Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Estudo da degradação do Ácido Tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos"

FRANCIANE PINHEIRO CARDOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO
2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Prof. Dr. João Grandino Rodas
Reitor da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Sebastião de Sousa Almeida
Diretor da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli
Chefe do Departamento de Química

FRANCIANE PINHEIRO CARDOSO

Estudo da degradação do Ácido Tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

RIBEIRÃO PRETO
2010

Cardoso, Franciane Pinheiro

Estudo da degradação do Ácido Tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos. Ribeirão Preto, 2010.

93 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Eletrooxidação. 2. Ânodo Dimensionalmente estável
3. Diamante dopado com Boro

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: CARDOSO, Franciane Pinheiro

Título: Estudo da degradação do Ácido Tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr._____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof. Dr._____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof. Dr._____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

_____

AGRADECIMENTOS

Aparentemente, uma dissertação é fruto de trabalho individual, porém, muitas pessoas são importantes para que o trabalho seja concluído. Grande é a minha lista de agradecimentos (o que me torna uma pessoa de sorte), e, correndo o inevitável risco de omissão, agradecerei nominalmente cada uma delas.

Primeiramente à Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que me foram concedidas.

Aos meus pais Evandro e Cida, exemplo de honestidade e força, não poderia deixar de agradecer o amor incondicional, todos os ensinamentos, todo o apoio, e acima de tudo por sempre acreditarem em mim.

Aos meus irmãos André e Douglas a quem amo muito, pela paciência e compreensão ao longo desses anos.

Existem pessoas em nossas vidas que nos deixam felizes pelo simples fato de existirem e estar ao nosso lado. A você Renato, não tenho palavras para agradecer o amor, o carinho, o apoio, o companheirismo e acima de tudo a presença constante em minha vida.

Ao Prof. Paulo Olivi, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa e acima de tudo pela confiança.

Em especial à Élen, Thiaguinho e Neto, difícil de agradecer por tudo, toda paciência, companheirismo, e principalmente pela amizade que construímos e que jamais esquecerei. À Carla que mesmo longe sempre esteve presente, e muito me ajudou.

Aos queridos amigos do laboratório de Eletrocatálise e Eletroquímica Ambiental com os quais convivi nesses anos de mestrado: Fá, Juliane, Lívia, Carô, Fernando (Carmona), Carlos (Perê), André (Sttopa), Thiago, Ângelo, Luíza, Paulo, Gabi, obrigada pela acolhida e amizade.

E ainda, não poderia deixar de agradecer as duas grandes companheiras de república, Dany e Juliana, obrigada pela paciência, e acima de tudo pela amizade.

À Prof. Adalgisa Rodrigues de Andrade que sempre se fez presente, e pelas sugestões apresentadas no exame de qualificação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos os colegas e familiares que direta ou indiretamente fizeram parte dessa conquista.

Muito Obrigada!

O Homem é parte da natureza e sua guerra contra a natureza é inevitavelmente uma guerra contra si mesmo...

Temos pela frente um desafio como nunca a humanidade teve, de provar nossa maturidade e nosso domínio, não da natureza, mas de nós mesmos.

A Primavera Silenciosa
- Rachel Carson -

RESUMO

CARDOSO, F. P. **Estudo da degradação do Ácido Tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos.** 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

Este trabalho investigou a oxidação eletroquímica do ácido tânico em eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estáveis (ADE) a base de SnO_2 e IrO_2 e eletrodos de Diamante Dopado com Boro (BDD). As eletrólises foram feitas em modo galvanostático em função de parâmetros como densidade de corrente e concentração de cloreto. A oxidação eletroquímica do ácido tânico foi capaz de promover a diminuição da concentração de fenóis totais, Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de oxigênio (DQO). Para os ADE os melhores resultados de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) foram nas condições em que se utilizou 300 ppm de cloreto e densidade de corrente de 25 mA cm^{-2}. No entanto houve a formação de compostos organoclorados que não foram degradados com maiores tempo de reação. Para os eletrodos de BDD, obteve-se a remoção de aproximadamente 98% de COT após 10 horas de reação à 75 mA cm^{-2}, na ausência de cloreto. Maiores remoções de COT são obtidas com o aumento da densidade de corrente. Eletrólises na presença de cloreto removeram quase 100% do COT em tempos menores de reação. Análises de compostos organohalogenados (AOX) mostraram que não houve a formação de compostos organoclorados. Menores densidades de corrente apresentaram maiores Eficiência de Corrente (EC) e menor Consumo de Energia (CE). As eletrólises na presença de cloro apresentaram melhores resultados de EC que na ausência do mesmo. A oxidação fotoeletroquímia do ácido tânico em eletrodos do tipo ADE de composição nominal Ti/ $Sn_{0,7}$ $Ir_{0,3}$ O_2 também foi investigada nesse trabalho. O tratamento fotoeletroquímico foi realizado utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W como fonte de irradiação. A variação da corrente não mostrou diferença significativa na oxidação do ácido tânico. A variação da concentração de cloreto no eletrólito suporte influenciou de forma acentuada a oxidação do ácido tânico. O tratamento fotoeletroquímico se mostrou mais eficiente na remoção de COT que os tratamentos eletroquímico e fotoquímico. No tratamento fotoeletroquímico ocorreu a formação de AOX no início da reação, no entanto com o passar do tempo esses compostos foram degradados.

Palavras-chave: Eletrooxidação. Ânodo Dimensionalmente estável. Diamante dopado com Boro

ABSTRACT

CARDOSO, F. P. **Study of the degradation of tannic acid by electrochemistry and photoelectrochemical process.** 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

This study investigated the electrochemical oxidation of tannic acid on electrodes of the Dimensionally Stable Anode (DSA) type based on SnO_2 and IrO_2 as well as on boron doped diamond (BDD) electrodes. The electrolyses were performed in the galvanostatic mode, as a function of such parameters as current density and chloride concentration. The electrochemical oxidation of tannic acid was able to promote the reduction of the concentration of total phenolics, total organic carbon (TOC), and chemical oxygen demand (COD). For the DSA the best results of Total Organic Carbon (TOC) removal were achieved at 300 ppm chloride and current density of 25 mA cm^{-2}. However, organochlorine compounds were formed and were not degraded with increased reaction times. For the BDD electrodes, the removal of approximately 98% TOC was obtained after 10 hours of reaction at 75 mA cm^{-2}, in the absence of chloride. Major TOC removals were obtained with increasing current density. Electrolyses in the presence of chloride removed almost 100% TOC in shorter reaction times. Analysis of organohalogen compounds (AOX) showed no formation of organochlorine compounds. Lower current densities led to higher current efficiency (CE) and lower Energy Consumption (EC). The electrolyses in the presence of chlorine produced better CE results than those performed in the absence of chlorine. The photoelectrochemical oxidation of tannic acid in ADE-type electrodes of nominal composition Ti / $Sn_{0.9}$ $Ir_{0.3}$ O_2 was also investigated in this work. The photoelectrochemical treatment was performed using a high pressure mercury vapor lamp 125 W as the source of irradiation. The variation in current revealed no significant difference in the oxidation of tannic acid. The variation in chloride concentration in the electrolyte markedly influenced the oxidation of tannic acid. The photoelectrochemical treatment was more efficient for TOC removal than the electrochemical and photochemical treatments. Formation of AOX occurred at the beginning of the photoelectrochemical treatment, but over time these compounds were degraded.

Keywords: Electrooxidation. Dimensionally Stable Anode (DSA). Boron Doped Diamond (BDD).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo da fotooxidação do íon nitrito e fotoredução da água pela aplicação de uma corrente segundo Sun(2000). 20

Figura 2. Estrutura química do ácido tânico (AT). 27

Figura 3. Modelo da placa de titânio usada como suporte dos eletrodos.....30

Figura 4. Representação esquemática de um eletrodo recém preparado. 33

Figura 5. Esquema da célula Eletroquímica utilizada. 34

Figura 6. Esquema do reator fotoeletroquímico. 37

Figura 7. Curva de calibração para determinação de ácido tânico. 38

Figura 8. Voltamograma cíclico dos eletrodos Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 em meio de H_2SO_4 0,1mol L^{-1} 40

Figura 9. Voltamograma cíclico dos eletrodos (a)Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e (b) Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 em meio de H_2SO_4 0,1mol L^{-1}e 300ppm de cloreto , a uma velocidade de varredura v= 50 mVs^{-1}. 41

Figura 10. Voltamograma cíclico do eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.....42

Figura 11. Voltamograma cíclico do eletrodo de Diamante dopado com Boro (BDD) em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e Ácido Tânico 60 ppm. 43

Figura 12. Voltamograma cíclico dos eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) e ADE em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a uma velocidade de varredura v= 100 mV s^{-1}. 44

Figura 13. Efeito da concentração de cloreto na degradação do ácido tânico para os eletrodos (a)Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e (b) Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2, após 3 horas de eletrólise com 100 ppm de AT.....45

Figura 14. Efeito da densidade de corrente na degradação do ácido tânico na presença de 300 ppm de cloreto após 3 horas de eletrólise. 47

Figura 15. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de COT para os eletrodos (a) Ti/ $Sn_{0.9}Ir_{0.1}$ O_2 e (b) Ti/ $Sn_{0.7}Ir_{0.3}$ O_2 na presença de 300 ppm de cloreto. 48

Figura 16. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de COT na ausência de cloreto. 49

Figura 17. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de DQO na presença de 300 ppm de cloreto.....49

Figura 18. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de ácido tânico para os eletrodos (a) Ti/ $Sn_{0.9}Ir_{0.1}O_2$ e (b) Ti/ $Sn_{0.7}Ir_{0.3}O_2$ na presença de 300 ppm de cloreto. 51

Figura 19. Efeito do tempo de eletrólise na formação de organoclorados na presença de 300 ppm de cloreto. 52

Figura 20. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de COT na ausência de cloreto. 54

Figura 21. Curvas de corrente-voltagem para determinação de k_m na célula eletroquímica. 55

Figura 22. Valores de corrente limite em função do tempo para diferentes densidades de corrente.....57

Figura 23. Efeito da densidade de corrente na eletrooxidação de 100 ppm de ácido tânico. (A) DQO/DQO_0 e (B) ICE em função do tempo de eletrólise na ausência de cloreto. 59

Figura 24. Influência da presença de cloreto na remoção de COT em eletrólises com eletrodo de BDD. 60

Figura 25. Formação de compostos organoclorados na eletrooxidação do ácido tânico na presença de cloreto para eletrodos de óxido ADE e BDD. 61

Figura 26. Influência da densidade de corrente nos valores de eficiência de corrente na eletrooxidação do ácido tânico sobre BDD na ausência de íons cloreto. 63

Figura 27. Influência da presença de cloreto nos valores de eficiência de corrente na eletrooxidação do ácido tânico sobre BDD, utilizando 25 mA cm^{-2} de densidade de corrente.....64

Figura 28. Valores de eficiência de corrente (EC) e consumo de energia (CE) para diferentes densidades de corrente, no tratamento eletroquímico do ácido tânico. 65

Figura 29. Efeito da densidade de corrente na remoção de COT na presença de 300 ppm cloreto, no tratamento fotoeletroquímico. 68

Figura 30. Remoção de COT para diferentes concentrações de cloreto em função do tempo, aplicando uma corrente de 2A no tratamento fotoeletroquímico. 70

Figura 31. Efeito da concentração de cloreto em diferentes valores de corrente na remoção de carbono orgânico total. 71

Figura 32. Efeito da corrente na formação de compostos organoclorados na presença de 300 ppm de cloreto. 72

Figura 33. Efeito da concentração de cloreto na formação de compostos organoclorados. 74

Figura 34. Remoção de carbono orgânico total (COT), para diferentes processos de tratamento, realizados na mesma célula eletroquímica de 600 mL. 76

Figura 35. Gráfico da Eficiência de Corrente (a) e Consumo de Energia (b) em função da densidade de corrente e concentração de cloro, no tratamento fotoeletroquímico do AT após 4 horas de reação. 79

Figura 36. Relação TOC/AOX em mol L^{-1} de C por mol L^{-1} de cloreto (a) concentração de 300 ppm de cloreto (b) concentração de 60 ppm de cloreto. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Sistemas de tratamentos por processos oxidativos avançados (POA) 5

Tabela 2 - Densidades dos óxidos estudados neste trabalho[74]. 32

Tabela 3 - Poder de oxidação de materiais anódicos utilizados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido[55]. 53

Tabela 4 - Equações que descrevem ICE e DQO durante a oxidação de compostos orgânicos sobre BDD. 58

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
AT	Ácido Tânico
AOX	Adsorbale Organic Halogen
BDD	Boron Doped Diamond
BC	Banda de Condução
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BV	Banda de Valência
CE	Consumo de Energia
cm	centímetro
COT	Carbono Orgânico Total
CVD	Deposição Química a partir da Fase Vapor
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E	Potencial Elétrico
EA	Eletrodo Auxiliar
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ET	Eletrodo de Trabalho
FIERGS	Federação das Indústrias do Rio Grande do Sul
g	Grama
h	Hora
i	Corrente
I	Densidade de corrente
L	Litro
m	Metro
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mA	Miliampére

NBB	Naftol Blue Black
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão
RDCl	Reação de desprendimento de cloro
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO..... 1
1.1.Tratamento de Efluentes 3
1.2.Processos Oxidativos Avançados.....5
1.2.1 O Processo Eletroquímico.....6
1.2.2. O Processo Fotoeletroquímico.....19
1. 3. Métodos de Análise 23
1.3.1. Análise de Carbono Orgânico Total (COT) 23
1.3.2.Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO).....24
1.3.3.Análise de Fenol 25
1.3.4. Análise de Substâncias Organoalogenadas Adsorvíveis (AOX) 25
2. OBJETIVO..... 27
3. MATERIAIS E MÉTODOS 28
3.1. Parte 1 28
3.1.1. Preparação dos eletrodos de óxido (ADE) 28
3.1.2.Preparação dos Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (BDD).....33
3.1.3. Tratamento Eletroquímico e equipamentos.....33
3.2. Parte 2 35
3.2.1. Preparação dos eletrodos de óxido (ADE) 35
3.2.2. Montagem do Reator.....36
3.3. Análise de Demanda Química de Oxigênio.....37
3.4. Análise de Fenol.....38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....39
4.1. Parte 1 39
4.1.1. Caracterização Eletroquímica (ADE e BDD).....39
4.1.2. Eletrólises 44

4.1.3. Considerações Parciais 66
4.2. Parte 2 67
4.2.1. Tratamento Fotoeletroquímico 67
4.2.2. Tratamento Fotoeletroquímico vs. Eletroquímico 75
4.2.3.Considerações Parciais 82
5. CONCLUSÕES 84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 86

1.INTRODUÇÃO

A indústria do couro e a geração de resíduos:

Sendo uma das maiores produtoras de couro bovino do mundo, a indústria brasileira de couro possui cerca de 450 curtumes, sendo que cerca de 80% são considerados de pequeno porte (entre 20 e 99 empregados – classificação da FIERGS e SEBRAE)[1]. Além dos curtumes como atividades autônomas de negócio, observa-se também a ação de frigoríficos como curtidores. O curtimento do couro é necessário para que a pele animal seja transformada em couro e, após passar por processos de limpeza e estabilização, possam ser utilizadas para acabamentos em geral como confecções de calçados, peças de vestuário, estofamento de automóveis, bem como outros artigos[1]. O processamento da pele é normalmente dividido em três etapas principais nas quais muitas substâncias químicas são utilizadas, podendo destacar: cloretos, amônia, íons crômio, tensoativos, ácido fórmico, óleos sulfonados, resinas acrílicas, microbiocidas, taninos naturais e/ou sintéticos, corantes, etc.

De acordo com o Centro Tecnológico do Couro, SENAI- Rio Grande do Sul, o consumo total médio de água atual do setor brasileiro está estimado em 25-30m^3 água/t pele salgada (refere-se à pele salgada, aquela pele que passou por um pré-tratamento com Cloreto de Sódio (NaCl) para ser conservada). Desta forma, verifica-se que a água é um insumo importante na operação de curtumes e, dependendo de sua produção e do local onde opera, o impacto nas mananciais da região pode ser significativo por possuir elevados teores de matéria orgânica. Dentre os compostos mencionados anteriormente, os taninos merecem destaque, pois além de serem utilizados nos curtumes, são agentes precipitantes

de proteínas, possuem propriedades quelantes, são antioxidantes[2] biológicos e ainda reagem facilmente com cloretos formando organoclorados.

Taninos:

Taninos são fenóis poliméricos solúveis em água[3] considerados tóxicos em plantas devido a habilidade de complexar e precipitar proteínas de soluções aquosas [4]. São compostos de alta massa molar que contêm suficientes grupos hidroxila fenólica, que permitem a formação de ligações cruzadas estáveis com proteínas[5]. Na forma não oxidada os taninos reagem com as proteínas através de ligações de hidrogênio e/ou ligações hidrofóbicas. Quando oxidados, os taninos se transformam em quinonas, as quais formam ligações covalentes com alguns grupos funcionais das proteínas[6]. Os taninos podem ser classificados como hidrolisáveis e não hidrolisáveis[7]. O ácido tânico é um típico tanino hidrolisável, o qual é quebrado por enzimas ou de forma espontânea[7]. Os taninos não hidrolisáveis ou condensados (flavolanos) estão presentes na fração da fibra alimentar de diferentes alimentos podendo ser considerados indigeríveis ou pobremente digeríveis[8].

São poucos os efeitos de taninos em seres humanos devido ao consumo anormal de fenóis de plantas[9], embora a dieta humana, geralmente seja constituída de vários alimentos que possuem grande quantidade de tal composto, tais como, feijões secos, ervilhas, cereais, folhas, vegetais verdes, café, chá, cidra e alguns tipos de vinho[2]. A presença de taninos em leguminosas e cereais tem causado efeitos adversos no sabor, cor e qualidade nutricional e portanto tem recebido considerável atenção[10].

Compostos fenólicos possuem, atividade antioxidante[11], que podem ser empregadas em diversos alimentos já que antioxidantes sintéticos vêm apresentando certos inconvenientes. Estudos têm demonstrado que substâncias antioxidantes sintéticos podem

causar efeitos adversos em animais, como por exemplo, hemorragia massiva nas cavidades pleurais e peritoneais[12] ou extensa proliferação de células no pulmão, com mudanças bioquímicas, atuando como agente promotor no desenvolvimento de adenoma[13]. Desta forma a substituição dos mesmos por compostos naturais com atividade antioxidante como os compostos fenólicos seria uma boa alternativa.

Os compostos fenólicos podem ainda, reagir com cloro para formar substâncias organocloradas, as quais são sintetizados pelo homem, não ocorrendo naturalmente no ambiente. Podem ser divididos em compostos de baixa e alta massa molar; os de baixa massa molar afetam o ambiente e principalmente a atmosfera devido a sua alta volatilidade e grande potencial acumulativo, sendo representados principalmente pelos solventes industriais e freons (também conhecidos por clorofluorcarbonos). Já aqueles de alta massa molar, representados principalmente pelos pesticidas, afetam mais os ambientes aquáticos[14]. Os impactos citados anteriormente se devem a três características básicas dos compostos organoclorados: persistência ambiental, bioacumulação e alta toxicidade. A baixa degradação destes compostos por processos bióticos e abióticos é a principal responsável pela persistência destes no ambiente, e ainda devido a sua lipofilicidade eles podem ser absorvidos pelos organismos e causar diversas toxicidades dependendo da espécie envolvida.

1.1.Tratamento de Efluentes

Devido à grande atenção e preocupação que os problemas ambientais têm despertado em todo o mundo, existe hoje uma crescente busca por projetos e pesquisas que

possam minimizar a grande emissão de carga poluidora gerada por todos os setores potencialmente prejudiciais ao ambiente.

Embora problemas como o aquecimento global e a destruição da camada de ozônio tenham sido mais divulgados, não podemos omitir o grande problema relacionado à poluição das águas, causado principalmente pelas atividades industriais. Segundo previsão feita pela Companhia de Saneamento de São Paulo (SABESP), em 2010 estima-se que a demanda de água será superior à capacidade hídrica das mananciais do estado. Nesse contexto, as indústrias de couro merecem destaque devido ao volume de efluentes gerados, os quais, quando incorretamente descartados causam sérios problemas de contaminação ambiental[1]. Os efluentes produzidos por esse setor industrial caracterizam-se pela presença de sal (cloreto de sódio), ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico), ácidos orgânicos (láctico e fórmico), cromo e/ou taninos (orgânicos polifenólicos), proteínas e eventualmente, alguns fungicidas (orgânicos aromáticos), em pequenas quantidades. São águas turvas, de cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanhas (curtimento por taninos), que apresentam pH ácido, podendo ter altas concentrações de DQO e DBO, conforme o curtente utilizado[1].

Devido aos impactos ambientais descritos acima, há a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes. Entre os processos de tratamentos utilizados industrialmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que têm a capacidade de oxidar os compostos orgânicos. No entanto, esses tratamentos apresentam desvantagens como o alto custo da incineração e, quanto ao tratamento biológico, longo tempo para que o efluente atinja os padrões exigidos[15].

1.2.Processos Oxidativos Avançados

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA) se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características diversas. Na literatura são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis e farmacêuticas, utilizando os POA [16]. Esses processos baseiam-se na formação de radicais hidroxilas (OH•), agentes altamente oxidantes, capazes de oxidar os contaminantes formando moléculas menores e menos poluentes ou mesmo mineralizá-los, transformando em CO_2 e água. Os POA se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos com geração de radicais hidroxila, com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 1:

Tabela 1- Sistemas de tratamentos por processos oxidativos avançados (POA)

HOMOGÊNEO		**HETEROGÊNEO**	
Com irradiação	**Sem irradiação**	**Com irradiação**	**Sem irradiação**
O_3/UV	O_3/H_2O_2	TiO_2/ UV/ O_2	Eletro-fenton
H_2O_2/UV	O_3/OH^-	Tratamento Fotoeletroquímico	Tratamento Eletroquímico
O_3/H_2O_2/UV	H_2O_2/Fe^{2+}	Catalisador/H_2O_2/UV	___
UV	___	___	___

Devido a característica química comum dos POA de gerar radicais hidroxilas, esses processos podem ser utilizados para diferentes tipos de sistemas de tratamento. Radicais

hidroxilas são excelentes espécies reativas, pois não possuem seletividade ao ataque de moléculas orgânicas[17]. Além disso, esses processos apresentam grande versatilidade, uma vez que podem oferecer diferentes caminhos para a geração de radicais hidroxilas permitindo uma melhor aplicação em sistemas específicos de tratamento. Outra vantagem dos POA é sua aplicação em efluentes com baixa carga orgânica (≤ 5.0 g L^{-1}).

1.2.1 O Processo Eletroquímico

Os processos eletroquímicos têm recebido atenção crescente nos últimos anos, pois representam uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes aquosos industriais. Esses métodos apresentam as seguintes vantagens[18,19,20]:

- **Versatilidade:** Estes métodos podem ser utilizados para tratar efluentes líquidos e sólidos, por meio da oxidação direta ou indireta de substratos, geralmente orgânicos; redução e eletrodeposição de metais e separação de fases. Esses processos podem inclusive desempenhar a função de biocida.
- **Automaticidade:** O potencial elétrico (E) e a corrente (i) são os dois principais parâmetros presentes nos processos eletroquímicos. Esses são de fácil aquisição e controle.
- **Eficiência energética:** Métodos eletroquímicos trabalham a baixas temperaturas se comparados a alguns processos, como por exemplo, a incineração. O potencial pode ser controlado e as células e eletrodos podem ser projetados de forma a minimizar o consumo de energia.

