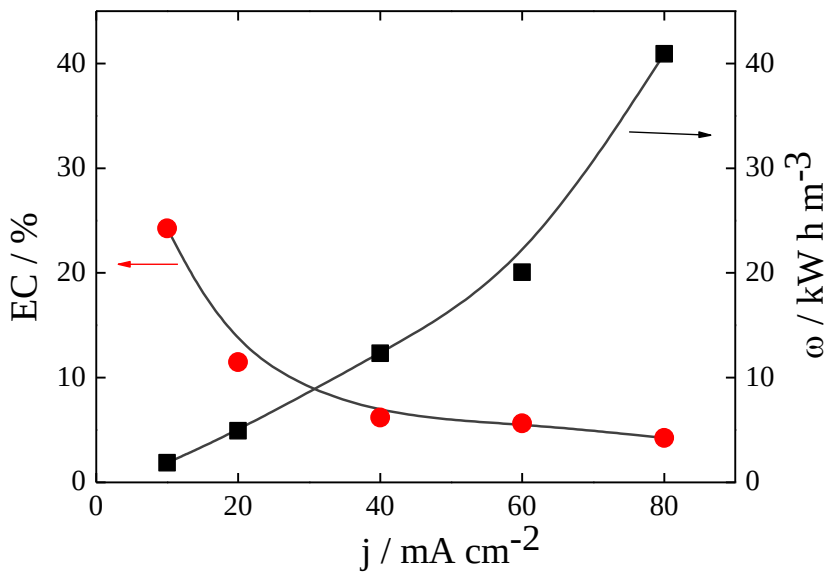


Figura 4.8 - Influência da densidade de corrente na (●) eficiência de corrente de mineralização (EC) e (■) no consumo energético (ω) após 1 hora de eletrólise.

Consequentemente, os experimentos restantes foram realizados a baixos valores de densidades de correntes (10 mA cm^{-2}).

O decréscimo da concentração de DMFt em função do tempo, seguiu um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, cujos valores das constantes cinéticas aparente são mostrados na Tabela 4. Observa-se que a velocidade da reação aumenta com o aumento da densidade de corrente, devido ao aumento contínuo na produção de oxidantes (•OH e $S_2O_8^{2-}$) a altas Q_{ap}.

4.2.3 Estudo do pH

A Figura 4.9 mostra o decréscimo da concentração de DMFt e COT em função da carga aplicada a diferentes pH na presença de 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4

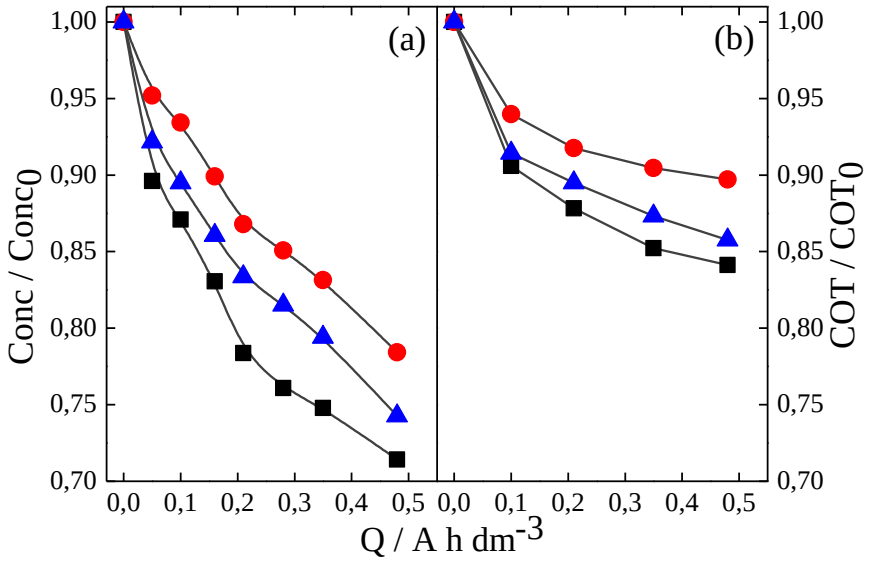


Figura 4.9 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) a diferentes pH's (■) pH 3,0, (●) pH 7,0, (▲) pH 10. Condições: 10 mA cm^{-2}, 25 °C e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4.

Nenhuma diferença significativa foi observada nos níveis de remoção atingidos a partir de soluções ácidas e básicas. Esses resultados não são surpreendentes uma vez que as moléculas de DMFt não tem nenhum hidrogênio ionizável e a reação de oxidação mediada por •OH é independente do pH da solução. Hou et al.(2009) também demonstraram que a completa remoção de COT de soluções contendo 50 mg dm^{-3} de DMFt em 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 a 1,5 mA cm^{-2} não foi afetada pelo pH da solução inicial variada entre 2 a 10, durante a oxidação eletroquímica usando um ânodo DDB.[24] Esse comportamento é devido à alta capacidade de oxidação dos radicais •OH em relação ao DMFt, assim como seus produtos de oxidação. Apesar das semelhanças na capacidade de eletrogeração de radicais •OH em β-PbO_2 e em DDB, somente uma pequena fração dessas espécies são efetivamente usadas na reação de oxidação usando filmes de β-PbO_2 devido a sua alta capacidade de adsorção[125]. Como visto anteriormente, a máxima remoção de COT parece estar em torno de 20 %, provavelmente devido à formação de compostos intermediários em altos estados de oxidação,

tais como ácidos ftálicos, os quais demandam um tempo maior de eletrólise para serem degradados.[20]

4.2.4 Estudo da Temperatura

Os estudos da influência da temperatura no sistema eletroquímico foram realizados sobre as mesmas condições do estudo anterior, porém na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}. A temperatura foi variada em 10°C sendo a inicial de 10 e a final 50° C, controlada por um banho termostático. A Figura 4.10 representa o decréscimo relativo de DMFt e COT em função do tempo. Está claro na figura que a temperatura ótima para a degradação de DMFt e COT foi a 20 °C. A taxa de degradação e remoção de COT aumenta de 10° C para 20° C, provavelmente devido a um aumento nas reações de oxidação indireta por agentes oxidantes formados a partir da eq.4.10 quando na presença de Na_2SO_4 como eletrólito suporte[43; 114; 126]. Estas espécies participam da oxidação da matéria orgânica, tanto na proximidade da superfície do eletrodo quanto no seio da solução. Além disso, há uma diminuição da viscosidade do meio aumentando a taxa de difusão da substância à superfície do ânodo, aumentando a remoção de COT.

$$2\ SO_4^{-2} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^- \qquad (4.10)$$

Todavia, ao aumentarmos a temperatura verifica-se que este comportamento não segue a mesma tendência, isto pode ser devido à instabilidade do eletrodo em temperaturas acima de 20 °C ou a possível formação de um filme passivante. Sendo assim, as maiores eficiências de mineralização para um menor consumo de energia foram obtidos a 20 °C.

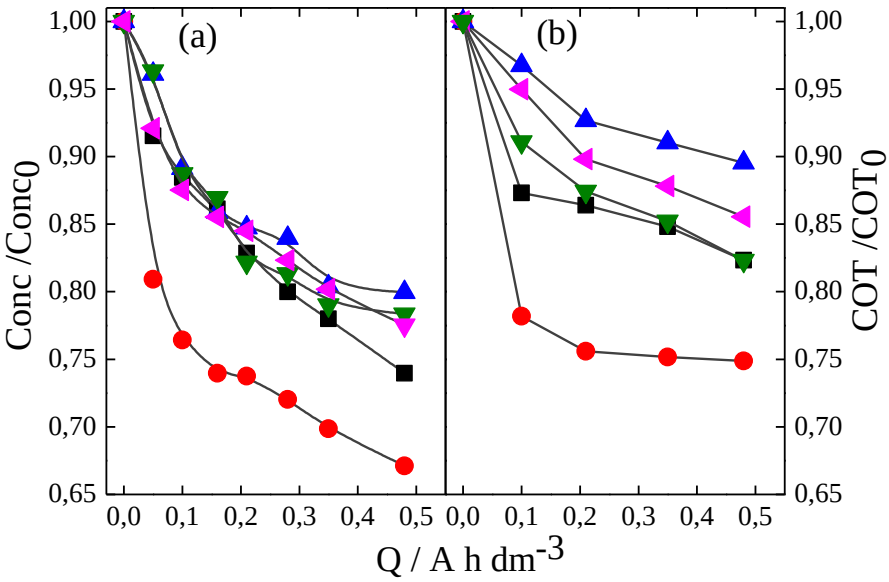


Figura 4.10 - Decréscimo relativo (a) [DMFt] e (b) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) a diferentes temperaturas: (■) 10, (●) 20, (▲) 30, (▼) 40 e (◀) 50 °C. Condições: 10 mA cm^{-2}, pH 3,0 e 0,05 mol de Na_2SO_4.

4.2.5 Condições Otimizadas

Nas condições otimizadas utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte, 10 mA cm^{-2} de densidade de corrente, 20 °C de temperatura, fluxo de 0,3 dm^3 min^{-1} e pH 3,uma eletrólise prolongada (300 min) foi feita para estimar o desempenho do eletrodo de Ti/β-PbO_2,F. A Figura 4.11 mostra o decréscimo da remoção de DMFt e COT em que foi possível obter 56,46 % de remoção de DMFt e 36,19 % de COT após cinco horas. A remoção de COT foi sempre menor do que a diminuição de DMFt, o qual indica que a oxidação de DMFt leva a formação de compostos intermediários que podem ser recalcitrantes, como reportado acima. Essa afirmação é suportada pelo baixo valor de combustão completa φ (0,64 após 300 min de eletrolises). Ao mesmo tempo, os níveis de remoção atingidos foram altos, considerando que somente de 2,7 kA h m^{-3} da carga elétrica foram aplicadas.

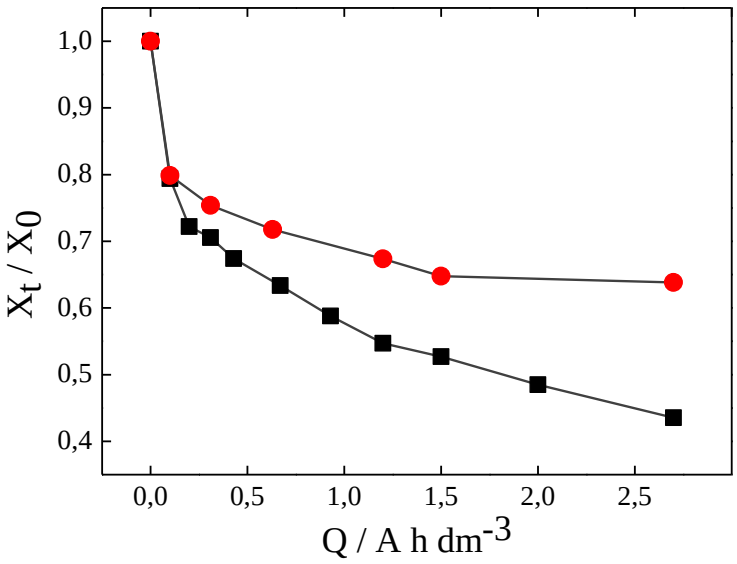


Figura 4.11 - Decréscimo relativo (■) [DMFt] e (●) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}). Condições: 10 mA cm^{-2}, pH 3,0 e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4,.

4.3 Conclusões parciais

Os filmes de β-PbO_2 dopados com flúor mostraram um bom desempenho contra a passivação do Ti até a concentração de 10 mmol dm^{-3} de F^-adicionadas ao banho de eletrodeposição. Esses filmes também conduziram a propriedades desejáveis como elevados potenciais para a RDO em comparação aos filmes não dopados de β-PbO_2. Os filmes da fase β cresceram preferencialmente em certas orientações cristalográficas sendo que cristais menores foram observados na presença de concentrações crescente de íons F^-. A fase α indesejada não foi detectada; entretanto, a eficiência faradáica do processo de eletrodeposição diminuiu quando a concentração de F^- aumentou para 50 mmol dm^{-3}.

A eletro-oxidação dos compostos de DMFt foi superior na presença de Na_2SO_4, principalmente devido aos radicais •OH próximos à superfície do filme de β-PbO_2. A presença de íons de Cl^- levou a reação paralela de formação de espécies de cloro de menor poder menor oxidante, principalmente de Cl_2, que foi menos eficiente na oxidação de DMFt. Como o sistema eletroquímico esta sob a limitação de transferência de massa, a aplicação de altas densidades de correntes resultou em baixos níveis de combustão completa e eficiências de correntes. O uso de filmes de β-PbO_2 para tratar efluentes contendo compostos de DMFt é muito promissor devido a possível variação do pH e da temperatura. Além disso, elevada

eficiência de corrente pode ser atingida em baixa densidade de corrente aplicada. A principal desvantagem foi o baixo nível de remoção de COT obtido sob as condições investigadas. Esse comportamento é provavelmente associado à geração de intermediários recalcitrantes em estados de oxidação mais elevados.

Capítulo 5

Estudo da eletro-oxidação de DMFt em diamante dopado com boro (DDB)

O objetivo deste capítulo foi estudar a oxidação eletroquímica de dimetil ftalato com eletrodos de diamante dopado com boro, com atenção especial para a influência das condições de operação e do eletrólito de suporte. Além disso foi analisado os principais intermediários formados durante o processo eletrolítico com o objetivo final de elucidar o mecanismo de oxidação tendo como base as vias de degradação propostas na literatura.

5.1 - Determinação do fluxo pelo coeficiente de transporte de massa

Com o objetivo de se trabalhar sob as mesmas condições de transporte de massa utilizada nos estudos com ADE, antes de iniciar as eletrólises foi investigada em que vazão se teria o valor de K_m igual a $2{,}68.10^{-6}$ m s^{-1}obtido para o ânodo de ADE. Para isso, foi realizado o mesmo experimento de determinação de I_{lim} e cálculos de K_m em diferentes rotações por minuto (rpm) da bomba peristáltica utilizada para manter o fluxo da solução ao reator. Os resultados obtidos podem ser verificados na Figura 5.1. Posteriormente, para obter a vazão do sistema, foi construída a curva de calibração da bomba, Figura 5.2. O fluxo que corresponde ao valor de K_m igual a $2{,}68.10^{-6}$ m s^{-1} foi de 0,26 dm^3 min^{-1}.

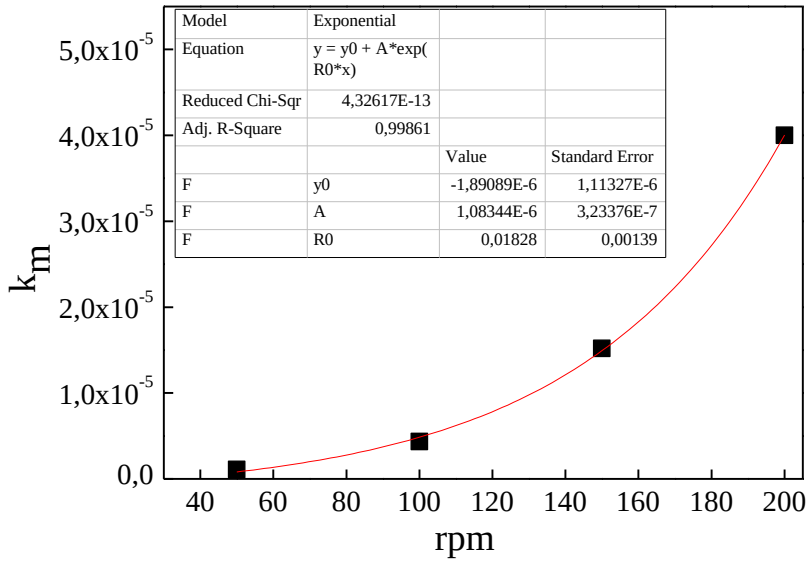


Figura 5.1 - a) Variação do coeficiente de transporte de massa em função da rotação por minuto da bomba utilizada.

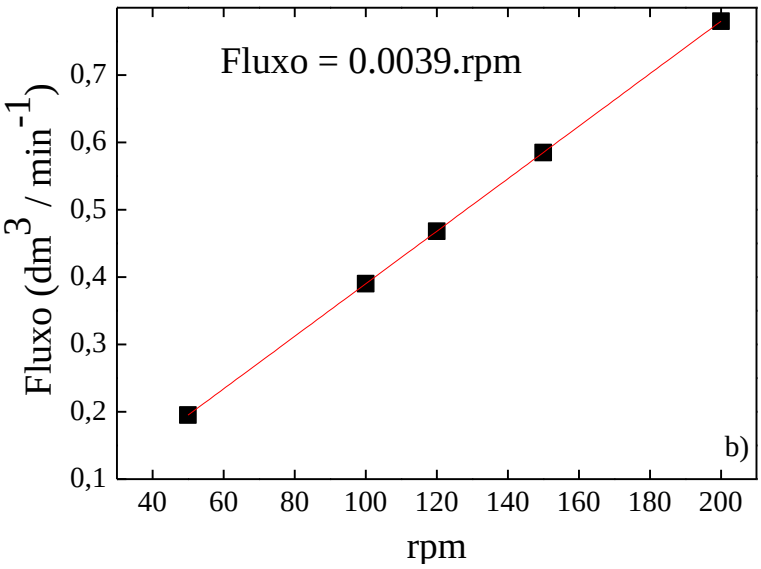


Figura 5.2 - Variação do fluxo de solução em dm^3 min^{-1} em função da rotação por minuto da bomba peristáltica utilizada.

Este fluxo foi utilizado em todos os experimentos posteriores.

5.2 - Efeito da concentração inicial de DMFt

Inicalmente foi estudado o efeito da concentração inicial de DMFt no tratamento eletrolítico deste em DDB. Para isto, foram realizados experimentos em distintas concentrações iniciais de DMFt: 161, 16 e 1,6 mg dm^{-3} (que correspondem a faixa de 0,0082-0,82 mmol dm^{-3}) na presença de 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4, em condições galvanostáticas (20 mA cm^{-2}) e temperatura constante (25 °C).

A Figura 5.3 mostra o decréscimo de DMFt, COT e DQO em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes concentrações iniciais de DMFt. Observa-se em primeiro lugar, que em todos os experimentos realizados, completa degradação de DMFt foi alcançada (até o limite de detecção da técnica cromatográfica utilizada que foi 0,02 mg dm^{-3}) independentemente do valor da concentração inicial. Esta observação é muito interessante, porque as eletrólises estão cobrindo três faixas importantes de concentrações e os resultados indicam claramente que a tecnologia eletroquímica com DDB é adequada para remover este poluente em particular. Outro ponto observado é que uma mesma quantidade de carga é necessária para remover DMFt independente da concentração inicial. Inicialmente, isto deve ser interpretado em termos de uma perda da eficiência do

processo, quando a concentração na solução inicial diminui, porque ele necessita da mesma carga para remover uma quantidade significativamente menor de DMFt. Em altas concentrações de DMFt, uma quantidade elevada de matéria orgânica é atacada por uma grande quantidade de radicais hidroxila produzida na superfície do eletrodo, diminuindo a taxa de reações parasitas envolvendo este oxidante que levam a diminuição da eficiência do sistema.

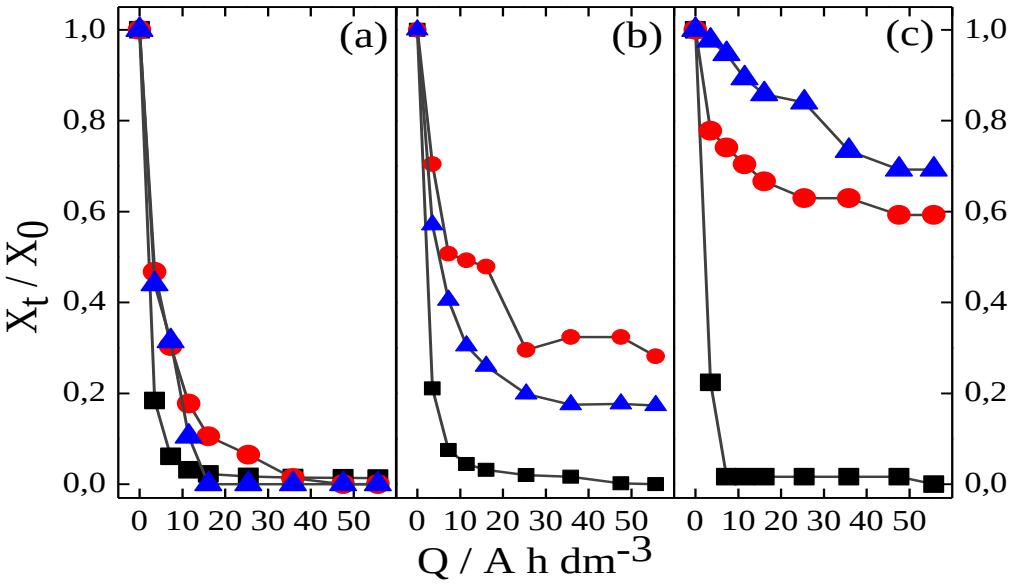


Figura 5.3 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [DQO] e (▲) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* para diferentes valores de concentração inicial de DMFt: a) 161 mg dm^{-3}; b) 16 mg dm^{-3}; c) 1,6 mg dm^{-3}. Condições: 20 mA cm^{-2}, 25 ºC e 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4.

No entanto, deve-se levar em conta que as mudanças na concentração de DMFt somente informam acerca da concentração do poluente e não informam sobre a extensão da oxidação. Então, o DMFt pode ser transformado em diferentes intermediários ou dióxido de carbono durante o processo e diferenças podem não serem observadas durante o tempo ou carga aplicada. Na verdade, a primeira mudança (transformação em intermediários) deve ser monitorada através de análises de DQO e a segunda (transformação em dióxido de carbono) através de análises de COT, dois parâmetros de caracterização comuns, amplamente usados para caracterizar efluentes, mas, com uma precisão limitada para avaliar baixas concentrações de resíduos. Por isso, a monitorização de parâmetros como a DQO e COT é necessária para discutir sobre a eficiência do processo eletroquímico, embora devam ser discutidas com cautela.

Em relação à remoção de DQO e COT, pode ser claramente observado que o processo é muito mais eficiente para altas concentrações do poluente, requerendo sempre baixas cargas para a mesma porcentagem de remoção, apesar de muito mais quantidade de DMFt a ser oxidada ou mineralizada nestas condições. Assim, o processo torna-se menos eficiente quando a concentração diminui e este efeito é mais significativo na mineralização com maiores diferenças entre as taxas a diferentes concentrações.

Estes resultados demonstram a elevada atividade que apresenta o ânodo de diamante no sistema estudado, uma vez que, com baixos valores de carga se obtêm a eliminação total deste contaminante emergente, diferentemente dos processos de tratamento de águas convencionais e de outras tecnologias de oxidação avançada.

5.3 - Efeitos do eletrólito e densidade de corrente

Uma vez demonstrada a eficácia da oxidação eletroquímica com o ânodo de DDB na degradação de DMFt, foi realizado experimentos a distintas densidades de corrente (20 – 120 mA cm^{-2}), partindo sempre de uma mesma concentração inicial de 161 mg dm^{-3}, que corresponde a 100 mg dm^{-3} de carbono, a 25 °C e na presença de 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e 0,15 mol dm^{-3} de NaCl cuja força iônica para ambos é igual a 0,15 mol dm^{-3}. O objetivo foi avaliar como a densidade de corrente e a natureza do eletrólito influencia na cinética e na eficiência do processo eletroquímico.

Como pode ser verificado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 o decréscimo na remoção de DMFt, COT e DQO são extremamente dependentes da densidade de corrente. Em que o aumento desta causa uma diminuição da taxa de remoção para uma mesma carga aplicada, tanto na presença de cloreto quanto na presença de sulfato de sódio como eletrólitos suportes. Isto é característico de processos controlados por transferência de massa do poluente á superfície do eletrodo. É possível verificar também que as remoções são menores na presença de NaCl como eletrólito suporte em todas as densidades de corrente investigadas, quando comparados a presença de sulfato.

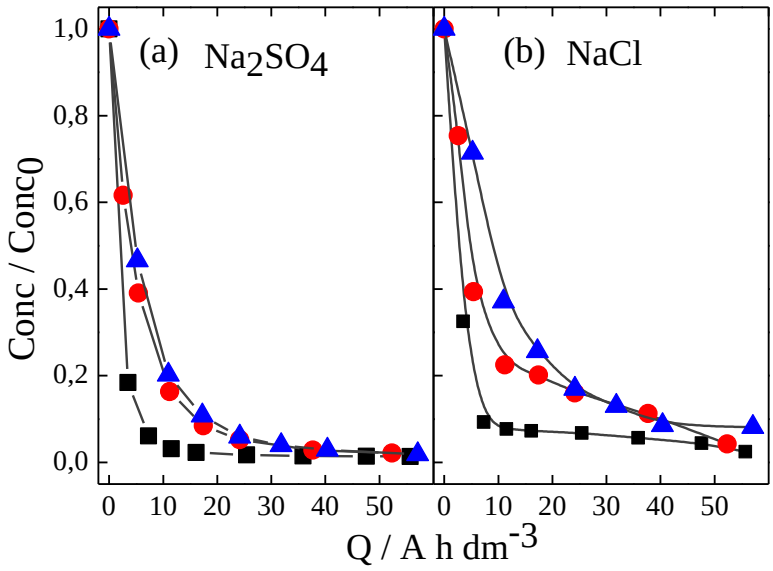


Figura 5.4 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes eletrólitos suporte: (a) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e (b) 0,15 mol dm^{-3} NaCl mantendo a força iônica constante em 0,15 mol dm^{-3}. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2}.

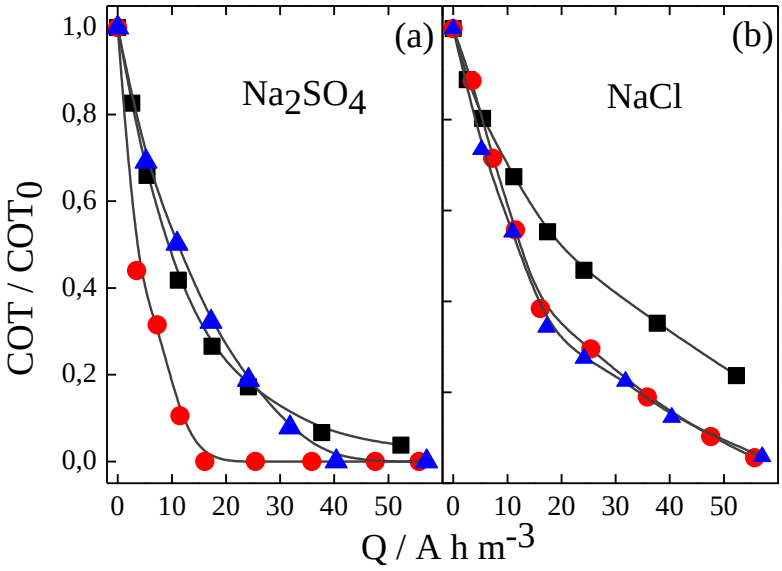


Figura 5.5 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes eletrólitos suporte: (a) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e (b) 0,15 mol dm^{-3} NaCl mantendo a força iônica constante em 0,15 mol dm^{-3}. (●) 20 mA cm^{-2}; (■) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2}.