- **Custo reduzido:** Sistemas eletroquímicos são dispendiosos quando comparados a sistemas biológicos devido ao alto custo de energia. As suas vantagens, porém, para o tratamento de compostos resistentes à biodegradação, podem torná-los competitivos. Nesses casos, os métodos eletroquímicos podem ser utilizados juntamente com outros métodos como uma das etapas do processo de tratamento, o que deve contribuir para o aumento da eficiência de degradação e para a diminuição do custo total do tratamento.

Os processos de oxidação eletroquímica podem ser utilizados no tratamento de efluentes com elevadas concentrações de espécies potencialmente poluentes, possibilitando, principalmente, a oxidação de espécies orgânicas como o ácido tânico. Estes processos podem ser subdivididos de forma simplista em duas categorias principais: oxidação direta no ânodo e oxidação indireta. Na oxidação direta, ocorre à oxidação de moléculas de água pelos sítios ativo do eletrodo resultando na formação de radicais hidroxila adsorvidos, os quais podem oxidar o contaminante ou resultar no desprendimento de oxigênio. Já na oxidação indireta, são gerados oxidantes fortes, tais como, $Cl\cdot$, O_3 , etc. que reagem homogeneamente com o material orgânico[21].

A oxidação eletroquímica direta de compostos orgânicos pode ocorrer segundo Comninellis[22] em três passos principais por meio de um mecanismo no qual a primeira etapa é a oxidação de moléculas de água sobre a superfície do eletrodo (MO_x) de acordo com a equação 1[21]:

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x[\cdot OH] + H^+ + e^- \quad (1)$$

Os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio presente no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do ·OH para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior de acordo com a equação 2[20,21]:

$$MO_x[\cdot OH] \rightarrow MO_x[O] + H^+ + e^- \quad (2)$$

O óxido superior formado tem a capacidade de oxidar compostos orgânicos (R) sem promover total mineralização (equação 3)[20]:

$$MO_x[O] + R \rightarrow RO + MO_x \quad (3)$$

É possível ainda que os radicais hidroxilas eletrogerados oxidem diretamente os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água, como indicado na equação 4:

$$MO_x[\cdot OH] + R \rightarrow MO_x + m\,CO_2 + n\,H_2O + H^+ + e^- \quad (4)$$

Os eletrodos nos quais ocorrem a oxidação de compostos orgânicos sem mineralizá-los totalmente são chamados de eletrodos ativos para o desprendimento de oxigênio. Um exemplo desse tipo de eletrodo é $Ti/TiRuO_2$[23].

No entanto, eletrodos onde não ocorrem transições e eles atuam simplesmente como um poço de elétrons, são chamados de eletrodos não ativos. Esses poços de elétrons fazem com que eles exibam alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de O_2[24]. Um exemplo desse tipo de eletrodo é o Ti/PbO_2[25].

A oxidação eletroquímica indireta de poluentes orgânicos ocorre via eletrogeração *in situ* de espécies catalíticas que apresentam elevado poder oxidante. Embora um grande número de oxidantes eletrogerados possam ser usados, tais como reagente de Fenton e ozônio, o íon hipoclorito é o oxidante mais frequentemente empregado no tratamento de efluentes aquosos. O mecanismo de eletrogeração do ClO^- a partir de uma solução contendo íons cloreto envolve as seguintes etapas[26,27]:

$$Cl^- \rightarrow Cl_{ads} + e^- \quad (5)$$

$$Cl^- + Cl_{ads} \rightarrow Cl_2 + e^- \quad (6)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+ \quad (7)$$

O ácido hipocloroso se dissocia originando o ânion hipoclorito:

$$HClO \rightarrow ClO^- + H^+, pK_a(25\ ºC) = 3,2 \times 10^{-8} \quad (8)$$

A presença das espécies Cl_2, HClO e ClO^- é dependente do pH. Todas essas espécies de cloro são referidas como cloro ativo[28].

Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE):

O uso de eletrodos de óxido, tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE), na oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas é bastante viável, uma vez que esses eletrodos apresentam elevada atividade catalítica, elevada estabilidade frente ao processo de corrosão anódica e excelente estabilidade mecânica. Esses eletrodos são constituídos basicamente por um suporte metálico, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositado

por deposição térmica, os precursores dissolvidos em solvente apropriado, formando uma camada de óxido eletricamente condutor[23,26]. Além desse óxido eletricamente condutor, são adicionados os chamados moduladores, óxidos como SnO_2, TiO_2, Ta_2O_5 e PbO_2 cuja função é proporcionar características eletródicas mais eficientes, relacionadas ao tempo de vida, estabilidade mecânica e atividade catalítica[29]. Estudos têm mostrado que poluentes orgânicos podem ser mineralizados sobre esses ânodos por oxidação indireta, usando íons cloreto como mediador inorgânico. Como exemplo podemos citar estudos de oxidação eletroquímica do surfactante dodecilbenzenossulfonato de sódio sobre Ti-RuO_2-SnO_2 que mostraram que na presença de íons cloreto o surfactante foi completamente mineralizado. Nesse estudo verificou-se ainda, por meio de análises de cromatografia gasosa, a formação de traços de compostos organoclorados. Entretanto eles foram degradados durante a eletrólise[30].

A completa oxidação de fenol foi atingida por meio de eletrooxidação mediada por cloreto utilizando o ADE Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2. Nesse estudo também foi constatado a formação de compostos organoclorados sendo que há a formação de grande quantidade desses no início da eletrólise, porém eletrólises prolongadas levam a diminuição do nível desses compostos[31].

Oliveira *et al.*[28] utilizaram eletrodos do tipo Ti/$Sn_{(1-x)}Ir_xO_2$ (x= 0,01; 0,05; 0,10 e 0.30) para degradar o corante vermelho ácido 29 na presença de 0,5 mol L^{-1} de íons cloreto. Esses estudos mostraram que uma maior quantidade de cloreto é produzida com eletrodos que possuem menor quantidade de irídio em sua composição. Durante a degradação do corante observou-se, depois de 5 minutos, total supressão dos sinais de absorbância característicos do grupo cromóforo de corante (530, 514 e 371 nm).

Método de Preparação:

Um dos principais métodos de preparação de eletrodos recobertos por óxido, consiste no método de decomposição térmica de cloretos. Entretanto a volatilidade do precursor $SnCl_4$ é um problema no caso da preparação de eletrodos contendo SnO_2, podendo resultar em uma composição diferente da desejada[32]. Sendo assim, diferentes alternativas para simplificar a preparação de eletrodos tem sido propostas, com o objetivo de obter eletrodos mais estequiométricos, com área superficial mais homogênea, maior tempo de vida em condições drásticas de eletrólise, dentre outras características desejáveis a um eletrodo.

Um método que tem sido bastante utilizado para preparação de eletrodos revestidos de óxidos condutores, tendo em vista o problema da volatilidade do $SnCl_4$, é o método de decomposição térmica de precursores poliméricos[33], que baseia-se na deposição de uma solução contendo os íons precursores sobre um suporte metálico que é aquecido. Este aquecimento provoca a evaporação do solvente e a formação do óxido.

O método de decomposição térmica de precursores, também chamado método Pechini tem sido bastante utilizado para a obtenção de eletrodos constituídos por filmes finos de óxidos[34,35]. O método Pechini é baseado na habilidade dos ácidos orgânicos hidrocarboxílicos em formar quelatos com diversos cátions metálicos. Primeiramente, o cátion do metal de interesse é complexado pelo ácido hidrocarboxílico, em seguida, adiciona-se sob aquecimento, o quelato do metal de interesse a um álcool, e então ocorre uma reação de poliesterificação. Após esta reação, forma-se uma rede polimérica na qual os cátions metálicos ficam uniformemente distribuídos e fortemente incorporados, o que dificulta sua evaporação. Assim, o método Pechini permite a obtenção de filmes uniformes, com superfícies homogêneas. Neste método, geralmente a matriz polimérica é

obtida através da poliesterificação ente o ácido cítrico e o etilenoglicol. A formação do quelato entre o ácido cítrico e o metal ocorre através da dissolução do sal do metal de interesse e uma mistura de ácido cítrico e etilenoglicol a aproximadamente 90^{o}C. A etapa seguinte consiste na reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do etilenoglicol e os grupos carboxílicos do ácido, ocorrendo a temperaturas superiores a 120^{o}C dando origem a rede polimérica.

O método de preparação do eletrodo assim como a composição tem uma grande influência na morfologia, na estrutura, na atividade, no tempo de vida útil e no comportamento eletroquímico do mesmo.

Utilização do SnO_2 e IrO_2:

Óxidos de metais são utilizados como materiais eletródicos devido a algumas características como, alta mobilidade dos elétrons e altos estados de oxidação. Estes materiais geralmente são menos ativos que metais nobres suportados diretamente, entretanto os óxidos apresentam maior resistência ao envenenamento[36]. Misturas de óxidos de metais apresentam ainda, atividade catalítica melhor do que óxidos simples[36].

O dióxido de estanho possui a capacidade de promover eficientemente a oxidação completa de compostos orgânicos e esta característica faz deste óxido um material eletródico promissor para a remoção de espécies orgânicas de efluentes industriais[37]. Além disso, este material é bastante empregado porque além de possuir alto sobrepotencial para reação de desprendimento de oxigênio (RDO), possui grande capacidade de acúmulo de radicais hidroxilas em sua superfície, podendo ser utilizado para decomposição de espécies estáveis[38]. No entanto, o eletrodo de SnO_2 perde rapidamente sua atividade devido ao óxido ser um semicondutor do tipo-n, tendo sua atividade baseada em vacâncias de

oxigênio[39]. A rápida desativação do SnO_2 ocorre devido à incorporação de oxigênio na camada de óxido quando este é submetido a potenciais anódicos, o que torna o óxido de estanho mais estequiométrico e menos condutor. Alguns trabalhos utilizam antimônio como dopante na camada de SnO_2, com o objetivo de aumentar sua condutividade, estabilidade e o potencial de desprendimento de oxigênio[40]. O antimônio é utilizado, porque sua presença não altera significativamente a estrutura do SnO_2 devido à similaridade entre os raios iônicos do Sb^{5+} (0,71A) e do Sn^{4+} (0,69A). Correa- Lozano *et al.*[41] prepararam ânodos de dióxido de estanho dopados com pentóxido de antimônio (SnO_2-Sb_2O_5) em substratos de Ti e Ti/ IrO_2 para o estudo do tempo de vida útil destes ânodos sob condições galvanostáticas. Estes autores observaram ainda que a presença de IrO_2 entre o substrato de Ti e o (SnO_2-Sb_2O_5) aumentava o tempo de vida útil do ânodo. Eletrodos baseados em IrO_2 e RuO_2 tem mostrado bons resultados para reações de desprendimento de cloro[27] (RDCl), uma característica desejável para reações indiretas por mediadores com alto poder oxidante.

Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD):

Dentre os materiais mais utilizados para oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos, os eletrodos de diamante dopado com boro, têm sido bastante estudados nos últimos anos[42,43,44]. O diamante possui muitas propriedades tecnologicamente interessantes como alta dureza, elevada resistência elétrica, transparência óptica, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa fricção, elevada velocidade de propagação do som, e é quimicamente inerte[45,46]. Além disso, apresenta um grande bandgap, maior que 5 eV, o que o torna um isolante elétrico e, portanto, não poderia ser utilizado como um material eletródico. No entanto, materiais que apresentam um grande valor de bandgap, podem se

tornar condutores quando dopados com certos elementos[47]. A maioria dos trabalhos tem demonstrado bons resultados quando boro é utilizado como dopante,[48,49] e o melhor método para produção de diamante dopado tem sido a Deposição Química a Vapor (CVD), onde alguns elementos como silício, titânio, nióbio, tântalo, molibidênio e carbono vítreo[49] tem sido utilizados como substrato. Estes eletrodos de diamante dopados com boro apresentam algumas características interessantes em relação aos demais materiais, tais como alta estabilidade anódica, além de um grande intervalo de potencial[50]. Assim sendo, o diamante é um material com boas propriedades para eletrossíntse de oxidantes e tratamento de efluentes aquosos[51]. Muitos estudos têm sido realizados para a aplicação deste material no tratamento de efluentes, e estes estudos tem demonstrado eficiente remoção de contaminantes orgânicos por mineralização. Poluentes oxidados por este material incluem, ácido benzóico[51], fenol[50], 4,6-dinitro-o-cresol[52], surfactantes[53], corantes[44] e poliidroxibenzenos[48].

Como já discutido anteriormente, os ânodos podem ser divididos em materiais ativos e não ativos para o desprendimento de oxigênio, dependendo ainda de sua participação na oxidação do contaminante. Quando ocorre a oxidação sem a mineralização total do composto, o material é classificado como eletrodo ativo, enquanto os materiais não ativos são aqueles que atuam apenas como um poço de elétrons, fazendo com que o material exiba um alto sobrepotencial para o desprendimento de oxigênio. Além disso, a dependência das interações entre radicais hidroxilas e a superfície do eletrodo também podem classificar os materiais como ativos e não ativos. Eletrodos não ativos são aqueles que apresentam fraca interação entre a superfície e os radicais hidroxilas, e neste caso a oxidação dos compostos são controladas pelos radicais hidroxilas. Eletrodos de BDD são conhecidos como quimicamente inertes, e por esse motivo são classificados como

eletrodos não ativos ideal, uma vez que não apresentam atividade catalítica para a adsorção de reagentes ou produtos em sua superfície. Os BDD têm se mostrado mais eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos que outros eletrodos. O modelo que tem sido proposto para descrever a oxidação de compostos orgânicos sobre ânodos de BDD assumem que a oxidação de orgânicos e a reação de desprendimento de oxigênio ocorrem exclusivamente pela mediação de radicais hidroxilas, ou seja, o eletrodo não apresenta nenhum caráter ativo. As reações a seguir apresentam o modelo proposto por alguns autores[22], onde a primeira reação é a reação de oxidação de moléculas de água levando a formação de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo:

$$BDD + H_2O \longrightarrow BDD(\bullet OH) + H^+ + e^- \quad (9)$$

Esses radicais hidroxila podem ser consumidos por duas reações: a oxidação do composto orgânico (equação 10), ou a reação de desprendimento de oxigênio (equação 11):

$$BDD(\bullet OH) + R \longrightarrow BDD + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \quad (10)$$

$$BDD(\bullet OH) \longrightarrow BDD + \tfrac{1}{2} O_2 + H^+ + e^- \quad (11)$$

Pode ocorrer ainda, a participação de oxigênio molecular na oxidação dos compostos orgânicos de acordo com as equações 12, 13 e 14:

$$RH + BDD(\bullet OH) \longrightarrow R^* + H_2O + BDD \quad (12)$$

$$R^* + O_2 \longrightarrow ROO^* \quad (13)$$

$$ROO^{*} + R'H \longrightarrow ROOH + R'^{*} \quad (14)$$

Hidroperóxidos orgânicos são relativamente instáveis e a sua decomposição leva a formação de intermediários com menor número de carbonos.

Densidade de Corrente limite (i_{lim}) e constante de transferência de massa (k_m):

A relação entre a densidade de corrente limite e a DQO pode ser obtida a partir da equação 15 [54,55]:

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m\, DQO(t) \quad (15)$$

onde $i_{lim}(t)$ é a densidade de corrente limite (A m^{-2}) em um determinado tempo t, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), k_m é o coeficiente de transferência de massa na célula eletroquímica (m s^{-1}) e DQO(t) é a DQO (mol m^{-3}) da solução eletrolítica no tempo t. De acordo com a densidade de corrente aplicada (i_{appl}), é possível identificar dois regimes operantes:

(i) $i_{appl} < i_{lim}$: a cinética da reação é controlada por transferência de carga, a Eficiência de Corrente (EC) é 100% e a velocidade de remoção de DQO é constante, ou seja, DQO diminui linearmente com o tempo.

(ii) $i_{appl} > i_{lim}$: a cinética da reação é controlada por transferência de massa. Reações secundárias, tais como a reação de desprendimento de oxigênio, começam a ocorrer resultando em uma diminuição da EC em função do tempo. Nesse caso, a diminuição de DQO com o tempo tem um comportamento exponencial.

O coeficiente de tranferência de massa k_m pode ser determinado por meio da técnica de corrente limite de difusão utilizando soluções constituídas por misturas equimolares de ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio. Nessa técnica é aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo e os valores de corrente são registrados. Na célula contendo $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ocorrem as reações a seguir no cátodo e no ânodo respectivamente.

$$[Fe\ (CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (16)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow [Fe\ (CN)_6]^{3-} + e^- \quad (17)$$

Á medida que o potencial de célula aumenta, a corrente do processo redox $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$ também aumenta até atingir um patamar onde ela não varia significativamente com o potencial aplicado. A altura desse patamar é proporcional à concentração de espécies de ferro em solução e é chamada de corrente limite do processo redox para o par $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$. A relação entre k_m, corrente limite e concentração de $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$ é dada pela equação 18:

$$k_m = I_{lim}/\ nFA\ [Fe^{2+}/Fe^{3+}] \quad (18)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação redox para ($[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$, n= 1), F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo (m^2) e $I_{lim}/[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ é o coeficiente angular da reta (A/ mol m^{-3}) construída a partir dos valores de corrente registradas para várias concentrações de $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Método de Preparação dos BDD:

O método de deposição química a partir da fase vapor (CVD) é muito utilizado para a síntese de diamantes[20,56] . Esse método é baseado na deposição de um filme de diamante sobre um substrato sólido, sob condições termodinamicamente metaestáveis, a partir da ativação de uma fase gasosa introduzida em um reator. No início, a síntese de diamante por CVD era realizada exclusivamente sobre substratos de diamante pela decomposição térmica de gases contendo carbono (CH_4 ou CO), a temperaturas entre 600 e 1200 ºC[56]. Existiam alguns incovenientes como: o material era frequentemente contaminado com carbono, sendo necessário fazer algumas interrupções no processo para remover o grafite acumulado, além da velocidade de crescimento dos filmes ser muito baixa para ser de importância comercial (0,01 $\mu m\ h^{-1}$).

Essa técnica foi sendo desenvolvida, utilizando-se substratos diferentes de diamante e conseguindo-se velocidades de deposição comercialmente práticas (>0,01 $\mu m\ h^{-1}$). Novos métodos para síntese de diamante foram desenvolvidos, no entanto qualquer que seja o método, a temperatura do substrato deve ser mantida entre 700 e 1200ºC durante a síntese, e o gás precursor deve estar diluído em excesso de hidrogênio.

A obtenção de um filme de diamante policristalino, é muito desejada, e sua morfologia dependerá fortemente das condições de crescimento empregadas. A velocidade de crescimento é um dos principais fatores a ser considerado, já que a qualidade (quantidade de carbono sp^3) do filme gerado diminui com o aumento da velocidade de crescimento. Sendo assim, o desafio das técnicas de síntese de diamante é o aumento da velocidade de crescimento dos filmes a fim de tornar o processo economicamente viável, sem, contudo, diminuir a qualidade dos filmes. Atualmente as velocidades de crescimento dos filmes de diamante são da ordem de 0,1 a 1000 $\mu m\ h^{-1}$ [20] .

A dopagem dos filmes de diamante com boro tem sido realizada como objetivo de tornar o diamante um material condutor. A dopagem pode ser atingida pela adição de B_2H_6 ou $B(OCH_3)_3$ à corrente de gás de alimentação, ou depositando boro em pó nas bordas do substrato, antes que ele seja introduzido na câmara de CVD.

A escolha do substrato é outro fator importante na síntese dos eletrodos de diamante. Um substrato tem a função de favorecer o fluxo de corrente até o eletrodo depositado e servir de suporte mecânico. Atualmente, o silício é o material mais empregado como substrato, no entanto esse material é muito frágil e por isso sua utilização na indústria é limitada. Outros materiais que também tem sido empregados como substrato são o titânio e o nióbio[57,58].

1.2.2. O Processo Fotoeletroquímico

Tendo em vista a principal desvantagem do processo fotocatalítico, que consiste na rápida recombinação dos pares elétrons-buracos, várias tentativas de solucionar esse problema têm sido testadas. Uma delas consiste em aplicar um método adicional, como por exemplo o eletroquímico, no qual uma corrente é aplicada através de um fotoânodo sobre o qual um catalisador é suportado afim de fotogerar elétrons que devem ser destinados ao cátodo[59]. Essa movimentação de elétrons do ânodo para o cátodo, melhora a eficiência da separação das cargas eletrogeradas, ou seja, diminui a possibilidade de recombinação dos pares elétrons-buracos, melhorando o processo fotocatalítico, que se denomina então processo fotoeletrocatalítico. A Figura 1 apresenta um esquema desse processo.

Além do problema da recombinação do par elétron/buraco, outra dificuldade relacionada a fotocatálise, e que aumenta a busca por alternativas para melhorar esse processo, é o emprego de catalisadores na forma de suspensão, o que gera um futuro problema na separação desse material. Sendo assim, alguns trabalhos tem mostrado a utilização de TiO_2 imobilizado sobre um substrato[60,61]. Ao utilizar o material imobilizado, pode-se aplicar uma corrente sobre o fotoânodo no qual o catalisador é suportado[62]. Geralmente, o fotoânodo consiste em um material condutor, geralmente titânio, sobre o qual o catalisador é depositado.

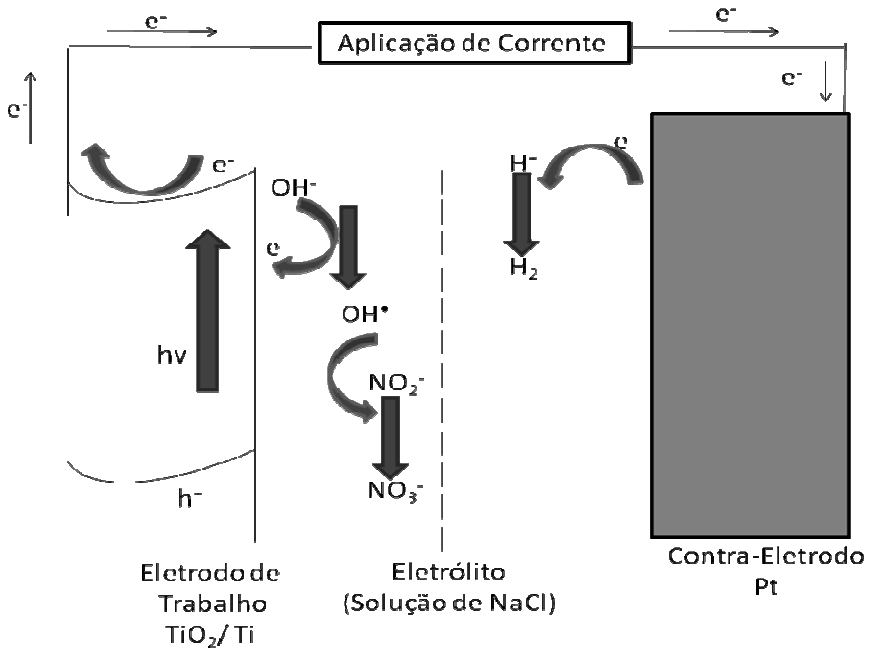


Figura 1. Esquema ilustrativo da fotooxidação do íon nitrito e fotoredução da água pela aplicação de uma corrente segundo Sun(2000)[63].

Eletrodos cobertos por filme de TiO_2, tem sido os mais utilizados, e a forma anatase é a mais eficiente como fotocatalisador, e para manter essa forma, a temperatura de calcinação deste filme deve ser menor que 500ºC [63]. No entanto, vários outros tipos de fotocatalisadores têm sido estudados, assim como diferentes metodologias de preparação.

Além dos filmes de TiO_2, esse óxido tem sido empregado também na forma de nanotubos para a degradação fotoeletroquímica do metil laranja[64]. Nesse trabalho, nanotubos são preparados por anodização do titânio em ácido fosfórico e etilenoglicol, por agitação mecânica e método ultrassônico.

Outro tipo de eletrodo que também vem sendo estudado, são os nanocristais de WO_3 suportados em platina[65]. Os resultados têm mostrado que a degradação fotoeleroquímica de Naftol Blue Black (NBB) utilizando esse tipo de material é eficiente. Os experimentos revelaram também que a velocidade de degradação do NBB é mais rápida em meio ácido que em meio alcalino e a partir desses estudos foram propostos mecanismos de degradação do corante.

Muitos estudos têm mostrado que os ADEs podem ser utilizados também em processos fotoeletroquímicos [66,67]. O efeito da temperatura e densidade de corrente foram investigados na degradação do corante vermelho reativo 198 pelos tratamentos fotoeletroquímico, eletroquímico e fotocatalítico[66], utilizando ânodos de composição nominal Ti/ $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$,. Nenhum efeito significante foi observado para variação de temperatura, porém a baixas densidades de corrente (5-30 mA cm^{-2}), a velocidade de remoção de cor e carbono orgânico total (COT), é simplesmente a soma das velocidades dos processos fotocatalítico e eletroquímico.

A degradação fotoeletroquímica de ácido húmico sobre ADE de composição $(TiO_2)_{0,7}(RuO_2)_{0,3}$, também foi investigada[67]. Observou-se que para mesma densidade de corrente (20 mA cm^{-2}), a remoção de COT foi bem maior 65% para o tratamento fotoeletroquímico contra 25% do tratamento eletroquímico. Além disso, pode-se assegurar que os eletrodos de óxidos, apresentam eficiente fotoatividade e podem ser usados como fotoânodos para o tratamento fotoeletroquímico de efluentes aquosos.

Além dos exemplos anteriores, o tratamento fotoeletroquímico também tem sido muito estudado nos últimos anos principalmente para oxidação de corantes, como por exemplo: o Laranja Ácido 7[68], Vermelho Reativo 198[66], Violeta Ácido[69] e Metil Laranja[64].

Fotocatálise:

Processos fotocatalíticos utilizam óxido de metais semicondutores como catalisadosres e oxigênio como agente redutor. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de "bandgap". Quando um semicondutor fotoativo é submetido à radiação com energia suficiente para superar sua energia de bandgap, ocorre a formação do par elétron/buraco (e^-_{bc} / h^+_{bv}) por meio da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução como ilustrado pela equação 19.

$$\text{Semicondutor} \xrightarrow{h\upsilon} e_{bc}^- + h_{bv}^+ \qquad (19)$$

onde e_{bc}^- são os elétrons na banda de condução e h_{bv}^+ são os buracos gerados na banda de valência.

O poder de redução dos elétrons permite a redução de alguns metais e do oxigênio dissolvido com a formação de radicais superóxido $O_2^{\bullet -}$, e os buracos formados são capazes de oxidar moléculas de água adsorvidas no semicondutor a radicais OH• ou oxidar diretamente os contaminantes orgânicos por transferência de carga [17] segundo as equações 20 e 21.

$$O_{2(ads)} + e^-_{cb} \longrightarrow O_2^{\bullet -} \qquad (20)$$

$$h_{vb}^{+} + H_2O_{(ads)} \longrightarrow OH^{\bullet}_{(ads)} + H^{+}_{(ads)} \quad (21)$$

Dentre os catalisadores testados, apenas o TiO_2 em sua forma anatase tem mostrado vantagens interessantes, como por exemplo fotoatividade, fotoestabilidade, estabilidade química, natureza não tóxica e insolubilidade em água.

No entanto, o principal problema do processo fotocatalítico é a ocorrência da recombinação dos pares elétrons-buracos, uma vez que o elétron pode voltar ao estado fundamental ocasionando a perda de atividade do material. Sendo assim, para evitar esse inconveniente, a fotocatálise heterogênea tem sido combinada com outros processos oxidativos avançados, que permitem ainda a maior rapidez e eficácia da mineralização de alguns contaminates.

1. 3. Métodos de Análise

1.3.1. Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

A remoção de carbono orgânico total é um importante parâmetro para se avaliar a eficiência do processo de oxidação. O COT pode ser definido como a diferença entre o Carbono Total e o Carbono Inorgânico presentes em uma solução. A determinação de COT é, portanto, umas das formas de se avaliar o potencial poluente de uma determinada solução.

Neste trabalho, o método de determinação de COT envolve a combustão da amostra e a formação de dióxido de carbono que é determinado espectroscopicamente. Para realizar a medida, a amostra é introduzida em um tubo a 680ºC onde ocorre a combustão, e todo carbono é convertido a dióxido de carbono e outros produtos. Estes são levados até um

desumidificador por um gás de arraste, onde os produtos são resfriados e desidratados. Em seguida, são carregados até um purificador de halogênios onde cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente são levados até uma célula que analisa o dióxido de carbono por infravermelho não dispersivo.

As amostras podem conter também carbono inorgânico proveniente de carbonatos e do dióxido de carbono dissolvido em água. Assim, é necessário determinar essa quantidade de carbono inorgânico para poder distinguir as diferentes formas de carbono. Esta determinação é feita acidificando a amostra com uma pequena quantidade de ácido clorídrico para que todos os carbonatos sejam convertidos a dióxido de carbono. Em seguida, o dióxido de carbono dissolvido na amostra é volatilizado borbulhando-se ar ou nitrogênio gasoso. O dióxido de carbono proveniente de carbono inorgânico é analisado por um analisador de gás por infravermelho não dispersivo. Assim pode-se determinar o carbono orgânico total, pela diferença entre carbono total e carbono inorgânico[70].

1.3.2.Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é usada para medir o conteúdo de matéria orgânica de uma amostra susceptível à oxidação por $K_2Cr_2O_7$, um oxidante forte. No método colorimétrico de refluxo fechado[71], que foi utilizado nesse trabalho, após a digestão da amostra, os íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) oxidam todo o material orgânico presente na amostra. Isto resulta na alteração do estado de oxidação do Cr (VI) para o Cr(III). Estas duas espécies absorvem na região visível do espectro, sendo que o íon $Cr_2O_7^{2-}$ absorve fortemente em 400 nm, enquanto o íon Cr(III) absorve fortemente na região de 600 nm.

1.3.3.Análise de Fenol

O teste de determinação de fenóis totais foi utilizado para determinar a concentração de ácido tânico presente nas amostras após as eletrólises. O método consiste na reação entre o reagente de Folin-Ciocalteu e os grupos hidroxilas aromáticos presente nas substâncias fenólicas. O reagente de Folin-Ciocalteu é composto de uma mistura de ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico que quando reagem com as substâncias fenólicas forma produtos que desenvolvem uma cor azul e pode ser monitorada espectrofotometricamente em 700nm[72].

1.3.4. Análise de Substâncias Organoalogenadas Adsorvíveis (AOX)

Devido a utilização de NaCl nas eletrólises, a formação de substâncias orgânicas contendo cloro em suas estruturas deve ocorrer, sendo assim, essas substâncias serão analisadas devido ao alto poder tóxico desta classe. O método aplicado neste trabalho envolve a adsorção dessas substâncias em carvão ativado, a sua calcinação e análise de haletos produzidos após a adsorção dos gases de combustão em solução aquosa. O primeiro passo na análise de AOX é a adsorção dos hidrocarbonetos halogenados (H_3CX) em carvão. Em seguida esse carvão ativado é lavado com uma solução de $NaNO_3$ para a remoção de interferentes inorgânicos.

Para a conversão de H_3CX para um estado analisável, o carvão ativado é queimado em um forno, com fluxo de oxigênio, a cerca de 950ºC, onde ocorre a formação de água, dióxido de carbono e haletos de hidrogênio.

Após a secagem desses gases, o haleto é determinado por microcoulometria. Esse processo ocorre em meio de ácido acético de acordo com a equação 22:

$$Ag^{+} + X^{-} \longrightarrow AgX \quad (X= Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}) \qquad (22)$$

Os íons pratas necessários para a precipitação do haleto são gerados eletroquimicamente pela oxidação do ânodo de prata. Após uma conversão quantitativa do haleto, a concentração dos íons prata no eletrólito aumenta. Esse momento é o ponto final da titulação. A quantidade de haleto é computada por meio da Lei de Faraday e da quantidade de carga consumida até a conversão analítica estar completa. Os resultados para a medição de qualquer organoalogenado é sempre expressa em mg de Cl^{-} por litro[73].

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação de taninos, utilizados no processo de curtimento do couro, pelos processos eletroquímico e fotoeletroquímico na presença de NaCl, pois este composto apresenta vários inconvenientes como discutidos anteriormente. O tanino que será utilizado neste trabalho, é o ácido tânico, cuja estrutura química está apresentada na Figura 2. Este estudo deve permitir avaliar o processo de eletrooxidação deste tipo de composto de uma maneira geral tomando-se este estudo como modelo.

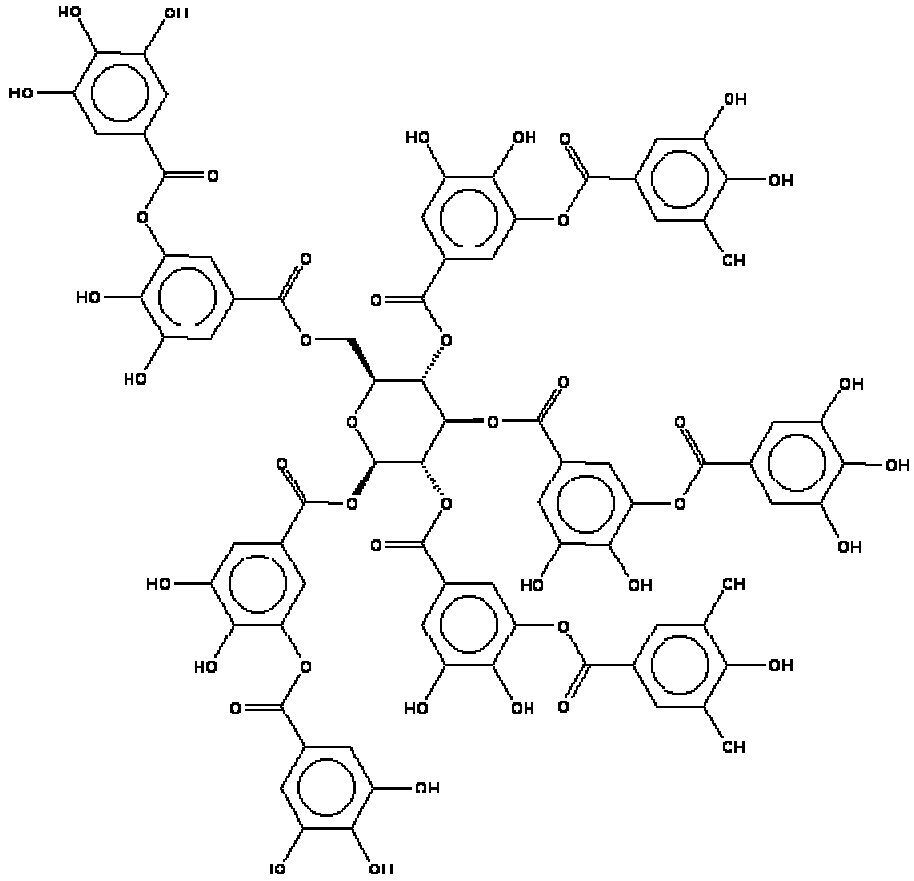


Figura 2. Estrutura química do ácido tânico (AT).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Parte 1

3.1.1. Preparação dos eletrodos de óxido (ADE)

Preparação da solução precursora de irídio:

Para preparar a solução precursora de irídio, ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$ - Merck) e etilenoglicol ($C_2H_6O_2$ - Mallinckrodt) foram utilizados na razão 50%:50% em massa. Em um béquer contendo 250 mL de HCl (Vetec) 1:1 (v:v), 3,007 g de cloreto de irídio(III) tri-hidratado (Acros) foi adicionado e a solução foi mantida sob aquecimento e agitação magnética. Para garantir a completa solubilização do sal, foram adicionadas 25 gotas de H_2O_2 30% (Synth). O H_2O_2 tem a função de oxidar Ir^{3+} a Ir^{4+} facilitando a solubilização do sal, uma vez que o último é mais solúvel em água do que o primeiro. Em um outro béquer, o ácido cítrico foi dissolvido no etilenoglicol a 65^{o}C sob agitação magnética. Em seguida a temperatura foi elevada a 90ºC e nesse ponto a solução de cloreto de irídio preparada anteriormente foi adicionada. A razão molar entre irídio e ácido cítrico foi de 1:3. A temperatura foi rigorosamente controlada de forma a não exceder 95ºC. A mistura foi mantida sob aquecimento até eliminação completa do HCl. Ao final desse processo foi obtida a solução precursora de irídio, de cor marrom-esverdeada.

Padronização da solução precursora de irídio por gravimetria:

A concentração de irídio na solução precursora foi determinada por gravimetria. Para isso, 0,5 g da solução foi precisamente pesado em um cadinho e submetido à calcinação a 600ºC por três horas. Em seguida, o cadinho contendo o produto da calcinação foi deixado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, ele foi pesado até obtenção de massa constante. Essa determinação foi realizada em triplicata. O

produto obtido foi o IrO_2, cuja cor é preta. A concentração de Ir determinada foi (8,0834 ± 0,040) x 10^{-5} mol de Ir/ g de resina.

Preparação da solução precursora de estanho:

Para preparar a resina precursora de estanho, ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$ - Merck) e etilenoglicol ($C_2H_6O_2$ - Mallinckrodt) foram utilizados na razão 50%:50% em massa. A quantidade de citrato de estanho empregada foi a necessária para se obter a proporção de 1 mol de estanho para 3 mols de ácido cítrico. Primeiramente, o ácido cítrico foi dissolvido no etilenoglicol a 65 ºC sob agitação magnética. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 ºC e nesse ponto o citrato de estanho foi adicionado. A temperatura foi rigorosamente controlada de forma a não exceder 95 ºC.

Após adição de todo citrato de estanho, HNO_3 concentrado (Quimis) foi adicionado gota a gota até completa dissolução do sal. Observou-se um intenso desprendimento de NO_2 e um acentuado aumento da viscosidade da solução, obtendo-se, assim, a solução precursora de estanho de cor amarelada.

Padronização da solução precursora de estanho por gravimetria:

A concentração de estanho na solução precursora foi determinada por gravimetria. Para isso 1 g da solução foi precisamente pesado em um cadinho e submetido à calcinação a 550 ºC por quatro horas. Em seguida, o cadinho contendo o produto da calcinação foi deixado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, ele foi pesado até obtenção de massa constante. Essa determinação foi realizada em triplicata. O produto obtido foi o SnO_2, cuja cor é levemente amarela. A concentração de Sn determinada foi (1,185 ± 0,04) x 10^{-4} mol de Sn/ g de resina.

Adição de antimônio na solução precursora de estanho:

À solução precursora de estanho foi adicionado 2,0% em mol de antimônio em relação ao número de mols de estanho. A dopagem foi realizada dissolvendo-se Sb_2O_3 (Riedel-de Haën) na solução precursora de estanho à temperatura de 60 ºC sob agitação magnética e adição de algumas gotas de HNO_3 concentrado (Nuclear). A solução foi aquecida até completa dissolução do Sb_2O_3.

Preparação dos Eletrodos de Ti/ $Sn_{(1-x)}$ Ir_x O_2:

Pré-tratamento dos suportes de titânio:

Placas de titânio foram utilizadas como suporte para a preparação dos filmes de óxidos. As dimensões e o modelo de placa utilizados na preparação dos eletrodos é apresentado na Figura 3. Os eletrodos, que contam com uma área geométrica total de 2 cm^2 (os filmes de óxidos foram depositados nos dois lados do suporte), foram utilizados para a caracterização eletroquímica das diversas composições e para os ensaios de oxidação do ácido tânico.

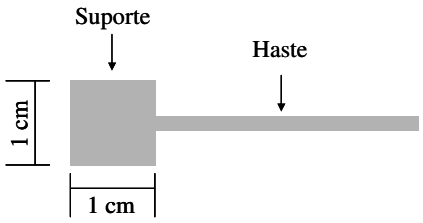


Figura 3. Modelo da placa de titânio usada como suporte dos eletrodos.

Os suportes de titânio foram submetidos ao seguinte pré-tratamento:

1) Jateamento com granalha de aço: Ela tem como objetivo aumentar a rugosidade do suporte de titânio possibilitando uma melhor aderência do filme de óxido no mesmo.

2) Imersão em água deionizada em ebulição durante 30 min: Essa etapa tem como objetivo remover impurezas presentes no titânio.
3) Ultrassonicação em isopropanol ($CH_3CHOHCH_3$ - Mallinckrodt) durante 30 min: Essa etapa permite eliminar as impurezas orgânicas.
4) Imersão em solução de HCl (Vetec) 20% (v) em ebulição por 5 min: Essa etapa tem como objetivo remover o ferro remanescente da etapa 1.
5) Imersão em solução de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$ – Synth) 10% (m) em ebulição por 20 min: Essa etapa visa remover a camada de TiO_2 que se forma sobre o titânio metálico.

Deposição dos filmes de óxido sobre o substrato metálico:

Partindo-se das soluções precursoras de estanho e irídio, misturas precursoras foram preparadas levando-se em consideração as frações molares esperadas nas misturas de óxidos metálicos (composições nominais). Cabe ressaltar que as misturas precursoras muito viscosas foram diluídas com etilenoglicol para facilitar a etapa posterior de pincelamento e evitar esfarelamento dos filmes de óxidos.

Uma vez preparada, a mistura precursora foi pincelada sobre os suportes de titânio previamente tratados. Após o pincelamento, os suportes foram mantidos em estufa a 120-130 ^oC por 5 min (etapa na qual ocorre a polimerização da mistura precursora na superfície do suporte). Em seguida, o suporte foi calcinado a 450 ^oC e fluxo de oxigênio de 5 L min^{-1} por 5 min. Essas etapas foram repetidas até se obter a massa de óxido desejada. Após isso, o eletrodo foi calcinado nas mesmas condições de temperatura e fluxo de oxigênio mencionadas anteriormente por 1 h.

A massa de óxido a ser depositada no substrato foi calculada considerando uma espessura nominal de 2 µm. Dispondo-se da área geométrica dos suportes, das densidades dos óxidos formados[74] e da fração molar de cada óxido, a massa a ser depositada no suporte foi calculada por meio da seguinte equação 23:

$$m = e \times A \times \sum_{i=1}^{n} (X_i \times \rho_i) \qquad (23)$$

onde **m** é a massa de óxido a ser depositada; **e** é a espessura do filme; **A** é a área do suporte na qual será depositada o óxido; $\mathbf{X_i}$ é a fração molar do óxido i, $\boldsymbol{\rho_i}$ é a densidade do óxido i e; **n** é o número de óxidos constituintes (nesse trabalho n = 2).

Na Tabela 2 são apresentada as densidades dos óxidos estudados neste trabalho.

Tabela 2 - Densidades dos óxidos estudados neste trabalho[74].

Óxidos	Densidade (g cm^{-3})
SnO_2	6,95
IrO_2	11,7

Confecção final dos eletrodos:

Após a calcinação por 1 h, a haste do substrato foi lixada para retirar a camada de óxido de titânio formada durante o processo de calcinação. Após a remoção da camada de TiO_2, um contato elétrico foi estabelecido entre um fio de cobre e a haste do eletrodo por meio de solda ponto. A outra extremidade do fio de cobre foi soldada a um fio de cobre de espessura maior. Após isso, o eletrodo foi embutido em um tubo de vidro de modo a deixar exposto somente o filme de óxido. Posteriormente as extremidades do tubo foram vedadas

com cola de silicone. Na Figura 4 é apresentada uma ilustração de um eletrodo recém preparado.

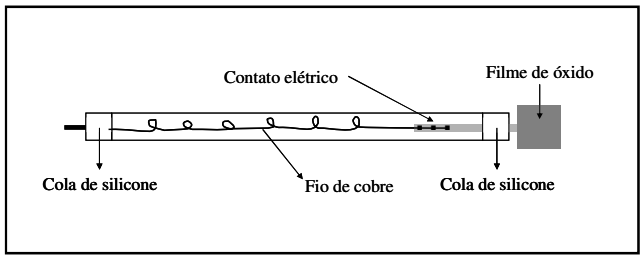


Figura 4. Representação esquemática de um eletrodo recém preparado.

3.1.2.Preparação dos Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (BDD)

Os eletrodos de diamante dopados com boro foram fornecidos pela Diachem, e consistem em um suporte de nióbio sobre o qual um filme fino de diamante foi depositado através da técnica de CVD. O contato elétrico foi estabelecido entre um fio de cobre e o eletrodo por meio de uma pasta de carbono que foi devidamente isolada com teflon e cola silicone. A outra extremidade do fio de cobre e os acabamentos finais com o tubo de vidro foram realizados como citado acima para os ADEs.

3.1.3. Tratamento Eletroquímico e equipamentos

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica como apresentada na Figura 5. O volume de eletrólito utilizado foi de 50 mL com adição direta de NaCl. Como eletrodos de trabalho (ET) foram utilizados os ADE e Nb/ BDD, como eletrodo auxiliar

(EA) fios de platina platinizado, e como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber.

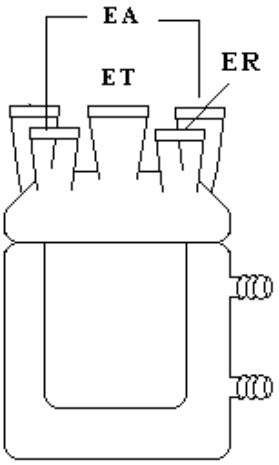


Figura 5. Esquema da célula Eletroquímica utilizada.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos à velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} em um intervalo de potencial compreendido entre 0,4 e 1,4 V vs. ERH para os ADEs, e à 100 mVs^{-1} em um intervalo de -0,5 e 3,0 V vs. ERH para os Nb/ BDD.

As eletrólises foram realizadas com agitação magnética, em modo galvanostático com densidades de corrente de 10, 25, 50 e 75 mA cm^{-2} por 1, 2, 3, 5 e 7 horas para os ADE, e 30 min, 1, 2 ,3, 4, 6, 8 e 10 horas para os Nb/ BDD. Os eletrólitos foram: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + 300 ppm de cloreto + 100 ppm de Ácido Tânico (AT).

O ácido tânico utilizado foi de pureza analítica da marca acros. Nos experimentos todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica, sendo o H_2SO_4 e o NaCl da Merck. As soluções foram preparadas com água deionizada (Millipore Milli-Q).

As medidas de carbono orgânico total (COT) foram feitas em um analisador TOC-V_{CPN} da Shimadzu. As concentrações de fenóis e a demanda química de oxigênio (DQO)

foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Hach DR 2800. As concentrações de compostos organoclorados foram analizadas em duplicatas pelo IDC multi X 2000 AOX Analyzer da Analytik Jena. O tratamento eletroquímico foi realizado em um potenciostato / galvanostato da Autolab PGSTAT30 acoplado a um microcomputador.