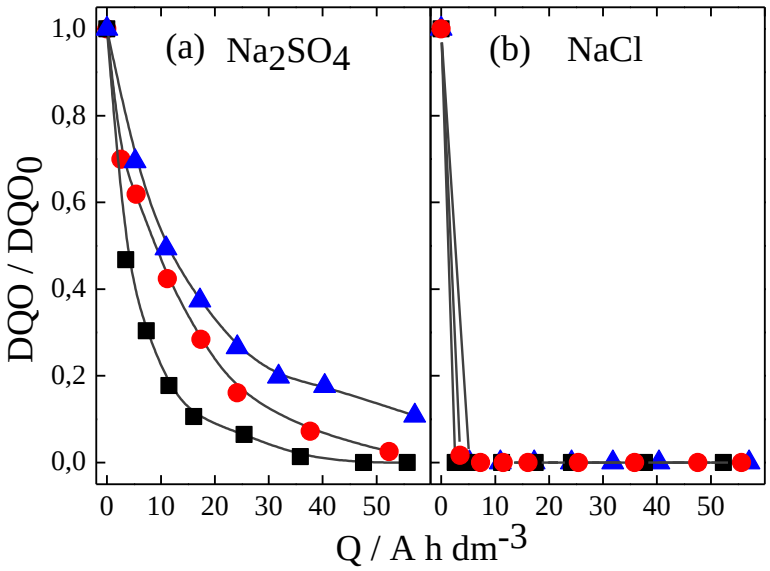


Figura 5.6 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) para diferentes eletrólitos suporte: (a) 0,05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 e (b) 0,15 mol dm^{-3} NaCl mantendo a força iônica constante em 0,15 mol dm^{-3}. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2}.

O fenômeno de oxidação eletroquímica da matéria orgânica persistente com ânodo de DDB se baseia em um processo de eletrólise que ocorre nas proximidades do eletrodo. Este processo pode ser realizado de maneira direta se a matéria orgânica sofre oxidação na superfície do eletrodo, ou mediada pela ação de radicais hidroxila eletrogerados, assim como de outros oxidantes (ozônio, peroxodissulfato, peróxido de hidrogênio, cloretos, etc.). A compreensão destes mecanismos é de crucial importância, principalmente quando se busca as melhores condições de operação como eficiência e custo.

Para verificar a eficiência de um processo, diferentes maneiras podem ser propostas. Uma forma interessante consiste na inclinação da curva de log da concentração versus Q, isto porque em uma célula eletroquímica operando em modo descontínuo como a utilizada neste estudo, esta inclinação está diretamente e simultaneamente relacionada à velocidade e a eficiência do processo. Desta forma, o balanço de massa do sistema eletroquímico é como aquele mostrado na eq. (5.1), em que K_L é o coeficiente de transferência de massa, A é a área do eletrodo, $k_{mediada}$ é a constante cinética da oxidação mediada e V o volume da reação.

$$V\frac{d[C]sol}{dt} = K_L.A.[C]_{sol} + k_{med}.[C]_{sol}.V \qquad (5.1)$$

Considerando a definição de densidade de corrente aplicada por um processo descontínuo (eq. (5.2)), este balanço de massa pode ser transformado na equação 5.3, a qual pode ser integrada resultando na equação 5.4.

$$q = \frac{i.t}{V} \tag{5.2}$$

$$I\,\frac{d[C]_{sol}}{dq} = K_l\,A\,[C]_{sol} + k_{med}[C]_{sol}V \tag{5.3}$$

$$Ln\left(\frac{[C]_{sol}}{[C]_{sol_0}}\right) = \frac{K_L\,A + k_{med}\,V}{I}\,q \tag{5.4}$$

Nesta equação, é claramente observada a eficiência específica (η), correspondente a inclinação do gráfico semi-logarítmico comentado anteriormente (definida como eq.5.5).

$$\eta = \frac{d[C]_{sol}}{dq} \tag{5.5}$$

A Figura 5.7 mostra a influência da densidade de corrente sobre a eficiência específica no decaimento relativo de DQO, COT e DMFt em meios de sulfato ou cloreto como eletrólito suporte. Como pode ser visto na Figura 5.7(a) o aumento na densidade de corrente causa uma expressiva diminuição na eficiência para todos os parâmetros estudados tanto na presença de sulfato quanto em cloreto, tornando a oxidação mais efetiva em baixas densidades de corrente.

Embora, o aumento de j provoque uma grande geração de radicais •OH o sistema está controlado por transferência de massa da espécie contaminante até a superfície do eletrodo, onde será oxidada pelos radicais hidroxila que se encontram nas proximidades, porém o excesso existente de radicais hidroxila pode estar sendo perdidos por reações paralelas com a produção de espécies oxidantes fracas (O_2, ozônio e persulfato). Sendo assim, a densidade de corrente, está diretamente relacionada com a geração de agentes oxidantes, em que um aumento no primeiro significa uma maior perda do segundo e, portanto menor eficiência do sistema.

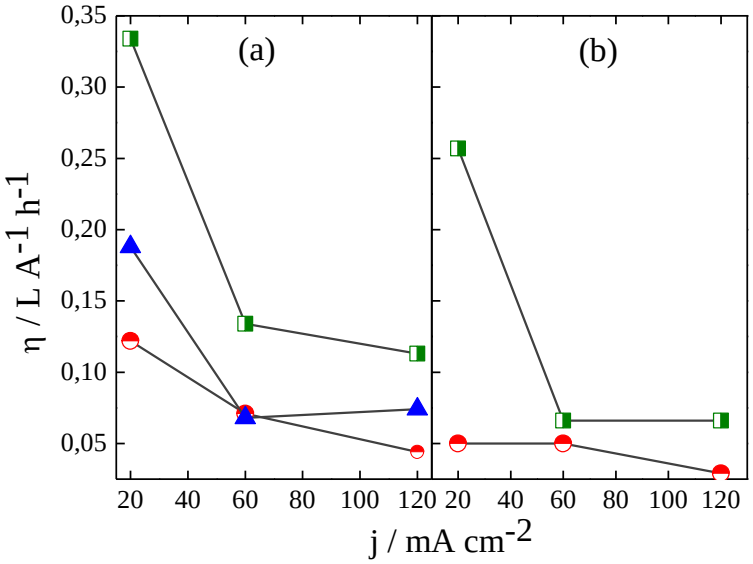


Figura 5.7 - Influência da densidade de corrente na eficiência específica obtida para a remoção de (◨) DMFt, (◒) COT e (▲) DQO durante a eletrólise de 0,4 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. a) meio Na_2SO_4 e b) NaCl como eletrólitos suporte.

Obviamente a eficiência é diferente para cada parâmetro estudado, sendo a diferença mais expressiva para a remoção de DMFt e menor para a remoção de COT. Isto pode ser explicado devido à dificuldade acrescida no processo de oxidação. A remoção de DMFt pode ser alcançada por um processo de oxidação simples enquanto a mineralização requer uma sequência de reações de oxidação complexas (devido à formação progressiva de intermediários estáveis que são mais difíceis de serem oxidados) com um valor maior de corrente elétrica aplicada.

É possível observar também na Figura 5.7 que o processo é mais eficiente na presença de sulfato que na presença de NaCl como eletrólito suporte, tanto para a remoção de DMFt quanto para COT. Especialmente para a remoção de COT, observa-se que são obtidos valores de eficiência muito baixos, indicando que a degradação de DMFt não acompanha a mineralização da solução, devido à formação de intermediários de reação entre espécies oxidantes de cloro e subprodutos da oxidação de DMFt de difícil mineralização.

Na Figura 5.8(a) observa-se a variação das constantes cinéticas em função da densidade de corrente aplicada, calculadas para o decaimento relativo da concentração de DMFt, COT e DQO. A constante cinética aumenta de maneira quase linear com a densidade de corrente para a remoção de DMFt e DQO, mas não para COT. As alterações nas constantes cinéticas são muito diferentes dos valores obtidos para a eficiência específica, embora, os valores das constantes cinéticas sejam fortemente relacionados com as eficiências específicas anteriores e

calculadas a partir delas usando eq. (5.1). Este é um comportamento esperado de um processo controlado por transferência de massa, com uma contribuição significativa da eletro-oxidação mediada. Quanto maior a densidade da corrente, maior será a produção de espécies oxidantes, tanto radicais hidroxila, quanto reagentes de peroxossulfatos em meio de sulfato de sódio e hipoclorito em meio de cloreto, aumentando os processos de eletro-oxidação mediados e, portanto, a constante cinética.

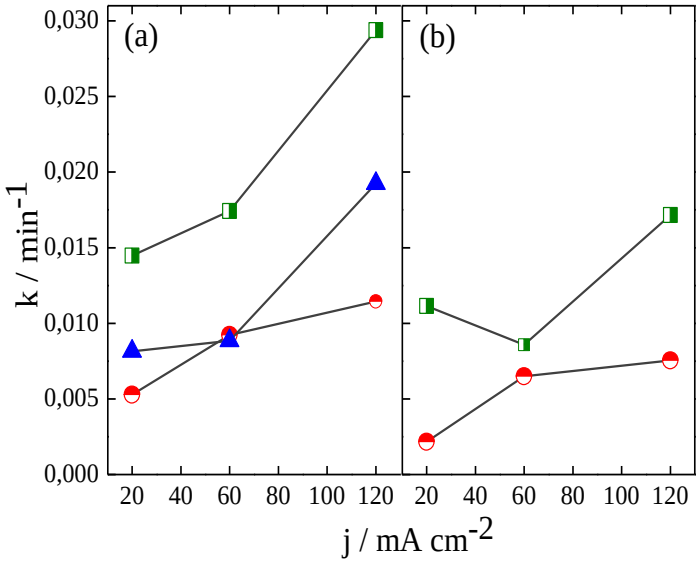


Figura 5.8 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para a remoção de (◨) DMFt, (◒) COT e (▲) DQO durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3}de DMFt. a) Na_2SO_4 e b) NaCl como eletrólitos suporte.

Na Figura 5.8(b) observa-se que em presença de NaCl o processo é mais lento comparado ao processo na presença de Na_2SO_4, indicando ser reações mais complexas com formação de muitos intermediários de reação. Isto faz com que o aumento dos valores das constantes cinéticas não seja tão linear com o aumento da densidade de corrente, porém continua sendo maior para a degradação de DMFt em comparação com a oxidação da matéria orgânica. Os valores das constantes cinéticas para o decaimento da DQO não foram possíveis de serem obtidos devido ao rápido decaimento a zero do seu valor inicial. Este comportamento indica que a molécula de DMFt está sendo oxidada pelas espécies oxidantes de cloro, seguida pela geração de compostos intermediários que são mais recalcitrantes à mineralização durante a eletro-oxidação (baixa remoção total de COT).

5.4 - Análises dos intermediários de reação

Um ponto muito importante para avaliar a eletrólise de um poluente emergente é a produção de intermediários, porque alguns deles podem ser mais perigosos do que o poluente inicial e porque a concentração deles e o estagio de reação (tempo ou quantidade de carga elétrica aplicada) em que aparecem é muito importante para propor um mecanismo, que permita ter um melhor entendimento do processo. Informações da influência da densidade de corrente e concentração inicial na especiação deve ajudar a atingir este objetivo.

A formação dos intermediários de reação foi investigada observando os picos obtidos pela análise cromatográfica, em cada experimento realizado. A análise de cada intermediário foi feita de acordo com o procedimento descrito na seção 2.3.4 do capítulo 2. A Figura 5.9 mostra a influência da densidade de corrente nos principais intermediários aromáticos e alifáticos formados. Como poder ser observado, o mono metil ftalato (MMF) e ácido ftálico (AF) são os principais aromáticos encontrados, e o ácido maléico e ácido oxálico os alifáticos.

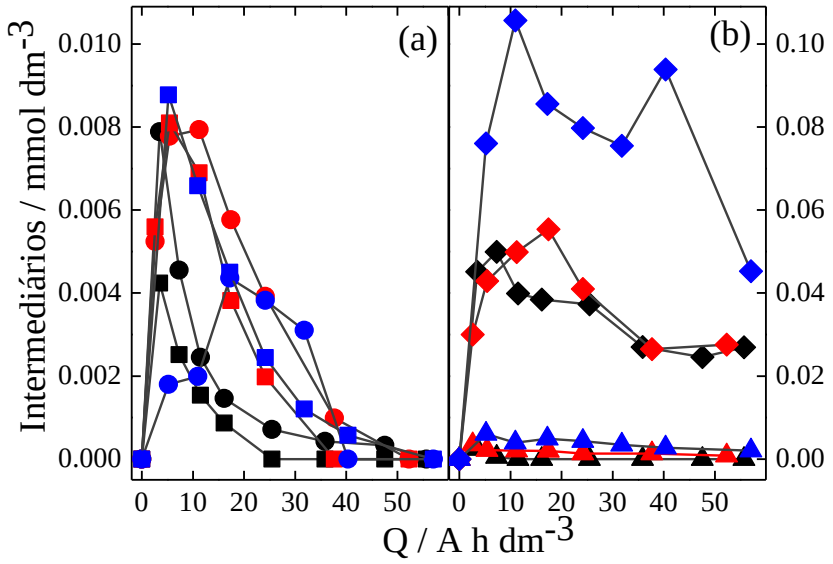


Figura 5.9 - Influência da densidade de corrente nos intermediários detectados por CLAE em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. (a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico (▲) ácido maléico e (◆) ácido oxálico. Densidades de corrente: 20 mA cm^{-2} (pontos pretos) 60 mA cm^{-2} (pontos vermelhos) 120 mA cm^{-2} (pontos azuis). Eletrólito suporte: Na_2SO_4

Esta especiação esta de acordo com aqueles obtidos por processos de radiólises por Wu et al.(2011) e para processos de fotólise eletrocatalítica por Yuan et al. (2008) os quais indicam que o ataque ao grupo metil éster é o primeiro estágio na oxidação.[11; 20]

A completa remoção das espécies intermediárias aromáticas é observada para cargas elétricas aplicadas abaixo de 40 kAh m^{-3}. O máximo na variação da concentração é atingida primeiro para o ácido ftálico e em um curto tempo depois para MMF, apesar do MMF ser um precursor do AF. As diferenças são maiores para as densidades de corrente mais elevadas, que também podem levar a um deslocamento do máximo para maiores cargas elétricas aplicadas. Além disso, embora a concentração máxima seja similar em todos os casos (variando na faixa de 0,005-0,01mm dm^{-3}), a concentração de MMF parece ser mais importante para elevadas densidades de corrente e ácido ftálico para menores. Isto pode ser explicado pela contribuição de espécies geradas que atuam como mediadores, (também chamados de mecanismos indiretos) na oxidação de DMFt.

Isto está de acordo com o trabalho de Yuan et al.(2008) na comparação da ação dos radicais hidroxila (promovidos em nosso sistema a elevadas densidades de corrente) e ferratos (oxidantes químicos que comportam-se como persulfatos promovidos em baixas densidades de corrente) durante a fotólise eletrocatalítica de DMFt.[20; 21] Estes autores encontraram que quando a reação foi conduzida sob fluxo de gás N_2 (a formação de radicais hidroxila não foi promovida), os íons ferratos foram altamente efetivos na retirada de elétrons excitados da banda de condução a partir da superfície do catalisador TiO_2, que contribui para a oxidação substancial de DMFt alcançando a degradação de 83% após 120 min. No entanto, na presença de oxigênio o resultado da degradação de DMFt foi menor e os intermediários diferentes, indicando um mecanismo diferente. Então, na presença de níveis ambientais típicos de oxigênio (~ 9 mg dm^{-3}) o processo Fe(IV)TiO_2-UV alcançou uma modesta taxa de degradação de DMFt (40 % em 120 min). O estudo do mecanismo de reação mostrou dois caminhos diferentes na degradação de DMFt nos sistemas de reação TiO_2-UV-Fe(VI) e TiO_2-UV-O_2. Os radicais hidroxila formados na sistema reacional TiO_2-UV-O_2 preferencialmente atacam o anel aromático de DMFt, formando como principais produtos o dimetil 3-hidroxiftalato e dimetil 2-hidroxiftalato, enquanto os radicais formados no sistema reacional TiO_2-UV-Fe(VI) (mais comumente uma espécie de axo de ferro) atacam a cadeia alquil do DMFt formando como produto principal o ácido ftálico.

Em relação aos intermediários alifáticos, a concentração de ácido oxálico é pelo menos o dobro da concentração de ácido maléico na faixa de densidade de corrente avaliada.

Embora, o comportamento observado seja característico de um intermediário (e dióxido de carbono é formado de acordo com as medidas de COT), a concentração máxima não é acentuada, significando que o ácido oxálico é mais difícil de ser oxidado do que os outros intermediários e em relação à DMFt.[127; 128; 129; 130] Um intermediário não conhecido (não identificado com qualquer dos intermediários testados por CLAE) foi também monitorado, embora sua concentração (de acordo com a área cromatográfica) esteja muito distante daquelas de ácido oxálico ou maléico.

A Figura 5.10 mostra o efeito da concentração de DMFt na produção de intermediários durante o processo eletrolítico. Como esperado, a concentração dos intermediários depende fortemente da concentração inicial do poluente, sendo quase sempre negligenciável para os experimentos realizados em concentrações muito baixas de DMFt. Isto significa que a oxidação de DMFt em baixas concentrações pode ser considerado como uma incineração direta do poluente. O ácido oxálico é o principal intermediário na faixa de concentração estudada e dois intermediários não conhecidos presentes em concentrações muito baixas (muito próxima ao limite da técnica cromatográfica utilizada) foram observados, embora em cargas aplicadas muito diferentes.

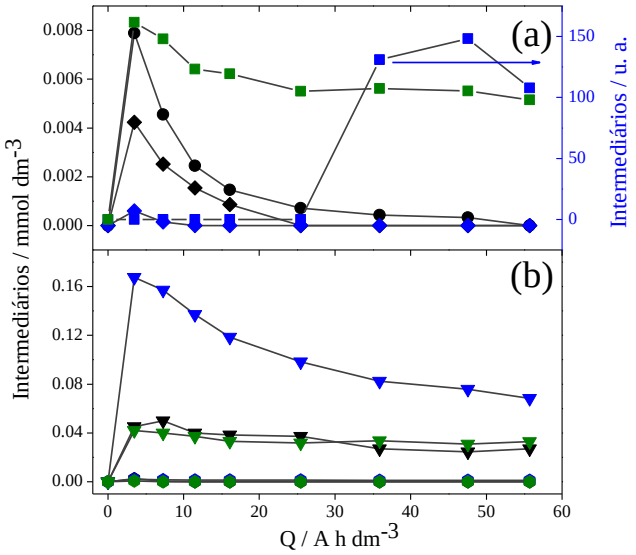


Figura 5.10 - Influência da concentração inicial de DMFt nos intermediários detectados por CLAE, em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}), durante as eletrólises de 0,8 dm^3 de solução de DMFt. (a) (■) desconhecido, (●) monometil ftalato e (◆) ácido ftálico, (b) (⬢) ácido maléico e (▼) ácido oxálico. Concentrações inicias de DMFt: 160 mg dm^{-3} (pontos pretos) 16 mg dm^{-3} (pontos azuis) e 1,6 mg dm^{-3} (pontos verdes). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

O número de intermediários aumenta significativamente quando íons cloreto estão presentes no eletrólito. Isto é claramente observado na Figura 5.11, em que são mostradas as espécies formadas durante as eletrólises em três densidades de corrente diferentes. Além do MMF e AF, alguns derivados fenólicos clorados são formados sugerindo cloração por hipoclorito formado eletroquimicamente. Isto é importante porque estas espécies fenólicas não foram observadas nos experimentos em meio sulfato, talvez por que eles são rapidamente oxidados a ácido maléico e acido oxálico.

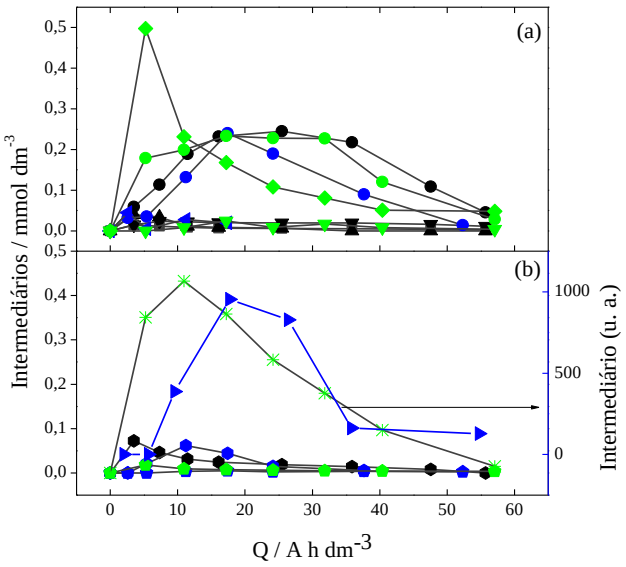


Figura 5.11 - Influência da densidade de corrente nos intermediários detectados por CLAE, em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}), durante as eletrólises de 0,8 dm^3 de solução de DMFt. (a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico, (◀) 3- clorofenol, (▲) 2,4 diclorofenol, (▼) 2,4,6 triclorofenol, (◆) 4- clororesorcinol. (b) (⬢) ácido tartárico, (⬟) ácido maléico, (✳) ácido oxálico, (▶) desconhecido. Densidades de corrente: 20 mA cm^{-2} (pontos pretos), 60 mA cm^{-2} (pontos azuis) e 120 mA cm^{-2} (pontos verdes). Eletrólito suporte: NaCl.

Em relação aos ácidos, o ácido tartárico foi detectado além do ácido maléico e ácido oxálico nas eletrólises em meio cloreto. O ácido oxálico comporta-se mais claramente como um intermediário, significando que este meio eletrolítico promove sua completa mineralização. Embora esperado de acordo com a literatura nenhum ácido orgânico halogenado, aqueles tipicamente formados nas eletrólises de aromáticos tais como cloro acético, dicloroacético, tricloroacético, foi detectado por CLAE.[131; 132] Embora espécies não conhecidas com uma área cromatográfica significante tenham sido observadas, nenhuma delas correspondeu aos padrões analisados, que resultaram em concentrações iguais a zero.

5.5 - Proposta de mecanismo de reação

Com esta informação sobre os intermediários e levando em conta prévios mecanismos propostos na literatura, o mecanismo mostrado na Figura 5.12 foi proposto para a oxidação eletroquímica de DMFt com ânodos de DDB.[133; 134] Os radicais hidroxila formados por oxidação da água transforma o DMFt sequencialmente em MMF e ácido ftálico. Este ácido pode ser transformado em 4-hidroxiftalato ou em ácido salicílico.[24] No primeiro caso, o 4-hidroxiftalato pode sofrer clivagem oxidativa do anel benzeno formando compostos de forma carboxiladas que é decomposto em ácido maléico, que se oxida a ácido tartárico gerando ácido oxálico. Finalmente o ácido oxálico foi convertido a CO_2 e água.[128; 135; 136] No Segundo caso, hidroquinona, catecol e benzoquinonas são formadas via ácido salicílico.[67; 137; 138; 139] A mineralização destas espécies em ácidos carboxílicos é também bem conhecida e consistente com os intermediários encontrados neste trabalho. As diferenças encontradas na especiação em meio cloreto podem ser explicadas em termos do papel ativo de hipoclorito.[140; 141; 142] Este oxidante é produzido pelo desproporcionamento de cloro formado anodicamente. A presença dele promove vias de oxidação química com formação de muitos intermediários clorados formados por substituição ou reações de adição de hipoclorito com as espécies descritas no mecanismo da Figura 5.12.[131; 132]

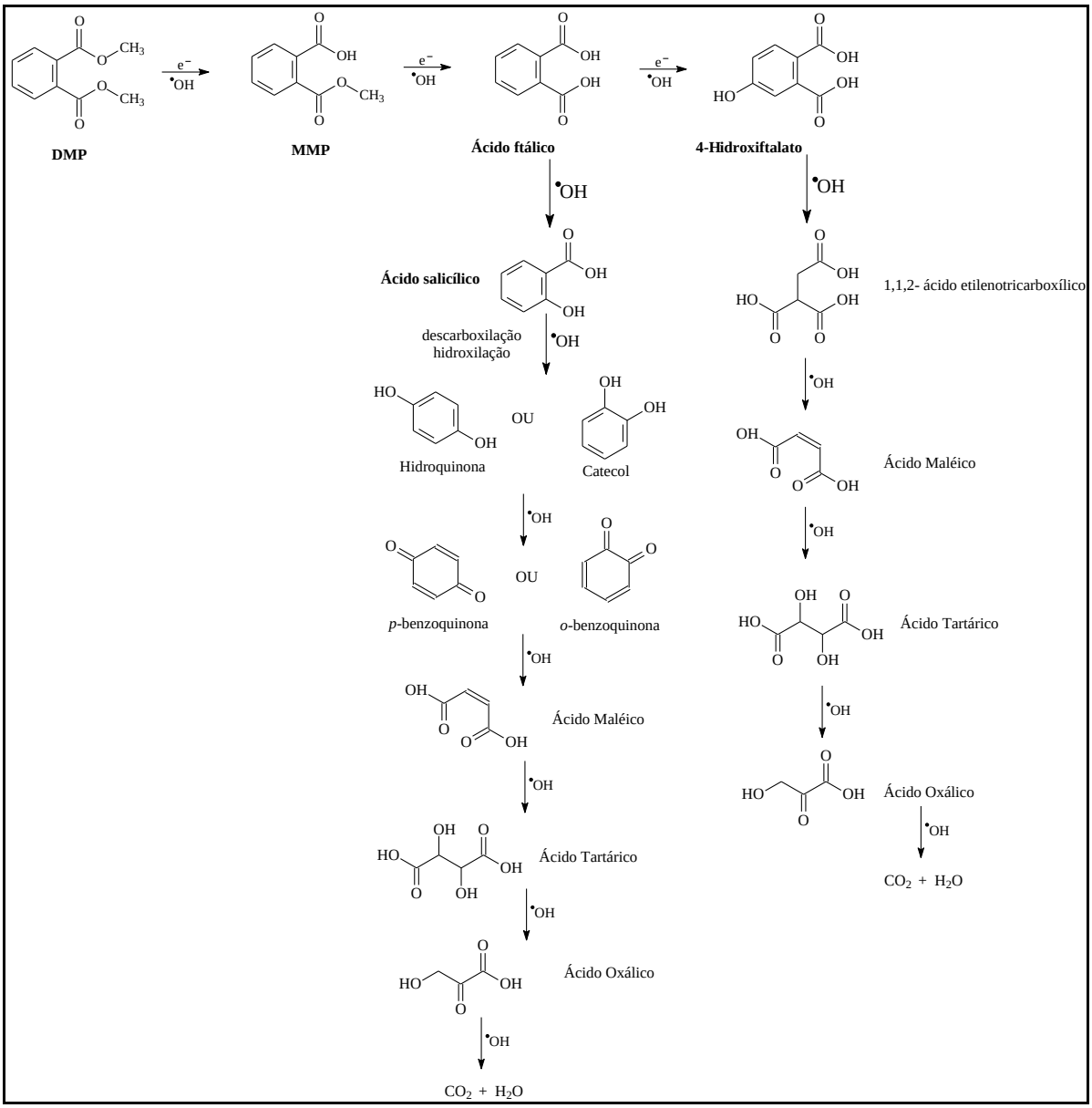


Figura 5.12 - Proposta das vias de degradação de DMFt por oxidação eletroquímica em meio sulfato de sódio e cloreto de sódio como eletrólitos suporte.

5.6 – Conclusões parciais

A partir deste trabalho, foi possível concluir que o dimetil ftalato pode ser sucessivamente removido por eletrólises com ânodos de DDB. Esta tecnologia é capaz de removê-lo às concentrações abaixo dos limites de detecção do método cromatográfico para uma grande faixa de concentrações iniciais de DMFt avaliadas, cobrindo desde valores de concentração elevadas (0,83 mmol dm^{-3}) até duas faixas abaixo (0,082 mmol dm^{-3}). Nenhuma

espécie refratária foi formada em qualquer das condições estudadas, sendo que o COT e a DQO foram completamente removidos até os limites de detecção de cada técnica.

A taxa de transporte de massa influenciou fortemente na cinética do processo eletrolítico, mas há uma significante contribuição dos processos de oxidação mediada. A densidade de corrente promove a formação de espécies mediadoras e a velocidade das eletrólises aumenta com o aumento deste parâmetro. A eficiência ao contrário diminui com o aumento na densidade de corrente.