3.2. Parte 2

3.2.1. Preparação dos eletrodos de óxido (ADE)

O eletrodo foi preparado pelo método Pechini e trata-se de uma malha de titânio no formato cilíndrico com 11,5 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro. Essa malha de titânio foi submetida ao pré- tratamento, que consiste basicamente no jateamento da malha seguido da imersão em água deionizada em ebulição, ultrassonicação em isopropanol, imersão em HCl e imersão em solução de ácido oxálico também em ebulição.

Misturas das soluções precursoras de estanho e irídio, foram preparadas levando-se em consideração as frações molares esperadas nas misturas de óxidos metálicos (composição nominal Ti/ $Sn_{0.7}Ir_{0.3}$ O_2). Uma vez preparada, a mistura precursora foi pincelada sobre as malhas de titânio previamente tratadas. Após o pincelamento, as malhas foram mantidas em estufa a 120-130 ^{o}C por 5 min (etapa na qual ocorre a polimerização da mistura precursora na superfície do suporte). Em seguida, a malha foi calcinada a 450 ^{o}C e fluxo de oxigênio de 5 L min^{-1} por 5 min. Essas etapas foram repetidas 15 vezes. Após isso, o eletrodo foi calcinado nas mesmas condições de temperatura e fluxo de oxigênio mencionadas anteriormente por 1 h. A massa de óxido depositada sobre a malha de titânio foi 196 mg.

3.2.2. Montagem do Reator

O reator fotoeletroquímico consiste em um corpo cilíndrico de 16,0 cm de altura, 6,4 cm de diâmetro externo e 6,0 cm de diâmetro interno. Possui em seu interior um tubo de quartzo de 2,3 cm de diâmetro, cuja parede externa entra em contato com a solução a ser tratada. Dentro desse tubo encontra-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W da Philips. Um eletrodo de composição nominal Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ $O_{2,}$ com área aproximada de 79,5 cm^2 foi utilizado como ânodo, e uma malha de titânio foi utilizada como cátodo. Esse arranjo faz com que a distância entre o tubo de quartzo e o ânodo seja de 0,6 cm e a distância entre o ânodo e o cátodo seja de 1,0 cm. Os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados utilizando um potensiostato/ galvanostato Autolab PGSTAT30 acoplado a um booster de corrente (BRTS10A) e a um microcomputador. A solução foi recirculada pelo reator fotoeletroquímico por uma bomba peristáltica da Provitec modelo 4900, a um fluxo de 160 mL min^{-1}. A temperatura foi mantida constante em 42 ± 2ºC com o auxílio de um banho termostatizado conforme a Figura 6.

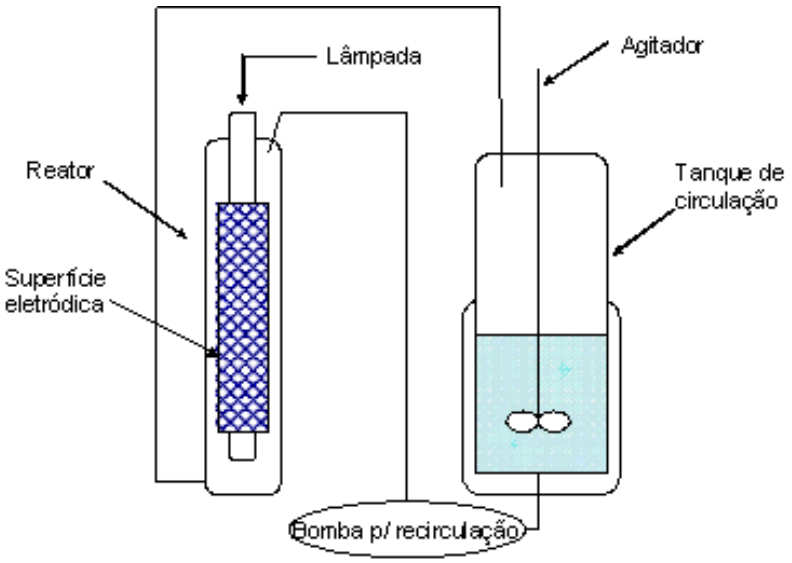


Figura 6. Esquema do reator fotoeletroquímico.

3.3. Análise de Demanda Química de Oxigênio

Para a análise de DQO, a solução digestora foi feita pela dissolução de 10,2 g de $K_2Cr_2O_7$ (Merck) previamente seco em estufa (150 ºC) por 2 h em 500 mL de água. Em seguida adicionou-se 167 mL de H_2SO_4 e 33,3g de $HgSO_4$ (Merck) diluindo para um volume total de 1 L. A solução ácida foi preparada pela adição de $AgSO_4$ (Merck) em H_2SO_4 na proporção 5,5 g Ag_2SO_4 : 1 Kg H_2SO_4.

A digestão das amostras foi realizada em ampolas de 10 mL. Em cada ampola foram adicionados 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução ácida, resultando em um volume total de 7,5 mL. Em seguida as ampolas foram tampadas , agitadas cuidadosamente e então colocadas em um reator- digestor (COD Reactor Hach), pré-aquecido a 150 ºC, onde permaneceram por 2 horas. Passada as 2 horas, as soluções foram retiradas do reator, resfriadas à temperatura ambiente e os valores de absorbância em 600nm foram registrados em um espectrofotômetro da marca Hach DR 2800.

3.4. Análise de Fenol

Foi utilizado como padrão para fazer a curva de calibração o ácido tânico de pureza analítica da marca acros. A curva de calibração foi feita a partir de uma solução estoque de ácido tânico de concentração 1000 mg de ácido tânico L^{-1} que foi diluída em sete soluções com concentrações entre 5 e 150 mg de ácido tânico L^{-1} . Para determinar a curva de calibração foram adicionados a 5 mL de cada uma das sete soluções anteriormente preparadas, 100 µL de reagente de Folin-Ciocalteu e 1 mL de reagente carbonato-tartarato. O branco foi preparado da mesma forma, apenas substituindo a solução de ácido tânico por água. Essas misturas foram deixadas em repouso por 30 minutos a temperatura ambiente e em seguida foram medidas as suas absorbâncias em 700 nm utilizando um espectrofotômetro UV/Vis da marca Hach DR 2800. Na figura 7 é apresentada a curva de calibração obtida.

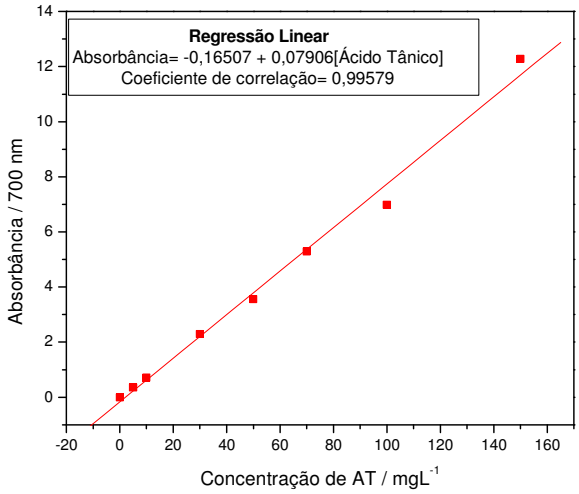


Figura 7. Curva de calibração para determinação de ácido tânico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Parte 1

4.1.1. Caracterização Eletroquímica (ADE e BDD)

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de óxidos e Nb/ BDD foram realizadas pela técnica de voltametria cíclica, com o objetivo de conhecer a superfície eletródica.

A técnica de voltametria cíclica é muito utilizada para caracterizar superfícies eletródicas analisando as reações de transferência de elétrons e as cargas capacitivas. Como citado anteriormente, as curvas geralmente são registradas em um intervalo de potenciais onde é possível observar transições redox, limitado-se aos potenciais de desprendimento de H_2 e O_2. No caso dos eletrodos contendo IrO_2 este intervalo encontra-se, em meio ácido, entre 0,4 e 1,4V vs. ERH. Ainda é possível verificar em qual potencial ocorrerá a oxidação ou redução de uma certa espécie. No caso de reações de oxidação de compostos orgânicos, pode acontecer dessas reações ocorrerem paralelamente a reação de desprendimento de oxigênio. Este comportamento é indesejável, pois implica em uma reação paralela que consome energia. O ideal seria se a oxidação do composto orgânico ocorresse antes do potencial de desprendimento de O_2, o que depende de fatores como a natureza e estrutura do material eletródico, natureza e estrutura do composto químico, natureza dos intermediários, composição do eletrólito suporte, dentre outros[75].

A Figura 8 mostra o voltamograma cíclico das duas composições eletródicas utilizadas neste trabalho Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. Observa-se nitidamente uma diferença na carga voltamétrica entre os dois eletrodos, a maior carga está relacionada a maior área eletroquimicamente ativa do eletrodo Ti/

$Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2. O aumento da corrente observado ao redor de 1,4V deve estar relacionado ao início da formação de O_2. A banda apresentada próximo a 0,90V pode ser atribuída a transição redox Ir(III)/ Ir(IV)[33] no sentido anódico de varredura e à transição Ir(IV)/ Ir(III) no sentido catódico.

Foram realizados experimentos voltamétricos em solução contendo ácido tânico no mesmo intervalo de potencial. Os voltamogramas obtidos apresentaram o mesmo perfil que os voltamogramas na ausência do composto orgânico mostrando que não deve ocorer a oxidação do ácido tânico de maneira apreciável neste intervalo de potencial.

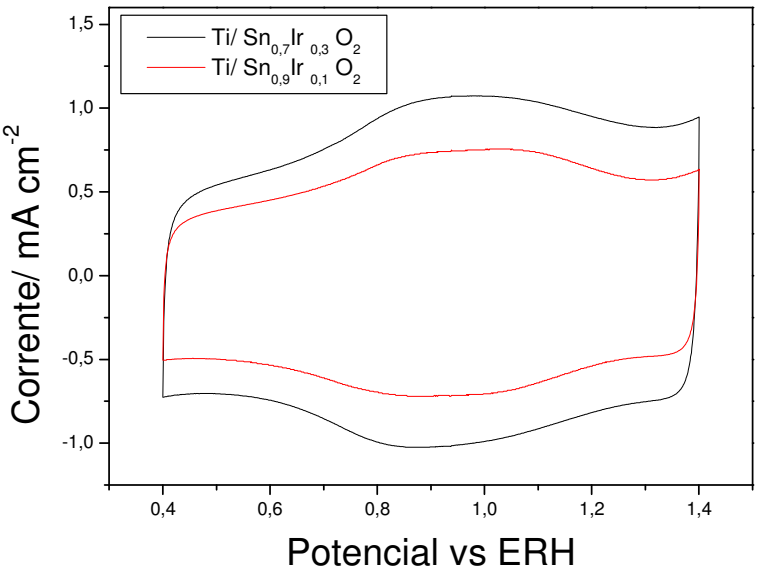


Figura 8. Voltamograma cíclico dos eletrodos Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 em meio de H_2SO_4 0,1mol L^{-1}.

É conhecido que eletrodos de IrO_2 são eficientes para reações de desprendimento de cloro. Sendo assim, voltamogramas cíclicos dos dois eletrodos Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e 300 ppm de cloreto foram realizados com o objetivo de conhecer o potencial de desprendimento de Cl_2. Pode-se observar nas figuras 9a e 9b um aumento da corrente no potencial próximo a 1,6V, onde começa a reação de

desprendimento de oxigênio. Pode-se notar que na presença de cloreto o aumento de corrente acontece em um valor menor de potencial, o que corresponde ao desprendimento de Cl_2 antes do início do desprendimento de O_2. Assim sendo, as duas reações ocorrem em potenciais bem próximos, havendo uma competição entre elas.

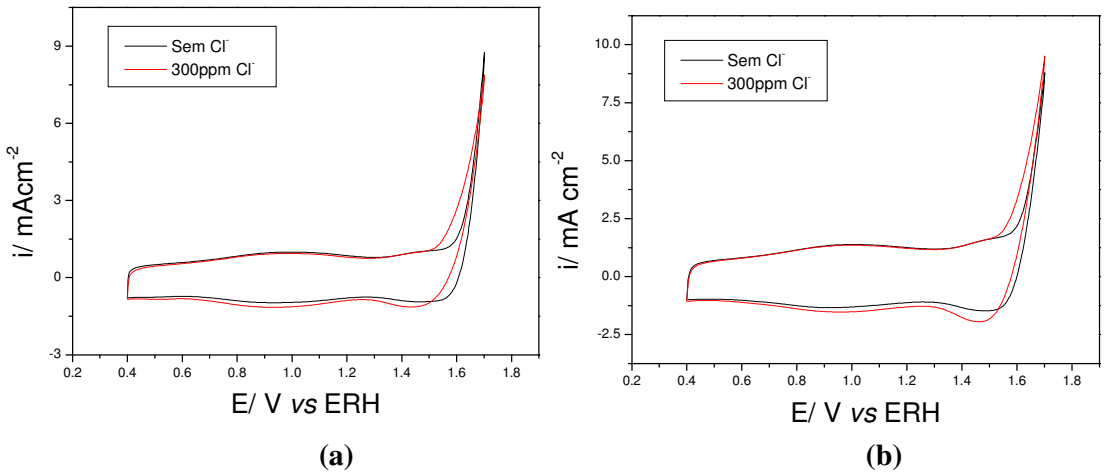


Figura 9. Voltamograma cíclico dos eletrodos (a)Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ e (b) Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}O_2$ em meio de H_2SO_4 0,1mol L^{-1}e 300ppm de cloreto , a uma velocidade de varredura v= 50 mVs^{-1}.

Foi observado que a reação de oxidação do ácido tânico não ocorre dentro do intervalo de potencial que compreende o desprendimento de oxigênio (0,4 – 1,4 V), sendo assim, sua oxidação deve acontecer em potenciais maiores que 1,4 V, e portanto em condição de simultâneo desprendimento de O_2.

Analisando as figuras 9a e 9b, observa-se que a reação de desprendimento de cloro ocorre a um potencial menor que o desprendimento de O_2. A adição de cloro no eletrólito suporte pode ser utilizada como uma alternativa para melhorar a eficiência de oxidação do ácido tânico, uma vez que espécies de cloro ativo agirão como mediadores para a degradação do AT (reação indireta). Além da vantagem do cloro agir como um mediador, como seu desprendimento ocorre em potenciais menores que o desprendimento de

oxigênio, pode ocorrer a diminuição do efeito negativo do desprendimento simultâneo de oxigênio junto a degradação do ácido tânico, uma vez que os mediadores (espécies de cloro ativo) responsáveis pela oxidação do composto, estarão sendo formadas antes da RDO.

A Figura 10 apresenta um voltamograma cíclico do eletrodo de diamante dopado com boro após 5 e 50 ciclos de varredura de potencial a 100 mV s^{-1}.

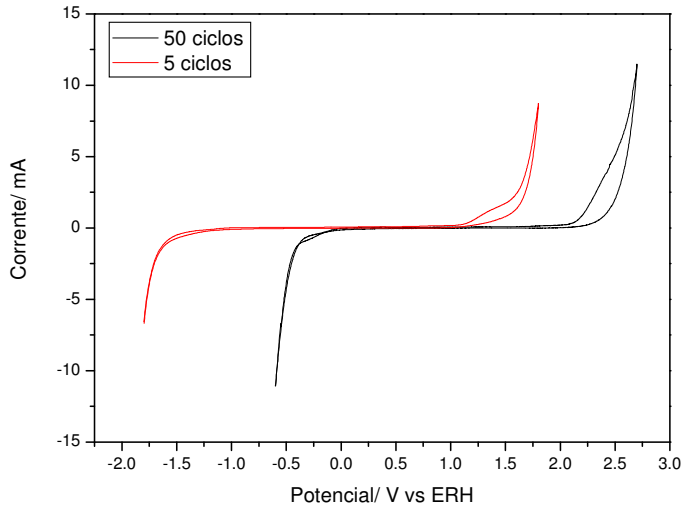


Figura 10. Voltamograma cíclico do eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

Pode-se observar que o intervalo de potencial onde ocorre as reações de oxidação e redução sofre um deslocamento para potenciais mais positivos após 50 ciclos de varredura de potencial. Esse comportamento do eletrodo de BDD, já foi observado por outros autores[58]. Esse deslocamento reflete modificações na superfície do eletrodo, as quais são atribuídas a remoção das impurezas, tais como carbono amorfo sp^2 presentes na superfície do mesmo. Segundo Santana[58] *et al.* essa mudança observada no voltamograma pode ser vista também como um condicionamento que ocorre na superfície do eletrodo, já que nenhuma modificação mecânica ocorreu.

A Figura 11 apresenta voltamogramas cíclicos para o eletrodo de BDD, com eletrólitos na presença e ausência do Ácido Tânico.

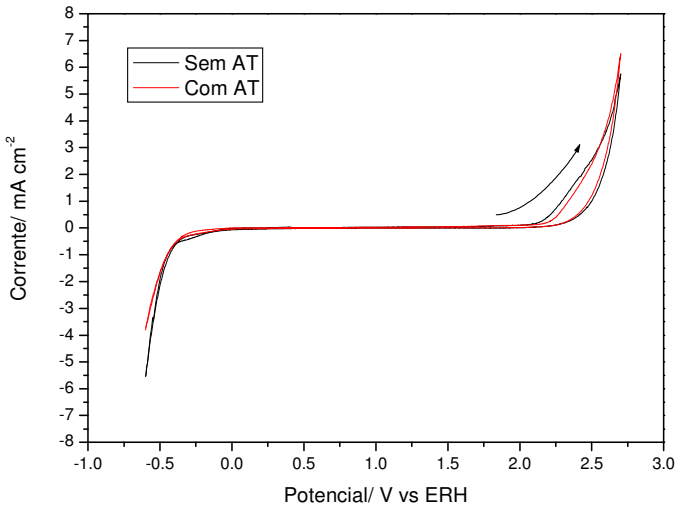


Figura 11. Voltamograma cíclico do eletrodo de Diamante dopado com Boro (BDD) em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e Ácido Tânico 60 ppm.

Esse voltamograma deixa bem claro a característica marcante desse tipo de eletrodo, que consiste num alto sobrepotencial para as reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio. Isto leva a uma grande janela de potencial (aproximadamente 3,5 V), o que amplia a utilização desse material, para vários tipos de reações eletroquímicas[47].

Outra característica que distingue os eletrodos de diamante dos demais materiais, é sua baixa capacitância e a ausência de formação de óxidos em sua superfície. Eletrodos de óxidos apresentam voltamogramas onde pode-se observar as transições redox desses óxidos entre os potenciais de desprendimento de oxigênio e hidrogênio como mostrado na Figura 12.

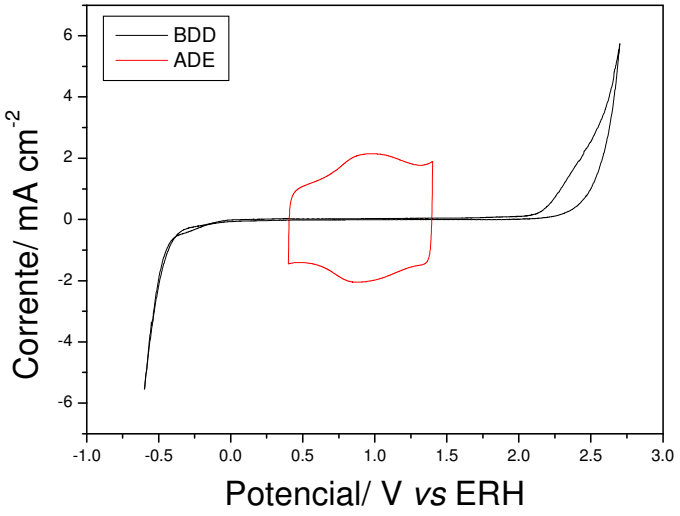


Figura 12. Voltamograma cíclico dos eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) e ADE em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a uma velocidade de varredura v= 100 mV s^{-1}.

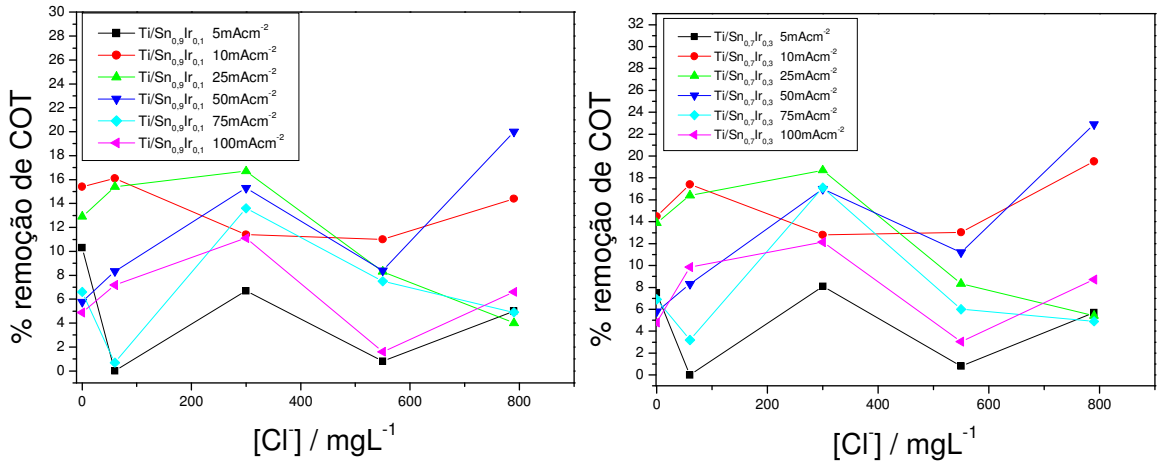
Tendo em vista então a diferença significativa entre os dois materiais a serem estudados, fica clara a vantagem que os BDD apresentam sobre os ADE, uma vez que o potencial de desprendimento de oxigênio no primeiro é bem maior que para o segundo.

4.1.2. Eletrólises

Ânodos Dimensionalmente Estáveis:

Eletrólises na presença de cloreto e com diferentes densidades de corrente foram realizadas, para analisar a degradação do ácido tânico em função do tempo de tratamento.

A Figura 13a e 13b, apresenta o gráfico da porcentagem de remoção de COT em função da concentração de cloreto, para o tratamento eletroquímico do ácido tânico utilizando os ADE como material eletródico a diferentes densidades de corrente.



(a) **(b)**

Figura 13. Efeito da concentração de cloreto na degradação do ácido tânico para os eletrodos (a)Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}$ O_2 e (b) Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2, após 3 horas de eletrólise com 100 ppm de AT.

Não existe uma correlação clara entre a concentração de cloreto e a remoção de COT nas eletrólises realizadas a diferentes valores de densidade de corrente.

Pode-se observar que nas concentrações de 300 e 790 ppm de cloreto ocorre um aumento para quase todas as densidades de corrente analisadas (exceto 5 e 10 mA cm^{-2}), uma vez que nessas concentrações observa-se um pequeno aumento na porcentagem de remoção de COT . Alguns autores têm relatado que altas concentrações de cloreto não são muito eficientes para a degradação de orgânicos, pois pode ocorrer a diminuição do potencial anódico[76], além de uma formação maior de compostos organoclorados. Assim, tendo em vista a formação de organoclorados, a concentração de 300 ppm foi escolhida para este trabalho.

Ainda de acordo com a Figura 13a e 13b, em geral, a remoção de COT na ausência de cloreto, apresentou valores iguais ou maiores que aqueles na presença de 60 e 550 ppm o que justifica mais uma vez, trabalhar apenas com a concentração de 300 ppm de Cl^-.

Nestas concentrações (60 e 550 ppm), as espécies cloro ativo, provavelmente não estão atuando na degradação do ácido, ou seja não está ocorrendo a reação indireta via radicais cloro, uma vez que os resultados são parecidos com os da ausência de cloreto, sendo assim, apenas a reação direta e indireta mediada por radicais hidroxilas devem estar ocorrendo. Na presença de 300 ppm de cloreto pode-se observar uma remoção maior de COT do que na ausência do mesmo (exceto para as densidades de corrente de 5 e 10 mA cm^{-2}), isso ocorre porque a degradação do ácido está ocorrendo tanto pela reação direta, quanto pela reação indireta que ocorre mediada pelos íons cloreto.

Ainda é possível observar, que nas correntes mais baixas (5, 10 e 25 mA cm^{-2}), a porcentagem de remoção de COT na ausência de cloreto, apresenta valores bem maiores que em correntes mais altas (50, 75 e 100 mA cm^{-2}), confirmando a hipótese que em correntes mais baixas, como o potencial é menor, a reação de desprendimento de oxigênio é desfavorecida em relação à oxidação do ácido tânico. No entanto, a presença de cloreto, pode melhorar bastante a eficiência de remoção do ácido, uma vez que além da reação direta, estará ocorrendo também a reação indireta mediada pelos íons cloreto.

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para a degradação do ácido tânico em diferentes densidades de corrente na presença de 300 ppm de cloreto, após 3 horas de eletrólise. Pode-se observar, assim como na Figura 13a e 13b, que os melhores resultados de remoção de COT foram quando se utilizou a densidade de corrente de 25 mA cm^{-2}. Ao aumentar a densidade de corrente, pode-se observar que a porcentagem de remoção diminui isso pode ser devido a uma grande quantidade de oxigênio desprendido devido a RDO .

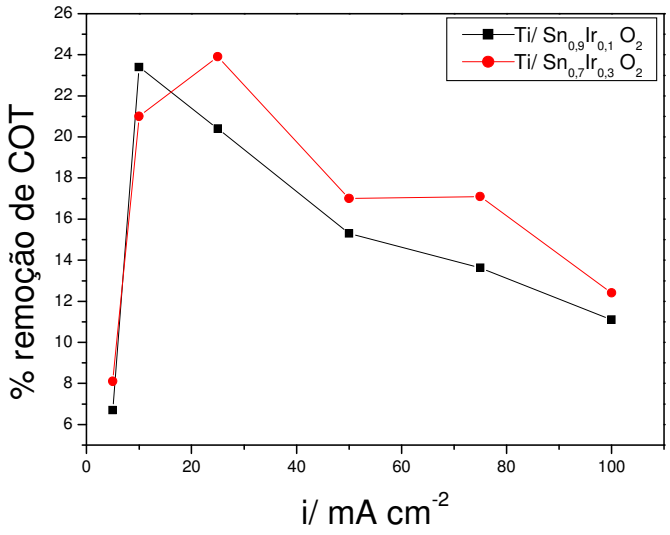


Figura 14. Efeito da densidade de corrente na degradação do ácido tânico na presença de 300 ppm de cloreto após 3 horas de eletrólise.

A Figura 15 apresenta os resultados de remoção de COT obtidos variando os tempos de eletrólise para várias densidades de corrente na presença de 300 ppm de cloreto. É possível observar que nas primeiras três horas de eletrólise a remoção de COT aumenta, e nas horas seguintes esta porcentagem de remoção não apresenta aumento acentuado, permanecendo praticamente constante. Durante o período inicial de eletrólise, o cloreto e hipoclorito formado devem atuar de forma mais eficiente na oxidação do ácido tânico (via reação indireta), no entanto, após 3 horas de eletrólise a reação pode estar limitada pela transferência de massa uma vez que há a formação de organoclorado e menor concentração de ácido tânico está presente em solução. Pode ocorrer ainda, adsorção de subprodutos da reação na superfície do eletrodo, bloqueando os sítios ativos do mesmo, e diminuindo a eficiência de oxidação do composto orgânico.

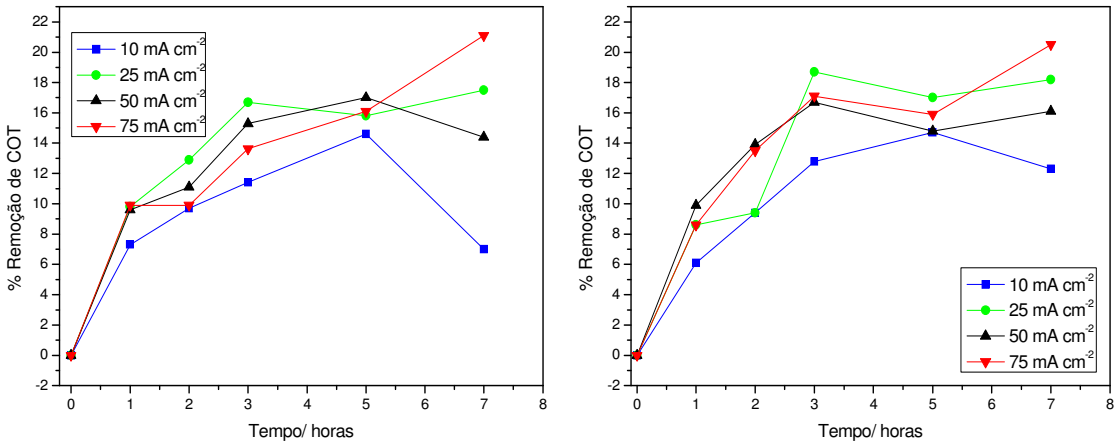


Figura 15. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de COT para os eletrodos (a) Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ e (b) Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}O_2$ na presença de 300 ppm de cloreto.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos variando os tempos de eletrólise para várias densidades de corrente na ausência de cloreto. Pode-se observar que a porcentagem de remoção de COT na ausência de cloreto é menor que na presença do mesmo, chegando a aproximadamente 12%. Isso acontece porque apenas a reação direta ocorre, enquanto na eletrooxidação na presença de cloreto ocorre tanto a oxidação direta como a oxidação indireta. Pode-se confirmar ainda, o que foi observado anteriormente, em correntes mais baixas (especialmente em 10 mA cm^{-2}), a porcentagem de remoção de COT na ausência de cloreto, apresenta valores maiores que em correntes mais altas (50 e 75 mA cm^{-2}), devido ao menor potencial apresentado para correntes menores, desfavorecendo a reação de desprendimento de oxigênio em relação à oxidação do ácido tânico.

Estes resultados vêm de encontro com a hipótese discutida anteriormente. A adição de cloreto pode melhorar o desempenho da eletrooxidação do composto orgânico, uma vez que haverá a presença de espécies cloro ativo para auxiliar na oxidação do composto além dos radicais hidroxilas adsorvido na superfície do eletrodo.

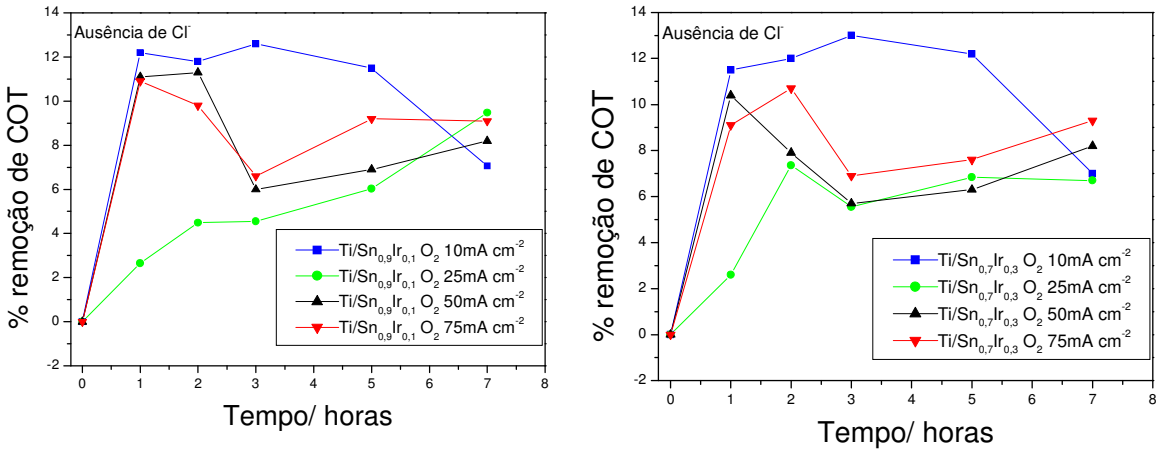


Figura 16. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de COT na ausência de cloreto.

Demanda Química de Oxigênio:

É importante destacar que a análise de DQO avalia a oxidação das substâncias, enquanto que a análise de COT avalia a mineralização das mesmas. A Figura 17 apresenta os resultados de remoção de DQO em função do tempo, para várias densidades de corrente.

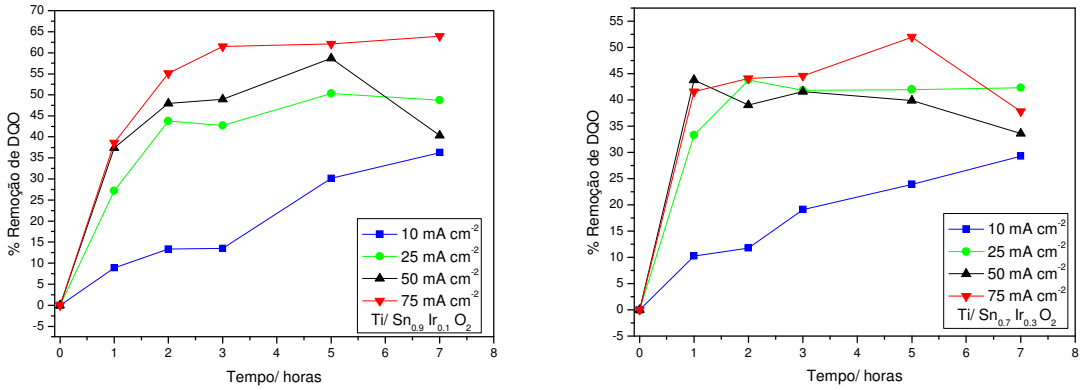


Figura 17. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de DQO na presença de 300 ppm de cloreto.

Assim como na remoção de COT, pode-se observar que a remoção de DQO nas primeiras três horas de eletrólise aumenta, e nas horas seguintes esta porcentagem de

remoção não apresenta aumento acentuado, permanecendo praticamente constante. A ocorrência de formação de compostos altamente oxidados ou até mesmo organoclorados deve ocorrer nas três primeiras horas de reação, não conseguindo ser degradados com o passar do tempo, necessitando então de um processo de oxidação complementar. Estudos com eletrodos de Ti/ PbO_2 e Ti/ $TiRuO_2$[24] mostraram ser possível a oxidação do ácido tânico nas primeiras duas horas de reação, obtendo a formação de intermediários orgânicos como ácidos carboxílicos.

Pode-se observar ainda, que a maior remoção de DQO se dá para maiores densidades de corrente, ao contrário da remoção de COT. É importante então, distinguir a diferença entre as duas análises para uma melhor compreensão dos resultados. A maior remoção de DQO em relação ao COT, indica que o tratamento eletroquímico foi capaz de promover a oxidação das substâncias, porém nem todas foram mineralizadas e continuam em solução, enquanto análises de COT, identificam apenas o que foi mineralizado. Altas densidades de corrente resultam numa rápida remoção de DQO devido a grande quantidade de cloro ativo eletrogerado[24] promovendo a oxidação do composto orgânico. A partir das análises de DQO é possível confirmar que a maior parte do composto orgânico está formando intermediários, e que uma pequena parte sendo mineralizada. Em relação aos produtos formados, sabe-se que a mineralização pode ocorrer devido as reações diretas enquanto a formação de intermediários devem ocorrer devido as reações indiretas que são seletivas.

Foram realizadas também, análises de DQO para as eletrólises na ausência de cloreto, no entanto a remoção foi muito pequena, uma vez que na ausência de cloreto acredita-se que apenas reações diretas devam ocorrer, levando a mineralização do

composto. Isso pode ser confirmado também, pela baixa remoção de COT que apresentou um máximo de 12%.

Teste de Fenol:

A Figura 18 apresenta a remoção de ácido tânico em função do tempo de eletrólise, na presença de 300 ppm de cloreto.

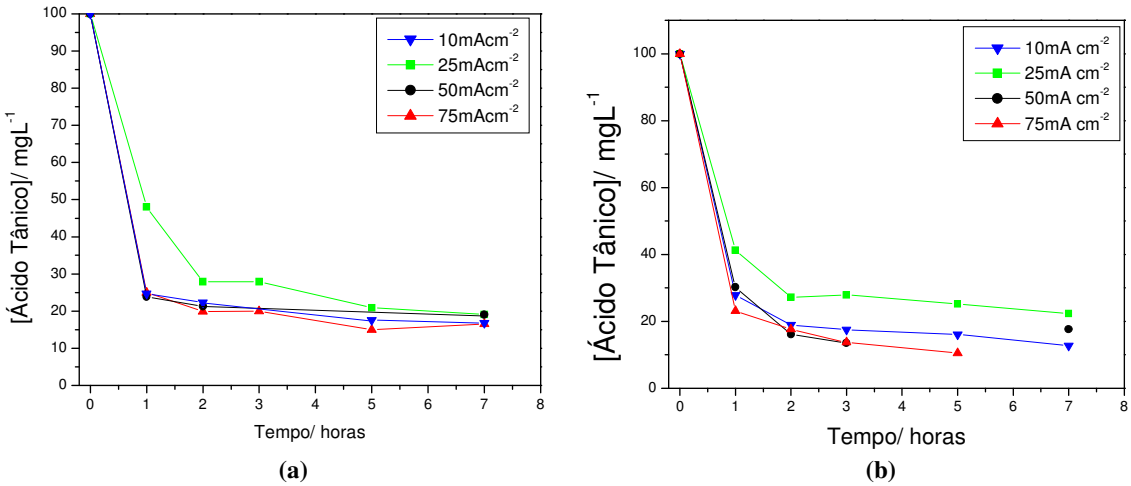


Figura 18. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de ácido tânico para os eletrodos (a) Ti/ $Sn_{0,9}Ir_{0.1}O_{2\,e}$ (b) Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 na presença de 300 ppm de cloreto.

A remoção de fenol na presença de cloreto se mostrou bastante acentuada logo na primeira hora de reação, não havendo diferença significativa para diferentes densidades de corrente. A rápida queda na remoção do ácido tânico pode ser atribuída a oxidação do composto, como verificado a partir das análises de DQO e COT. Sendo assim, a diminuição observada do composto para este teste, não significa que este foi mineralizado, mas sim que houve oxidação do mesmo, como discutido nos itens anteriores.

Formação de AOX:

Atualmente, a contaminação por compostos clorados representa um sério problema ambiental. A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos na presença de cloreto pode levar a formação destes compostos, os quais são rigorosamente fiscalizados principalmente para descartes de efluentes. Alguns trabalhos têm mostrado que a formação de substâncias organocloradas ocorre principalmente no início das eletrólises, no entanto tempos maiores de eletrólises pode levar a diminuição da concentração de organoclorados formados[30].

A Figura 19 apresenta os resultados da formação de substâncias organocloradas em função do tempo, para diferentes densidades de corrente no tratamento eletroquímico.

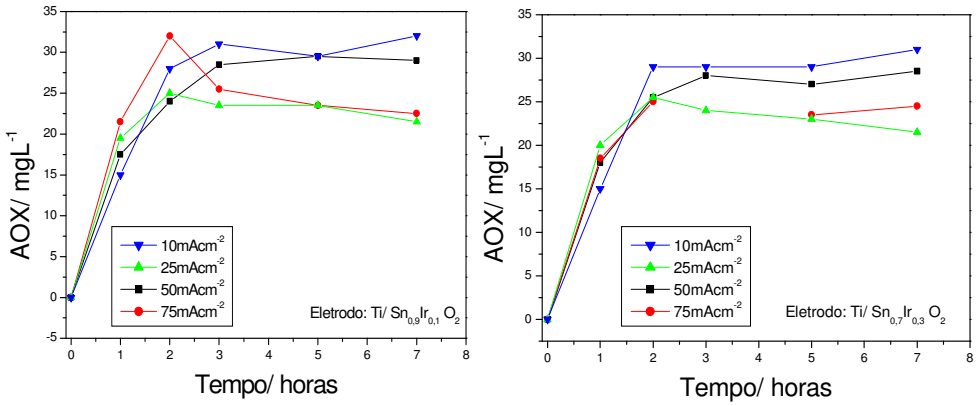


Figura 19. Efeito do tempo de eletrólise na formação de organoclorados na presença de 300 ppm de cloreto.

Nas três primeiras horas de reação, observa-se um aumento na formação de substâncias organocloradas como já observado por outros autores[31]. No entanto, o tempo de eletrólise não permite a degradação das substâncias formadas, já que a quantidade de organoclorado permanece praticamente constante com o passar do tempo.

Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (BDD):

É conhecido que a eletrooxidação de compostos orgânicos via radical hidroxila e a reação de desprendimento de oxigênio competem entre si. A reatividade dos radicais hidroxilas está diretamente ligada a sua interação com a superfície do eletrodo. Uma fraca interação, resulta numa baixa atividade eletroquímica para a RDO e maior atividade química para oxidação de orgânicos. Por outro lado, o baixo poder de oxidação de alguns ânodos é caracterizado pela forte interação entre o radical hidroxila e o eletrodo, resultando em uma alta atividade eletroquímica para a RDO e baixa atividade química para oxidação de orgânicos[55]. A Tabela 3 mostra que o potencial de oxidação de um ânodo, está diretamente ligado ao potencial de desprendimento de oxigênio e com a entalpia de adsorção dos radicais hidroxilas na superfície do ânodo. Para um dado material anódico, quanto maior o potencial de desprendimento de oxigênio, maior o seu poder de oxidação.

Tabela 3 - Poder de oxidação de materiais anódicos utilizados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido[55].

Eletrodo	Potencial de Oxidação/V	Sobrepotencial de desprendimento de O_2	Força de Adsorção M-OH	Poder de Oxidação do Ânodo
RuO_2-TiO_2 (DSA-Cl_2)	1,4 - 1,7	0,18	Quimissorção do OH	
IrO_2-TaO_5 (DSA-O_2)	1,5 - 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 - 1,9	0,3		
Ti/PbO_2	1,8 - 2,0	0,5		
Ti/SnO_2-Sb_2O_5	1,9 - 2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2 - 2,6	1,3	Fisissorção do OH	

A Figura 20 apresenta a remoção de COT no tratamento eletroquímico do ácido tânico utilizando eletrodos de Diamante Dopados com Boro (BDD) como material anódico. Foram avaliadas diferentes densidades de corrente em função do tempo de tratamento em meio de ácido sulfúrico 0,1 M, 100 ppm de ácido tânico e ausência de cloreto.

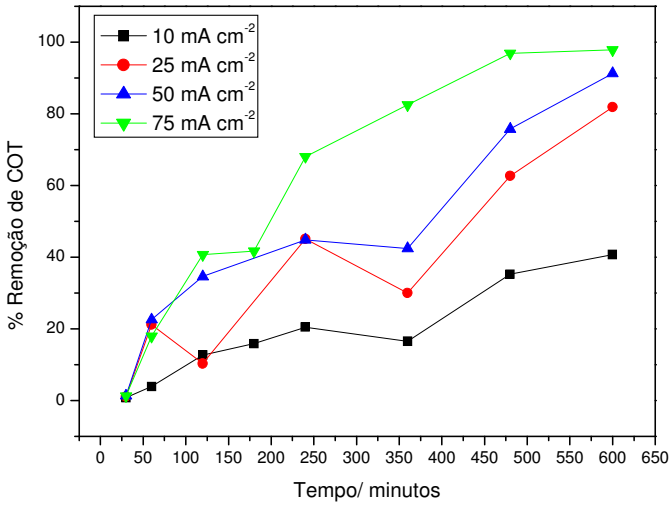


Figura 20. Efeito do tempo de eletrólise na remoção de COT na ausência de cloreto.

Pode-se observar que a remoção de carbono orgânico total aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada. Ao aplicar uma densidade de corrente de 75 mA cm^{-2}, obtém-se a remoção de quase 100% do ácido tânico após 10 horas de tratamento, enquanto menos de 40% é removido para densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}.

Para analisar a cinética da reação, foi calculado o coeficiente de transferência de massa e a corrente limite do processo em cada tempo.

O coeficiente de transferência de massa (k_m) foi determinado por meio da técnica de corrente limite de difusão utilizando soluções constituídas por misturas equimolares de ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio com concentrações compreendidas no

intervalo de 0,010 e 0,075 mol L^{-1} na presença de NaOH 0,1mol L^{-1}. O experimento foi realizado em uma célula de 50 mL, e uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo foi gradativamente aumentada e os valores de corrente registrados. Na Figura 21 são apresentadas as curvas de corrente *vs.* potencial da célula obtidas para as concentrações de $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$ utilizadas e o gráfico de corrente limite vs. $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ + $[Fe(CN)_6]^{4-}$ / mol L^{-1}.

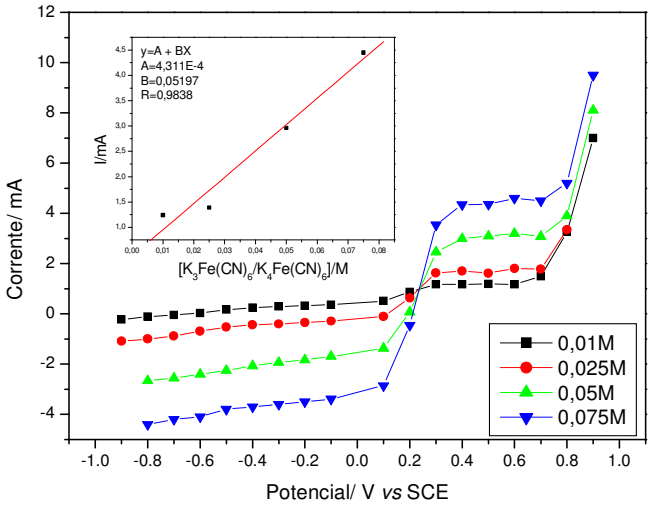


Figura 21. Curvas de corrente-voltagem para determinação de k_m na célula eletroquímica.

A relação entre k_m, corrente limite (I_{lim}) e concentração de $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$ é dada pela equação 24:

$$k_m = I_{lim}/ nFA\ [Fe^{2+}/Fe^{3+}] \qquad (24)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação redox (para $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$, n= 1), F é a constante de Faraday (C mol^{-1}), A é a área do eletrodo (m^2) e $I_{lim}/[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ é

o coeficiente angular da reta (A/ mol m^{-3}) do gráfico em destaque na Figura 21 (5,197 $x10^{-5}$ A/mol m^{-3}).

Assim, o valor de k_m determinado para a célula eletroquímica foi 2,69 x 10^{-6} m s^{-1}. A partir do valor do coeficiente de transferência de massa, a corrente limite foi calculada pela equação 25:

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m DQO(t) \quad (25)$$

onde $i_{lim}(t)$ é a densidade de corrente limite (A m^{-2}) em um determinado tempo t, F é a constante de Faraday (C mol^{-1}), k_m é o coeficiente de transferência de massa na célula eletroquímica (m s^{-1}) e DQO(t) é a DQO (mol m^{-3}) da solução eletrolítica no tempo t.