O monometil ftalato e ácido ftalato foram os dois principais intermediários encontrados nas eletrólises de dimetil ftalato, significando que o estágio inicial no processo de oxidação consiste no ataque de grupo metil éster da molécula. A oxidação destas moléculas levam a formação de ácido maléico e ácido oxálico. Ambos ácidos carboxílicos comportam-se como intermediários e eles são completamente removidos durante o tratamento. A concentração de intermediários depende fortemente da concentração inicial do poluente e ela torna-se negligenciável nas concentrações mais baixas estudadas (1,6 mg dm^{-3}) permitindo considerar o processo como uma incineração fria.

As eletrólises na presença de sais de cloreto levaram a muitos intermediários clorados, formados pela ação de hipoclorito sobre diferentes intermediários orgânicos. De qualquer forma, a completa remoção de COT e mineralização também são obtidas neste meio como eletrólito suporte.

Capítulo 6

Tratamento eletroquímico de DMFt em DDB acoplado a irradiação ultrassônica

O objetivo deste capítulo foi a avaliação da degradação do dimetil ftalato por sonoeletrólise em eletrodos de diamantes dopado com boro e comparar com os resultados obtidos pelo tratamento eletrolítico. O dimetil ftalato vem sendo bastante estudado por diferentes processos de tratamento (como comentado no capítulo 1), dentre os processos está incluída a irradiação de ultrassom, em que foi possível verificar a difícil oxidação e DMFt, os processos de oxidação avançada e eletrólises em diamante. Entretanto, até onde se sabe, não há estudos sobre a oxidação utilizando sonoeletrólise. Neste capítulo portanto, foi estudada a influência de alguns parâmetros de operação na eficiência de remoção de dimetil ftalato e na formação de intermediários, na tentativa de elucidar se existe qualquer sinergia na aplicação da eletrólise e irradiação ultrassônica.

6.1 - Estudo da concentração inicial de DMFt

Inicalmente foi estudado o efeito da concentração inicial de DMFt sobre os decréscimos na concentração de DMFt, DQO e COT em função da carga elétrica aplicada (*Qap*) durante os processos de eletrólises e eletrólises sonoassistida de 0,8 dm^3 de uma solução sintética contendo diferentes valores de concentração inicial de DMFt sob condições galvanostáticas de 20 mA cm^{-2}. Como podem ser observadas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, em todos os casos, ambas as tecnologias de tratamento eletroquímico (ELQ) em (a) e eletroquímico sonoassistido (SELQ) em (b), são muito eficientes, pois houve uma clara diminuição da poluição durante as eletrólises. Esta observação está de acordo com muitos trabalhos prévios na literatura em que tem sido demostrado que eletrólises com diamante dopado com boro é uma tecnologia robusta para a remoção de orgânicos contidos em águas residuárias e que ele é capaz de obter a completa degradação do poluente sem formação de espécies recalcitrantes.[65]

As mudanças nos três parâmetros avaliados são muito diferentes e largamente influenciadas pela concentração do poluente e da irradiação ultrassônica. Antes desta posterior discussão, é importante lembrar o significado da mudança de cada parâmetro:

- DMFt, indica simplesmente que a molécula pura é degradada e transformada em intermediários (não informa sobre os produtos obtidos, mas somente sobre a remoção deste poluente);

- DQO indica o progresso de oxidação, em que quanto maior a mudança observada, mais oxidados estão os produtos formados;

- COT pode ser interpretado como os últimos estágios das mudanças da DQO, indicando a completa remoção dos poluentes devido a transformação destes em dióxido de carbono e água.

As informações dadas por estes três parâmetros, tornam muito importante a discussão simultânea deles durante o estudo da influência de qualquer parâmetro na avaliação de tratamento por algum processo oxidativo avançado, incluindo eletrólise por DDB. Como pode ser observada nas figuras, a influência da concentração e da aplicação de irradiação ultrassônica no desempenho da tecnologia é diferente para os três parâmetros.

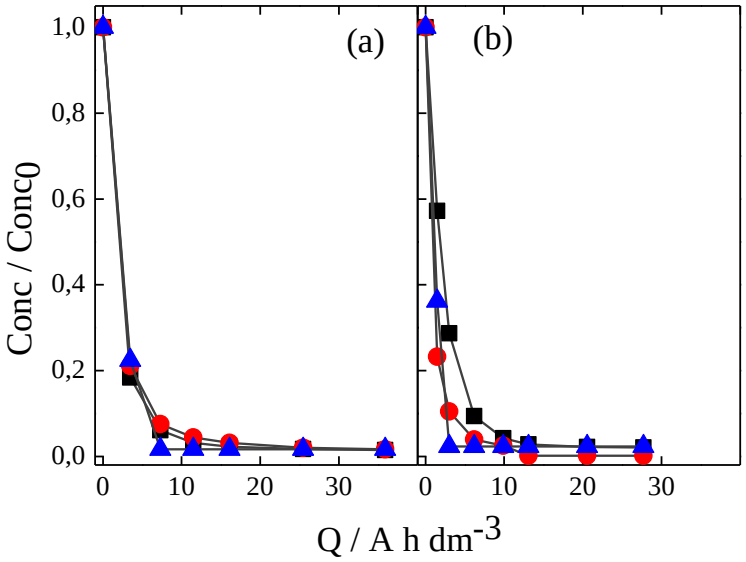


Figura 6.1 - Efeito da concentração inicial de DMFt no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a (a) eletrólise e (b) sonoeletrólise a 20 mA cm^{-2} de 0,8 dm^3 de soluções de DMFt a (■) 161 mg dm^{-3} (●); 16 mg dm^{-3}; (▲) 1,6 mg dm^{-3} em DDB. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

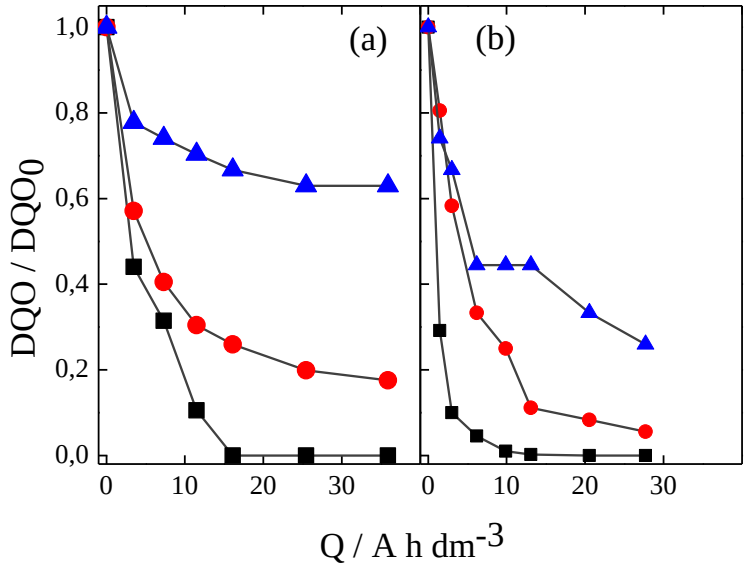


Figura 6.2 - Efeito da concentração inicial de DMFt no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a (a) eletrólise e (b) sonoeletrólise a 20 mA cm^{-2} de 0,8 dm^3 de soluções de DMFt a (■) 161 mg dm^{-3}3 (●); 16 mg dm^{-3}; (▲) 1,6 mg dm^{-3} em DDB. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

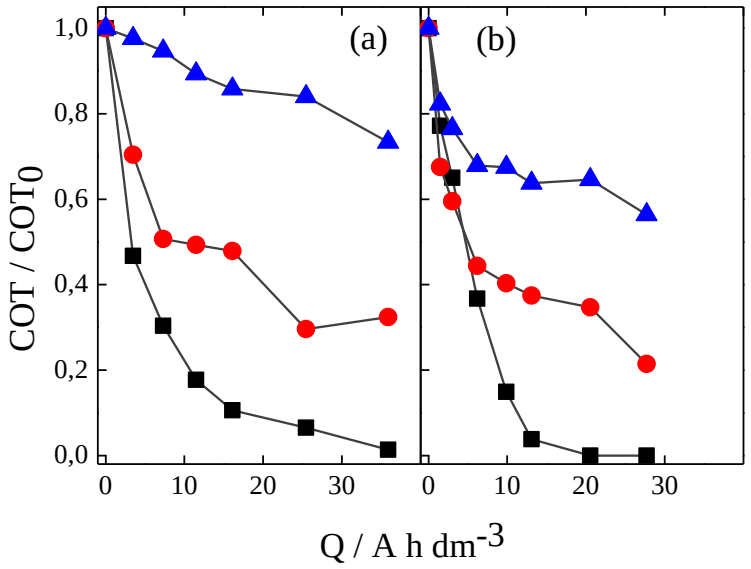


Figure 6.3 - Efeito da concentração inicial de DMFt no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a (a) eletrólise e (b) sonoeletrólise a 20 mA cm^{-2} de 0,8 dm^3 de soluções de DMFt a (■) 161 mg dm^{-3} (●); 16 mg dm^{-3}; (▲) 1,6 mg dm^{-3} em DDB. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

Em relação à remoção de DQO e COT, dentro de duas faixas de concentração mais baixas avaliadas (que cobre faixas típicas encontradas em efluentes industriais), pode ser observada uma grande influência da concentração inicial. Em todo caso, a tecnologia é eficaz.

No entanto, eletrólises e sonoeletrólises são mais eficientes para efluentes altamente concentrados, necessitando de pequenas cargas elétricas para remover significativamente uma grande quantidade de poluente. Este efeito é observado nos três parâmetros avaliados (DMFt, DQO e COT), embora ele seja menos significante para a remoção de DMFt. Isto pode ser explicado devido ao fato da diminuição da concentração de DMFt não significar uma remoção da poluição, mas simplesmente a transformação de DMFt em intermediários, e este passo de oxidação comporta-se como uma etapa de oxidação fácil que pode ser realizada ou por mecanismos diretos ou por mecanismos de eletrólises mediados ou indiretos.

Neste ponto, de acordo com a literatura durante eletrólises com DDB de efluentes industriais, é esperado a formação de muitos tipos de oxidantes dependendo da composição particular dos sais contidos nos efluentes, porque o ânodo de diamante tem mostrado uma capacidade distinta em relação a outros ânodos, que é grande formação de oxidantes tais como, persulfatos (a partir de sulfatos), perfosfatos (a partir de fosfatos), ácidos percarboxílicos (a partir de ácidos carboxílicos), oxiânions de cloro (a partir de cloro), ozônio (a partir de oxigênio), peróxido de hidrogênio (a partir de água) etc. que podem ajudar a oxidar grupos funcionais da molécula do poluente e é considerado como um ponto chave na explicação da robustez da tecnologia de oxidação eletroquímica. Tudo isso, tem sido utilizado para explicar o coquetel misto de mecanismos de oxidação que torna mais clara a não formação de espécies refratárias com esta tecnologia (não é realmente um efeito sinérgico, mas simplesmente um efeito complementar de diferentes mecanismos de oxidação).[143]

As fortes condições de oxidação das eletrólises em ânodos de diamante são comumente explicadas em termos do papel dos radicais hidroxila mais do que em termos do efeito de outros oxidantes. Este mecanismo é associado ao controle de transferência de massa da cinética eletroquímica devido ao curto tempo de vida do radical hidroxila (em torno de $4 \cdot 10^{-9}$ s) que combinado com a velocidade difusional típica das espécies químicas (para células eletroquímicas comumente usadas para tratamento de águas residuárias podem estar em torno de $5 \cdot 10^{-5}$ m/s) limita teoricamente a ação do radical hidroxila a uma pequena área de reação com uma largura menor que 2.10^{-13} m, que representa meramente a superfície do eletrodo.[29; 144; 145; 146]

Levando em conta o comentado até o momento, pode ser inicialmente esperado um efeito da concentração para uma cinética eletroquímica controlada por transferência de massa. Quanto menor a concentração, menor é a eficiência e, assim, menor a quantidade de poluentes removidos. Esse efeito é mais claramente observado para a DQO e especialmente para COT.

Isto pode ser explicado porque a remoção de ambos os parâmetros é mais pronunciada do que de DMFt. Essa remoção de DMFt pode ser atingida através da oxidação por qualquer agente oxidante eletrogerado enquanto para a remoção de DQO e COT, condições mais rigorosas de oxidação são necessárias para promover a produção de radicais hidroxila.

Considerando a irradiação ultrassônica, pequenas diferenças são observadas na remoção de DMFt sugerindo que US não melhora significativamente a eficiência nos estágios iniciais de oxidação. Entretanto, as diferenças tornam-se maiores para DQO e especialmente para COT, sugerindo uma grande influência da irradiação US em condições de difícil oxidação do poluente.

A irradiação US é conhecida por melhorar o coeficiente de transferência de massa, e como consequência, a quantidade de poluentes que podem chegar à zona de reação do radical hidroxila gerado nas proximidades da superfície do eletrodo. Isto está de acordo com os resultados experimentais, pois conforme discutido previamente, a remoção de DQO e especialmente a remoção de COT requerem a contribuição de radicais hidroxila mediados e que sejam eficazes, ao contrário da oxidação de DMFt, na qual outros mecanismos de oxidação mais suaves podem ser eficazes. Além disso, na literatura tem sido demonstrado que a radiação US leva a formação de radicais hidroxila por causa da hidrólise da água e eles podem ajudar a explicar a melhoria observada. Os radicais hidroxila gerados por este mecanismo não-eletroquímico são produzidos no seio da solução e assim seu alcance não está limitado a oxidação de poluentes que se dá na superfície do eletrodo de diamante, mas é estendida a toda a solução.[144] Esse mecanismo de oxidação ajuda a explicar a melhora nos resultados das eletrólises com a irradiação de ultrassom.

6.2 - Aplicação da sonólise na degradação de DMFt

Para estudar somente o efeito da radiação US, alguns experimentos de sonólise foram feitos nas mesmas condições experimentais (para manter as condições de fluxo), mas sem aplicação do potencial da célula (densidade de corrente nula). Os resultados são mostrados na Figura 6.4.

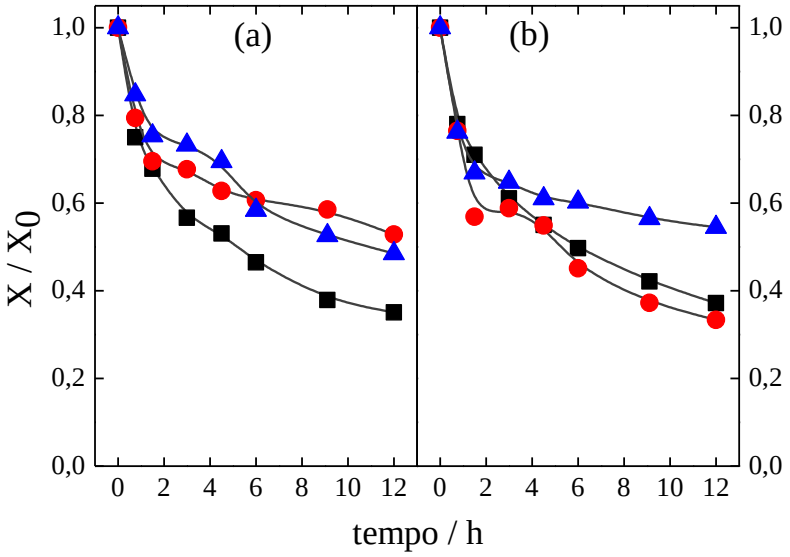


Figure 6.4 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [DQO] e (▲) [COT] em função do tempo durante a sonólise de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: (a) Na_2SO_4 (b) NaCl. Amplitude máxima (100 %) e ciclo completo igual a 1.

Como pode ser observada, a radiação de ultrassom (sem a contribuição dos processos eletroquímicos) é efetiva na oxidação das moléculas de dimetil ftalato. Também reduz significativamente a DQO e COT da solução, embora em menor extensão, porque a redução percentual é menor no caso desses dois parâmetros, os quais se comportam muito similarmente (DQO e COT). Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos previamente por Psillakis et. al. (2004) os quais mostraram que irradiação de ultrassom foi capaz de remover dimetil ftalato mas, não foi um tratamento muito efetivo, necessitando de longos tempos de irradiação para remoção de outros ftalatos com alto peso molecular.[78] Na presença de cloreto (Figura 6.4(b)) é possível verificar um maior diferença entre as remoções de DQO e COT, isto se deve a um desvio padrão maior das medidas na presença de altas concentrações de cloreto, levando a maiores erros na técnica.

Um ponto muito interessante é os intermediários de reação encontrados durante esse processo. Como pode ser observado na Figura 6.5, o monometil ftalato e o ácido ftálico são os principais intermediários aromáticos encontrados durante o tempo de reação utilizado. Isso significa que o primeiro estágio na oxidação do dimetil ftalato através da sonólise consiste na remoção do grupo éster metílico. Então, ácidos carboxílicos são formados pela quebra do anel aromático, embora em nossos experimentos somente ácido oxálico seja detectado. Sua concentração aumenta continuamente durante o tratamento sugerindo que a sonólise não e muito eficiente na sua remoção. As mesmas observações são descritas na presença de cloreto

(Figura 6.5(b)), porém as concentrações dos intermediários são até uma ordem de grandeza maior, devido a menor eficiência deste sistema na presença deste eletrólito suporte.

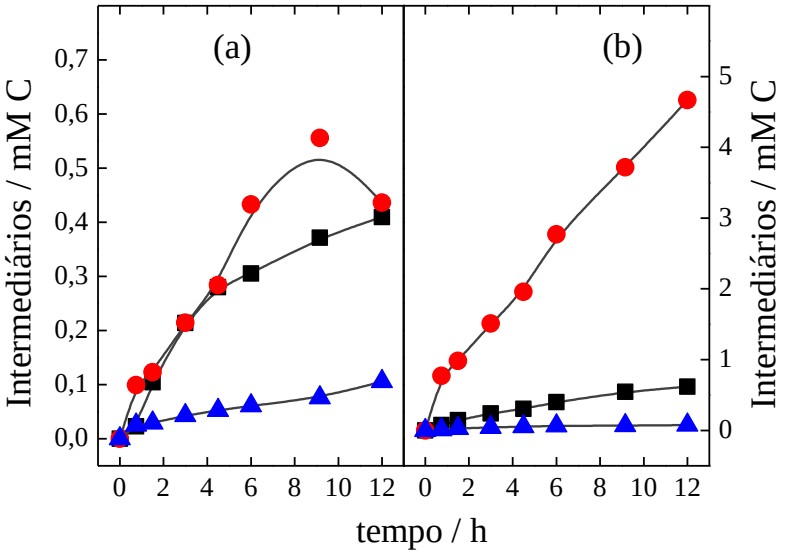


Figure 6.5 – Variação dos intermediários encontrados em função do tempo durante a sonólise de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt. (■) ácido oxálico; (●) ácido ftálico e (▲) monometil ftalato; Eletrólito suporte: (a) Na_2SO_4 (b) NaCl. Amplitude máxima (100 %) e ciclo completo igual a 1.

6.3 - Efeito da densidade de corrente na velocidade de reação e na eficiência dos processos

Para avaliar o efeito da densidade de corrente nos processos eletroquímicos e sonoeletroquímicos, 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt, foram tratadas sob condições de temperatura (25°C) e fluxo (0,26 dm^3 h^{-1}) constantes, pH inicial de ± 6,5 na presença de N_2SO_4 ou NaCl mantendo a força iônica constante (0,15 mol dm^{-3}). A irradiação ultrassônica aplicada foi com ciclo completo e 100 % de amplitude. As Figuras 6.6 e 6.7 mostram os efeitos da densidade de corrente nas constantes cinéticas obtidas pelo ajuste dos pontos experimentais para cada eletrólise para uma cinética de primeira ordem.

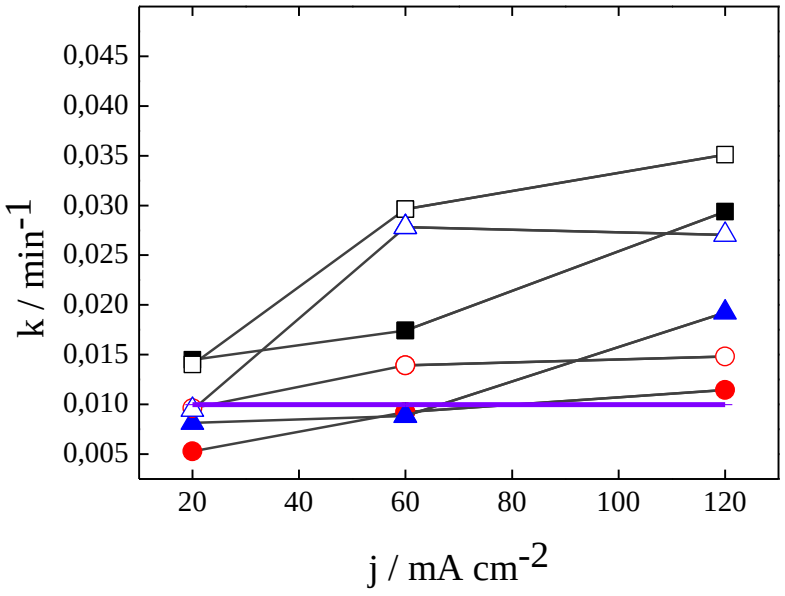


Figura 6.6 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para a remoção de (■) DMFt; (●) DQO e (▲) COT durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de eletrólises (símbolos cheios, linha sólida) e sonoeletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). (—) $k_{teórico}$. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

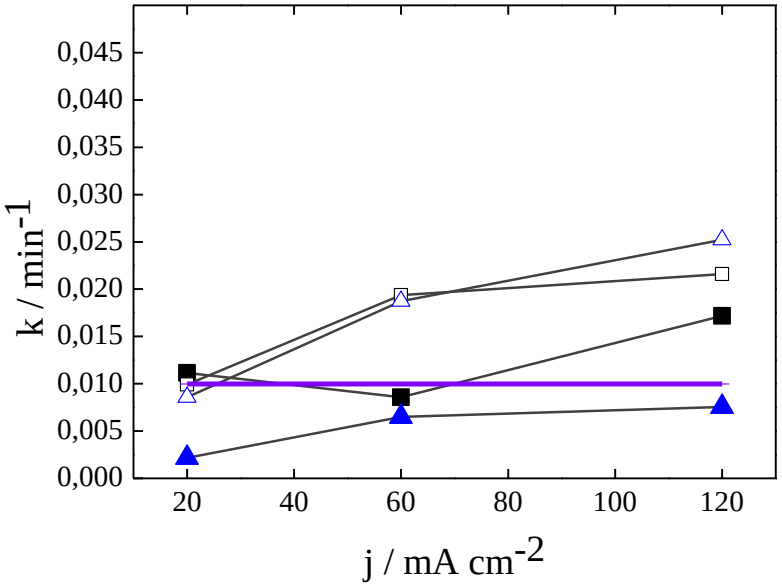


Figura 6.7 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para a remoção de (■) DMFt; (▲) COT durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de eletrólises (símbolos cheios, linha sólida) e sonoeletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). (—) $k_{teórico.}$ Eletrólito suporte: NaCl.

Em eletrólises de efluentes, esse tipo de comportamento cinético (primeira ordem) é característico do processo controlado pelo transporte de massa e também é usual nos processos controlados por eletro-oxidação mediada, na qual a concentração dos oxidantes

podem ser presumidas como sendo um estado pseudo-estático. [147; 148] Obviamente, é possível representar o processo em que ambos os mecanismos são relevantes como mostrado pela Eq. 6.1, na qual é mostrado o balanço de massa para uma espécie contaminate *C* em uma célula eletroquímica operando em modo descontínuo. Nesta equação K_L é o coeficiente de transferência de massa e $k_{mediado}$ é a constante cinética que inclui a concentração do estado pseudo-estático dos oxidantes $([Ox]_{pseudo\text{-}ss})$ como mostrado na eq. 6.2 para um único oxidante.

$$V\frac{d[C]_{bulk}}{dt} = K_L \cdot A \cdot [C]_{bulk} + k_{mediado} \cdot [C]_{bulk} \cdot V \tag{6.1}$$

$$k_{mediado} = k'_{mediado} \cdot [Ox]_{pseudo-ss} \tag{6.2}$$

Como pode ser observado nas Figuras 6.6 e 6.7 quanto maior o valor da densidade de corrente, maior foram os valores das constantes cinéticas obtidas pelo ajuste matemático dos resultados experimentais. No entanto, para um processo puramente controlado pela transferência de massa, nenhuma influência da densidade de corrente era esperada como pode ser extraído da Eq. 6.1, pois o coeficiente de transferência de massa não depende da densidade de corrente. A constante cinética para um processo puramente controlado pela transferência de massa, chamada de $k_{teórico}$, foi calculada e representada nas Figuras abaixo. Para lembrar, o valor de K_m foi determinado como descrito na seção 5.1 do capitulo 5 obtido por um teste com o par ferri-ferro na mesma célula e condições de fluxo do sistema eletroquímico.[145; 146]

Como pode ser observado, estes valores estão próximos a um mínimo obtido experimentalmente para as eletrólises de DMFt e ligeiramente acima dos valores obtidos para baixas densidades de correntes (nas quais processos mediados não são favorecidos). Essa divergência pode ser explicada em termos das incertezas experimentais associados às medidas (dois métodos muito diferentes para obter os valores das constantes cinéticas são usados e as diferenças não podem ser muito significantes se levarmos em conta a precisão e as considerações feitas). Entretanto, também foi constatado que a eficiência do processo ocorrendo próxima à superfície do eletrodo não é 100 %, mas menor.

Como poderá ser observado nas figuras mais adiante, a mineralização em meio clorídrico é muito menos efetiva do que em meio sulfato, talvez devido à baixa capacidade de oxidação dos oxidantes produzidos em meios clorídricos em relação àqueles formados em

meio sulfato. É interessante notar que o produto final da oxidação do cloreto em ânodos de diamante condutor não é cloro (ou hipoclorito), mas perclorato.[149; 150; 151] Esta última espécie é um bom oxidante do ponto de vista termodinâmico, mas seu alcance de oxidação não é favorecido cineticamente sob a temperatura e pressão da eletrólise convencional e, como consequência, é muito lenta.

Assim, processos de eletro-oxidação mediados deveriam ser responsáveis por um aumento na constante cinética com a densidade de corrente e esse efeito pode ser facilmente explicado em termos de um aumento na concentração dos oxidantes no estado pseudo-estático provocado pela densidade de corrente. Essa constante permanece para todos os oxidantes formados e pode ser obtida pela soma de todas as contribuições como mostrado pela eq. 6.3.

$$k_{mediated} = \sum_i k'_{mediated_i} \cdot [Ox]_{pseudo-ss_i} \tag{6.3}$$

A concentração de oxidantes no pseudo-estado é o resultado da sua produção eletrolítica e sua ação sobre os poluentes no meio reacional. Obviamente, quanto maior o valor da densidade de corrente, maior será o valor esperado da produção eletrolítica e, assim, a concentração destes no estado pseudo-estático. Outra observação importante é o significativo aumento nas constantes cinéticas com a irradiação US, especialmente para o decréscimo de COT. Isto pode ser explicado em termos do aumento no coeficiente de massa e, portanto, em termos de um aumento relevante dos processos ocorrendo nas proximidades da superfície do eletrodo. Isto também pode ser interpretado em termos da formação de radicais hidroxila com a irradiação US. A combinação de ambos os complexos mecanismos explicam a não linearidade no gráfico.

As Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 mostram o decréscimo na concentração relativa de DMFt , DQO e COT respectivamente, na presença de Na_2SO_4,em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante eletrólises e sonoeletrólises em diferentes densidades de corrente.