Como os valores de DQO estão relacionados com a oxidação de átomos de C, N e S presentes nos compostos orgânicos, e supondo que ocorra a oxidação total dos compostos orgânicos, a razão entre os valores de DQO e COT é 2,67, a qual corresponde à razão entre as massas molares do oxigênio molecular (32 g mol^{-1}) e do átomo de carbono (12 g mol^{-1}). Os valores de COT foram transformados para DQO de acordo com a razão descrita acima. Os valores de i_{lim} estão apresentados na Figura 22.

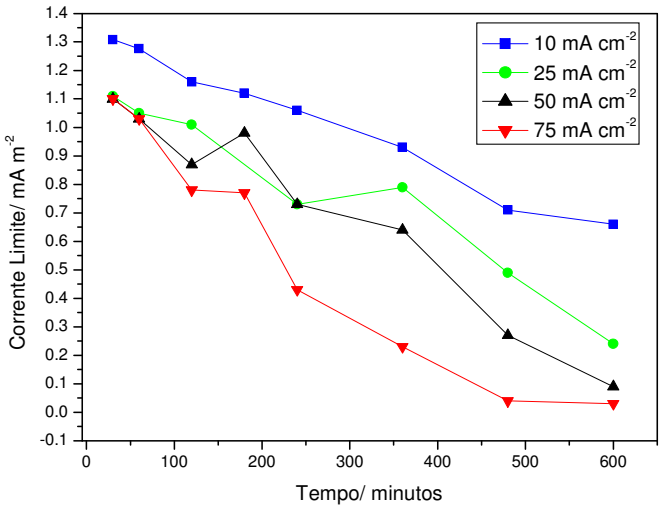


Figura 22. Valores de corrente limite em função do tempo para diferentes densidades de corrente.

Pode-se observar que os valores de i_{lim} são bem menores que os valores de $i_{appl.}$ Assim, pode-se dizer que a cinética da reação de eletrooxidação do ácido tânico é controlada por transferência de massa. Reações secundárias, tais como a reação de desprendimento de oxigênio, começam a ocorrer resultando em uma diminuição da EC em função do tempo.

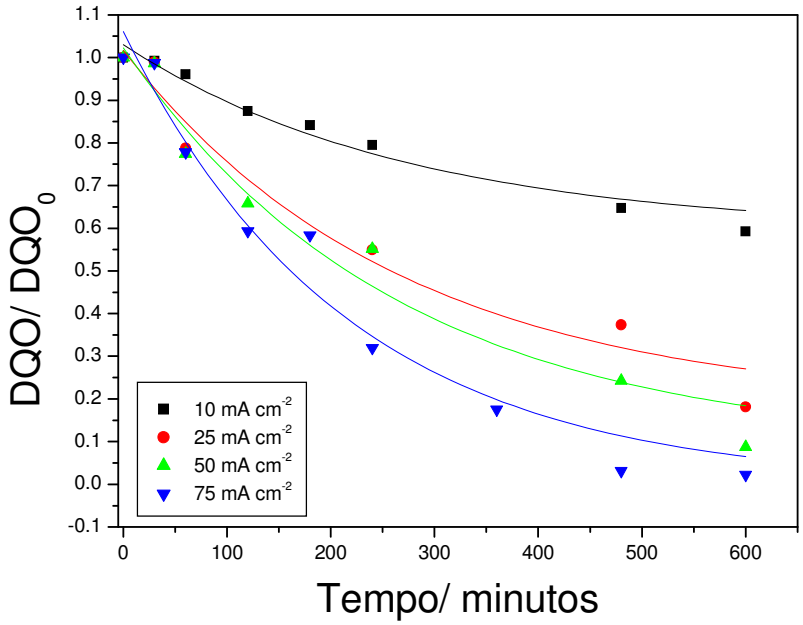
Segundo Kapalka *et al.*[54], as equações que descrevem a eficiência de corrente instantânea (ICE) e DQO durante a oxidação de compostos orgânicos sobre eletrodo de diamante dopado com boro, estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Equações que descrevem ICE e DQO durante a oxidação de compostos orgânicos sobre BDD.

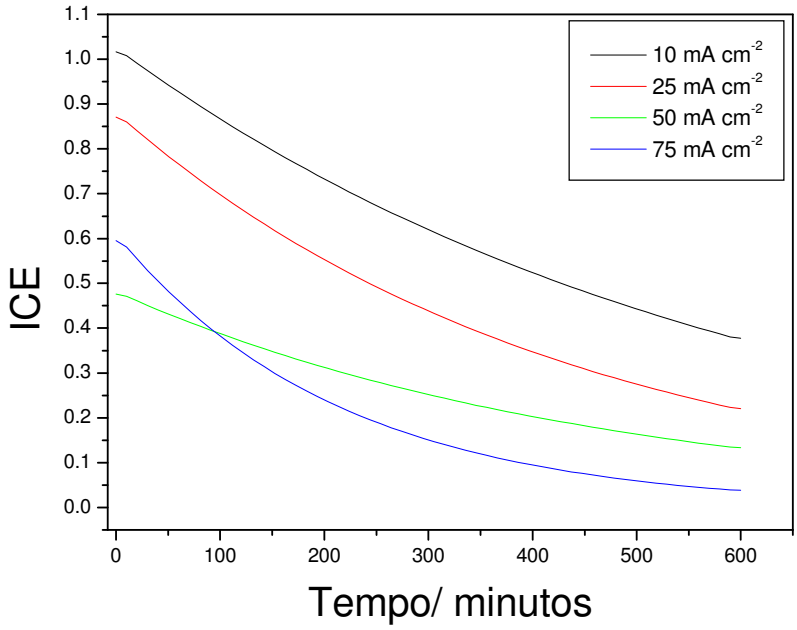
i_{appl}	ICE	DQO
$i_{appl} < i_{lim}$	ICE(t) = 1	$DQO(t)=DQO_0(1-\frac{\alpha A k_m}{V_R}\ t)$
$i_{appl} > i_{lim}$	$ICE(t) = \exp(-\frac{Ak_m}{V_R}+\frac{1-\alpha}{\alpha})$	$DQO(t) = \alpha DQO_0 \exp(\frac{Ak_m}{V_R}\ t-\frac{1-\alpha}{\alpha})$

Nesse trabalho, a corrente aplicada i_{appl} foi sempre maior que a corrente limite i_{lim}, assim espera-se que os gráficos de ICE e DQO em função do tempo estejam de acordo com as equações acima, apresentando comportamento exponencial.

A Figura 23 apresenta a variação de COD e ICE em função do tempo durante a eletrooxidação do ácido tânico em diferentes densidades de corrente. Pode-se observar que a diminuição de DQO seguiu uma cinética de primeira ordem, o que é típico de reações controladas por transferência de massa. O aumento da densidade de corrente resultou em remoções mais rápidas de DQO e o ICE diminuiu exponencialmente em função do tempo. Maiores densidades de corrente favorecem a reação de desprendimento de oxigênio, o que resulta em menores valores de ICE com o passar do tempo, e com o aumento da densidade de corrente. Sendo assim, os resultados mostraram que a reação de oxidação do ácido tânico sobre BDD segue o modelo de Comminellis, onde primeiramente ocorre a reação de oxidação de moléculas de água levando a formação de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo. Em seguida, os radicais hidroxila podem ser consumidos por duas reações: a oxidação do composto orgânico ou a reação de desprendimento de oxigênio.



(A)



(B)

Figura 23. Efeito da densidade de corrente na eletrooxidação de 100 ppm de ácido tânico. (A) DQO/DQO$_0$ e (B) ICE em função do tempo de eletrólise na ausência de cloreto.

A Figura 24 apresenta resultados da remoção de COT quando eletrólises na presença e ausência de cloreto foram realizadas a uma densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} durante 10 horas.

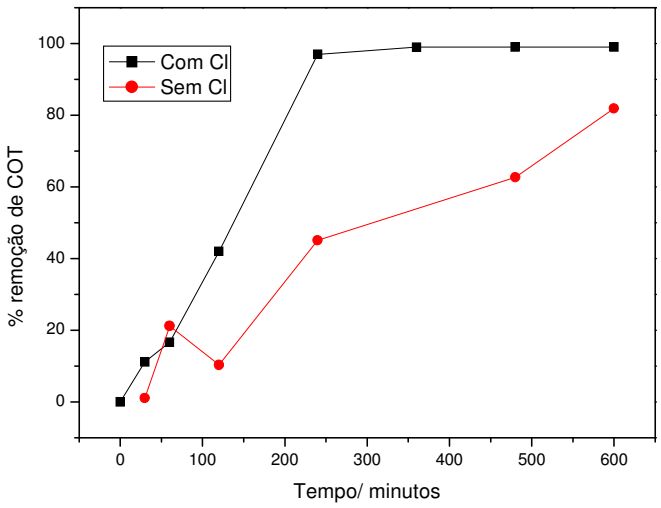


Figura 24. Influência da presença de cloreto na remoção de COT em eletrólises com eletrodo de BDD.

Pode-se observar que a remoção de COT na presença e ausência de cloreto é bem eficiente, no entanto na presença de cloreto necessita-se de um tempo menor de tratamento para oxidação de aproximadamente 99 % do composto orgânico, enquanto na ausência de cloreto somente após 10 horas de reação que se consegue maior oxidação do composto, aproximandamente 80 %.

A oxidação na presença de cloreto foi testada uma vez que vários efluentes possuem compostos clorados que são adicionados durante o processo industrial. O problema de trabalhar com compostos clorados, é a possibilidade de formação de compostos organoclorados como mostrado para os eletrodos de óxidos ADE.

A Figura 25 apresenta os resultados da formação de compostos organoclorados para os eletrodos de óxido ADE e BDD.

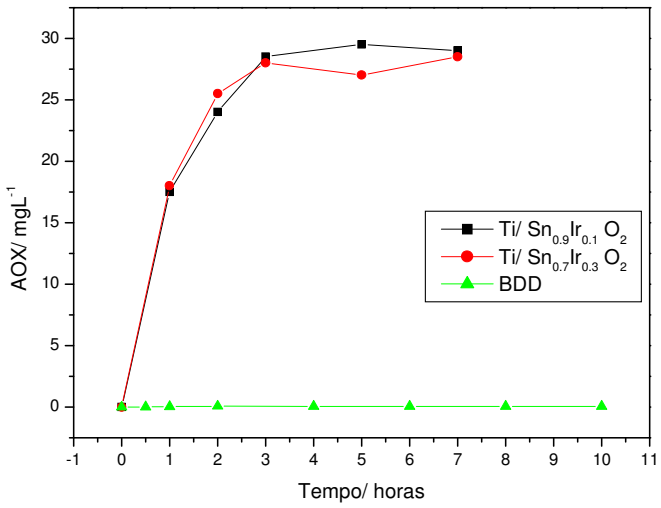


Figura 25. Formação de compostos organoclorados na eletrooxidação do ácido tânico na presença de cloreto para eletrodos de óxido ADE e BDD.

Pode-se observar uma grande diferença na formação de compostos organoclorados para os diferentes materiais. Para os eletrodos de diamante dopado com boro, a formação de AOX é mínima. Esses resultados mostram que os radicais cloro auxiliam de forma eficiente na oxidação do composto orgânico sem contudo formar compostos organoclorados como ocorre para os eletrodos de óxidos. A presença de cloreto, acelera a oxidação do composto orgânico sem a formação de compostos mais tóxicos, isso deve ocorrer devido a presença de radicais cloros gerados pelo BDD. Esses radicais são agentes oxidantes fortes e são eficientes na mineralização de compostos orgânicos.

Eficiência de Corrente (EC) e Consumo de Energia (CE):

A eficiência de corrente (EC) é um parâmetro importante para caracterizar os processos eletroquímicos. Ela é definida como a fração da corrente utilizada para que a reação de interesse ocorra[18], sendo que neste trabalho, a reação de interesse é a oxidação

do composto orgânico. Assim, a EC é freqüentemente calculada a partir dos valores de DQO, a qual é expressa em mg de O_2 por litro de solução. A equação utilizada para determinar a EC está representada a seguir:

$$EC = FV\frac{DQO_0 - DQO_t}{8It} \quad (26)$$

onde DQO_0 e DQO_t são a Demanda Química de Oxigênio em g L^{-1} nos tempos 0 e t(s), respectivamente; I é a corrente aplicada em Ampére (A); F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}) e V é o volume da solução em litros (L).

Como os valores de DQO, estão relacionados com a oxidação de átomos de C, N e S presentes nos compostos orgânicos, a EC calculada a partir dos valores de DQO, indicam a eficiência do processo eletroquímico para todos os átomos que sofrem oxidação, e não apenas os átomos de carbono. Sendo assim, supondo que a ocorra a oxidação total dos compostos orgânicos, a razão entre os valores de DQO e COT é 2,67, a qual corresponde à razão entre as massas molares do oxigênio molecular (32 g mol^{-1}) e do átomo de carbono (12 g mol^{-1}). Esse valor tem sido reportado por outros autores, para vários efluentes aquosos[77], e a EC pode então ser calculada a partir de valores de COT de acordo com a equação 27:

$$EC = 2{,}67FV\frac{COT_0 - COT_t}{8It} \quad (27)$$

onde COT_0 e COT_t são Carbono Orgânico Total (g L^{-1}) nos tempos 0 e t (s) respectivamente.

A diferença entre a eficiência de corrente calculada a partir de análises de DQO e COT podem ser exemplificadas considerando a eletroxidação do álcool benzílico em solução aquosa. Se o álcool benzílico for oxidado a benzaldeído e ácido benzóico, mas não

a CO_2, a EC calculada a partir de análises de DQO, será diferente de zero e dependerá das concentrações de cada composto formado. Por outro lado, se a EC for calculada à partir das análises de COT, esta será igual a zero, uma vez que não houve a formação de CO_2 e portanto o COT da solução se manteve constante[78]. Tendo em vista a diferença entre EC de oxidação (calculadas à partir de DQO) e EC de mineralização (calculadas à partir de COT), os cálculos de EC neste trabalho serão calculados à partir dos dados de COT.

Os consumos de energia (CE) em $kWhm^{-3}$ para o processo eletroquímico pode ser calculado de acordo com a equação a seguir:

$$CE_{eletro} = \frac{UIt}{1000V} \quad (28)$$

onde U é o potencial médio da célula durante a eletrólise (V), I é a corrente aplicada em ampére (A), t é o tempo de eletrólise em horas (h) e V é o volume do efluente em m^3.

A Figura 26 apresenta os valores da eficiência de corrente no tratamento eletroquímico do ácido tânico para diferentes densidades de corrente.

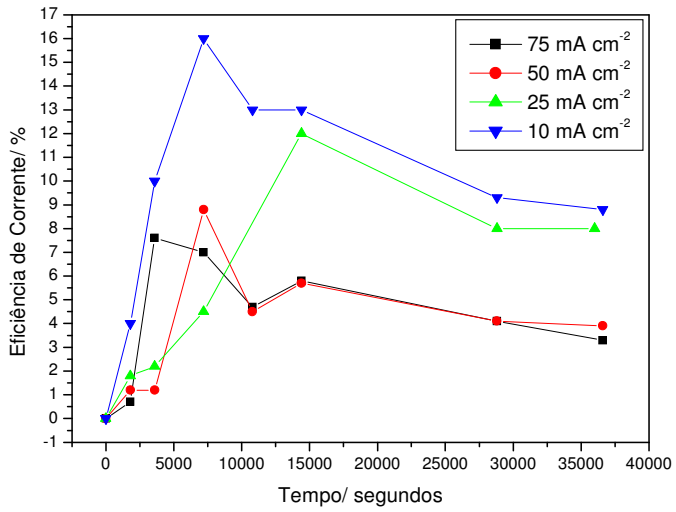


Figura 26. Influência da densidade de corrente nos valores de eficiência de corrente na eletrooxidação do ácido tânico sobre BDD na ausência de íons cloreto.

A eficiência de corrente é maior para menores densidades de corrente aplicadas no tratamento eletroquímico. Com o aumento da densidade de corrente, obtém-se uma diminuição na eficiência da mesma, uma vez que em altas densidades de corrente, a reação de desprendimento de oxigênio ocorre em maior quantidade.

A Figura 27 apresenta os resultados para a Eficiência de Corrente (EC) para as eletrólises na presença e ausência de cloreto.

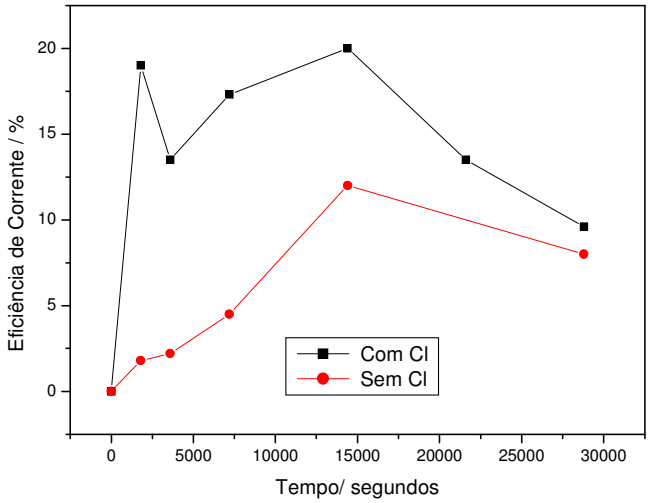


Figura 27. Influência da presença de cloreto nos valores de eficiência de corrente na eletrooxidação do ácido tânico sobre BDD, utilizando 25 mA cm^{-2} de densidade de corrente.

Observa-se que a eficiência de corrente para eletrólises na presença de cloreto é bem maior que na ausência do mesmo. Como foi observado na remoção de COT, eletrólises na presença de cloreto, removem maior quantidade do ácido tânico em menor intervalo de tempo, assim a eficiência de corrente é maior, o que significa que a maior parte da corrente aplicada está sendo utilizada na reação de interesse, não necessitando de tempos maiores de tratamento. Para as duas situações, observa-se que após 4 horas de reação a eficiência de corrente começa a diminuir, isso se deve a menor quantidade de orgânico em solução, uma vez que após 4 horas de reação a oxidação já atingiu quase 100%, na presença de cloreto e aproximadamente 50 % na ausência do mesmo.

A Figura 28 apresenta os resultados do consumo de energia e eficiência de corrente para 4 horas de eletrólise para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

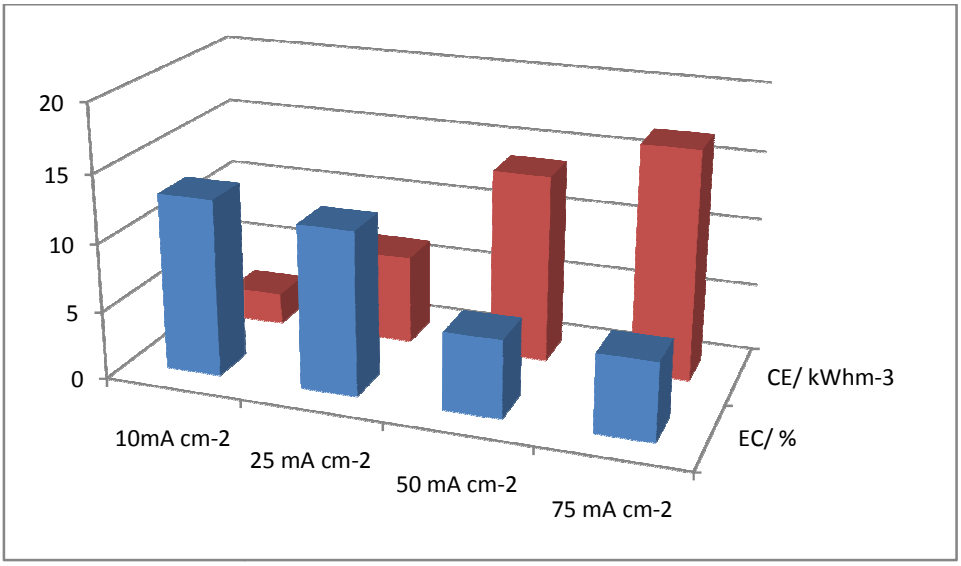


Figura 28. Valores de eficiência de corrente (EC) e consumo de energia (CE) para diferentes densidades de corrente, no tratamento eletroquímico do ácido tânico.

Observa-se que o comportamento da eficiência de corrente e do consumo de energia são inversos, ou seja, a eficiência de corrente aumenta com a diminuição da densidade de corrente, e o consumo de energia é menor para menores densidades de corrente aplicadas. Esse comportamento pode se explicado pelo fato que em menores correntes a reação de desprendimento de oxigênio não interfere de forma significativa a oxidação do composto orgânico, assim a maior parte da corrente aplicada é utilizada para a oxidação do ácido tânico. Maiores densidades de corrente apresentam maior consumo de energia uma vez que parte da corrente aplicada não é utilizada para a reação de interesse, a oxidação do composto orgânico.

4.1.3. Considerações Parciais

Na caracterização eletroquímica dos materiais, os eletrodos de óxido ADE, apresentaram um intervalo de potencial entre as reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio de 1,0 V, enquanto os eletrodos de diamante BDD apresentaram um intervalo de 3,5 V. Essa característica dos BDD os torna materiais promissores para várias aplicações, principalmente no tratamento de efluentes.

No tratamento eletroquímico, os ADE apresentaram melhor remoção de COT nas condições em que se utilizou cloreto, apresentando uma remoção máxima de aproximadamente 22 % contra 12 % na ausência do mesmo após 3 horas de tratamento, utilizando 25 mA cm^{-2} de densidade de corrente. Após 3 horas de reação a remoção permaneceu praticamente constante. No entanto eletrólises realizadas na presença de cloreto apresentaram a formação de compostos organoclorados. A formação máxima de organoclorado foi de aproximadamente 33 mg L^{-1}, após 3 horas de reação. Esses compostos não foram degradados para maiores tempo de tratamento. As duas diferentes composições eletródicas dos ADE (Ti/ $Sn_{0.9}Ir_{0.1}O_2$ e Ti/ $Sn_{0.7}Ir_{0.3}O_2$) utilizadas nesse trabalho, não apresentaram diferença significativa na oxidação do ácido tânico.

Para o BDD obteve-se remoção de aproximadamente 98 % do composto orgânico após 10 horas de reação à 75 mA cm^{-2}, na ausência de cloreto. A remoção de COT aumenta com o aumento da densidade de corrente. A cinética da reação é de primeira ordem e a reação de oxidação é controlada por transferência de massa. Eletrólises na presença de cloreto mostraram que a remoção de quase 100 % do ácido tânico ocorre mais rapidamente que na ausência do mesmo. Análise de organoclorados (AOX) mostrou que não ocorreu a formação de compostos organoclorados.

Menores densidades de corrente apresentaram maior eficiência de corrente e menor consumo de energia. Eletrólises na presença de cloro apresentaram melhores resultados de eficiência de corrente que na ausência do mesmo.

4.2. Parte 2

4.2.1. Tratamento Fotoeletroquímico

Eletrodos recobertos por óxidos, conhecidos como ADE tem sido muito utilizados em estudos de tratamento eletroquímico de efluentes que contém poluentes orgânicos. No entanto alguns autores têm observado que alguns ADE exibem fotoatividade e podem ser utilizados também para o tratamento de efluentes, se mostrando mais eficientes que o tratamento eletroquímico[26]. Essa melhora na eficiência do tratamento fotoeletroquímico pode ser atribuída à geração de um grande número de espécies oxidantes. Além dos radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo pelo processo eletroquímico, pode ocorrer formação também, quando o processo eletroquímico é completado pela fotocatálise. As equações (29, 30, 31) ilustram o mecanismo proposto para o tratamento fotoeletroquímico[79].

$$MO_x + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (29)$$

$$MO_x + H_2O + h^+ \rightarrow MO_x[\cdot OH] + H^+ \quad (30)$$

$$MO_x[\cdot OH] + R \rightarrow MO_x + RO + H^+ + e^- \quad (31)$$

Outra razão para a melhora na eficiência do processo fotoeletroquímico em relação ao processo eletroquímico, pode ser a redução da recombinação do par elétron/buraco que

ocorre na superfície do semicondutor[80]. No entanto o problema da reação de simultâneo desprendimento de oxigênio ainda existe, e por isso a utilização de cloro no tratamento fotoeletroquímico continua sendo uma alternativa para melhorar a eficiência do processo, uma vez que além da formação de espécies de cloro ativo, podem ocorrer a formação de radicais cloro pela radiação UV, sendo esses radicais, poderosos agentes oxidantes. A formação de radicais cloro pode ocorrer segundo a equação 32:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\bullet \qquad (32)$$

Foram realizados testes fotoeletroquímicos com o eletrodo de composição nominal Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2 a diferentes valores de corrente com o objetivo de observar sua influência na oxidação do ácido tânico. Os valores de corrente estudados foram 2, 5 e 10 A, na presença de 300 ppm de cloreto e 100 ppm de ácido tânico. A Figura 29 apresenta a porcentagem de remoção de carbono orgânico total no tratamento fotoeletroquímico.

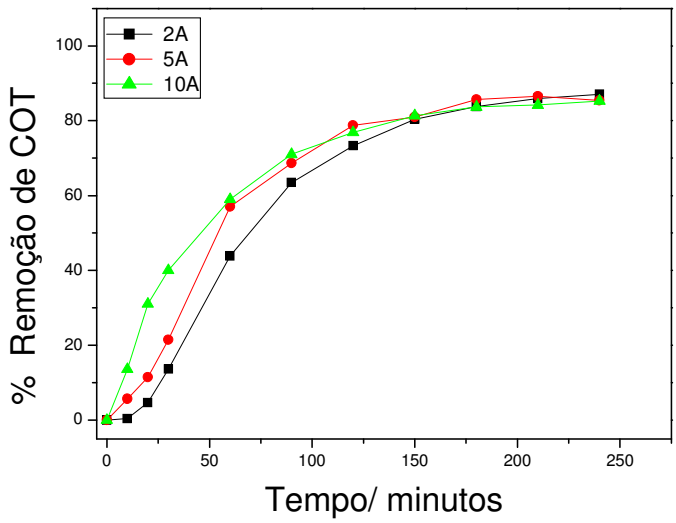


Figura 29. Efeito da densidade de corrente na remoção de COT na presença de 300 ppm cloreto, no tratamento fotoeletroquímico.

Pode-se observar, que a porcentagem de remoção de carbono orgânico total, para as diferentes densidades de corrente, não apresentou diferença significativa, o que já foi observado por PINHEDO *et al.*[67]. Segundo eles, este fato se deve ao mecanismo de oxidação ocorrer com simultâneo desprendimento de oxigênio. Ou seja, altas densidades de corrente favorecem a RDO, já que maior quantidade de oxigênio deve ser formado devido a combinação de radicais hidroxilas. Sendo assim, quando maior densidade de corrente é aplicada, embora uma maior quantidade de radicais hidroxilas são formados, esses apenas se recombinam para formação de oxigênio. Pode-se pensar que a reação está limitada pela quantidade de sítios ativos que o eletrodo apresenta, e por isso não adianta gerar maior quantidade de radicais hidroxilas, pois esses irão se recombinar e formar O_2. Outra limitação pode ser o transporte de massa, uma vez que a quantidade de ácido tânico em solução é bem menor.

Observa-se que as três densidades de corrente, removem aproximadamente 85% do ácido tânico, após três horas de reação. Sendo assim, se a corrente utilizada 2 A, consegue remover a mesma quantidade de COT que quando aplicado 10 A, isso significa que, aplicando a menor corrente, o processo gastará menos energia para se obter a mesma eficiência.

Já que diferentes valores de corrente, não apresentaram diferença significativa na remoção de COT, foram realizados testes variando a concentração de cloreto no eletrólito suporte. A Figura 30 apresenta a porcentagem de remoção de carbono orgânico total, no tratamento fotoeletroquímico, para diferentes concentrações de cloreto aplicando uma de corrente de 2 A.

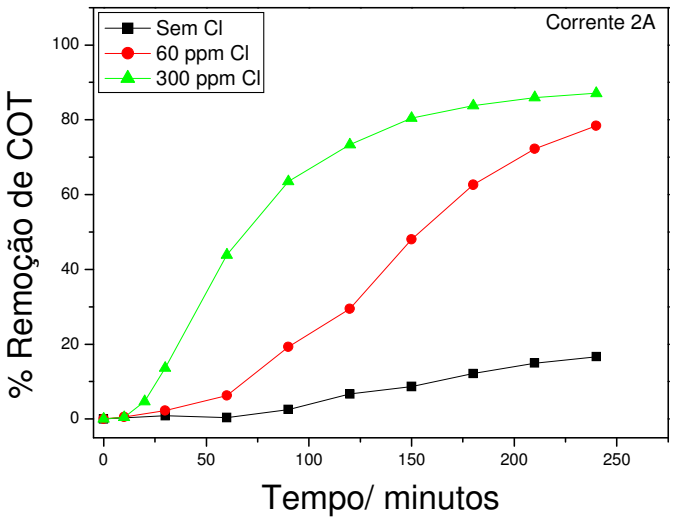


Figura 30. Remoção de COT para diferentes concentrações de cloreto em função do tempo, aplicando uma corrente de 2A no tratamento fotoeletroquímico.

Pode-se observar que a concentração de cloreto no eletrólito suporte influencia de forma acentuada a oxidação do ácido tânico. Observa-se uma degradação crescente de acordo com a concentração de cloreto, sendo que os valores observados são aproximadamente, 15, 80 e 85% respectivamente para o eletrólito com ausência de cloreto, com 60 ppm e 300 ppm de cloreto. Estes resultados estão de acordo com ZAINAL *et al.*[81], que observaram que ao utilizar diferentes concentrações de NaCl, o aumento da concentração de cloreto aumenta a porcentagem de degradação do corante azo. Estes autores avaliaram ainda a influência de diferentes eletrólitos suportes, e observaram que o NaCl apresentou melhores resultados frente a outros eletrólitos como: Na_2SO_4, $NaNO_3$ e Na_2CO_3. Foi proposto ainda dois fatores principais que provavelmente contribuem para os melhores resultados em meio de cloreto. Primeiramente, o fato de íons cloreto serem mais facilmente adsorvidos na superfície do eletrodo em relação a água e aos radicais hidroxilas, devido a água ser eletricamente neutra e o íon hidroxila estar presente em pequena

quantidade. E em meio de cloreto, este atua como um eletrólito suporte que melhora a condução elétrica da solução. Ainda neste trabalho foi reportado que uma grande quantidade de NaCl pode resultar num pequeno aumento na degradação, uma vez que já se obteve uma quantidade necessária para tornar o meio condutor para a fotodegradação.

Além das espécies cloro ativo geradas, a incidência de luz UV sobre moléculas de cloro pode levar a formação de radicais cloro (Cl•), que são reagentes altamente oxidantes, o que favorece ainda mais a oxidação do composto quando maior quantidade de cloro está presente.

A Figura 31 apresenta os resultados da remoção de carbono orgânico total apresentados anteriormente para diferentes valores de corrente e diferentes concentrações de cloreto.

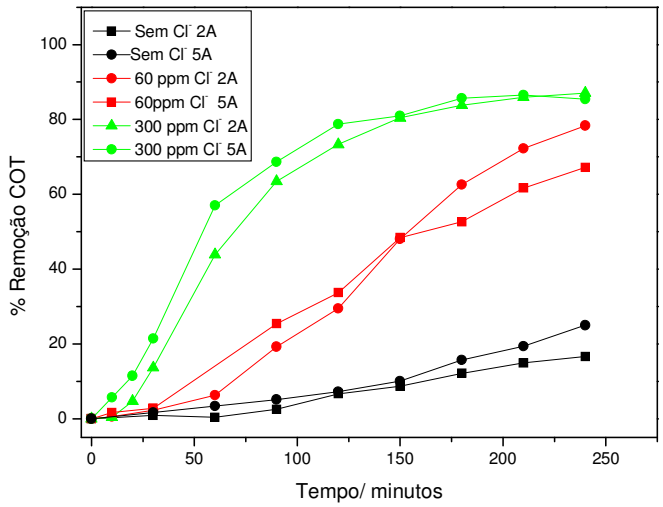


Figura 31. Efeito da concentração de cloreto em diferentes valores de corrente na remoção de carbono orgânico total.

Confirmando o que foi discutido pode-se observar então, que a variação na corrente não influencia de forma significativa a remoção de COT, o que não é verdade para

a variação da concentração de cloreto, uma vez que quanto maior a concentração de íons cloreto, maior a remoção de carbono orgânico total. Quando altos valores de corrente são aplicados acredita-se que maior parte da energia é utilizada para reação de desprendimento de oxigênio e não para oxidação do ácido tânico, por isso a variação na densidade de corrente não influencia muito a oxidação do composto.

Formação de AOX:

Existem poucos trabalhos que reportam a quantidade de AOX formado em processos de oxidação, embora o descarte destes compostos sejam fiscalizados, como citado anteriormente. A Figura 32 apresenta os resultados da formação de organoclorados para diferentes valores de corrente aplicada.

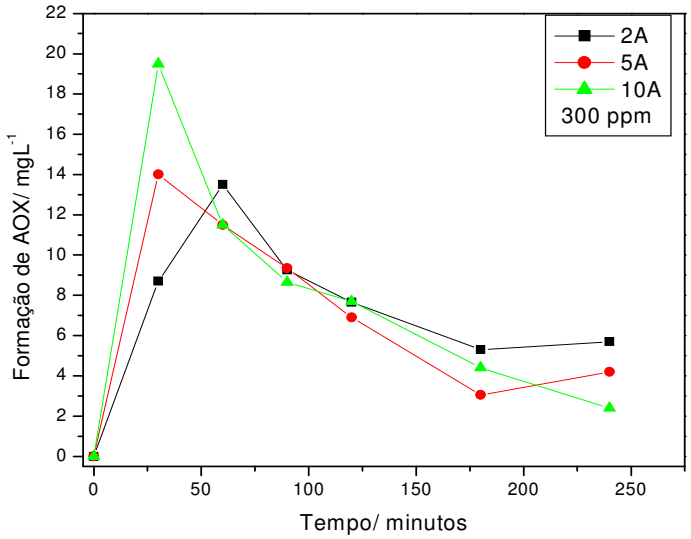


Figura 32. Efeito da corrente na formação de compostos organoclorados na presença de 300 ppm de cloreto.

Pode-se observar que a formação de compostos organoclorados para diferentes correntes aplicadas aumenta nos primeiros trinta minutos de reação, diminuindo nos tempos seguintes. A variação da corrente, não interfere de forma acentuada na formação de compostos organoclorados. Para a corrente de 10 A obtém-se a formação inicial de aproximadamente 20 mg L^{-1} de organoclorado, quantidade maior que para as demais correntes, uma vez que para 2 e 5 A obtém-se aproximadamente 13 e 13,9 mg L^{-1} respectivamente. Embora ocorra grande formação de organoclorados no início do tratamento, pode-se observar, que após 4 horas de reação, a concentração de organoclorados diminui acentuadamente obtendo valores entre 2 e 6 mg L^{-1}.

Apesar de haver poucos trabalhos relatando a determinação de compostos organoclorados, alguns autores tem demonstrado resultados semelhantes aos encontrados, principalmente no que diz respeito à formação de organoclorados no início da reação, seguida de uma diminuição da concentração do mesmo após aproximadamente cinco horas de reação[82,83].

A Figura 33 apresenta os resultados da formação de organoclorados em função da concentração de cloreto.

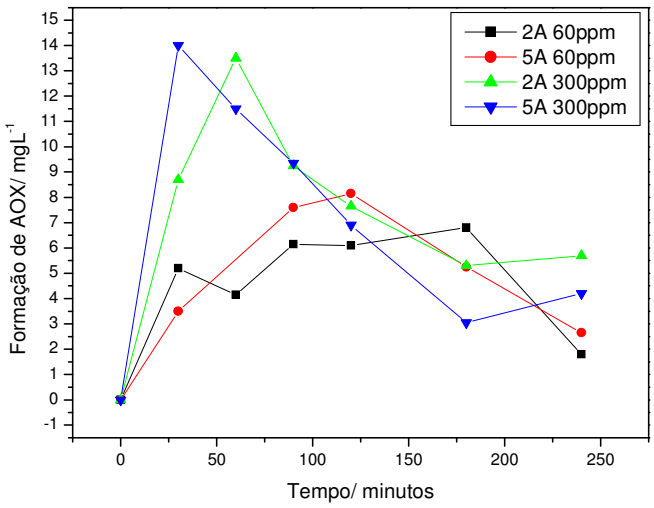


Figura 33. Efeito da concentração de cloreto na formação de compostos organoclorados.

Pode-se observar a partir da Figura 33, que uma menor concentração de cloreto leva a uma menor formação de organoclorado. Este resultado está de acordo com BAYCAN *et al*[82]., uma vez que estes autores observaram que os parâmetros que mais influenciam na formação de organoclorados são a concentração de cloreto e a estrutura química do composto. Ao trabalhar com diferentes concentrações de cloreto, eles observaram que quanto maior a concentração deste, maior a quantidade de compostos organoclorados formados, no entanto com o passar do tempo, estes compostos formados podem ser degradados. Ao estudar a oxidação da acetona e do sodium dodecyl sulfate, por um sistema de oxidação UV/ H_2O_2, também foi observado que ocorre uma maior formação de organoclorado na oxidação do sodium dodecyl sulfate, que na oxidação da acetona, devido a diferença das estruturas químicas[76].

4.2.2. Tratamento Fotoeletroquímico vs. Eletroquímico

Alguns autores, têm encontrado um comportamento interessante para o tratamento fotoeletroquímico em relação ao eletroquímico[64,79,81]. Já se sabe que o primeiro tem se mostrado mais eficiente que o segundo, porém, além disso, o tratamento fotoeletroquímico tem apresentado um comportamento sinérgico.

Tem sido reportado na literatura, que no processo fotoeletroquímico, além das reações que ocorrem no processo eletroquímico para geração de radicais hidroxilas, a energia da luz UV permite a formação extra de radicais hidroxilas[84]. As equações a seguir ilustram o mecanismo de formação dos radicais hidroxila a partir de radicais superóxidos ($O_2^{\bullet -}$) formados durante o processo fotoquímico[85].

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (33)$$

$$O_2 + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (34)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (35)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {\bullet}OH + OH^- \quad (36)$$

Além da contribuição dos radicais hidroxila extras, quando se trabalha com presença de cloreto, ocorre também a contribuição de radicais cloro formados a partir da radiação UV como ilustrado pela equação 32. Como apresentado anteriormente na Figura 31, a variação da concentração de cloreto influencia de forma acentuada na oxidação do ácido tânico, justamente porque na ausência de cloreto apenas a contribuição dos radicais hidroxila formados pelo processo fotocatalítico estão atuando. Já na presença de cloreto, existem duas contribuições, tanto dos radicais hidroxilas extras, quanto dos radicais cloro.

Os resultados apresentados na Figura 34 apresentam a remoção de carbono orgânico total para tratamento fotoeletroquímico (FE), tratamento eletroquímico (E) e o tratamento fotocatalítico (F), a fim de comparar a eficiência dos três processos. Os resultados a seguir estão de acordo com os autores citados anteriormente.

O tratamento fotoeletroquímico consiste na irradiação de luz ultra violeta e corrente, o tratamento eletroquímico apenas corrente é aplicada, e finalmente o tratamento fotocatalítico apenas irradiação UV e aplicada na presença do fotocatalisador. Nos três processos o fotocatalisadior utilizado foi o Ti/ $Sn_{0,7}Ir_{0,3}$ O_2, que foi imobilizado sobre uma placa de titânio através do método de decomposição térmica. As condições dos experimentos foram H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , 300 ppm de cloreto e 100 ppm do ácido tânico, e uma corrente de 2 A foi aplicada durante 4 h, sendo que alíquotas foram retiradas em intervalos de 30 minutos. Todos os experimentos foram realizados no reator de 600 mL.

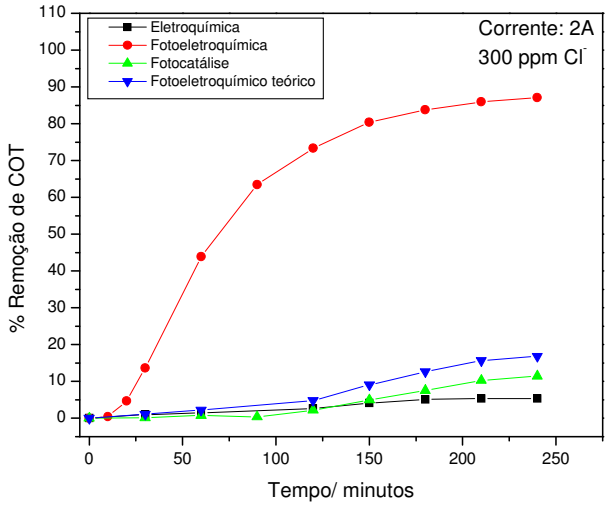


Figura 34. Remoção de carbono orgânico total (COT), para diferentes processos de tratamento, realizados na mesma célula eletroquímica de 600 mL.

Pode-se observar a partir da Figura 34 que a porcentagem de remoção de COT para o tratamento fotoeletroquímico é muito superior a remoção de COT pelos outros tratamentos. PINHEDO *et al.*[67] observaram um comportamento semelhante a esse, reportaram em seu trabalho que a velocidade de degradação de COT do ácido húmico pelo processo fotoeletroquímico foi duas vezes maior que pelo processo eletroquímico. Observou-se ainda, que o processo fotocatalítico é um pouco melhor para a remoção de COT que o processo eletroquímico. Um valor teórico para o processo fotoeletroquímico foi calculado pela soma dos processos eletroquímico e fotocatalítico aplicados separadamente, no entanto esse valor não está de acordo com o valor real, ou seja quando os dois processos são aplicados simultaneamente. Observa-se que a eficiência do processo fotoeletroquímico é muito superior à simples soma dos processos aplicados separadamente. Esta situação tem sido reportada na literatura como um comportamento sinérgico.

Esses resultados também estão de acordo com PELEGRINI *et al.*[85], que analisaram primeiramente através de voltametria cíclica, o comportamento do eletrodo utilizado em seu trabalho Ti/ $Ru_{0,3}Ti_{0,7}$ O_2 na presença de luz UV, obtendo um resultado interessante em relação a reação de desprendimento de oxigênio. Na presença de luz UV, foi observado que a RDO, é deslocada para potenciais menos positivos e a corrente sofre um aumento. Segundo esses autores, isto é uma forte evidência do efeito sinérgico que ocorre entre o processo eletroquímico e fotocatalítico. Eles sugerem que a formação de superóxidos $O_2^{\bullet-}$ formados durante o processo fotocatalítico podem produzir quantidades adicionais de radicais hidroxilas, e ainda, o processo fotocatalítico pode melhorar a formação de intermediários durante a produção eletroquímica de oxigênio.

Outra explicação encontrada para o comportamento sinérgico do processo fotoeletroquímico é a presença da alta energia dos fótons da luz UV, o que contribui para a

diminuição do processo de recombinação do par elétron/buraco. Os fótons da luz UV podem ainda alcançar a superfície do eletrodo durante a etapa eletroquímica, podendo formar radicais excitados $MO_x(^{\bullet}OH)^*$ que melhoram a degradação do composto[85].

Embora não tenham sido realizados experimentos voltamétricos neste trabalho, observou-se durante as eletrólises, que na presença de luz UV, o potencial da célula apresentou valores menores que na ausência de luz. Como explicado anteriormente, essa observação têm sido utilizada para explicar o comportamento sinérgico do tratamento fotoeletroquímico, uma vez que se tem um ganho de energia, quanto a formação de oxigênio que posteriormente reagirá segundo as equações 33, 34, 35 e 36 formando radicais hidroxila extras.

Cálculo da Eficiência de Corrente (EC) e Consumo de Energia (CE):

A eficiência de corrente EC foi calculada a partir de valores de COT de acordo com a equação 27.

Os consumos de energia (CE) em k W h m^{-3} para o processo fotoeletroquímico pode ser calculado de acordo com as equações a seguir:

$$CE_{foto} = \frac{Pt}{1000V} \quad (37)$$

$$CE_{eletro} = \frac{UIt}{1000V} \quad (38)$$

$$CE_{fotoeletro} = \frac{Pt}{1000V} + \frac{UIt}{1000V} = \frac{(P+UI)t}{1000V} \quad (39)$$

onde P é a potência da lâmpada em watts (W), U é o potencial médio da célula durante a eletrólise (V), I é a corrente aplicada em ampére (A), t é o tempo de eletrólise em horas (h) e V é o volume do efluente em m^3.

A Figura 35 (a) e (b) apresenta os gráficos de Eficiência de Corrente e Consumo de Energia respectivamente, em função da concentração de cloreto, da corrente aplicada após 4 horas de tratamento fotoeletroquímico.

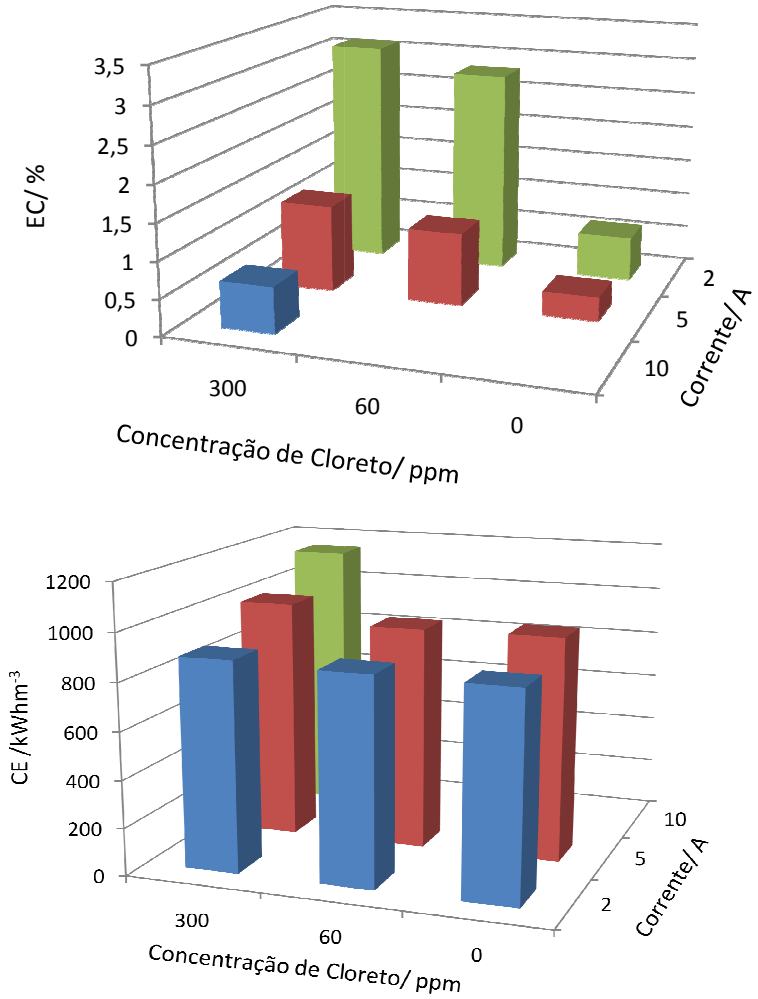


Figura 35. Gráfico da Eficiência de Corrente (a) e Consumo de Energia (b) em função da densidade de corrente e concentração de cloro, no tratamento fotoeletroquímico do AT após 4 horas de reação.