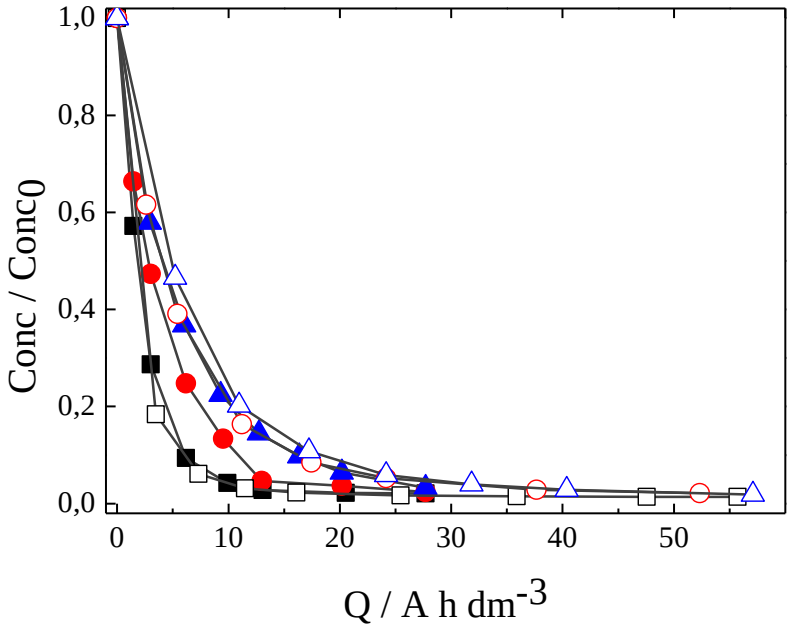


Figura 6.8 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

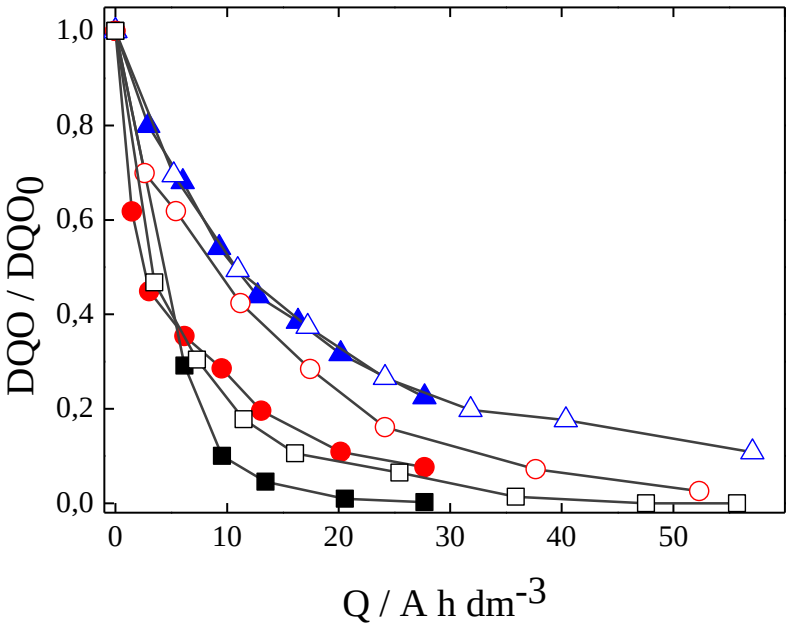


Figura 6.9 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

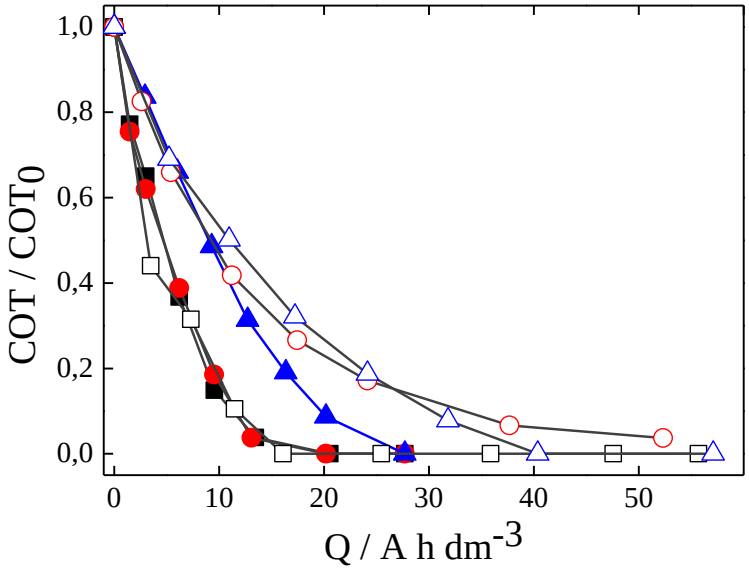


Figura 6.10 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C) por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

É possível observar que em geral, todos os processos investigados foram mais eficientes em menores densidades de corrente, efeito este associado ao controle difusional das moléculas a superfície do eletrodo e aos processos de oxidação mediada (como discutido em seções anteriores). Além disso, em todas as densidades de corrente, o emprego do ultrassom aumenta a eficiência do processo em relação aos experimentos em condições normais sem ultrassom, uma vez que o ultrassom diminui as limitações por transferência de matéria à superfície eletródica, além da grande geração de radicas hidroxila no seio da solução que ajudam a oxidar as substâncias orgânicas, fora da zona reacional.

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 mostram o efeito da densidade de corrente no decréscimo da concentração relativo de DMFt , DQO e COT em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante eletrólises e sonoeletrólises de 0,8 dm^3de solução de DMFt, deste vez na presença de NaCl como eletrólito suporte.

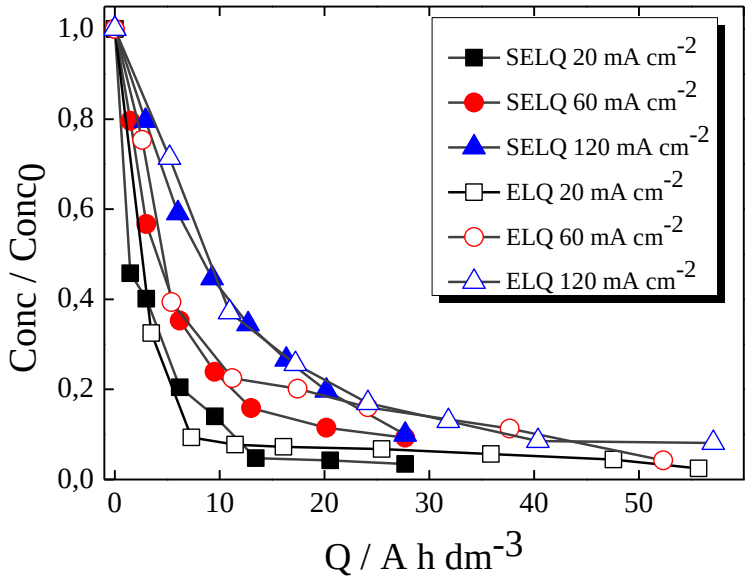


Figura 6.11 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: NaCl.

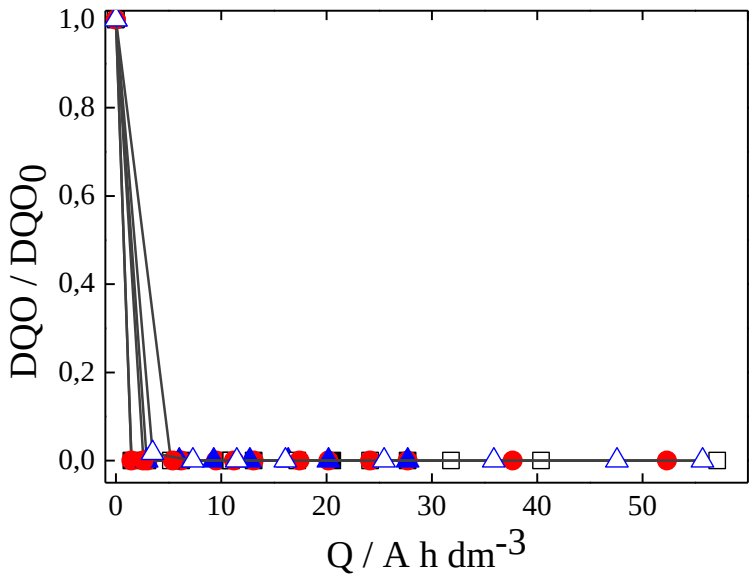


Figura 6.12 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: NaCl.

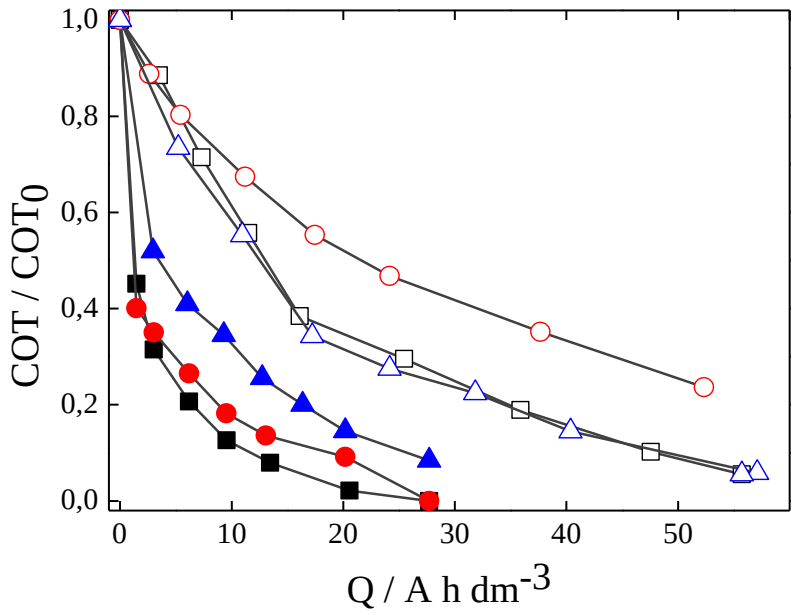


Figura 6.13 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante o tratamento de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161,0 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C) por processos de sonoeletrólises (símbolos cheios, linha sólida) (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2} e (▲) 120 mA cm^{-2} e eletrólise (símbolos vazios, linha tracejada). Eletrólito suporte: NaCl.

Assim como foi discutido em meio sulfato como eletrólito suporte, o sistema sofre limitação de transferência de massa, sendo por isso mais eficiente em baixas densidades de corrente e a iiradiação ultrassôncia melhora significativamente a remoção do poluente e na mineralização da solução. Veremos mais adiante as diferenças na eficiência do sistema quando comparamos este valor obtido na presença de cada eletrólito suporte investigado.

A Figura 6.14 e 6.15 mostram os efeitos da densidade de corrente na eficiência da oxidação de DMFt na presença de Na_2SO_4 e NaCl respectivamente. A eficiência é obtida pelas constantes cinéticas mostradas na Figura 6.6 e 6.7 (calculada pelo ajuste dos resultados experimentais para uma cinética de primeira ordem) como é mostrado na Eq. 6.1, simplesmente introduzindo carga aplicada ao invés do tempo nesta equação. A multiplicação da constante pela concentração do poluente (tanto em termos de DMFt, DQO, ou COT) determina a quantidade de poluentes (DMFt, DQO ou COT) os quais são oxidados por uma quantidade de A h de carga elétrica aplicada (eqs. 6.4 e 6.5).

$$\ln\left(\frac{[C]_{bulk}}{[C]_{bulk_0}}\right) = \frac{K_L \cdot A + k_{mediated} \cdot V}{I} t \qquad (6.4)$$

$$\text{Eficiência} = \frac{d[C]_{bulk}}{dq} = \frac{K_L \cdot A + k_{mediated} \cdot V}{I} [C]_{bulk} \quad (6.5)$$

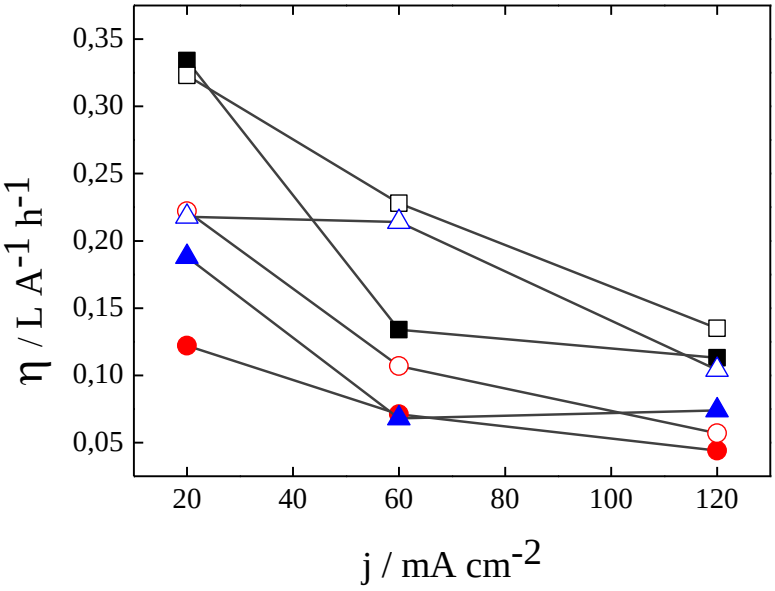


Figura 6.14 - Influência da densidade de corrente na eficiência especifica de remoção de (■) DMFt; (●) DQO e (▲) COT obtida para os processos eletroquímicos (símbolos cheios) e sonoeletroquímicos (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo161 mg dm^{-3} de DMFt:. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

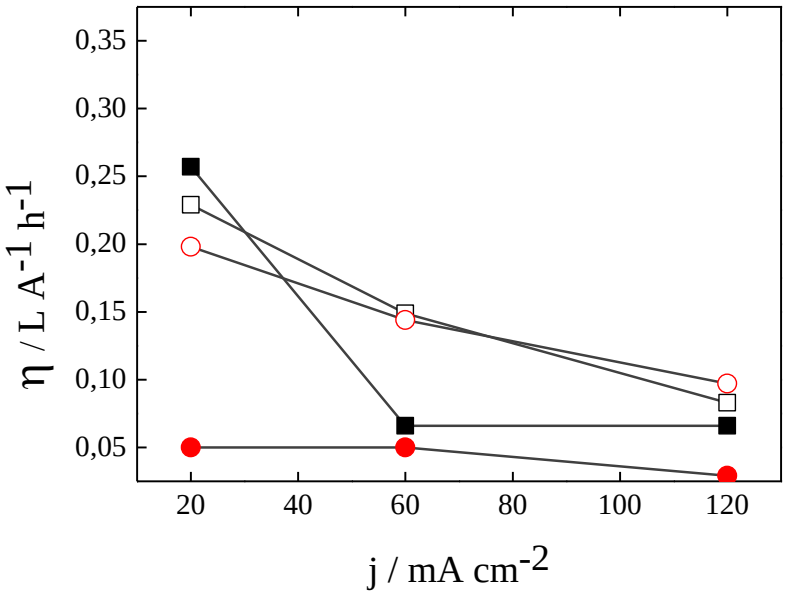


Figura 6.15 - Influência da densidade de corrente na eficiência especifica de remoção de (■) DMFt; (●) COT obtida para os processos eletroquímicos (símbolos cheios) e sonoeletroquímicos (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt: Eletrólito suporte: NaCl.

Como esperado para um processo controlado por transporte de massa, quanto maior a densidade de corrente, menor será a eficiência. As tendências não são lineares porque a menor eficiência do processo eletrolítico direto é parcialmente compensada pela maior produção de oxidantes em densidades de corrente mais elevada e então, maior a influência dos processos mediados. Por esta razão, eficiências de 60 e 120 mA cm^{-2},para o processo ELQ, são muito similares em termos da remoção de DMFt e de DQO. As maiores variações na linearidade de COT sugere que a mineralização do DMFt (ou intermediários formados durante sua oxidação) necessita que as moléculas cheguem até o radical hidroxila na área reacional. A irradiação US tem um efeito positivo no tratamento uma vez que a sonoeletrólise gera uma eficiência mais alta do que a eletrólise sozinha. A influência da densidade de corrente é menor nas eletrólises realizadas em meio clorídrico (menor declive no gráfico k-q vs. j), talvez devido ao maior efeito do hipoclorito (e outras oxoânios de cloro) quando comparado com persulfatos na presença de sulfato como eletrólito suporte.

Um ponto muito importante a ser discutido é sobre o consumo de energia, pois este parâmetro não se altera do mesmo modo que a eficiência. Esta é uma consequência previsível da enorme relevância do potencial da célula (*E*) no consumo de energia elétrica (*CE*) e da enorme quantidade de energia necessária para que a irradiação ultrassônica seja eficaz (pois uma parte muito significativa da energia aplicada pela sonda (w_{us}-sonda) não é efetivamente utilizada, mas transformada em agitação e no aquecimento da solução). Para calcular as contribuições do processo eletroquímico ($W_{eletrólise}$) e dos processos sonoquímicos ($W_{sonólise}$), as equações 6.6 e 6.7 respectivamente, foram utilizadas.

$$W_{electrolysis}(kWhm^{-3}) = Q(kAhm^{-3})\cdot E(V) = \frac{I(A)\cdot t(h)\cdot E(V)}{V(m^{-3})} \tag{6.6}$$

$$W_{sonolysis}(kWhm^{-3}) = \frac{w_{us-probe}(kW)\cdot t(h)}{V(m^{-3})} \tag{6.7}$$

Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.1. No caso do processo eletroquímico, os valores obtidos estão dentro do intervalo 271-472 kWh m^{-3}, e aumentam com a densidade de corrente aplicada. No entanto, para o processo de sonoeletroquímico a tendência é oposta (a energia requerida diminui com o aumento da densidade de corrente),

devido ao menor tempo utilizado em altas densidades de corrente, fazendo com que esteja na faixa de 3271-972 kWh m^{-3}.

Tabela 6.1: Valores de eficiência específica (η) e consumo de energia (CE) para os processos eletroquímico (ELQ) e sonoeletroquímico (SELQ) a diferentes densidades de corrente obtidos ao final de cada tratamento

j (mA cm^{-2})	η- (ELQ)	η - SELQ	CE - ELQ	CE (SELQ)
20	0.188	0.218	271	3271
60	0.068	0.214	351	1351
120	0.104	0.104	972	972

Isto significa que, apesar do aumento da eficiência, a irradiação ultrassônica acoplada ao tratamento eletroquímico destes resíduos faz sentido apenas em elevadas densidades de corrente, em que o transporte de massa limita a velocidade dos processos eletroquímicos significativamente e a irradiação US promove mecanismos de oxidação adicionais. No entanto, esta aplicação, resulta num aumento expressivo dos custos operacionais.

6.4- Otimização dos parâmetros da sonda

Para a otimização do processo com ultrassom, foi estudado dois parâmetros que podem variar na sonda, a amplitude e o ciclo. Eletrólises de 0,8 dm^3 de 161 mg dm^{-3} de DMFt na presença de Na_2SO_4 como eletrólito suporte foram realizadas em duas densidades de corrente (20 mA cm^{-2} e 60 mA cm^{-2}) com aplicação de diferentes ciclos e amplitudes. Os ciclos estudados foram 0,5 e 1 e a amplitude 50 e 100%. As figuras 6.16, 6.17 e 6.18 mostram o efeito da variação do ciclo e amplitude na remoção do poluente, da DQO e do COT nas duas densidades de corrente avaliadas.

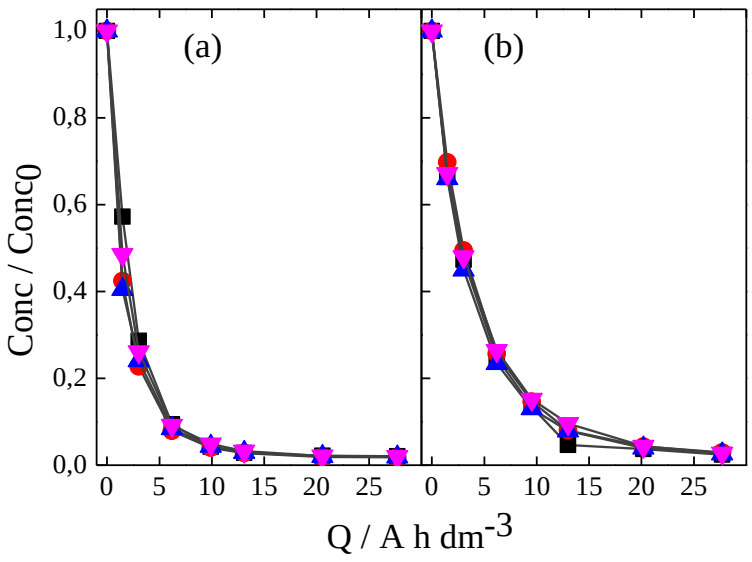


Figura 6.16 - Influência do ciclo e da amplitude utilizados na irradiação ultrassônica no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. (■) ciclo 1 amplitude 100; (●) ciclo 1 amplitude 50, (▲) ciclo 0,5 amplitude 100 e (▼) ciclo 0,5 amplitude 50; a) 20 mA cm^{-2} e b) 60 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4

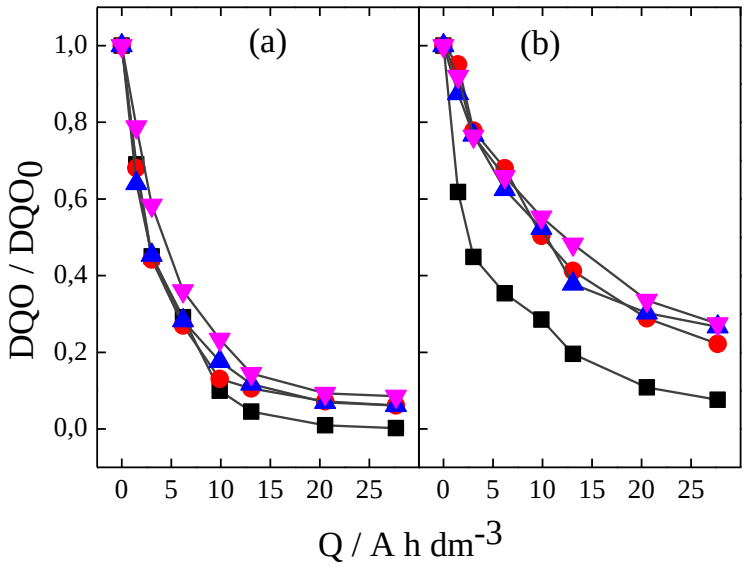


Figura 6.17 - Influência do ciclo e da amplitude utilizados na irradiação ultrassônica no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. (■) ciclo 1 amplitude 100; (●) ciclo 1 amplitude 50, (▲) ciclo 0,5 amplitude 100 e (▼) ciclo 0,5 amplitude 50. a) 20 mA cm^{-2} e b) 60 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4

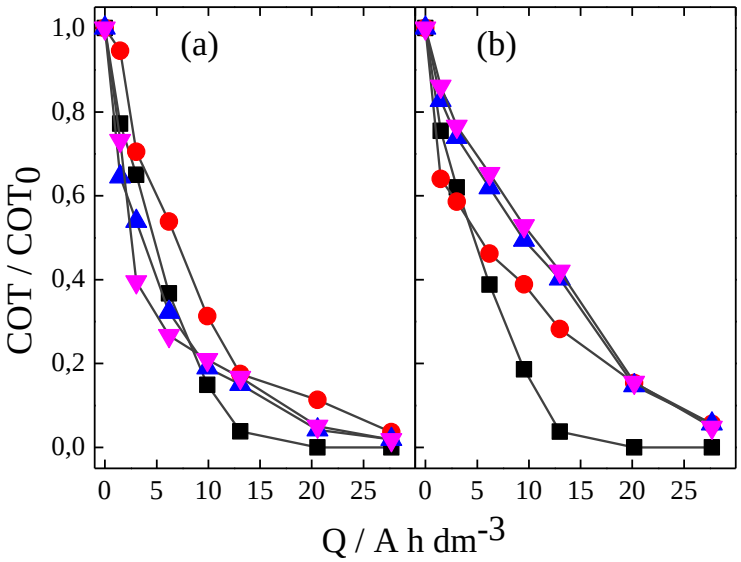


Figura 6.18 - Influência do ciclo e da amplitude utilizados na irradiação ultrassônica no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C). (■) ciclo 1 amplitude 100; (●) ciclo 1 amplitude 50, (▲) ciclo 0,5 amplitude 100 e (▼) ciclo 0,5 amplitude 50. a) 20 mA cm^{-2} e b) 60 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

Na Figura 6.16 pode ser observado que a variação de ciclo e amplitude não influenciaram na taxa de remoção de DMFt tanto em 20 mA cm^{-2} quanto a 60 mA cm^{-2}. No entanto, nas Figuras 6.17 e 6.18 é claramente observado que em baixas densidades de corrente a variação de ciclo e amplitude influencia bastante a remoção de DQO e COT, e que os melhores resultados são obtidos quando se utiliza um valor de 1 para o ciclo e uma amplitude de 100%. Observa-se também que na densidade de corrente de 60 mA cm^{-2}, a melhoria na eficiência é mais significativa do que a 20 mA cm^{-2} como pode ser verificado nas Figuras 6. 17(b) e 6,18(b). Isto é associado ao fato que ao se trabalhar com o máximo valor de ciclo, se maximiza o tempo de emissão de ultrassom com respeito ao tempo de pausa, como pode ser deduzido da própria definição de ciclo (seção 1.4 do cap.1). A amplitude, ao estar relacionada com a intensidade da onda, seu valor máximo resulta na máxima energia da onda, favorecendo a eliminação do agente contaminante.

A Figura 6.19 mostra o efeito das condições da radiação US (período da emissão e amplitude) nas eficiências para duas condições de densidade de corrente.

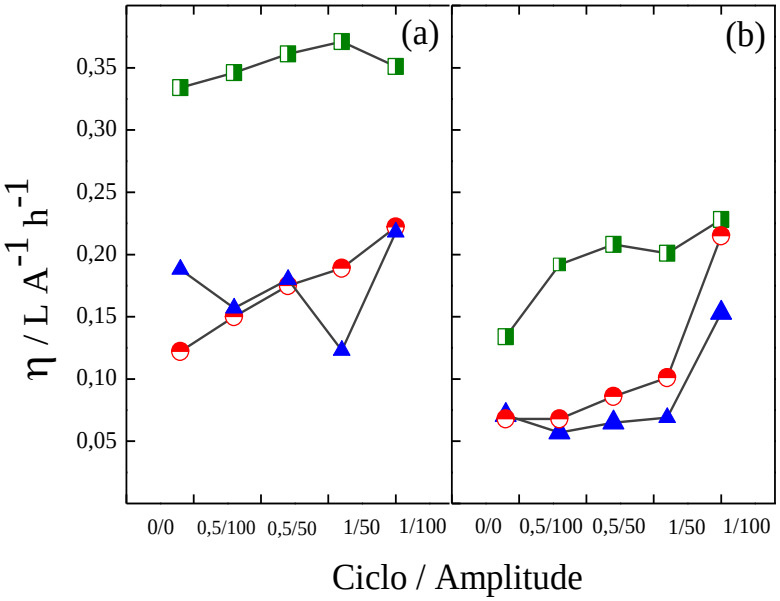


Figura 6.19 - Influência das condições da irradiação do ultrassom na eficiência específica obtida para a remoção de (◨) DMFt, (◒) COT e (▲) DQO durante a eletro-oxidação de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt. Em a) 20 mA cm^{-2} b) 60 mA cm^{-2}.

Como pode ser observada, irradiação US conduz a uma ligeira melhora nos resultados, os quais dependem da energia fornecida, da maneira de dosagem do US e, especificamente, da densidade de corrente utilizada. Para ambas as densidades de correntes, DQO e DMFt melhoram significativamente com a irradiação US, mostrando um efeito positivo da US na degradação de poluentes. Esse efeito é claramente observado no experimento feito a baixa densidade de corrente, sugerindo que a transferência de massa ajuda a melhorar a oxidação direta. Para mineralização, a tendência não é claramente observada operando a baixas densidades de corrente enquanto a melhoria é mais significante operando a altas densidades de corrente. A 20 mA cm^{-2} a eletrólise é feita em condições para as quais os potenciais anódicos são próximos à oxidação da água, mas não na zona de produção de radicais hidroxila as quais são conhecidas por serem responsáveis pelas reações de difícil oxidação. Ao contrário, o experimento a 120 mA cm^{-2} está claramente na zona de potencial anódico no qual radicais hidroxila são formados massivamente, porém o fator limitante é a chegada do composto a zona reacional, em que o radical hidroxila o mineraliza, fazendo com que em elevadas densidades de corrente, a melhoria no transporte de massa gerada pelo US seja mais evidenciada.[152]

6.5 - Análise dos intermediários de reação

Um ponto importante na avaliação de tecnologias de tratamento é a identificação dos intermediários de reação. Embora as tecnologias analíticas tenham melhorado significativamente durante os recentes anos, aumentando consideravelmente os limites de detecção para muitos poluentes, ainda é difícil a identificação de muitos intermediários durante os processos eletroquímicos e vale a pena se trabalhar para esta finalidade em altas concentrações do poluente. As Figuras 6.20 e 6.21 mostram a máxima concentração detectada nos intermediários formados durante a eletrólise de DMFt em sulfato e cloreto como eletrólito suportes. Na linha continua é mostrado a concentração inicial de DMFt. As unidades estão em mM de Carbono de cada intermediário analisado para facilitar a comparação em termos do balanço de massa.

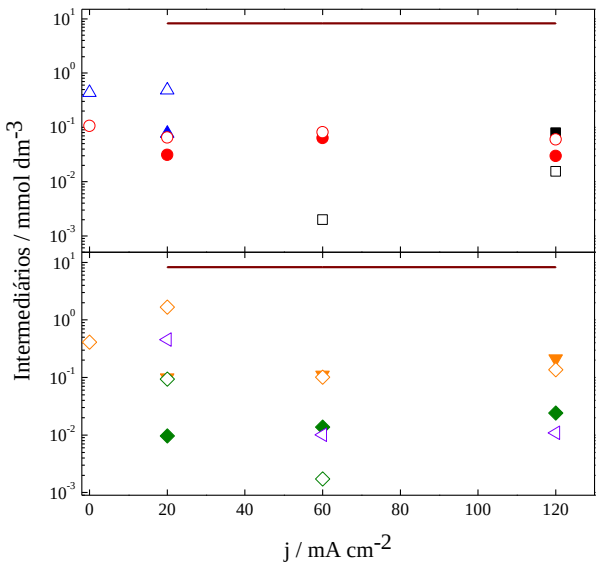


Figura 6.20 - Concentração máxima dos intermediários encontrados durante a eletrólise (pontos preenchidos) e sonoeletrólises (pontos vazios) de 0,8 dm^3 de 161 mg dm^{-3} de DMFt. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico, (▲) 4-hidroxiftalato; b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (◀) ácido tartárico. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

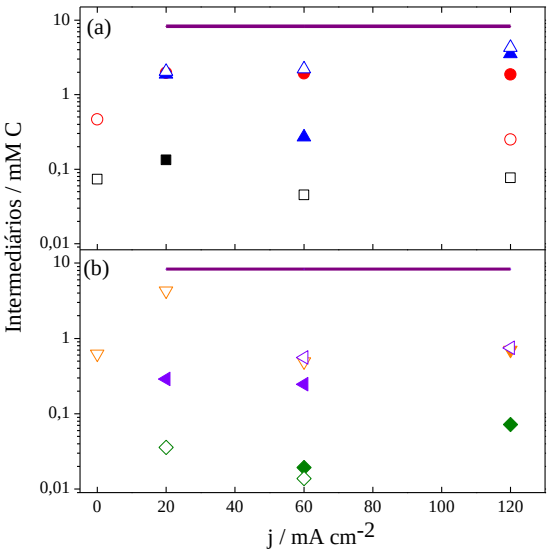


Figura 6.21 - Concentração máxima de intermediários encontrados durante a eletrólise (pontos preenchidos) e sonoeletrólise (pontos vazios) de 0,8 dm^3 de 161,0 mg dm^{-3} de DMFt. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico e (▲) clorofenóis; b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (◀) ácido tartárico. Eletrólito suporte: NaCl.

Nas eletrólises e sonoeletrólises da solução contendo sulfato, o monometil-ftalato, o ácido ftálico e o 4-hidroxiftalato são os principais intermediários aromáticos, e o ácido maléico, ácido tartárico e especialmente ácido oxálico são os mais significantes intermediários não aromáticos encontrados. As concentrações são muito baixas e pouco significativas. A densidade de corrente parece não levar a qualquer tendência, talvez devido ao fato de se ter estudado intervalos longos que cobrem tanto em ambas condições mais suaves tanto as de difícil oxidação.[152] A irradiação por ultrassom não gerou nenhum mecanismo diferente. De fato, a aplicação de US sem densidade de corrente conduz a mesma especiação (como discutido previamente na Figura 6.5) com somente uma pequena diferença: nenhum ácido maléico ou tartárico foram encontrados. Essa especiação está de acordo com aquelas encontradas para processos de radiólises por Wua et al (2011) e por processos de fotólise eletrocatalíticas por Yuan et al.(2008) .[11; 20; 21] Isso indica que o ataque aos grupos metil éster é o primeiro estágio na oxidação e então ácidos carboxílicos são formados e mineralizados de acordo com mecanismos conhecidos.[58; 127; 128; 130] Em relação às eletrólises contendo cloretos, existe uma mudança significativa em relação àqueles nos quais sulfato de sódio foi o eletrólito suporte, em particular nas concentrações dos intermediários aromáticos. Foi possível verificar uma concentração significativa de clorofenóis, formados pela reação de cloro e hipoclorito formados anodicamente com os intermediários aromáticos. Outros

intermediários são similares àqueles observados em eletrólises com sulfatos e é surpreendente a não detecção de espécies cloradas não aromáticos tais como reportados em estudos anteriores.[131; 132]

Com respeito aos experimentos de sonólise (densidade de corrente nula) nenhuma diferença apreciável na especiação pode ser observada em meio cloreto em relação àqueles realizados em meio sulfato. Nenhuma espécie organoclorada é formada e o monometil ftalato e o ácido ftálico foram os principais intermediários aromáticos, e ácido oxálico é o único ácido carboxílico detectado.

Outra interessante observação é o alto valor obtido para a concentração máxima de ácido oxálico na sonoeletrólise a baixos valores de densidade de corrente, os quais aparecem em ambos os eletrólitos suporte utilizados e nos quais claramente indicam que a oxidação das espécies não é favorecida sob essas condições. Nesse ponto, vale a pena lembrar que o ácido oxálico é fracamente oxidado por radicais hidroxila formados no seio da solução pela radiação US e que condições mais suaves de oxidação geradas pelo tratamento eletroquímico a baixas densidades de corrente (com uma produção menor de oxidantes) podem explicar essa observação.

6.6 – Conclusões parciais

A partir destes resultados pode ser concluído que o dimetil ftalato pode ser removido com sucesso usando eletrólise ou sonoeletrólise em ânodos de diamante dopado com boro. Ambos os tratamentos são capazes de atingir a completa remoção de DQO e COT a partir da solução no intervalo de concentração (1,6-161.0 ppm de DMFt) estudado neste trabalho.

A densidade de corrente influenciou na eficiência de remoção de DMFt e de DQO e muito fortemente na eficiência de mineralização. A eficiência diminuiu com o aumento da densidade de corrente aplicada. Essa mudança é linear no caso do COT indicando que os processos que ocorrem nas proximidades da superfície do eletrodo são muito importantes para explicar a mineralização de DMFt.

Os resultados experimentais se ajustaram bem a uma cinética de primeira ordem, sendo que as velocidades das reações de remoção aumentaram com a densidade de corrente. As variações nas constantes cinéticas com a densidade de corrente podem ser explicadas por um aumento na concentração de oxidantes no estado pseudo-estático provocado pela densidade de corrente.

A irradiação ultrassônica melhorou significativamente a velocidade e a eficiência de mineralização. Entretanto, somente produziu pequenas diferenças na remoção de DMFt sugerindo que US não melhora significativamente a eficiência nos estágios iniciais da oxidação deste poluente.

Os intermediários foram produzidos em concentrações muito baixas durante as eletrólises e sonoeletrólises, sendo o monometil ftalato, ácido ftálico, e o ácido 4-hidroxiftalato os principais intermediários aromáticos, e o ácido maléico, ácido tartárico e especialmente ácido oxálico os intermediários não-aromático mais significantes. Quando íons cloreto estavam presentes no meio reacional, clorofenóis também foram formados no meio reacional.

Capítulo 7

Tratamento eletroquímico de DMFt em DDB acoplado à irradiação de luz

Este capítulo teve como objetivo estudar se há uma melhoria na eletrólise de dimetil ftalato em eletrodos de diamante dopado com boro, pela irradiação de luz diretamente na superfície dos ânodos de diamante, cuja degradação pela técnica eletrolítica fotoassistida não foi estudada até o momento (até onde é conhecido). Para isso, células especialmente desenhadas foram desenvolvidas e os efeitos nos resultados em meio cloreto ou sulfato foram avaliados, considerando que hipoclorito e persulfatos são formados durante a oxidação.

7.1 – Estudo da densidade de corrente

A Figura 7.1 mostra a mineralização obtida durante a fotoeletrólise e eletrólise de 0,8 dm^3 de uma solução a 161 mg dm^{-3} de DMFt em ânodos de diamante em diferentes densidades de corrente.

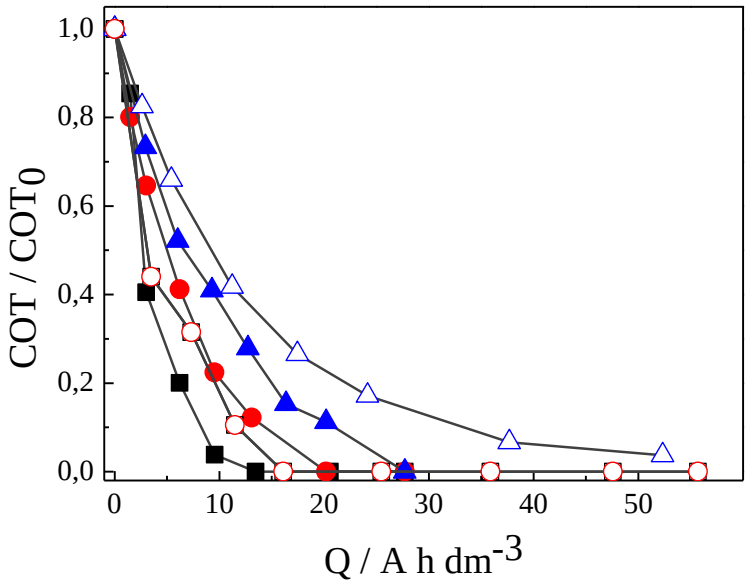


Figura 7.1 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistida (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C). (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}). Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

Como pode ser observado, ambas as tecnologias são adequadas para a mineralização de DMFt na faixa de densidades de corrente investigada, pois atingem completa remoção de

COT. Os processos são mais eficientes operando a baixas densidades de corrente, indicando que o transporte de massa pode ser controlado, ou em último caso, tendo um papel significante na cinética deles. Este comportamento é característico de eletrólises em ânodos de diamante, porque os radicais hidroxila formados pela oxidação da água são muito ativos nas proximidades da superfície do ânodo, porém, apresentam um tempo de vida muito curto, o que faz com que, para que possam atuar eficientemente, a substância a ser degradada deve chegar tão próximo possível a superfície do eletrodo.

As diferenças obtidas com a irradiação de luz são muito importantes e se tornam mais significantes com o aumento da densidade de corrente, talvez devido as possibilidades mais amplas de melhorias sobre estas condições. É importante considerar que em elevadas densidades de corrente a formação de persulfatos é favorecida (ou por processos diretos, ou mediados por radicais hidroxila (eqs. 7.1 a 7.4) e que a irradiação de luz pode ativar a formação de radicais sulfato a partir da decomposição dos persulfatos (eq.7.4).[153]

$$HSO_4^- \rightarrow (HSO_4^-)^{\cdot} + e^- \tag{7.1}$$

$$HSO_4^- + OH^{\cdot} \rightarrow SO_4^{-\cdot} + H_2O \tag{7.2}$$

$$SO_4^{-\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow HSO_5^- \tag{7.3}$$

$$SO_4^{-\cdot} + SO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} \tag{7.4}$$

Os radicais sulfato são conhecidos por serem muito eficientes na oxidação de orgânicos. Ao contrário dos radicais hidroxila formados pela eletrólise da água, a ação deles não é limitada à superfície do eletrodo, mas eles podem atuar no seio da solução. Os persulfatos formados anodicamente se difundem rapidamente para o seio da solução e então são decompostos pela irradiação de luz. Além disso, o peróxido de hidrogênio produzido pela redução do oxigênio no cátodo pode ser decomposto fotoliticamente e assim produzir radicais hidroxila no seio da solução de acordo com as eqs. 1.25 e 1.26 descritas no cap.1[89]

Esta grande melhoria abre a possibilidade da otimização do processo eletroquímico, uma vez que a energia gasta pelo processo fotoeletroquímico e a energia gasta pelo processo eletrolítico são da mesma magnitude. Como por exemplo, para mineralizar a mesma

quantidade de DMFt, é requerido passar seis vezes mais carga usando eletrólise a uma densidade de corrente de 120 mA cm^{-2} do que usando fotoeletrólise a 20 mA cm^{-2}.

Em um sistema descontínuo, a energia gasta por um tratamento eletrolítico pode ser estimado a partir da eq. 7.11, em que *Q* é a carga elétrica aplicada, *I* é a corrente aplicada, *E* é o potencial da célula, *V* é o volume da solução a ser tratada, *t* é o tempo de tratamento. Da mesma forma, a energia gasta por um tratamento fotolítico pode ser calculada pela eq. 7.12 onde w é a potência da luz irradiada. Como pode ser observada, a potência gasta pelo sistema eletrolítico (*I.E*) e a potência da luz irradiada (*W*) são as principais diferenças entre ambas as contribuições.

$$W_{eletrólise}(kWhm^{-3}) = Q(kAhm^{-3})\cdot E(V) = \frac{I(A)\cdot t(h)\cdot E(V)}{V(m^{-3})} \tag{7.11}$$

$$W_{fotólise}(kWhm^{-3}) = \frac{w(kW)\cdot t(h)}{V(m^{-3})} \tag{7.12}$$

No sistema experimental utilizado neste estudo, *W* é 1igual a 15 W enquanto o produto *I.E* está na faixa de 6-90 watts para a menor e a mais alta densidade de corrente aplicada (20-120 mA cm^{-2}) respectivamente.

Como discutimos até o momento, a remoção de COT é o parâmetro mais importante para avaliar o tratamento de um efluente, pois a mineralização é o passo final da oxidação de uma substância, neste caso DMFt, e ela informa sobre a transformação desta em dióxido de carbono. No entanto, a remoção da molécula inicial do poluente e o progresso da oxidação também são importantes parâmetros para avaliar ambas as tecnologias, porque eles fornecem outras informações significantes. A variação deles, dados pelo decréscimo da concentração relativa de DMFt e DQO respectivamente, são mostradas nas Figuras 7.2 e 7.3. As cargas requeridas para remover DQO são similares àquelas requeridas para mineralização e a influência da irradiação de luz foi a mesma daquela observada para a variação de COT, ou seja, que há uma melhoria na remoção deste na presença de luz. Este comportamento sugere que a mineralização é um processo mais significante em ambas as tecnologias (eletrólise e fotoeletrólise).

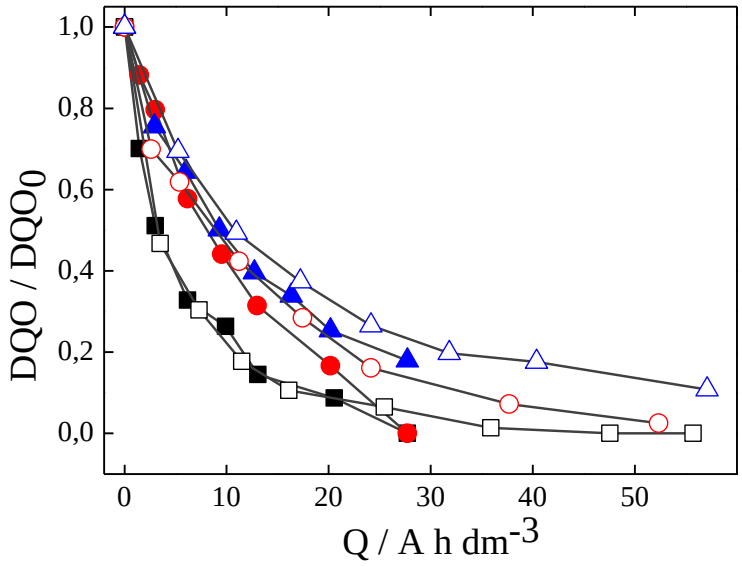


Figura 7.2 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

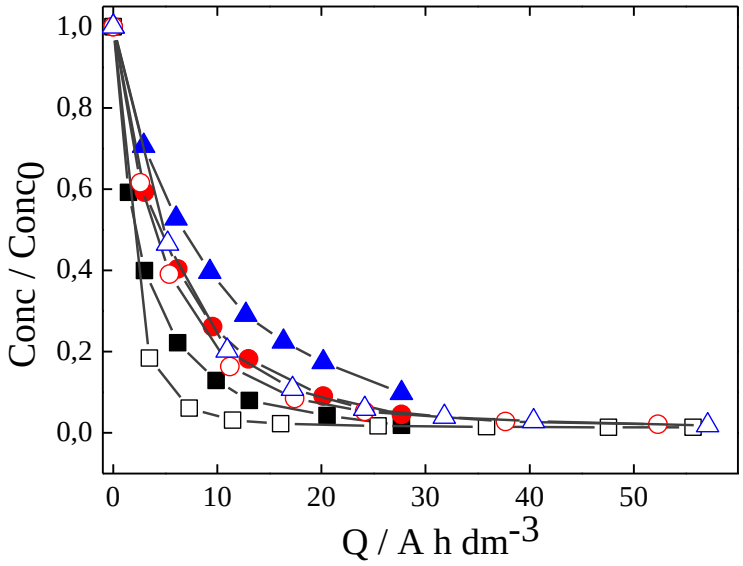


Figura 7.3 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt . (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: Na_2SO_4

Na Figura 7.3 também pode ser observado que uma carga menor é requerida para remover DMFt do que para mineralizá-lo. Esta observação pode ser facilmente explicada porque este parâmetro somente informa sobre a transformação desta molécula em algum intermediário (uma simples mudança em qualquer grupo funcional da molécula é suficiente para explicar a mudança na concentração de DMFt). Além disso, a influência da irradiação de luz nos resultados é o oposto daquele observado para o decréscimo de DQO e COT, neste caso, a irradiação de luz piora os resultados. Isto significa que o processo fotoeletroquímico provoca uma melhoria maior na oxidação dos intermediários do que do poluente alvo, contribuindo assim para maiores taxas de mineralização.

A Figura 7.4 mostra o efeito da densidade de corrente na mineralização obtida durante as eletrólises realizadas nas soluções sintéticas contendo cloreto de sódio como eletrólito suporte.

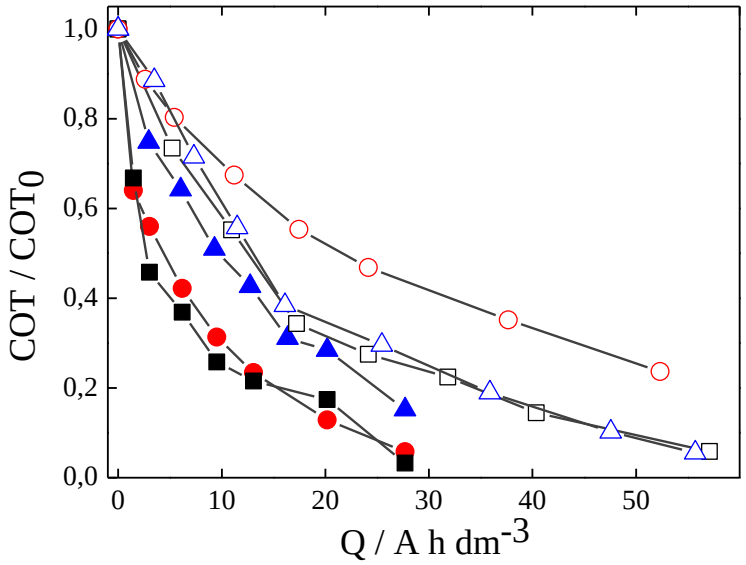


Figura 7.4 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt (correspondente a 100 ppm de C). (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: NaCl.

A primeira observação importante é que, ao contrário do obtido em meio sulfato, nenhuma tendência clara do efeito da densidade de corrente no processo eletrolítico foi obtida. Eletrólises a 20 e a 120 mA cm^{-2} mostram uma eficiência similar, (pontos experimentais estão quase sobrepostos), sendo estes decréscimos maiores do que os obtidos a 60 mA cm^{-2}. Esta observação pode ser explicada em termos da:

- predominância da eletrólise direta (favorecida por baixas densidades de corrente, devido ao controle de transporte de massa) para as eletrólises a 20 mA cm^{-2} e

- a produção de oxidantes que promove a eletro-oxidação mediada nas eletrólises a altas densidades de corrente.

No caso de eletrólises em ânodos de diamante, hipoclorito pode ser formado (eqs. 7.13 e 7.14).

$$Cl^- + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + 2e^- \quad (7.13)$$

$$Cl^- + OH^\cdot \rightarrow ClO^- + H^+ + e^- \quad (7.14)$$

Além disso, ao contrário de muitos outros ânodos, em condições severas de oxidação produzidas nas proximidades da superfície do eletrodo, eles promovem a formação de outros ânions oxoclorados, tais como clorito (eq. 7.15), clorato (eq. 7.16) e perclorato (eq. 7.17).[150]

$$ClO^- + OH^\cdot \rightarrow ClO_2^- + H^+ + e^- \quad (7.15)$$

$$ClO_2^- + OH^\cdot \rightarrow ClO_3^- + H^+ + e^- \quad (7.16)$$

$$ClO_3^- + OH^\cdot \rightarrow ClO_4^- + H^+ + e^- \quad (7.17)$$

Os resultados obtidos nos experimentos fotoeletrolíticos são muito melhores em termos de eficiência, porque atingem um decréscimo maior de mineralização em cargas menores. Além disso, eles mostram uma tendência típica de um processo em que o transporte de massa está limitando o processo cinético. Uma possível explicação é que os processos fotolíticos estão melhorando a produção de oxidantes nas proximidades da superfície do eletrodo, melhorando a eficiência de oxidação, uma vez que os poluentes chegam a zona reacional do radical hidroxila. Então, além da produção de radicais hidroxila obtidos pelo processo eletrolítico, uma produção adicional de radicais hidroxila e radicais clorados estão sendo produzidos em consequência dos processos mostrados nas eqs 7.5 e 7.6.[154; 155]

As Figuras 7.5 e 7.6 mostram o decréscimo da concentração relativa de DMFt e DQO para as eletrólises da solução sintética de DMFt tendo como eletrólito suporte o cloreto de sódio. Assim como em meio sulfato, a irradiação UV não melhora, mas piora o estágio inicial na oxidação de DMFt. Isto pode ser observado nas três eletrólises realizadas sobre diferentes

densidades de corrente, sendo a diferença muito significativa em todos os casos. Isto claramente confirma que a irradiação de luz ajuda na oxidação de intermediários a dióxido de carbono, mas não na oxidação inicial da molécula de DMFt. Os resultados obtidos para a remoção de DQO foram inesperados, e são possivelmente afetados pelo alto valor da concentração de cloreto no meio, que influencia na determinação experimental de DQO. Então, uma diminuição drástica é observada no primeiro momento, atingindo valores negativos, o que não corresponde com os níveis de concentração de DMFt ou de COT observados. Este comportamento indica a impossibilidade do uso deste tipo de medida nestas condições.

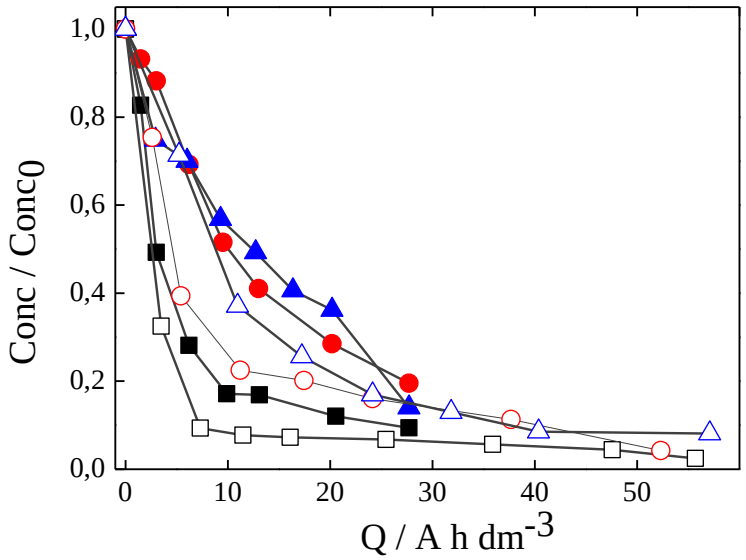


Figura 7.5 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo da [DMFt] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}. Eletrólito suporte: NaCl.

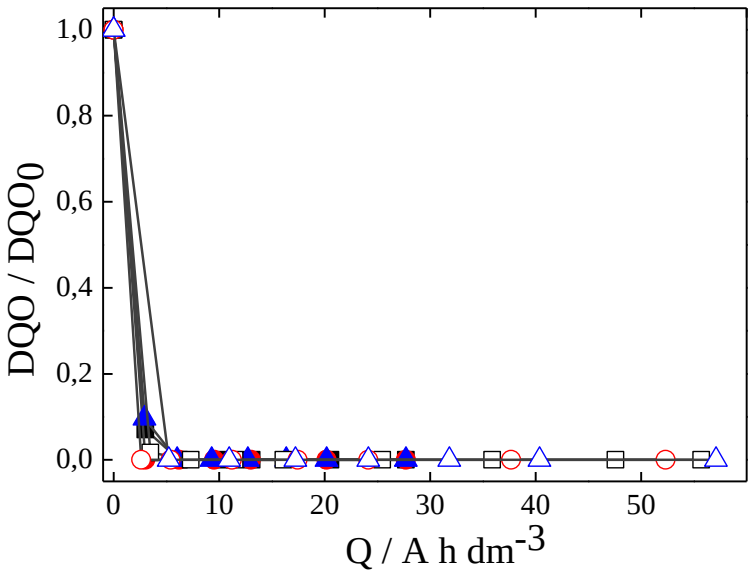


Figura 7.6 - Efeito da densidade de corrente no decréscimo da [DQO] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Q_{ap}) durante os processos de eletrólises (símbolos vazios) e eletrólises fotoassistidas (símbolo cheios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (■) 20 mA cm^{-2}; (●) 60 mA cm^{-2}; (▲) 120 mA cm^{-2}). Eletrólito suporte: NaCl.

7.2 Efeito da fotólise na degradação de DMFt

Para estudar o efeito da irradiação UV, alguns experimentos de fotólise foram realizados nas mesmas condições experimentais (a fim de manter as condições de fluxo), mas sem aplicação de potencial (densidade de corrente zero). Os resultados são mostrados nas Figuras 7.7(a) e (b).

Como pode ser observada, a irradiação de luz sozinha é capaz de oxidar DMFt e também reduz na mesma porcentagem a DQO e COT da solução, indicando uma completa combustão da molécula de DMFt a partir do momento em que começou a ser oxidada.

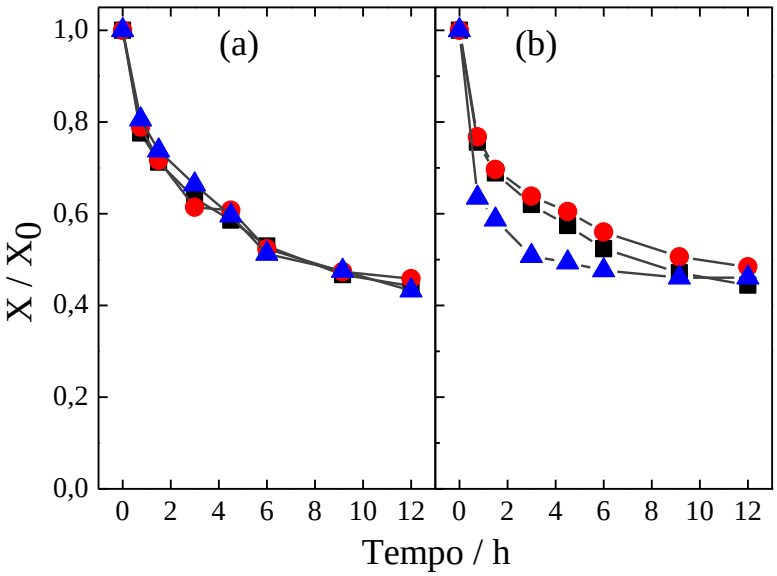


Figura 7.7 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [COT] e (▲) [DQO] em função do tempo, durante a fotólise de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: (a) Na_2SO_4 e b) NaCl.

Na Figura 7.7(b), na presença de cloreto, somente uma pequena diferença na variação de DQO é observada, isto se deve ao fato de que as espécies orgânicas a serem oxidadas foram suprimidas por espécies cloradas em elevados estados de oxidação, levando a medidas errôneas de DQO. Desta forma, no sistema fotoquímico, o eletrólito suporte não tem um papel significativo no processo.

Isto reforça que as diferenças observadas no sistema eletrolítico possam ser causadas pela decomposição dos oxidantes produzidos eletroquimicamente na superfície do ânodo de diamante. Na Figura 7.8 pode ser visto que a fotólise comporta-se como uma incineração direta, em que as fortes condições de oxidação produzidas são confirmadas pelas baixas concentrações dos principais intermediários encontrados (quando comparadas com a concentração inicial de carbono introduzido com o poluente bruto de 10 mM de Carbono) durante o processo. Além disso, os três intermediários encontrados são removidos muito rapidamente e desaparecem a partir do meio reacional até o final do tratamento, comprovando as severas condições de oxidação produzidas neste processo.

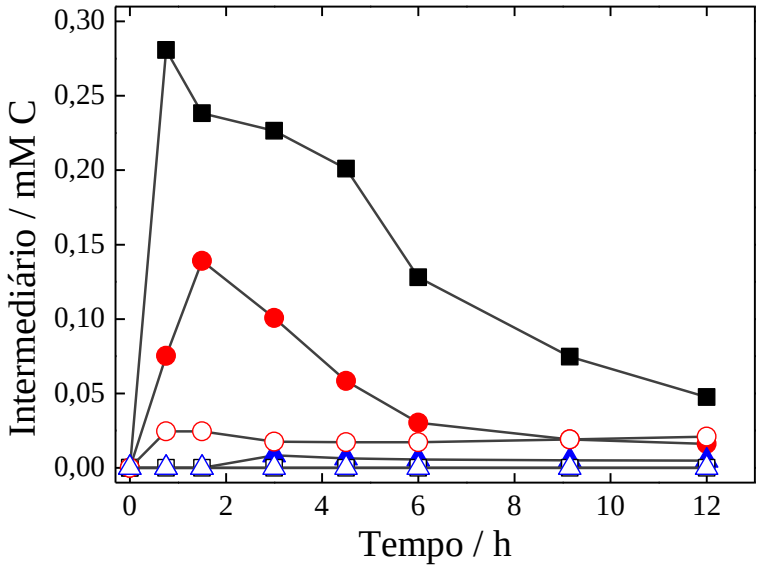


Figura 7.8 - Principais intermediários encontrados em função do tempo de fotólise de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt em DDB em diferentes eletrólitos suporte: Na_2SO_4 (símbolos cheios) e NaCl (símbolos vazios). (■) ácido oxálico; (●) ácido ftálico; (▲) mono metil ftalato.

7.3 - Estudo Cinético

As Figuras 7.9 e 7.10 mostram as constantes cinéticas obtidas por ajuste matemático dos resultados para um processo cujo decréscimo de C segue um modelo de cinética de primeira ordem (Eq. 7.18), onde *C* representa DMFt, DQO ou COT.

$$V\frac{d[C]_{bulk}}{dt} = K_L \cdot A \cdot [C]_{bulk} + k_{mediated} \cdot [C]_{bulk} \cdot V \qquad (7.18)$$

Inicialmente deve ser considerado, que uma constante cinética de primeira ordem em um processo de tratamento eletrolítico de águas contaminadas deve representar tanto o processo eletroquímico direto controlado pela transferência de massa, quanto o processo de eletro-oxidação mediada, em que, a concentração do oxidante pode supostamente ser constante em um valor pseudo-estacionário.[148]

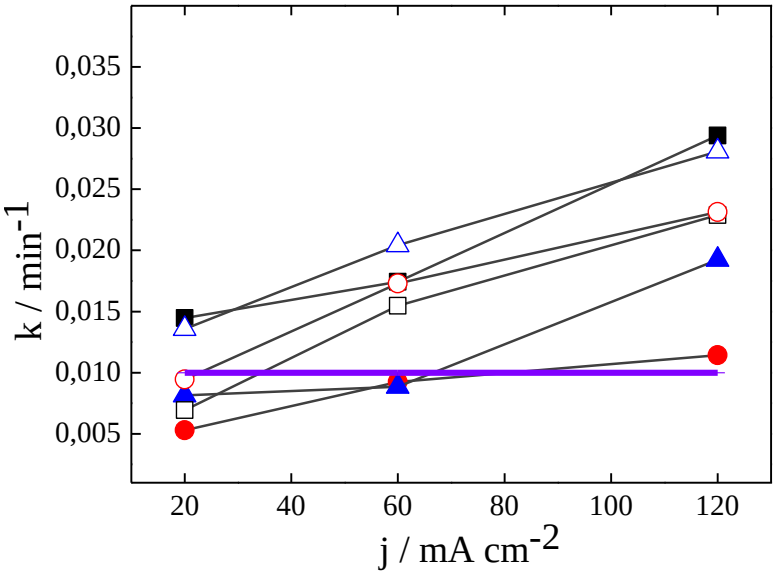


Figura 7.9 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtidas para o decréscimo de (■) DMFt, (●) DQO e (▲) COT durante eletrólise (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

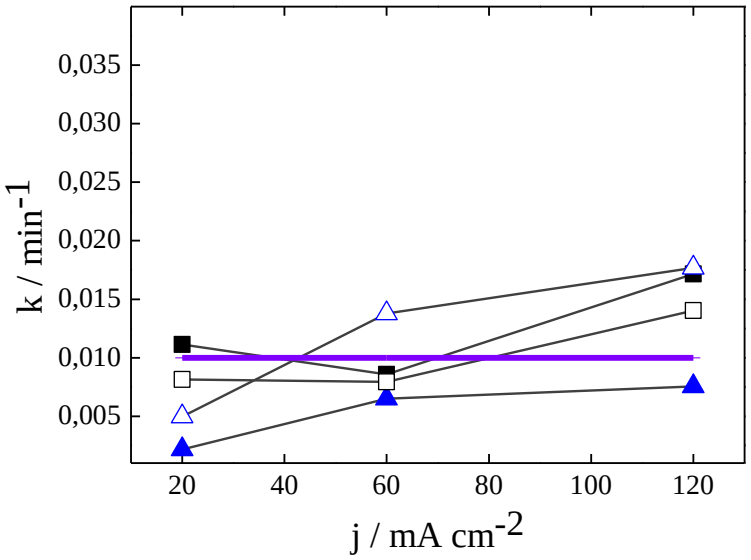


Figura 7.10 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtidas para o decréscimo de) (■) DMFt e (▲) COT durante eletrólises (símbolos cheios e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. Eletrólito suporte: NaCl.

Como pode ser observado em ambas as figuras, houve um aumento no valor da constante cinética com a densidade de corrente. Isto deve ser interpretado somente em termos da predominância do segundo mecanismo, pois a velocidade de transporte de massa não depende da densidade de corrente, ao contrario da produção de oxidantes que atua no processo eletrolítico mediado, que deve aumentar com a densidade de corrente. Para

propósitos de comparação, o valor da constante cinética teórica para um processo eletroquímico controlado por transferência de massa é mostrado nas Figuras 7.9 e 7.10. Este valor foi calculado na mesma célula eletrolítica e condições de fluxo usando o teste de cianeto de ferro (II) e (III).[145; 146]. O valor da constante cinética para um processo puramente controlado pelo transporte de massa está acima do valor obtido para alguns experimentos. Isto significa que o processo eletroquímico direto (incluindo nesta categoria o radical hidroxila produzido por eletro-oxidação mediada) atinge uma eficiência abaixo de 100 % e que a eletro-oxidação mediada tem um papel muito importante. Outra observação interessante é que as eficiências em meio sulfato são sempre maiores do que as observadas em meio cloreto. Isto pode ser explicado em termos de que as eletrólises com ânodos de diamante não geram somente hipoclorito (ou cloro) como produto final, mas também percloratos, que apesar de ser um bom oxidante a partir do ponto de vista termodinâmico, sua ação é desfavorecida por causa da cinética, tornando se um fraco oxidante a temperatura e pressão ambiente (condições de operações normais do processo eletrolítico). Além disso, o papel dos radicais sulfato, formados pela decomposição de persulfatos também parece ser muito importante.[149; 150; 151]

7.4 – Análise dos intermediários de reação

As Figuras 7.11 e 7.12 mostram a concentração máxima monitorada dos principais intermediários produzidos durante as eletrólises e fotoeletrólises de DMFt nas três densidades de corrente estudadas neste trabalho. Os valores são expressos em mmol de Carbono e está sendo comparada em termos da porcentagem inicial de carbono contido na solução a ser tratada, com o objetivo de ser ter uma ideia clara da sua relevância.

A observação mais importante é que a produção de intermediários não é muito relevante, porque nenhum dos oxidantes é produzido em elevadas extensões. Durante as eletrólises da solução de DMFt contendo sulfato como eletrólito suporte, o mono metil ftalato, ácido ftálico e 4 hidroxiftalato foram os principais intermediários aromáticos produzidos enquanto, o ácido oxálico e ácido maléico são os principais intermediários alifáticos. A concentração mais alta de intermediários é obtida para a fotoeletrólise a 60 mA cm^{-2}, embora este resultado não esteja de acordo com as remoções de COT e DQO. A quebra da ligação do grupo metil éster ao anel aromático, seguida pela formação de ácido carboxílico e consequentemente a quebra do anel aromático é um mecanismo consistente com os intermediários encontrados.

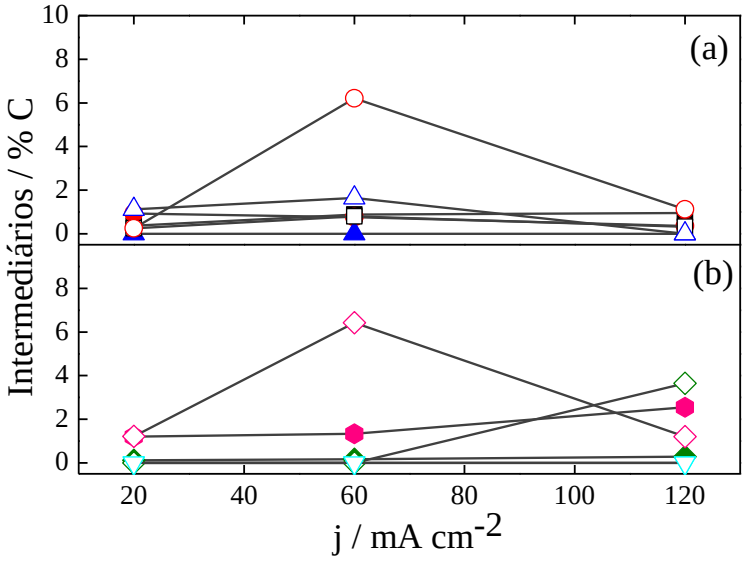


Figura 7.11 - Efeito da densidade de corrente na concentração máxima de intermediários encontrados durante eletrólises (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (a) (■) mono metil ftalato, (●) ácido ftálico (▲) 4 hidroxi-ftalato; (b) (◆) ácido maléico; (⬢) ácido oxálico e (▼) ácido tartárico. Eletrólito suporte: Na_2SO_4.

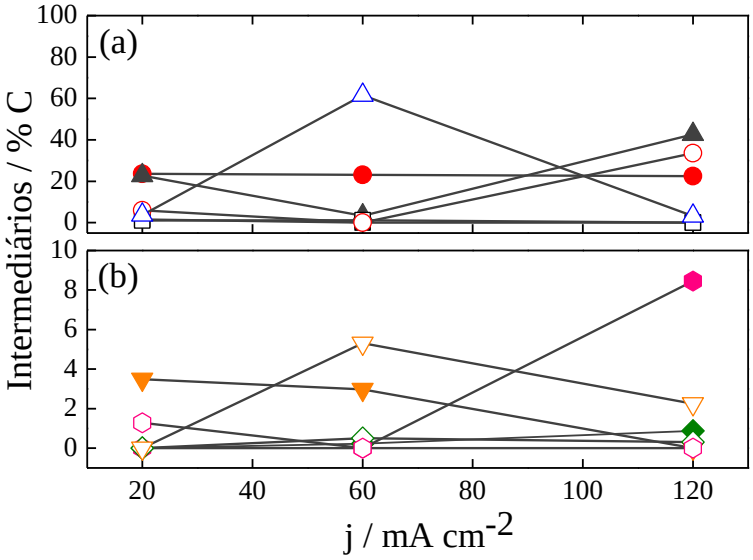


Figura 7.12. Efeito da densidade de corrente na concentração máxima de intermediários encontrados durante eletrólises (símbolos cheios) e eletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt. (a) (■) mono metil ftalato, (●) ácido ftálico, (▲) clorofenóis; (b) (◆) ácido maléico, (⬢) ácido tartárico e (▼) ácido oxálico. Eletrólito suporte: NaCl.

Em relação aos intermediários obtidos nas eletrólises da solução contendo cloreto de sódio como eletrólito suporte duas diferenças importantes podem ser indicadas:

- A maior relevância de intermediários aromáticos com valores de concentrações máximas acima de 10 % do carbono inicial em ambos os processos de eletrólise e fotoeletrólise. É importante ressaltar os altos valores obtidos para clorofenóis e ácido ftálico.
- A presença mais significante do ácido tartárico entre os intermediários não aromáticos. Além, da distinção entre os intermediários e a quantidade destes presentes na presença de cloreto e sulfato como eletrólitos suportes.

Não há uma tendência clara dos intermediários encontrados em função da densidade de corrente. Neste ponto, vale a pena considerar que a faixa limitada de densidade de corrente utilizada cobre uma região muito importante de potenciais anódicos. Assim, embora os experimentos tenham sido realizados em condições galvanostáticas, o potencial de célula não variou muito para as eletrólises a 20, 60 e 120 mA cm^{-2}. Isto significa que a contribuição do radical hidroxila produzido eletroquimicamente para as duas eletrólises realizadas em baixos potenciais não devem ser muito importante.[152] As eletrólises em eletrodos de diamante são contempladas por atingirem condições de alto poder oxidativo e consequentemente nenhum orgânico refratário é formado durante as condições estudados. A irradiação de luz não pode melhorar este ponto como acontece com muitos outros POAs, mas, como os resultados deste trabalho demonstram, ele claramente melhora a eficiência do sistema.

7.5 - Conclusões parciais

Eletrólises e fotoeletrólises em ânodos de diamante dopado com boro são tecnologias eficientes para a remoção de dimetil ftalato a partir de resíduos aquosos. As duas tecnologias levaram a completa mineralização de DMFt com formação praticamente nula de intermediários.

A irradiação por luz melhorou significativamente a taxa e a eficiência do tratamento eletroquímico de dimetil ftalato. Essa tecnologia foi também eficiente como uma única tecnologia (sem densidade de corrente), em que fortes condições de oxidação são produzidas, com formação de poucos intermediários. Ao contrário do tratamento fotolítico sozinho, sulfatos e cloretos têm um importante papel no tratamento eletroquímico e fotoeletroquímico de DMFt, em que, os ânions cloretos levaram a uma eletrólise menos eficiente do que ânions sulfatos. A produção de oxidantes a partir da oxidação anódica dessas espécies e

decomposição por luz desses oxidantes no seio da solução pôde explicar os resultados experimentais.

O monometil ftalato e o ácido ftálico foram os principais intermediários aromáticos e o ácido maléico, ácido oxálico e ácido tartárico os principais intermediários alifáticos encontrados durante o processo fotoeletroquímico. Esses intermediários foram produzidos em pequenas quantidades e os mesmos daqueles produzidos no processo eletroquímico e fotoquímico. Na presença de cloreto de sódio como eletrólito suporte, os mesmos intermediários foram encontrados, embora, nesse caso a presença de clorofenóis tiveram também grande importância.

Quando o tratamento eletroquímico foi operado a baixas densidades de corrente, a energia necessária para o tratamento de DMFt foi similar ao fotoeletroquímico. Entretanto, a energia necessária aumentou significativamente no sistema eletroquímico quando em elevadas densidades de corrente e isso abre possibilidades de otimizar a energia fornecida pela combinação das duas tecnologias.

Capítulo 8

Acoplando irradiação de luz e irradiação ultrassônica no tratamento eletroquímico de DMFt em DDB

Como abordado no capitulo 1 desta tese, o tratamento de águas contaminadas por DMFt tem sido estudada por diferentes processos tais como sonoquímico, fotoquímico e métodos eletroquímicos, mas nenhum estudo comparativo foi feito até o momento. O objetivo deste capítulo foi comparar todos os processos, além de investigar o acoplamento deles operando simultaneamente. Para isso foi utilizado os resultados de estudos eletroquímicos obtidos no cap. 5, sonoquímico e sonoeletroquímicos do cap.6 e fotoquímicos e fotoeletroquímicos do cap.7. Além disso, foi estudado a influência das condições operacionais na eficiência e na geração de intermediários de reação nos processos operando em conjunto.

8.1 – Comparação dos processos eletrolítico e sono-eletrolítico fotoassistido

A Figura 8.1 compara o decréscimo da concentração de DMFt, DQO e COT durante os processos de eletrólise e sonoeletrólise-fotoassistida de 0,8 dm^3 de solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em meio sulfato de sódio como eletrólito suporte. Como podem ser observados, os três parâmetros estudados são completamente removidos durante o tratamento por ambas as tecnologias, indicando que os dois processos são eficazes na degradação deste plastificante.

Além disso, uma clara melhoria é obtida com o uso de ultrassom e irradiação de luz, em termos de uma pequena carga elétrica requerida para a remoção do orgânico. Esta melhoria é claramente observada para remoção de DQO e mineralização (remoção de COT), mas não para a remoção de DMFt em que o processo eletrolítico sozinho (sem irradiação de luz e ultrassom) obtém o melhor desempenho. Isto indica claramente que a irradiação de luz ou ultrassom auxilia nos processos de difícil oxidação, mas eles não são eficazes nas oxidações mais simples de grupos funcionais, requeridos para a transformação de DMFt em intermediários. De qualquer maneira, o objetivo do tratamento de efluentes não é a remoção de DMFt mas a mineralização do efluente e, consequentemente, a irradiação de luz e ultrassom exibe um claro efeito positivo.

Outra observação importante é a ocorrência de um valor significativamente alto de DQO quando COT é completamente removido. Não há uma explicação clara encontrada para isto, embora duas possibilidades possam explicar os resultados obtidos: a precisão da técnica analítica ou a produção de peróxido de hidrogênio que, apesar de ser um oxidante bem conhecido eleva o valor de DQO como consequência da sua oxidação pelos reagentes presentes na solução de DQO.

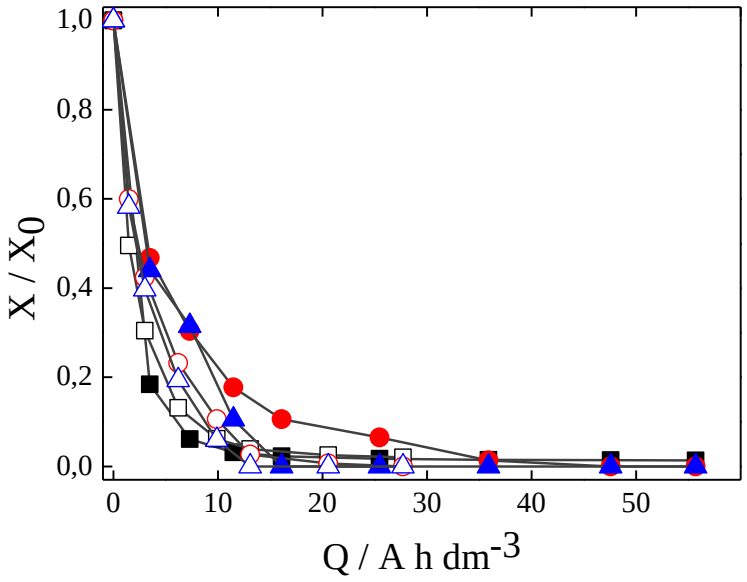


Figura 8.1 - Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) [DQO] e (▲) [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* durante os processos de eletrólise (símbolos cheios) e sonoeletrólise fotoassistida (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de solução contendo 161,8 mg dm^{-3} de DMFt em DDB a 20 mA cm^{-2} utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte.

A importante melhoria encontrada com irradiação de luz e US tem sido explicada em termos do efeito esperado por ambos os processos no tratamento eletrolítico. Assim, é bem conhecido que no processo de eletro-oxidação em DDB os radicais hidroxila tem um papel importante no mecanismo da oxidação e na eficiência do processo. Este radical é formado pela oxidação da água na superfície do eletrodo de diamante (eq.8.1) e devido a seu curto tempo de vida sua ação é limitada à proximidade da superfície do eletrodo. Isto explica que os processos de eletro-oxidação em DDB comportam se como processos de eletrólise direta, porque o transporte de massa esta usualmente limitando a cinética do processo.

$$H_2O \rightarrow (OH)^{\cdot} + H^+ + e- \qquad (8.1)$$

Além dos radicais hidroxila, sabe-se que muitos oxidantes são produzidos na superfície do eletrodo. Estes oxidantes são conhecidos por estender a oxidação dos poluentes a partir das proximidades da superfície do eletrodo junto ao seio da solução do contaminante. No caso do sulfato, é bem conhecido a produção de persulfatos no ânodo, e também reportado a formação de ozônio e peróxido de hidrogênio.[143; 156] Estes reagentes são tipicamente encontrados no eletrólito durante as eletrólises de efluentes com ânodos de DDB e eles são formados de acordo com as equações eqs. 8.2 a 8.5.

$$HSO_4^- + OH^{\cdot} \rightarrow SO_4^{-\cdot} + H_2O \quad (8.2)$$

$$SO_4^{-\cdot} + SO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (8.3)$$

$$2\ OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (8.4)$$

$$O_2 + 2\ OH^{\cdot} \rightarrow O_3 + H_2O \quad (8.5)$$

Sabe-se que a irradiação de luz promove a produção de radicais sulfato a partir de persulfato como é mostrado na equação 8.6. [157; 158] Deve ser levado em conta que os radicais sulfato normalmente reagem 10^3–10^5 vezes mais rápido do que os ânions.[153]

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{h\upsilon} 2\ SO_4^{-\bullet} \quad (8.6)$$

Além disso, outros oxidantes são decompostos por luz UV (eqs. 8.7 e 8.8), ajudando a explicar os melhores resultados obtidos por fotoirradiação, devido a ativação dos oxidantes produzidos eletroquimicamente.[89]

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\ OH^{\bullet} \quad (8.7)$$

$$H_2O + O_3 \xrightarrow{h\upsilon} 2\ OH^{\bullet} + O_2 \quad (8.8)$$

Ao contrário do processo eletroquímico puro, o efeito destes radicais pode ser estendido ao seio da solução no processo fotoeletroquímico, porque apesar do curto tempo de vida deles, eles não são produzidos na superfície, mas no seio da solução através da decomposição de oxidantes mais estáveis.

A produção de radicais por processos sono é baseado em um mecanismo diferente. A irradiação US produz elevada concentração de energia em um pequeno espaço (*hot spot*) resultando em uma temperatura local de muitas centenas de kelvin.[73] Esta energia é dispersada para as vizinhanças então a temperatura do gás no *hot spot* rapidamente retorna

para o valor ambiente. No entanto, durante um curto espaço de tempo, ele pode produzir mudanças significativas na composição química e pode formar novas espécies radicalares e componentes no sistema. Portanto, em um meio reacional como o usado neste estudo, é esperado a formação de radicais sulfato e hidroxila devido a este processo. Estes radicais não são necessariamente produzidos na superfície do eletrodo, mas no seio da solução, melhorando significativamente a eficiência do processo.

Retornando a Figura 8.1, como pode ser visto, o decaimento de DMFt, DQO e COT em função da carga aplicada é exponencial e por isso, pode ser propriamente modelada com uma cinética de primeira ordem, em que nos processos de oxidação a velocidade é controlada pelo transporte de massa ou por oxidação eletro mediadas. Como discutido em detalhes na seção 6.2.3 do capitulo 6 desta tese.

8.2 – Estudo Cinético

A Figura 8.2 mostra as constantes cinéticas obtidas após ajuste matemático dos resultados experimentais obtidos. Este modelo matemático consiste de um único balanço de massa com uma constante cinética de primeira ordem. Como comentado anteriormente, este modelo reproduz muito bem o decaimento de todos os parâmetros durante os processos eletroquímicos e sonoeletroquímicos fotoassistido em meio sulfato. Isto também é descrito com sucesso nos processos em meio cloreto como eletrólito suporte.

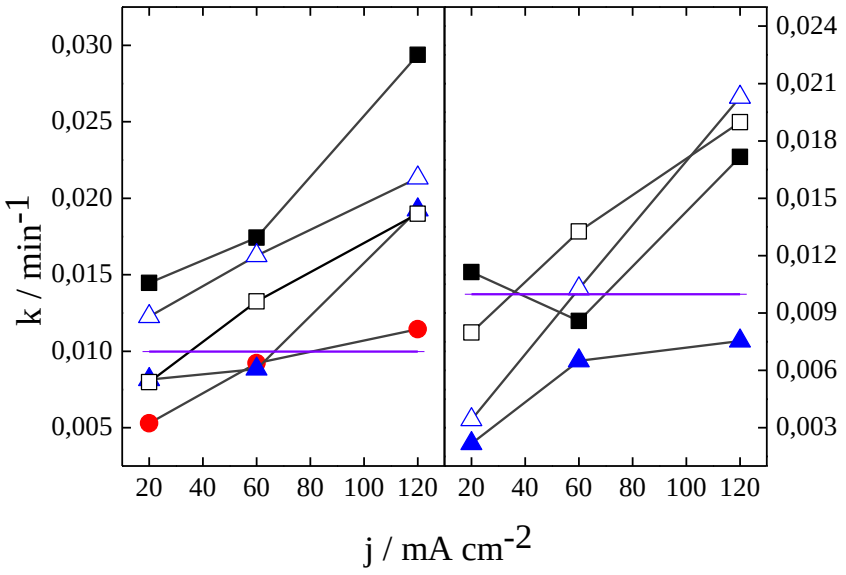


Figura 8.2 - Influência da densidade de corrente na velocidade de reação obtida para os processos unicamente eletroquímico (pontos preenchidos) e sonoeletroquímico fotoassistido (pontos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução de DMFt contendo 161 mg dm^{-3} em DDB. Decréscimo relativo da (■) [DMFt], (●) DQO e (▲) COT; a) meio Na_2SO_4 e b) NaCl como eletrólito suporte.

Como podem ser observadas, as velocidades em meio sulfato são maiores do que em meio cloreto. A densidade de corrente tem um efeito positivo na constante cinética, embora não seja sempre linear, o que sugere a contribuição de muitos processos. A irradiação de luz e ultrassom sempre melhora o progresso da mineralização e da oxidação, embora isto não aconteça com DMFt que exibe um comportamento pior em eletrólises irradiadas em meio sulfato, mas não em meio cloreto. As velocidades de remoção de DQO em meio cloreto não foram calculadas devido a um comportamento inesperado deste parâmetro que foi removido muito rapidamente (mesmo quando quantidades significativas de DMFt e COT estavam ainda presentes no meio) indicando algum tipo problema analítico com esta medida. As principais diferenças entre o tratamento de águas residuárias contendo sulfatos ou cloretos vem a partir da formação de diferentes radicais. Eletrólises de cloretos em muitos tipos de eletrodos levam a formação de hipoclorito como principal produto final, e ambos os mecanismos de oxidação, direta ou mediada tem sido demonstrada (eqs. 8.11 e 8.12):

$$Cl^- + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + 2e^- \qquad (8.11)$$

$$Cl^- + OH^{\cdot} \rightarrow ClO^- + H^+ + e^- \qquad (8.12)$$

No entanto, no caso de usar ânodos de diamante, a melhor ação dos radicais hidroxila promove a oxidação de hipoclorito a outras espécies, tais como clorito, clorato e perclorato (eqs. 8.13 a 8.15), sendo o perclorato o produto final na oxidação.[149; 150; 151]

$$ClO^- + OH^\cdot \rightarrow ClO_2^- + H^+ + e^- \quad (8.13)$$

$$ClO_2^- + OH^\cdot \rightarrow ClO_3^- + H^+ + e^- \quad (8.14)$$

$$ClO_3^- + OH^\cdot \rightarrow ClO_4^- + H^+ + e^- \quad (8.15)$$

Isto explica o fato da oxidação de orgânicos na presença de cloreto não ser um processo muito eficiente com ânodos de diamante quando comparado aos ânodos contendo óxidos de metais mistos. O efeito da irradiação de luz sobre a eletrólise deve ser focada na decomposição de hipoclorito. Esta reação tem sido estudada, e tem sido demonstrada que sob condições não extremas de pH, radicais hidroxila e radicais cloro são os principais produtos resultantes da degradação assistida por luz de hipoclorito (eqs. 8.16 e 8.17).[154; 155]

$$ClO^- \xrightarrow{h\upsilon} O^{-\bullet} + Cl^\bullet \quad (8.16)$$

$$O^{-\bullet} + H_2O \longrightarrow OH^- + OH^\bullet \quad (8.17)$$

A produção destes oxidantes no seio da solução ajuda a explicar os melhores resultados obtidos por sonoeletrólises fotoassistidas. No entanto, os piores resultados (quando comparados com aqueles obtidos por e sonoeletrólise fotoassistida em meio sulfato) claramente indica que os radicais sulfato tem um papel muito importante neste processo, maior do que os radicais cloreto ou hidroxila.

8.3 – Análise dos intermediários de reação

A Figura 8.3 mostra a concentração máxima observada para os principais intermediários encontrados por CLAE no tratamento da solução de DMFt contendo sulfatos como eletrólito.

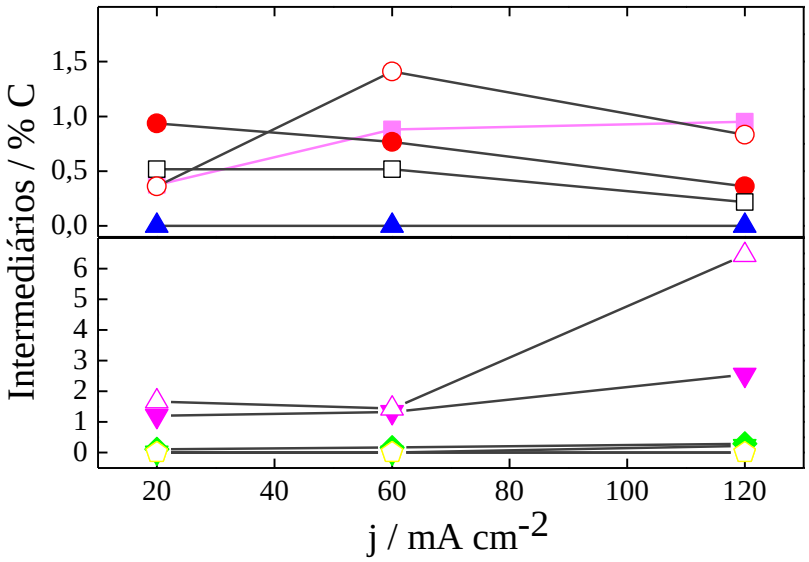


Figura 8.3 - Concentração máxima de intermediários encontrados durante as eletrólises (símbolos cheios) e sonoeletrólises fotoassistidas (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3}DMFt em DDB utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico) e (▲) 4-hidroxi-ftalato. b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (⬟) ácido tartárico.

Fortes condições de oxidação são atingidas em ambos os processos, levando a formação muito pequena de intermediários, valores estes insignificantes quando comparado aos valores de carbono inicial. Os principais intermediários aromáticos encontrados foram o monometil ftalato, ácido ftálico e 4-hidroxi-ftalato e os principais intermediários não-aromáticos foram o ácido maléico e especialmente o ácido oxálico. Embora pequena, a concentração deste último composto aumenta com a densidade de corrente e com a irradiação de luz e US, ao contrário do que era esperado de acordo com o efeito de ambas as tecnologias em outros POA (promovendo a remoção dos intermediários). É importante levar em conta que em todos os casos, estas espécies comportam-se como intermediários e que a completa mineralização da solução sintética foi obtida.

A presença de intermediários em termos de concentração é maior quando NaCl é o eletrólito suporte, devido ao papel significativo de cloro e hipoclorito na oxidação. Isto pode ser claramente observado na Figura 8.4, em que é importante ressaltar que a concentração de ácido ftálico aumenta cerca de 20 vezes. Além disso, duas novas espécies aparecem como intermediários: clorofenol e ácido tartárico. Nenhum ácido carboxílico clorado foi detectado durante as eletrólises (até o limite de detecção da técnica cromatográfica). Isto é um resultado interessante porque, em estudos sobre o tratamento de clorofenóis, estas espécies mostraram

um papel significante na destruição oxidativa de clorofenóis.[131; 132] Em meio cloreto, a irradiação ultrassônica e luz parecem ter um efeito importante sobre os intermediários não aromáticos, porque a concentração de ácido oxálico foi quase sempre zero e pequenas concentrações de ácido tartárico foram detectadas em maiores densidades de corrente.

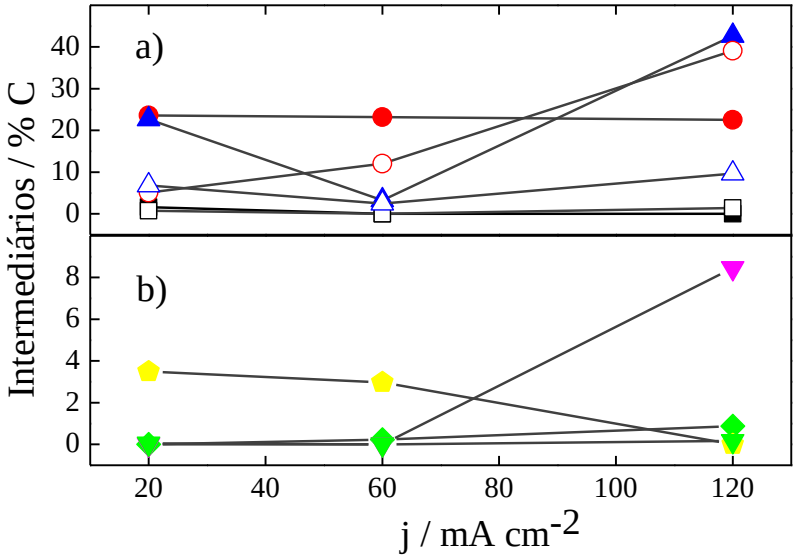


Figura 8.4 - Concentração máxima de intermediários encontrados durante as eletrolises (símbolos cheios) e sonoeletrólise fotoassistida (símbolos vazios) de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em DDB utilizando NaCl como eletrólito suporte. a) (■) monometil ftalato, (●) ácido ftálico) e (▲) clorofenóis. b) (◆) ácido maléico, (▼) ácido oxálico e (⬟) ácido tartárico.

8.4 Comparação das tecnologias individuais na mineralização da solução

Os resultados mostram claramente que a irradiação US e de luz melhora o desempenho do processo de eletro-oxidação na remoção de DMFt. No entanto, é importante estudar os efeitos de ambas as tecnologias de irradiação separadas. Para fazer isto, na Figura 8.5 comparamos o efeito da irradiação de luz e US na mineralização atingida durante eletrólises da solução sintética contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em meio sulfato como eletrólito suporte em quatro casos diferentes. As eletrólises com eletrodos de diamante são muito eficientes e elas são capazes de remover DMFt dentro da faixa de densidade de corrente estudada.

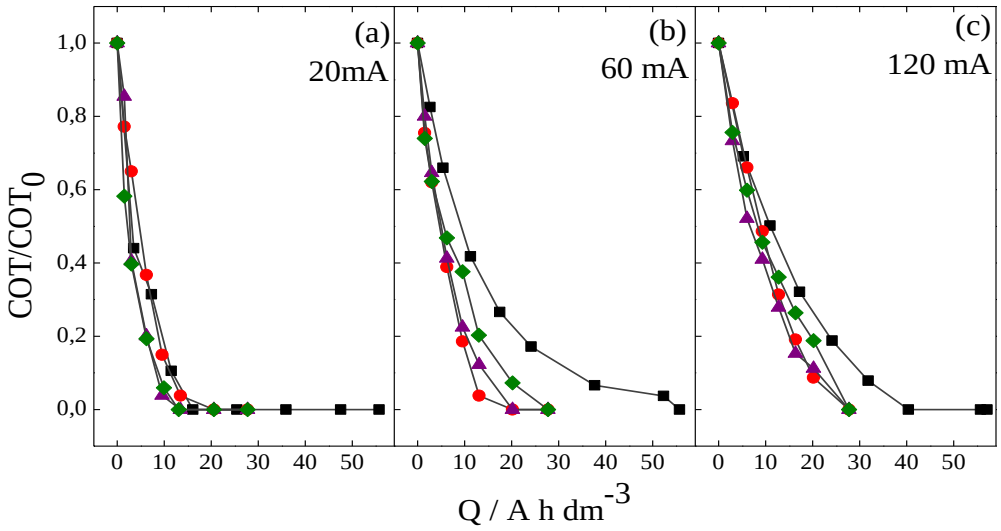


Figura 8.5 - Decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} em DDB utilizando sulfato de sódio como eletrólito souporte. (■) eletrólise (●) sonoeletrólise, (▲) eletrólise fotoassistida, (◆) sonoeletrólise fotoassistida. a) 20; b) 60; c) 120 mA cm^{-2}.

Como esperado em processos de tratamento eletrolítico de efluentes, a eficiência do processo é maior em baixas densidades de corrente, embora deva se levar em conta que a velocidade do processo é menor nestas condições. A irradiação ultrassônica ou de luz tem um efeito positivo sobre os resultados, consumindo menos carga elétrica para atingir a completa mineralização da solução. No entanto, ao contrário do que pode ser esperado, não há um efeito sinérgico, mas um claro efeito negativo nos resultados, com a irradiação simultânea de luz e US.

Este efeito pode ser explicado em termos de uma formação excessiva de radicais que ao invés de atacar o DMFt (ou intermediários de reação) se combinam entre eles para formar oxidantes mais estáveis e menos agressivos que têm uma capacidade menor de oxidação e podem se decompor formando oxigênio. As eqs 8.18 a 8.21 resumem algumas das reações que podem explicar este comportamento.

$$2\,OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (8.18)$$

$$OH^{\bullet} + (SO_4^{-})^{\cdot} \rightarrow HSO_5^{-} \quad (8.19)$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0.5O_2 \quad (8.20)$$

$$HSO_5^{-} \rightarrow HSO_4^{-} + 0.5O_2 \quad (8.21)$$

As mesmas observações são aplicáveis a eletrólises de soluções contendo cloreto de sódio como eletrólito suporte, embora neste caso o efeito de cada parâmetro esteja mais claro porque as curvas são mais separadas, como pode ser observado na Figura 8.6.

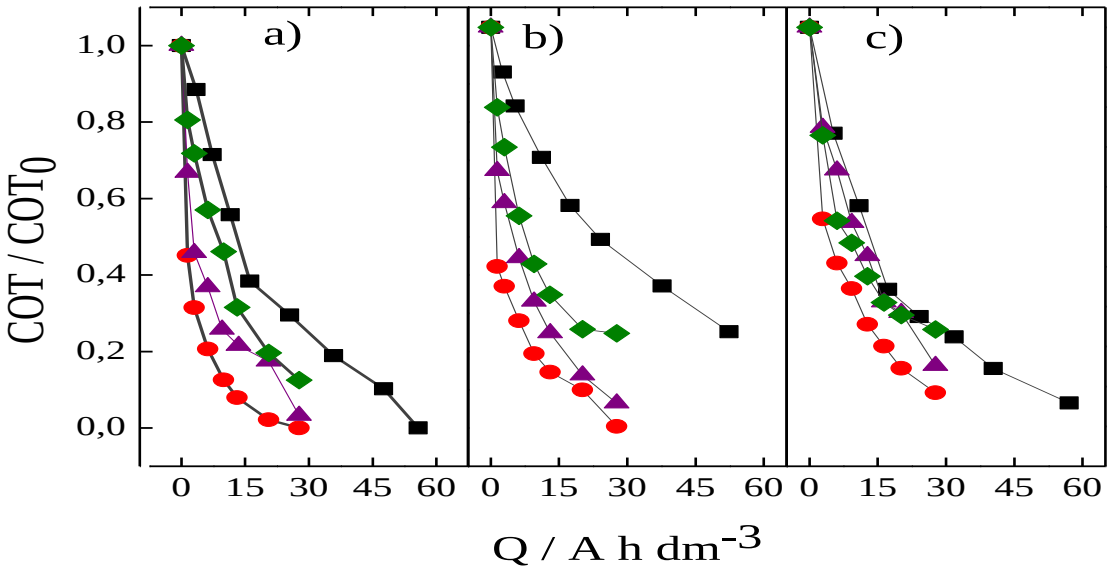


Figura 8.6 - Decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada *(Q_{ap})* durante a eletrólise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg L^{-1} de DMFt (correspondente a 100 ppm de carbono) em DDB utilizando NaCl como eletrólito suporte (■) eletrólises (●) sonoeletrólise, (▲) eletrólise fotoassistida, (◆) sonoeletrólise fotoassistida. a) 20 mA cm^{-2} ; b) 60 mA cm^{-2}; c) 120 mA cm^{-2}.

O tratamento eletrolítico com irradiação de ultrassom claramente supera os outros tratamentos. Além disso, comparando ambos os eletrólitos suporte, parece claro que a mineralização é mais eficiente em meio sulfato do que em meio cloreto. Isto pode ser facilmente explicado pelas condições de oxidação mais drásticas de persulfatos do que por reagentes clorados e pelo importante papel dos radicais sulfato comentado acima.

Finalmente, um ponto que deve ficar claro é o desempenho da irradiação US e da irradiação de luz como processos únicos. A Figura 8.7 mostra a mineralização atingida pelos processos de sonólise e fotólise separadamente, em ambos meios cloreto e sulfato como eletrólitos suportes. Como pode ser observado, ao contrário da tecnologia eletroquímica, o eletrólito suporte não influencia nos resultados para ambas as tecnologias. Isto confirma que as diferenças observadas nos processos eletrolíticos podem ser explicados pela decomposição por irradiação US ou UV de oxidantes mais estáveis formados na superfície do eletrodo. Além disso, a fotólise é muito mais eficiente que a sonólise porque consegue atingir uma remoção

mais rápida mesmo com irradiação de 10 vezes menos energia (irradiação UV 37.5 w dm^{-3} vs. 500 w dm^{-3} de irradiação US).

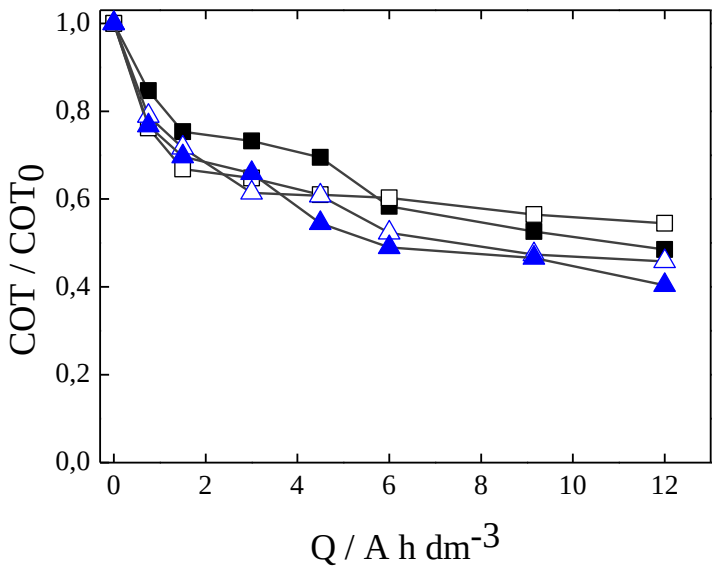


Figura 8.7 - Decréscimo relativo da [COT] em função da carga aplicada por unidade de volume de solução eletrolisada (Qap) durante a (■) sonólise e (▲) fotólise de 0,8 dm^3 de uma solução contendo 161 mg dm^{-3} de DMFt em DDB. Eletrólito suporte: NaCl (símbolos cheios); Na_2SO_4 (símbolos vazios).

A energia gasta no tratamento eletrolítico realizado neste trabalho está na faixa de 15 e 240 W dm^{-3} para densidades de corrente entre 20 e 120 mA cm^{-2}, respectivamente. Isto significa que o processo acoplado em particular o fotoeletroquímico, pode ser muito promissor a partir do ponto de vista da diminuição dos custos operacionais.

8.5 Conclusões parciais

O dimetil ftalato pode ser sucessivamente oxidado através da eletro-oxidação com ânodos de DDB, além disso, a irradiação de luz e US melhora muito a eficiência do processo eletroquímico em um processo sonoeletroquímico fotoassistido integrado. No entanto, a melhoria obtida na eletro-oxidação com aplicação de ambas as tecnologias de irradiação é menor do que a aplicação destes processos separadamente, indicando que a combinação de duas tecnologias com o processo eletroquímico tem efeito negativo na remoção de DMFt.

Nos processos de sonólise e fotólise não houve diferenças causadas pela composição do eletrólito (na presença de sulfato ou cloreto). As melhorias no tratamento eletrolítico obtidas

com irradiação de luz UV e US podem ser explicadas pela formação de radicais através da decomposição de oxidantes formados na superfície do eletrodo no seio da solução.

Ambos os processos eletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido em DDB produzem os mesmos intermediários. Os principais intermediários encontrados foram o mono metil ftalato, o ácido ftálico e 4-hidroxiftalato. Os principais intermediários não aromáticos foram o ácido maléico e especialmente ácido oxálico. Estes intermediários são encontrados em processos sozinhos e combinados e também reportados na literatura para outros processos oxidativos avançados, indicando que a oxidação de DMFt é seguida da remoção de grupos metil éster e a quebra do anel aromático para formar ácidos carboxílicos, que são finalmente mineralizados a dióxido de carbono. Na presença de cloreto há a produção de clorofenóis e acido tartárico, e o aumento na concentração dos intermediários formados são as principais diferenças observadas.

A irradiação US é menos eficiente em termos de energia requerida do que a irradiação ultravioleta e o processo eletroquímico.

Capítulo 9

Conclusões

Conclusões

Os resultados apresentados nesta tese mostram que o DMFt, utilizado como composto modelo de ésteres de ftalatos, pode ser eliminado com o uso de métodos eletroquímicos, os quais mostraram ser promissores e viáveis para o tratamento de efluentes que estejam contaminados por este tipo de composto.

Embora, não tenham sido utilizados reatores e condições exatamente iguais para comparação quando do uso de diferentes eletrodos, partindo do princípio da engenharia eletroquímica, foi utilizado o coeficiente de transporte de massa como parâmetro para igualar os processos. Assim sendo, pode ser concluído que os eletrodos do tipo ADE apresentam bom desempenho na destruição de DMFt, porém somente quando em meio ácido e quando íons cloreto estão presentes em solução. Apesar da possível formação de compostos organoclorados ser uma desvantagem da eletro-oxidação indireta mediada por íons cloreto, a oxidação de DMFt ocorreu em paralelo a mineralização, atingindo alto grau de combustão, oque nos leva a acreditar que os compostos organoclorados formados podem ser degradados no próprio processo.

A tecnologia eletroquímica fotoassistida é uma técnica eficiente no tratamento de efluentes contendo ésteres de ftalato, pois os resultados mostraram completa oxidação de DMFt e 98 % de mineralização da solução com a aplicação de baixos valores de carga aplicada. A técnica também apresenta melhor desempenho quando comparada às técnicas fotoquímica e eletroquímica aplicadas de forma independentes. A principal desvantagem deste processo é consumo de energia associado à fonte de radiação ultravioleta utilizada, a qual dever ser analisada cuidadosamente para não inviabilizar sua aplicação.

Os ânodos de dióxido de chumbo mostraram um desempenho maior quando comparado aos eletrodos do tipo ADE, tendo sido possível a obtenção de níveis maiores de mineralização com menores valores de carga elétrica aplicada. Além disso, não houve a necessidade de adição de íons cloreto ao meio, devido a geração de outras espécies oxidantes promovidas por este ânodo. Especificamente, a maior geração de radicais hidroxila foi responsável pela oxidação de DMFt , sendo que parâmetros como o pH do meio e a temperatura pouco influenciaram na eficiência do processo, o que é ainda mais vantajoso em relação a tecnologia eletroquímica com ADE.

Os ânodos de diamante dopado com boro apresentaram uma boa performance na geração de espécies de alto poder oxidativo, robustez e eficiência no tratamento deste composto. Os resultados mostram que completa remoção e mineralização do composto foi obtida em todos os casos estudados, mesmo sob a limitação do transporte de massa, o que levou a maiores eficiências em baixas densidades de corrente investigadas. Outro ponto importante foi a comprovação de que a grande produção de radicais hidroxila e espécies mediadoras, que atuam principalmente no seio da solução oxidando os poluentes por um mecanismo indireto, leva a maiores eficiências e velocidade da reação, o que não ocorreu nos outros ânodos estudados. Isto faz com que este ânodo seja eficiente mesmo quando há baixas concentrações do poluente, e ao operar sob limitação de transporte de massa. Além disso, a utilização de íons cloreto em solução não favorece a mineralização e a geração de compostos clorados mais recalcitrantes diminuem a eficiência de mineralização, embora em todos os casos estudados completa mineralização tenha sido obtida. Tudo isso reforça a ideia de que os ânodos de diamante dopado com boro ainda são a melhor opção no tratamento de diferentes compostos presentes em efluentes.

Os processos acoplados são de grande interesse na atualidade, considerando a existência de limitações na aplicação de métodos individuais, tanto pelas características de alguns materiais frente a diferentes processos quanto pela possibilidade de economia (de tempo, energia, etc.) operacional desta aplicação. Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam as melhorias obtidas quando a irradiação ultrassônica ou de luz é acoplada ao processo eletroquímico. No entanto, deve ser considerado o custo operacional destes processos, a fim de avaliar se o ganho obtido em eficiência é suficiente para que o acoplamento seja vantajoso.

Perspectivas Futuras

Visto que estes compostos merecem muita atenção devido ao seu grande impacto ambiental e á saúde, e tendo como base os resultados obtidos até o momento, assim como dados da literatura, é extremamente importante que as investigações continuem com os métodos empregados ou acoplamento de outros, podendo ser utilizado outros ésteres de ftalatos. Esta opção por outros ésteres de ftalatos, por exemplo, de maior cadeia alquil, tais como, dietil ftlato, dibutil ftalato e dietil hexil ftalato, está baseada em estudos que mostram diferentes comportamentos nos tratamentos já existentes quando há mudança da hibrobobicidade do composto alvo.

Outros temas passíveis de investigação são: 1) acoplamento da radiação ultrassônica ao processo eletroquímico utilizando ADE e β-PbO_2, tendo em vista que o principal fator limitante ao processo eletroquímico foi o transporte de massa; 2) Desenvolvimento de um reator acplando o processo eletroquímico fotoassistido ao ultrassom, com eletrodos do tipo ADE. As condições de eletrólises devem ser otimizadas e a eficiência do processo global verificadas na eliminação destes compostos.

Após aperfeiçoar os métodos de degradação, o foco principal deve ser investigar as possíveis rotas de degradação dos compostos e entender os mecanismos de degradação, visto que estes podem sofrer diferentes ataques de radicais hidroxilas ou outras espécies de alto poder oxidante, formando intermediários diferentes e em tempos diferentes. Para isso, análises de cromatografia gasosa ou cromatografia líquida com detecção por massa, devem ser realizadas. Além disso, deve ser buscado um processo de tratamento que garanta que nenhum composto mais refratário que o inicial seja formado. Desta forma, além de estudos cromatográficos, é interessante a realização de estudos de toxicidade nas soluções tratadas, principalmente quando o NaCl é utilizado como eletrólito suporte.

Finalmente, considerando os resultados promissores relatados na literatura, a degradação de ésteres ftálicos pode ser estudada por processos eletroquímicos acoplados as reações de Fenton e de foto-Fenton. O sistema eletro-Fenton tem sido até o momento pouco explorado, tendo sido dada mais atenção às características do ânodo utilizado. Com o objetivo de melhorar a eficiência de corrente e reduzir o consumo energético, é necessário entender como estes parâmetros dependem de variáveis, tais como, pH, taxa de fluxo de O_2, temperatura, densidade de corrente aplicada, concentração de Fe^{2+}, concentração de peróxido de hidrogênio, distância entre os eletrodos, natureza do eletrólito suporte e, principalmente,

natureza e configuração de cátodo e de ânodo. Sendo assim, a proposição seria o desenvolvimento de um reator para esses estudo tipo filtro prensa de compartimento único, usando diferentes materiais como ânodos (ADE, β-PbO_2 e DDB) e feltro de carbono como catodo de difusão gasosa, com o objetivo obter alta eficiência de eliminação de diferentes contaminantes. Ou seja, desenvolver um sistema de bancada com característica de baixo consumo energético e de reagentes, ambientalmente seguro, como alternativa viável de tratamento e compará-lo com os métodos de tratamento de ésteres de ftalato até então estudados.

Produção científica referente a este trabalho

Os resultados da pesquisa realizada até o presente momento geraram os seguintes trabalhos, em que dois destes na forma de artigo foram aceitos para publicação, dois foram submetidos e mais três estão em fase de correção, que se intitulam:

1) Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a DSA® electrode, submetido ao jornal *Water, Air, & Soil Pollution.*

2) Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a DSA® electrode

3) Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti-β-PbO_2 anode

4) Electrochemical removal of dimethyl phthalate with diamond anodes, aceito para publicação no *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Manuscript number: JCTB-13-0177.R.*

5) Sonoelectrolysis of wastewaters polluted with dimethyl phthalate aceito para publicação no jornal *Industrial & Engineering Chemistry Research. Manuscript ID: ie-2013-00552z*

6) Using a new photo reactor to promote conductive-diamond electrochemical oxidation by homogenous catalysis submetido ao periódico *Water Research*.

7) Coupling photo e sono technologies to improve efficiencies in CDEO

Além disso, trabalhos completos, expandidos e resumos apresentados oralmente e em forma de pôster em congressos internacionais e nacionais:

1) SOUZA, F.L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. MOTHEO, A.J.; Aplicação de métodos eletroquímicos para degradar dimetil ftalato utilizando ânodo de DDB. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão, Brasil.

2) SOUZA, F.L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. MOTHEO, A.J.; Remoção Eletroquímica de Dimetil Ftalato usando DDB. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão, Brasil.

3) SOUZA, F. L. ; Aquino, J. M. ; Miwa D.W.; Motheo A.J.; Estudo da Eletrooxidação foto-assistida de dimetil ftalato utilizando ADE. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza, Brasil.

4) SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; MOREIRA, E. M. ; Motheo A.J. Estudo da oxidação anódica de poluentes emergentes, utilizando ADE. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves, Brasil.

5) MOREIRA, E. M. ; SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; COSTA, C. R. ; Motheo A.J. Cinética em oxidações eletroquímicas indiretas: Um balanço entre as regras de Van't Hoff e da solubilidade dos gases. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves, Brasil.

6) MOREIRA, E. M. ; SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; COSTA, C. R. ; Motheo A.J. . Electrochemical Discoloration of Alizarin Red S Solution in Dimensionally Stable Anode. In: 3rd International Workshop/Advances in Cleaner Production, 2011, São Paulo. Advances in cleaner production, 2011.

7) SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; MOREIRA, E. M. ; Motheo A.J. . Study of Anodic Electrooxidation of Dimethyl Phtalate Using DSA. In: 3, 2011, São Paulo. In: 3rd International Workshop/Advances in cleaner production, 2011.

8) SOUZA, F. L. ; JOHANSEN, H. D. ; Miwa D.W. ; Motheo A.J. . Estudo da Degradação Eletroquímica do Dibutil ftalato por oxidação anódica utilizando ADE. In: vi fórum Ambiental da Alta Paulista, 2010, Tupã. Aplicação de novas tecnologias sustentáveis, 2010.

9) SOUZA, F. L. ; Steter, J. R. ; Miwa D.W. ; Motheo A.J. . Efeito da concentração de cloreto na degradação eletroquímica do dimetil ftalato utilizando ADE. In: 34a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

10) SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; Motheo A.J. . Degradação eletroquímica do dimetil ftalato por oxidação anódica utilizando um ADE. In: Workshop de Pós graduação: a nova

pós-graduação do IQSC, 2010, São Carlos. Workshop de Pós-graduação: a nova pós-graduação do IQSC, 2010.

11) SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; Motheo A.J. . Efeito da densidade de corrente na degradação eletroquímica do dimetil ftalato utilizando ADE. In: XXIV Encontro Regional da SBQ-MG, 2010, Viçosa. Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

12) SOUZA, F. L. ; Miwa D.W. ; Motheo A.J. . Utilização de ADE para eletro-oxidação de desruptores endócrinos: Dimetil ftalato. In: XIII Simpósio em Ciência e engenharia de Materiais, 2010, São Carlos, Brasil.

Referências Bibliográficas

1. HARRIS, C. A. SUMPTER, J. P. The endocrine disrupting potencial of phthalates. In: METZLER, M. (Ed.). **The Handbook of environmental chemistry.** Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. v. 3, p. 171-198.

2. STAPLES, C. A.; PETERSON, D.R.; PARKERTON, T. F.; ADAMS, W. J. The environmental fate of phthalate esters: Aliterature review. **Chemosphere,** v. 35, n. 4, p. 667-749, 1997.

3. GIAM, C. S.; ATLAS, E.; POWERS, M. A.; LEONARD JUNIOR., J. E. Phthalic acid esters. In: HUTZINGER O. (Ed). **Handbook of environmental chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. v. 3, p. 67–142.

4. ROGERS, H. R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment e in sewage sludges. **Science Total Environmental**, v. 185 p. 3-26, 1996.

5. UNITED STATES ENVIRONMETAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Water:** contaminants of emerging concern. 2012. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/cec/> Acesso em 3 de setembro de 2012.

6. KEITH, L. H. Environmental endocrine disruptors. **Pure Applied Chemistry**, v. 70, p. 2319-2326, 1998.

7. SZYMANSKI, A. R., I.; WASIAK, W. Determination of bisphenol A in water and milk by micellar liquid chromatography. **Acta Chromatographic**, v. 17, p. 161-172, 2006.

8. BIRKET, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine disrupters in wastewater e sludge treatment process**. Boca Raton: CRC, 2003. 285 p.

9. LOUREIRO, Isabella Rodrigues. **A importância e ocorrência de ftalatos em Água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara.** 2002. 143 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

10. XU, B.; GAO, N. Y.; CHENG, H.; XIA, S. J.; RUI, M.; ZHAO, D. D. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H_2O_2 process. **Journal Hazardouz Materials,** v. 162, n. 2-3, p. 954-9, 2009.

11. WU, M.-H.; LIU, N.; XU, G.; MA, J.; TANG, L.; WANG, L.; FU, H. Kinetics and mechanisms studies on dimethyl phthalate degradation in aqueous solutions by pulse radiolysis and electron beam radiolysis. **Radiation Physics and Chemistry,** v. 80, n. 3, p. 420-425, 2011.

12. WANG, J.; ZHOU, Y.; ZHU, W.; HE, X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC. **Journal Hazardouz Materials,** v. 166, n. 1, p. 502-7, 2009.

13. LI, L.; YE, W.; ZHANG, Q.; SUN, F.; LU, P.; LI, X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon. **Journal Hazardouz Materials,** v. 170, n. 1, p. 411-6, 2009.

14. CHANG, C. C.; CHIU, C. Y.; CHANG, C. Y.; CHANG, C. F.; CHEN, Y. H.; JI, D. R.; YU, Y. H.; CHIANG, P. C. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. **Journal Hazardouz Materials,** v. 161, n. 1, p. 287-93, 2009.

15. CHEN, Y. H.; SHANG, N. C.; HSIEH, D. C. Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation. **Journal Hazardouz Materials,** v. 157, n. 2-3, p. 260-8, 2008.

16. CHEN, Y. H.; HSIEH, D. C.; SHANG, N. C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO_2/Al_2O_3 catalyst. **Journal Hazardouz Materials,** v. 192, n. 3, p. 1017-25, 2011.

17. JING, Y.; LI, L.; ZHANG, Q.; LU, P.; LIU, P.; LU, X. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO2 prepared by a hydrothermal method. **Journal Hazardouz Materials,** v. 189, n. 1-2, p. 40-47, 2011.

18. ZHAO, X.-K.; YANG, G-P.; WANG, Y-J.; GAO, X-C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** v. 161, n. 2-3, p. 215-220, 2004.

19. YUAN, B.; LI, X.; LI, K.; CHEN, W. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/Si–FeOOH/H_2O_2. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 379, n. 1-3, p. 157-162, 2011.

20. YUAN, B. L.; LI, X. Z.; GRAHAM, N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO_2-UV reaction system. **Water Research,** v. 42, n. 6-7, p. 1413-20, 2008.

21. YUAN, B. L.; LI, X. Z.; GRAHAM, N. Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO_2-UV-O_2 and TiO_2-UV-Fe(VI) systems. **Chemosphere,** v. 72, n. 2, p. 197-204, 2008.

22. CHEN, Y. H.; CHEN, L. L.; SHANG, N. C. Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate in an aqueous solution with Pt-doped TiO_2-coated magnetic PMMA microspheres. **Journal Hazardouz Materials,** v. 172, n. 1, p. 20-9, 2009.

23. KABDASLI, I. KELES, A.; OLMEZ-HANCI, T.; TUNAY, O.; ARSLAN-ALATON, I.Treatment of phthalic acid esters by electrocoagulation with stainless steel electrodes using dimethyl phthalate as a model compound. **Journal Hazardouz Materials,** v. 171, n. 1-3, p. 932-40, 2009.

24. HOU, Y.; QU, J.; ZHAO, X.; LIU, H. Electrochemical incineration of dimethyl phthalate by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. **Journal of Environmental Sciences,** v. 21, n. 10, p. 1321-1328, 2009.

25. CHEN, G. Electrochemical technologies in waterwater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

26. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. ELECTROCHEMISTRY & THE ENVIRONMENT. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 1077-1091, 1994.

27. KAPAŁKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 38, n. 1, p. 7-16, 2008.

28. PANIZZA, M. C., G. Direct and mediated anodic oxidation of organics pollutantes. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6541, 2009.

29. KAPAŁKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 38, n. 1, p. 7-16, 2007.

30. ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxide with technologcial impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science,** v. 64, p. 173-251, 1996.

31. TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta,** v. 36, p. 225-241, 1991.

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

33. RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal Hazardouz Materials,** v. 136, n. 2, p. 203-12, 2006.

34. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A.J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters,** v. 10, n. 2, p. 177-182, 2011.

35. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A.; MOTEHO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research,** v. 40, n. 17, p. 3281-9, 2006.

36. RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. D. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel,** v. 89, n. 2, p. 531-534, 2010.

37. CHATZISYMEON, E.; FIERRO, S.; KARAFYLLIS, I.; MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N.; KATSAOUNIS, A. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO2 electrode: Experimental studies. **Catalysis Today,** v. 151, n. 1-2, p. 185-189, 2010.

38. MALPASS, G. R.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of electrode composition. **Journal Hazardouz Materials,** v. 156, n. 1-3, p. 170-7, 2008.

39. LINDEN, D.; REDDY, T.B. **Handbook of bateries**. New York: Mc Graw-Hill, 2002. p. 1491.

40. FOLLER, P.; TOBIAS, C. W. The effect of electrolyte anion adsorption on current efficiencies for the evolution of ozone. **Journal Physical Chemistry,** v. 85, p. 3238-3244, 1981.

41. TATAPUDI, P. Synthesis of ozone in a proton exchange membrane electrochemical reactor. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 140, n. 12, p. 3527, 1993.

42. FENG, J. Electrocatalysis of aodic oxygen-transfer reactions. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 141, n. 10, p. 2708, 1994.

43. AQUINO, J. M. I., K.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. BIAGGIO, S.R. A comparison of electrodeposited Ti/β-PbO_2 and Ti-Pt/β-PbO_2 anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86 dye. **Quimica Nova,** v. 33, p. 2124-2129, 2010.

44. AQUINO, J. M. R.-F., R. C.; BOCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a β-PbO_2 Anode Assessed by the response surface methodology. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 21, p. 324-330, 2010.

45. AWAD, H. S.; GALWA, N. A. Electrochemical degradation of acid blue and basic brown dyes on Pb/PbO_2 electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. **Chemosphere,** v. 61, n. 9, p. 1327-35, 2005.

46. CAO, J. ZHAO, H.; CAO, F.; ZHANG, J.; CAO, C. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO_2 anodes. **Electrochimica Acta,** v. 54, n. 9, p. 2595-2602, 2009.

47 TONG, S.-P.; MA, C.-A.; FENG, H. A novel PbO2 electrode preparation and its application in organic degradation. **Electrochimica Acta,** v. 53, n. 6, p. 3002-3006, 2008. ISSN 00134686.

48. SHEN, P. K.; WEI, X. L. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide. **Electrochimica Acta,** v. 48, n. 12, p. 1743-1747, 2003.

49. ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCIA-GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO_2 electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere,** v. 66, n. 11, p. 2035-43, 2007.

50. INIESTA, J.; GONZALEZ GARCIA, J.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Influence of Chloride ion on eletrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO_2 anodes. **Water Research,** v. 35, p. 3291-3300, 2001.

51. ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCIA-GARCIA, V. MONTIEL, V. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO_2 anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal Hazardouz Materials,** v. 153, n. 1-2, p. 252-60, 2008.

52. AMADELLI, R. A., L.; VELICHENKO, A. B.; NIKOLENKO, N.V; GIRENKO, D.V.; KOVALYOV, S.V.; DANILOV, F.I. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes. **Electrochimica Acta,** v. 45, p. 713-720, 1999.

53. PAVLOV, D.; MONAHOV, B. Mechanism of the electrochemical process taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode. **Journal Electrochemistry Society,** v. 143, p. 3616-3629, 1996.

54. CONG, Y.; WU, Z. Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride. **Journal of Physical and Chemical C,** v. 111, p. 3442-3446, 2007.

55. CAO, J.; ZHAO, H.; CAO, F.; ZHANG, J. The influence of F− doping on the activity of PbO_2 film electrodes in oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta,** v. 52, n. 28, p. 7870-7876, 2007.

56. VELICHENKO, A. B.; GIRENKO, D.V.; KOVALYOV, S.V.; GNATENKO, A.N.; AMADELLI, R.; DANILOV, F.I. Lead dioxide electrodeposition and its application: Influence of fluoride and iron ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 454, p. 203-208, 1998.

57. VELICHENKO, A. B.; AMADELLI, R.; ZUCCHINI, G.L, GIRENKO, D.V.; DANILOV, F.I. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts. **Electrochimica Acta,** v. 45, p. 4341-4350, 2000.

58. MARTíNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electrochemical incineration of oxalic acid. **Electrochimica Acta,** v. 49, n. 22-23, p. 4027-4034, 2004.

59. SWAIN, G. M.; RAMESHAM, R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. **Analytical Chemistry,** v. 65, p. 345-351, 1993.

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

61. ANGUS, J. C. Development of low-pressure diamond growth in the United States. In: SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. (Ed.). **Synthetic diamond:** emerging CVD science and technology. New York, John Wiley, 1994. p 663.

62. PRELAS, M.A.; POPOVIC, G.; BIGELOW, L.K. **Handbook of industrial diamonds and diamonds films**. New York: Marcel Dekker, 1998. p.1214.

63. CHEN, X. C.; G.; GAO, F.; YUE, P.L. High performance Ti/BDD electrode for pollution oxidation. **Journal Environmental Science Techonology**, v. 37, p. 5021-5026, 2003.

64. COMMINELLIS, C.; CHEN, G. Importance of the electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants, In: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the environment**, New York: Springer, 2010. p. 25–54

65. RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; SÁEZ, C. Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment. **Catalysis Today,** v. 151, n. 1-2, p. 173-177, 2010.

66. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: environmental,** v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009.

67. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, Ch. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society,** v. 150, n. 3, p. D79, 2003.

68. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; RODRIGO, M. A.Influence of the characteristics of p-Si BDD anodes on the efficiency of peroxodiphosphate electrosynthesis process. **Electrochemistry Communications,** v. 10, n. 4, p. 602-606, 2008.

69. GUINEA, E.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E.; CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistant pollutant. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 89, n. 3-4, p. 645-650, 2009.

70. HAMMAMI, S.; OTURAN, MEHMET, A.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M. Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode. **Desalination and Water Treatment,** v. 45, n. 1-3, p. 297-304, 2012.

71. OTURAN, M. A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N.; PÉROCHEAU, S.; LABORDE, J-L.; TRÉVIN, S. Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 624, n. 1-2, p. 329-332, 2008.

72. MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; WALTON, D. J. **Sonoelectrochemistry:** theory, applications, and uses of ultrasound in chemistry. Chichester UK: Ellis Horwood, 1988. p. 3345

73. FLANNIGAN, D. J.; SUSLICK, K.S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation. **Nature,** v. 434, p. 52-5, 2005.

74. ROOZE, J.; REBROV, E. V.; SCHOUTEN, J. C.; KEURENTJES, J. T. Dissolved gas and ultrasonic cavitation-a review. **Ultrasonics Sonochemistry,** v. 20, n. 1, p. 1-11, 2013.

75. MCCLEMENTS, D. J. Advances in the applications of ultrasound in food analysis e processing. **Trend Food Science Technology**, v. 6, p. 293-299, 1995.

76. TRABELSI, F.; AIT-LYAZIDI, H.;RATSIMBA, B.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H.; FABRE, P-L.; BERLAN, J. Oxidation of phenol in wastewater bby sonoelectrochemistry. C**hemical Engineering Science,** v. 51, p. 1857-1865, 1996.

77. VAJNHANDL, S.; MAJCEN LE MARECHAL, A. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. **Dyes and Pigments,** v. 65, n. 2, p. 89-101, 2005.

78. PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. **Chemosphere,** v. 54, n. 7, p. 849-57, 2004.

79. LORIMER, J. P.; MASON, T. J.; PLATTES, M.; PHULL, S. S.; INIESTA, J.; WALTON, D. J. Sonovoltammetric studies on copper in buffered alkaline solution. **Ultrasonics Sonochemistry,** v. 11, n. 3-4, p. 223-6, 2004.

80. MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; WALTON, D.J. Sonoelectrochemistry. **Ultrasonics,** v. 28, p. 333-337, 1990.

81. HYDE, M. E.; COMPTON, R.G. How ultrasound influences the electrodeposition of metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 531, p. 19-24, 2002.

82. WALTON, D. J.; CHYLA, A.; MASON,T.J.; LORIMER, J.P. Sonochemical enhancement of phenylacetate electrooxidation. **Synthetic Communication,** v. 20, n. 12, p. 1843-1852, 1990.

83. SATERLAY, A. J.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis- an overview. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, p. 308-313, 2000.

84. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical process for water treatment. **Chemical Reviews,** v. 93, p. 671-698, 1993.

85. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. M., S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semicaonductor photocatalysis. **Chemical Reviews,** v. 95, p. 69-96, 1995.

86. NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua apliação ambiental. **Quimica Nova,** v. 21, p. 69-72, 1998.

87. PERA-TITUS, M.; GARCÍA MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

88. BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D.; SUIDAN, M.; BAUDIN, I.; LAINE, J. Evaluating the activities of immobilized TiO2 powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 47, n. 2, p. 73-84, 2004.

89. PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P.; DE ANDRADE, A.R. Photoelectrochemical degradation of lignin **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 30, p. 953-958, 2000.

90. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.

91. FENG, Y.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl–) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Environmental Engineering and Science,** v. 6, n. 3, p. 277-284, 2007.

92. PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A.R.; REYES, J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B Environmental,** v. 22, p. 83-90, 1999.

93. SOCHA, A.; CHRZESCIJANSKA, E.; KUSMIEREK, E. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of 1-aminonaphthalene-3,6-disulphonic acid. **Dyes and Pigments,** v. 67, n. 1, p. 71-75, 2005.

94. GARCIA-SEGURA, S.; El-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; GARRIDO, J.A.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative degradation of the

diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 681, p. 36-43, 2012.

95. PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a $(TiO_2)_{0.7}(RuO_2)_{0.3}$ dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 57, n. 2, p. 75-81, 2005.

96. FREITAS, A. M.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. Photoelectrocatalytic degradation of camphor on TiO_2/RuO_2 electrodes. **Environmental Chemistry Letters,** v. 9, n. 1, p. 97-102, 2009.

97. LI, G.; QU, J.; ZHANG, X.; GE, J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with beta-PbO_2 electrodes modified by TiO_2. **Water Research,** v. 40, n. 2, p. 213-20, 2006.

98. ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** v. 157, n. 1, p. 55-63, 2003.

99. ZHAO, X.; QU, J.; LIU, H.; QIANG, Z.; LIU, R.; HU, C. Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi_2MoO_6–boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 91, n. 1-2, p. 539-545, 2009.

100. GOMES, L. M., D.W.; MALPASS, G.R.P; MOTHEO, A.J. ELECTROCHEMICAL Degradation of the dye reactive orange 16 using electrochemical flow-cell. **Journal Brazilian Chemistry Society,** v. 22, p. 1299-1306, 2011.

101. POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RENOLDI,F.; MASCIA, M. On the performance of Ti/SnO2 and Ti/PbO2 anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastwater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 29, p. 147-151, 1999.

102. CAÑIZARES, P.; GARCIA GOMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO M. A.; LOBATO, J. Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique. **Jounal of Chemical Education,** v. 83, n. 8, p. 1204-1207, 2006.

103. DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review. **Water Research,** v. 42, n. 1-2, p. 13-51, 2008.

104. CHATZISYMEON, E.; DIMOU, A.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO(2) anode. **Journal Hazardous Materials,** v. 167, n. 1-3, p. 268-74, 2009.

105. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R.; MACHADO, S. A.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research,** v. 40, p. 3281-3289, 2006.

106. AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta,** v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009.

107. PRASAD, R. K., & SRIVASTAVA, S. N. Electrochemical degradation of distillery spent wash using catalytic anode: Factorial desing of experiments. **Chemical Engineering Journal.**, v.146, p. 22-29, 2009.

108. POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RODRIGUEZ, R. J. Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 39, n. 11, p. 2083-2092, 2009.

109. CAO, G.; LU, J.; WANG, G. Photolysis kinectics and influencing factors of bisphenol S in aqueous solutions. **Journal of environmental science**, v. 24, p. 846-851, 2012.

110. KARLSSON, S. A.; ÖBERG, G. UV-light induced mineralization of organic matter bound chlorine in Lake Bjän, Sweden—a laboratory study. **Chemosphere,** v. 52, n. 2, p. 463-469, 2003.

111. MALPASS, G. R.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C.; MACHADO, S. A.; MOTHEO, A. J. Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA). **Journal Hazardous Materials,** v. 167, n. 1-3, p. 224-9, 2009.

112. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; GOMES, L.; AZEVEDO, E. B.; VILELA, W. F. D.; FUKUNAGA, M. T.; GUIMARAES, J. R.; BERTAZZOLI, R.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the commercial herbicide atrazine. **Water science & Technology,** v. 62, p. 2729-2736, 2010.

113. VELICHENKO, A. B.; DEVILLIERS, D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide. **Journal of Fluorine Chemistry,** v. 128, n. 4, p. 269-276, 2007.

114. AMADELLI, R.; MALDOTTI, A.; MOLINARI, A.; DANILOV, F.I.; VELICHENKO, A.B. Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on O_2 evolution at β-PbO_2 anodes in acid media. **Journal of electroanalytical Chemistry,** v. 534, p. 1-12, 2002.

115. HONG, X.; ZHANG, R.; TONG, S.; MA, C. Preparation of Ti/PTFE-F-PbO2 electrode with a long life from the sulfamic acid bath and its application in organic degradation. **Chinese Journal of Chemical Engineering,** v. 19, n. 6, p. 1033-1038, 2011.

116. SONG, S.; ZHANG, L.; HE, Z.; LIN, L.; TU, J.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; XU, L. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO2-Sb/PbO_2 electrodes. **Journal Hazardous Materials,** v. 175, n. 1-3, p. 614-21, 2010.

117. SCIALDONE, O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. **Electrochimica Acta,** v. 54, n. 26, p. 6140-6147, 2009.

118. YANQING CONG, W. Z. Electrocatalytic generation of radical Intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride. **Journal of Physical and Chemical C,** v. 111, p. 3442-3446, 2007.

119. GREBEL, J. E.; PIGNATELLO, J.J.; MITCH, W.A. Effect oh halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation process in saline waters. **Environmental Science Technology,** v. 44, p. 6822-6828, 2010.

120. CAÑIZARES, P.; LEOPOLDO; M.; PAZ, R.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology,** v. 81, n. 8, p. 1331-1337, 2006.

121. ZHOU, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. **Separation and Purification Technology,** v. 78, n. 3, p. 290-297, 2011.

122. GOLDIN, M. M.; KHUBUTYA, M.S.; KOLESNIKOV, V.A.; ABAKUMOV, M. M.; EVSEEV, A.K.; VOLKOV, A. G. Indirect electrochemical synthesis of active oxygen in dilute sulfate solutions. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 39, n. 2, p. 185-189, 2008.

123. SALES SOLANO, A. M.; COSTA, A. C. K.; VIEIRA, M. J.; PERALTA-HERNANDEZ, J.M.; RIBEIRO, S. D.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 130-131, p. 112-120, 2013.

124. MUNICHADRAIAH, N. Potentiodynamic behaviour of B-lead dioxide in neutral media at positive potencials. **Journal electroanalytic Chemistry,** v. 309, p. 199-211, 1991.

125. ZHAO, G.; ZHANG, Y.; LEI, Y.; LV, B.; GAO, J.; ZHANG, Y.; LI, D. Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, hight oxygen evolution potencial, and oxidation capability. **Environmental Science. Technology,** v. 44, p. 1754-1759, 2010.

126. SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 650, p. 152-158, 2010.

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

128. CAÑIZARES, P.; GARCÍA GOMES, J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M.A. Electrochemical oxidation of aqueous carboxilic acid wastes using diamond thin- film electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 42, p. 956-962, 2003.

129. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; QUIROZ, M.A.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S. BATTISTI, A. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO_2, Pb/PbO_2 and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta,** v. 50, n. 4, p. 949-956, 2004.

130. SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GUARISCO, C.; RANDAZZO, S.; FILARDO, G. Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: Role of operative parameters. **Electrochimica Acta,** v. 53, n. 5, p. 2095-2108, 2008.

131. CAÑIZARES, P.; GARCÍA GOMES, J.; SÁEZ, C.; RODRIGO M.A. Electrochemical oxidation os several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 33, p. 917-927, 2003.

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

133. XU, L. J.; CHU, W.; GRAHAM, N. A systematic study of the degradation of dimethyl phthalate using a high-frequency ultrasonic process. **Ultrason Sonochem,** v. 20, n. 3, p. 892-9, 2013.

134. WU, D.; HU, B.; ZHENG, P.; QAISAR, M. Anoxic biodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by activated sludge cultures under nitrate-reducing conditions. **Journal of Environmental Sciences,** v. 19, n. 10, p. 1252-1256, 2007.

135. OTURAN, M. A.; PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. **Electrochimica Acta,** v. 54, n. 2,p132-139.

136. SCIALDONE, O.; GALIA, A.; RANDAZZO, S. Oxidation of carboxylic acids in water at IrO_2–Ta_2O_5 and boron doped diamond anodes. **Chemical Engineering Journal,** v. 174, n. 1, p. 266-274, 2011.

137. RABAAOUI, N.; ALLAGUI, M. S. Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. **Journal Hazardous Materials,** v. 243, p. 187-92, 2012.

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

139. GUINEA, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. **Water Research,** v. 42, n. 1-2, p. 499-511, 2008

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

141. NASR, B.; HSEN, T.; ABDELLATIF, G. Electrochemical treatment of aqueous wastes containing pyrogallol by BDD-anodic oxidation. **Journal Environmental Manage,** v. 90, n. 1, p. 523-30, Jan 2009.

142. AQUINO, J. M. RODRIGO, M. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes. **Chemical Engineering Journal,** v. 184, p. 221-227, 2012. p. 173-182, 2008.

143. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; RODRIGO, M. A. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 39, n. 11, p. 2143-2149, 2009.

144. ROOTS, R.; OKADA, S. Estimation of life times and diffusional distances of radical involved X-Ray-Induced DNA strand breaks or killing of mammalian cells. **Radiation Research,** v. 64, 1975.

145. CAÑIZARES, P.; GARCIA-GÓMES, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wasterwater electro-oxidation process part I. General description and application to inactive electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 43, p. 1915-1922, 2004.

146. CAÑIZARES, P.; GARCIA-GÓMES, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wastewater electro-oxidation process part II. Application to active electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 43, p. 1923-1931, 2004.

147. CANIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. **Water Research,** v. 39, n. 12, p. 2687-703, 2005.

148. POLCARO, A. M. M., M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Kinetic study on the removal of organic pollutants by an electrochemical oxidation process. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 41, p. 2874-2881, 2002.

149. BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J.; IOURTCHOUK, T. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. **Electrochimica Acta,** v. 54, n. 7, p. 2102-2107, 2009.

150. SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. **Chemical Engineering Journal,** v. 166, n. 2, p. 710-714, 2011.

151. VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; Da POZZO, A. Electrochemical treatment of water containing chlorides under non-ideal flow conditions with BDD anodes. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 41, n. 9, p. 1087-1097, 2011.

152. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A. Effect of the Operating Conditions on the Oxidation Mechanisms in Conductive-Diamond Electrolyses. **Journal of The Electrochemical Society,** v. 154, n. 3, p. E37, 2007.

153. TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBÆK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology,** v. 40, n. 1, p. 55-91, 2010.

154. OLIVER, B. G.; CAREY, J. H. Photochemical production chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine. **Environmental Science Technology,** v. 11, p. 893-895, 1977.

155. CHAN, P. Y.; GAMAL EL-DIN, M.; BOLTON, J. R. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process. **Water Research,** v. 46, n. 17, p. 5672-82, 2012.

156. SERRANO, K. M., P. A.; COMNINELLIS, C.; SAVAL, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. **Electrochimica Acta,** v. 48, p. 431-436, 2002.

157. LIN, Y. T.; LIANG, C.; CHEN, J. H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. **Chemosphere,** v. 82, n. 8, p. 1168-72, 2011.

158. SHIH, Y. J.; PUTRA, W. N.; HUANG, Y. H.; TSAI, J. C. Mineralization and deflourization of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) by UV/persulfate oxidation and sequential adsorption. **Chemosphere,** v. 89, n. 10, p. 1262-6, 2012.