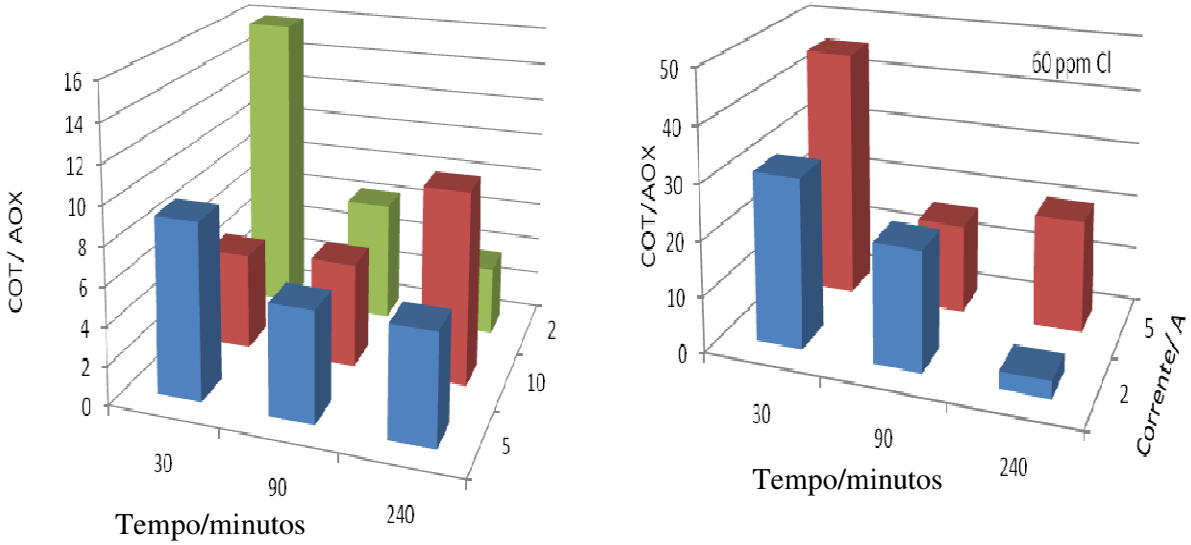
A Figura 35 (a) apresenta os resultados da Eficiência de Corrente no tratamento fotoeletroquímico para diferentes valores de corrente, e diferentes concentrações de cloreto. Pode-se observar a respeito da corrente, que o menor valor 2 A, apresentou o melhor resultado de EC. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de altas correntes favorecerem a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Além disso, já foi mostrado que a variação da corrente não melhora a remoção de COT, sendo assim a melhor condição para o tratamento fotoeletroquímico é aplicar menor valor de corrente, já que remove boas quantidades de COT e ainda apresenta melhor EC. Ainda na Figura 35 (a), pode-se observar que uma maior EC está relacionada com uma maior concentração de cloreto. A concentração de 300 ppm de cloreto, apresenta melhor EC tanto para corrente de 2 quanto 5 A em relação aos demais valores com concentrações menores de cloro. A EC para soluções com ausência de cloreto são bem menores que na presença do mesmo. Sendo assim, pode-se concluir que maior valor de corrente implica numa menor EC, enquanto uma maior concentração de cloro resulta numa maior EC.

A Figura 35 (b) apresenta os resultados do consumo de energia em kWh m^{-3} no tratamento fotoeletroquímico para diferentes valores de corrente, e diferentes concentrações de cloreto. Pode-se observar que o Consumo de Energia aumenta com o aumento da corrente, embora esse aumento não seja muito grande. A variação da corrente, não acarreta nenhuma diferença significativa no consumo de energia.

Relação entre COT e AOX:

Noma *et al.*[86] utilizaram a razão entre COT e AOX como indicação da quantidade média de carbonos que estão ligados por duplas ligações em compostos orgânicos para avaliar o potencial de formação de substâncias organocloradas em águas residuais. Estes

autores assumiram que apenas um cloro se liga a cada dupla ligação. O ácido tânico possui 76 carbonos dos quais 70 estão ligados por duplas ligações, portanto seria de se esperar que a razão COT/AOX fosse aproximadamente 1 caso houvesse uma reação de cloração completa. Partindo dessa aproximação, neste trabalho a relação entre COT e AOX pode indicar a quantidade média de carbonos que existe para cada cloro que se liga a uma dupla ligação da molécula, e essa relação também pode indicar o potencial tóxico dos produtos formados, onde quanto menor for essa relação, maior é o potencial tóxico. A Figura 36 (a) e (b) apresenta a relação COT/AOX em mol L^{-1} de C por mol L^{-1} de Cl^- no tratamento fotoeletroquímico, para concentração de 300 e 60 ppm de cloreto respectivamente.



(a) **(b)**

Figura 36. Relação TOC/AOX em mol L^{-1} de C por mol L^{-1} de cloreto (a) concentração de 300 ppm de cloreto (b) concentração de 60 ppm de cloreto.

Pode-se observar pela figura 36 (a) e (b), que a relação COT/AOX é bem maior para o tratamento fotoeletroquímico utilizando uma concentração de 60 ppm de cloreto.

Isso significa que menor quantidade de organoclorado é formado em relação ao tratamento fotoeletroquímco com 300 ppm de cloreto. A Figura 36 (a) mostra que para as correntes de 2 e 5 A a relação COT/AOX diminui com o tempo, o que significa que a quantidade de organoclorado formado aumenta com o tempo de reação. Já para a corrente de 10 A, observa-se um comportamento inverso, com o passar do tempo, a relação COT/AOX aumenta, o que sugere menor quantidade de organoclorado formado. Como discutido anteriormente, a remoção de COT para os três valores de corrente são bastante semelhante, sendo assim pode-se concluir que embora a corrente de 10 A seja a que mais consome energia e que possui menor eficiência de corrente, esta é a melhor condição com menor potencial de formação de composto tóxico. Embora a corrente de 2A apresente menor Consumo de Energia e maior Eficiência de Corrente, a formação de organoclorado deve ser levada em consideração. A partir da Figura 36 (b), pode-se observar que embora a formação de organoclorados seja bem menor no início da reação, uma vez que a razão COT/AOX é bem grande, com o passar do tempo essa razão diminui, o que significa a ocorrência de maior formação de organoclorado com o tempo de reação. Sendo assim, mais uma vez a corrente de 10 A merece destaque já que foi a única condição que apresentou diminuição na formação de substâncias organocloradas com o passar do tempo de reação.

4.2.3.Considerações Parciais

No tratamento fotoeletroquímico do ácido tânico observou-se que nos três diferentes valores de corrente aplicada, a remoção de ácido tânico foi aproximadamente 85%, após três horas de reação na presença de 300 ppm de cloreto.

A concentração de cloreto no eletrólito suporte influenciou de forma acentuada a oxidação do ácido tânico. Observou-se uma degradação crescente de acordo com a concentração de cloreto, sendo que os valores observados foram aproximadamente, 15, 80 e 85% respectivamente para o eletrólito com ausência de cloreto, com 60 ppm e 300 ppm de cloreto.

A porcentagem de remoção de COT para o tratamento fotoeletroquímico foi muito superior à remoção de COT pelo tratamento eletroquímico e fotoquímico aplicados separadamente.

Melhores valores de EC foram obtidos para eletrólises realizadas com menores valores de corrente (2A). Maiores valores de corrente apresentaram menores valores de EC, enquanto uma maior concentração de cloreto resultou numa maior EC. O Consumo de Energia aumentou com o aumento da densidade de corrente, embora esse aumento não tenha sido muito grande.

Com relação a formação de compostos organoclorados, as eletrólises realizadas à corrente de 10 A merecem destaque porque foi a única condição que apresentou diminuição na formação de substâncias organocloradas com o passar do tempo de reação.

5. CONCLUSÕES

Atualmente existem inúmeros métodos para o tratamento de efluentes que tem sido estudados e aplicados, no entanto, a escolha de métodos pertinentes para o tratamento de diferentes tipos de efluentes envolve uma seleção cuidadosa de vários parâmetros que devem ser levados em consideração.

Muitas pesquisas têm demonstrado que os métodos eletroquímicos são uma alternativa atrativa em relação a outros métodos de tratamento de efluentes. No entanto assim como em qualquer método de tratamento, a eficiência da oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos depende de muitos fatores que incluem o material eletródico, a densidade de corrente, a presença de espécies em solução capazes de atuarem como mediadores, e vários outros parâmetros.

Neste trabalho, foram estudados alguns desses parâmetros citados acima, e os resultados obtidos em relação ao material eletródico foi que os eletrodos de Diamante Dopado com Boro (BDD), foram muito mais eficientes na oxidação do ácido tânico que os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE). Além disso, os eletrodos de BDD também apresentaram maior eficiência de corrente que os ADE.

Para investigar a influência de espécies capazes de atuarem como mediadores, NaCl foi adicionado ao eletrólito suporte. Para os eletrodos do tipo ADE, os melhores resultados para remoção de COT foram a eletrólises realizadas na presença de cloreto, no entanto nessa condição ocorreu a formação de substâncias organocloradas.

Utilizando eletrodos de BDD, parâmetros como presença e ausência de cloreto e densidade de corrente foram estudados. A oxidação do composto orgânico é maior para maiores densidades de corrente, na ausência de cloreto. No entanto, quando cloreto está

presente, a oxidação é mais rápida e resultados semelhantes aos obtidos na ausência do mesmo, são conseguidos em menores intervalos de tempo, com a vantagem de não ocorrer a formação de compostos organoclorados.

No tratamento fotoeletroquímico, diferentes valores de corrente aplicada e diferentes concentrações de NaCl no eletrólito suporte foram avalidos. Os resultados mostraram que os diferentes valores de corrente não interferem na oxidação do composto, enquanto diferentes concentrações de cloreto interferem de forma significativa. Maiores concentrações de cloreto no eletrólito suporte levam a maior remoção do ácido tânico. Substâncias organocloradas são formadas no início da reação, no entanto podem ser degradas com maiores tempos de reação. Além disso, a remoção de COT para o tratamento fotoeletroquímico foi muito superior a remoção pelos tratamentos fotoquímico e eletroquímico aplicados separadamente.

Tendo em vista os resultados apresentados e a complexidade de se combinar todos os parâmetros que influenciam o processo de oxidação dos compostos orgânicos, a escolha e aplicação de um método de tratamento deve ser então muito bem estudada e conhecida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]PACHECO, J. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p.

[2] REDDY, N. R.; PIERSON, M. D.; SATHE, S. K.; SALUNKHE, D. K. Dry bean tannins: a review of nutritional implications. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Champaign, v. 62, n. 3, p. 541-549, 1985.

[3] SARKAR, S. K.; HOWARTH, R. E. Specificity of Vanillin Test for flavanols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 24, p. 317-320, 1976.

[4] SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; KADAM, S. S. **Dietary tannins**: consequences and remedies. Boca Raton : CRC Press, 1990. 200p.

[5] DESHPANDE , S. S.; CHERYAN, M.; SALUNKHE, D. K. Tannin analysis of food products. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 24, n. 4, p. 401-449, 1986.

[6] SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos protéicos**: propriedades - degradações - modificações. In:_____ Deterioração e modificações químicas, físicas e enzimáticas de proteínas. São Paulo: Varela, 1996. cap. 5.

[7] SINGLETON, V. L.; KRATZER, F. H. Plant phenolics. In: NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. **Toxicants occurring naturally in foods**. Washington: National Academy of Sciences, 1973. p. 309-345.

[8] BARTOLOMÉ, B.; JIMÉNEZ-RAMSEY, L. M.; BUTLER, L. G. Nature of the condensed tannins present in the dietary fibre fractions in foods. **Food Chemistry**, Barking, v. 53, n. 4, p. 57-362, 1995.

[9] SINGLETON, V. L. Naturally occurring food toxicants: phenolic substances of plant origin common in food. **Advances in Food Research**, New York, v. 27, p. 149 - 242, 1981.

[10] SALUNKHE, D. K.; JADHAV, S. J.; KADAM, S. S.; CHAVAN, J. K. Chemical, biochemical, and biological significance of polyphenols in cereals and legumes.**CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition,** Boca Raton, v. 17, n. 3, p. 277-305, 1982.

[11] MAESTRO DURÁN, R. M.; BORJA PADILHA, B. R. Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos. **Grasas y Aceites**, Sevilha, v. 44, n. 2, p. 101-106, 1993.

[12] TAKAHASHI, O.; HIRAGA, K. Dose-response study of hemorrhagic death by dietary butylated hydroxy toluene (BHT) in male rats. **Toxicology and Applied Pharmacology**, New York, v. 43, p. 399-406, 1978.

[13] WITSCHI, H.; LOCK, S. Toxicity of butylated hydroxy toluene in mouse following oral administration. **Toxicology**, Shannon, v. 9, p. 137-46, 1978.

[14] YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica**). 2002. 139f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

[15] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

[16] CHIDAMBARA RAJ, C. B.; QUEN H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H2O2 process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 60, p. 5305-5311, 2005.

[17] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, Amsterdam, 53, p. 51-59, 1999.

[18]RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. **Environmental electrochemistry**: fundamentals and application in pollution abatement. San Diego, Califórnia: Academic Press, 1997.

[19] PINHEDO, L. **Remoção de molécula orgânica poluidora de águas residuais**: estudo de caso ácido húmico. 2003. 99 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

[20]CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 38, p. 11-41, 2004.

[21]ALVES, P. D. P. **Eletrooxidação do etanol na presença de cloreto de sódio em eletrodos de óxidos de rutênio e irídio.** 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.

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

[23] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 38, n. 20, p. 5470-5475, 2004.

[24]CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II: application to active electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washingtonv, 43, n. 9, p. 1923-1931, 2004.

[25] PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of anionic surfactants. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 35, p. 357-361, 2005.

[26]HERNLEM, B. J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell. **Water Research**, Oxford, v. 39, p. 2245-2252, 2005.

[27] SANTOS, A. L. **Investigação das propriedades eletroquímicas de eletrodos de $Sn_{(1-x)}RuO_2$**: aplicação para a eletrooxidação de benzoquinona. 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

[28] OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated on $Ti/Sn_{(1-x)}Ir_xO_2$ electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 37, p. 583-592, 2007.

[29] TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. **Electrochimica Acta** , Oxford, v. 45, p. 2377, 2000.

[30] SCHARANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER Fr., H. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, p. 411-423, 2004.

[31] RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANAVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. *Chemical* **Engineering &** *Technology*, Weinheim, v. 28, n. 1, 2005.

[32] LASSALI, T. A. F.; BULHÕES, L. O. S.; ABEID, L. M. C.; BOODTS, J. F. C. Surface Characterization of Thermally Prepared, Ti-Supported, Ir-Based Electrocatalysts Containing Ti and Sn. **Journal of Eectrochemistry Society**, Pennington, v. 144, n.10, p. 3384-3354, 1997.

[33] PROFETI, D., LASSALI, T. A. F., OLIVI P. Preparation of $Ir_{0,3}Sn_{(0,7-x)}Ti_xO2$ eletrodes by the polymeric precursor method: characterization and lifetime study. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 36, p. 883-888, 2006.

[34]PECHINI M., P. U.S. **Patent nº 3 330 697**, 1967.

[35] FARIA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA Jr, O. N.; GONÇALVES, D.; BULHÕES, O. S. Chloroform-soluble poly(o-methoxyaniline) for ultra-thin film fabrication. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 221 p. 5-8 ,1992.

[36]MEYTAL-MATATOV, Y.; SHEINTUCH, M. Catalytic abatement of water pollutants. *Industrial* **& Engineering** *Chemistry* **Research***,* Washington, v. 37, p. 309-326, 1998.

[37] SIMOND, O., SCHALLER, V., COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 42, p. 2009-2012 , 1997.

[38]CARNEIRO, P. A.; OSUGUI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of different electochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, Oxford, v. 59, p. 431-439, 2005.

[39] SMART, L.; MOORE, E. Solid state electrochemistry: an Iintroduction. Londres: Chapman & Hall.

[40]KÖTZ, R.; STUCKI, B.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: physical and electrochemical properties of SnO2 anodes. **Journal of Applied Elecrochemistry**, Dordrecht, v. 21, p. 14-20, 1991.

[41]CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATTISTI, A. Service life of Ti/ SnO_2-Sb_2O_5 anodes. **Journal of Applied Elecrochemistry**, Dordrecht, v. 27, p. 970-974, 1997.

[42]PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical process. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 51, p. 191-199, 2005.

[43] 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 Applied Elecrochemistry**, Dordrecht, v. 154, p. E37-E44, 2007.

[44]COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of acid Black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate íons: effect of currebte density, pH, and chloride íons. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 54, p. 7048-7055, 2009.

[45]PLESLOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: a review. **Russian Journal of Electrocemistry**, Moscow, v. 38, p.1275-1291, 2002.

[46] ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTÍNEA-HUITLE, C. A.; VONG, Y. M. Boron doped diamond electrode for the Wastewater Treatment. **Journal Brazilian Chemistry Society**, São Paulo, v. 17, p. 227-236, 2006.

[47] KRAFT, A. Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, p. 355-385, 2007.

[48] CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 43, p. 6629-6637, 2004.

[49]CAÑIZARES, P.; GARCIA-GOMÉZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous carboxyic acid wastes using diamond thin-film

electrodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 42, p. 956-962, 2003.

[50] INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond eletrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 46, p. 3573-3578, 2001.

[51] MONTILLA, F.; MICHAUD, P. A.; MORALLÓN, E.; VÁQUEZ, J. L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, p. 3509-3513, 2001.

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

[53] LISSENS, G.; PIETERS, J.; VERHAEGE, M.; PINOY, L.; VERSTRAETE, W. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 48, p. 1655-1663, 2003.

[54] KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 38, p. 7-16, 2008.

[55] QUIROZ, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, U. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Mass transfer measurements in parallel disk cell using limiting current technique. **Journal of Mexican Chemical Society**, Mexico City, v. 49, p. 279- 283, 2005.

[56]BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com Boro: parte I. histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 317-325, 2005.

[57] SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GUARISCO, C.; RANDAZZO, S.; GIUSEPPE, F. Electrochemical incineration of oxalic acida t boron doped diamond anodes: Role of operative parameters. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, p. 2095-2108, 2008.

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

[59]ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A.; YUSOF, N. A. Electochemical-assisted photodegradation of mixed dye ande textile effluents using TiO_2 thin films. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 73-85, 2007.

[60]POZZO, R. L.; BALTANAS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 39, p. 219-231, 1997.

[61] BRYNE, J. A.; DAVIDSON, A.; DUNLOP, P. S. M.; EGGINS, B. R. Water treatment using nano-crystalline TiO2 electrode. **Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry**, Lausanne, v. 148, p. 365-374, 2002.

[62] CIECIWA, A.; WÜTHRICH, R.; COMNINELLIS, C. Electrochemical characterization of mechanically implanted boron-doped diamond electrodes. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 8, p. 375-382, 2006.

[63] SUN, C. C.; CHOU, T. C. Electrochemically promoted photocatalytic oxidation of nitrite ion by using rutile form of TiO_2/ Ti electrode. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Lausanne, v. 151, p.133-145, 2000.

[64] SOHN, Y., S.; SMITH, Y. R.; MISRA, M.; SUBRAMANIAN, V. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of metyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes. **Applied Catalysis B.**, Amsterdam, v. 84, p. 372-378, 2008.

[65] HEPEL, M.; LUO, J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO_3 electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford,v. 47, p. 729-740, 2001.

[66] CATANHO, M.; MALPASS, G., R., P.; MOTHEO, A., J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DAS electrodes. **Applied Catalysis B**., Amsterdam, v. 62, p. 193-200, 2006.

[67]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.**, Amsterdam, v. 57, p. 75-81, 2005.

[68] LI, G.; QU, J.; ZHANG, X.; GE, J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with β-PbO_2 electrodes modified by TiO_2**. Water Research**, Oxford, v. 40, p. 213-220, 2006.

[69] SOCHA, A.; SOCHOCKA, E.; POSIADLY, R.; SOKOLOWSKA, J. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of C.I. Acid Violet 1. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 73, p. 309-393, 2007.

[70] SHIMADZU. **TOC- V $_{CPH/CPN}$ Total Organic Carbon Analyzer**: user's manual.

[71] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Publica Health Association, 1998.

[72] APHA. AWWA. WPCF. **Standard methods for the examination of water and Wastewater**. 16. ed. New York: Public Heart Association, 1985.

[73] INTERNATIONAL STANDARD. **Water quality**: Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX), ISO 9562. 3. ed. Geneva, Switzerland, 2004.

[74] CRC HANDBOOK of chemistry and physics, 76 ed., 1995-1996.

[75]FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on termally prepared oxide eletrodes**. Current Topics in Electrochemistry***,* Trivandrum, v. 5, p 71-91, 1997.

[76] BONFATTI, F.; BATTISTI, de A.; FERRO, S.; LODI, G.; OSTI, S. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 46, p. 305-314, 2000.

[77] EMMANUEL, E., KECK, G., BLANCHARD, J. M., VERMANDE, P., PERRODIN, Y. Toxicological effects of disinfections using sodium hypoclorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater. **Environment International**, Oxford, v. 30, p. 891-900, 2004.

[78] COSTA, C. R. **Tratamento de efluentes provenientes de curtume utilizando os processos eletroquímico e fotoeletroquímico.** 2009. 270 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

[79]PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on dsa type oxide electrode: process test for a phenol syntetic solution and its application for the e1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 35, p. 2849- 2853, 2001.

[80] COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Eletrochemical treatment of tannery wastewater using DAS electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, p. 616-627, 2008.

[81] ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A.; YUSOF, N. A. Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***,* Lausanne, v. 172, p. 316 – 321, 2005.

[82] BAYCAN, N.; THOMANETZ, E.; SENGUL, F. Influence of chloride concentration on the formation of AOX in UV oxidative system. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 143, p. 171-176, 2007.

[83] ORMAD, M. P.; OVELLEIRO, J. L.; KIWI, J. Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2,4-dichlorophenol using low energy light identification of

intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 32, p. 157- 166, 2001.

[84] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 319-325, 1997.

[85] PELEGRINI, R.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, R. A.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactives dyes. **Applied Catalysis B: Environmental,** Amsterdam, v. 22, p. 83-90, 1999.

[86] NOMA, Y.; YAMANE, S.; KIDA, A. Adsorbale organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Tokio, v. 3, p.126-134, 2001.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo