



COPPE/UFRJ

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO FENOL
DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM CATODO DE CARVÃO
ATIVADO VIA ELETRO-FENTON

Max Yukio Minato

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Rio de Janeiro

Março de 2010

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO FENOL DE SOLUÇÕES
AQUOSAS EM CATODO DE CARVÃO ATIVADO VIA ELETRO-FENTON

Max Yukio Minato

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAS.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Júlio Carlos Afonso, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2010

Minato, Max Yukio

Estudo da eficiência da remoção do fenol de soluções aquosas em catodo de carvão ativado via eletro-Fenton / Max Yukio Minato – Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, 2010.

XVIII, 80 p.: 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 72-75.

1. Fenol. 2. Carvão ativado. 3. Eletro-Fenton. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourtdot Dutra. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

**Aos meus amigos e a minha família
pelo apoio incondicional sem as
quais nada seria possível.**

*“O Sucesso é a soma de pequenos
esforços, repetidos o tempo todo.” (Robert
Collier)*

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho tive o apoio de muitas pessoas, que não sei se conseguiria descrever todos aqui. Contudo, sou extremamente agradecido a todos que contribuíram direta e indiretamente, seja por um artigo interessante, seja pela simples conversa durante o almoço, seja com palavras de entusiasmo e de incentivo, sem as quais este trabalho não teria sido concluído.

Agradeço a todos os meus amigos e familiares que me apoiaram constante e incondicionalmente.

A todos os professores da COPPE que contribuíram com seu conhecimento. E aos técnicos, em especial ao João que ajudou em tudo que ele pôde ajudar.

A Leila Maria Oliveira Coelho Merat – M. Sc. do Núcleo de Catálise (NUCAT) do programa de Engenharia Química / COPPE / UFRJ pela realização das análises de BET.

Ao Hugo dos Reis Detoni do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM pelas diversas tardes me ajudando a analisar as amostras e encontrar boas fotografias dos poros do carvão ativado.

Ao meu grande amigo, Edilberto Garcia Junior do Laboratório de DRX do PEMM pelas análises realizadas e pelas longas e descontraídas conversas nos finais do dia.

Em especial, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Achilles Dutra pela orientação técnica segura e pela seriedade profissional. Agradeço também, de forma especial, ao meu coordenador Flaviano Leite (PETROBRAS) que sempre me apoiou durante essa jornada e, na medida do possível, sempre me liberou das minhas obrigações diárias para as longas jornadas de experimentos na COPPE.

E é claro que não posso esquecer-me dos amigos e companheiros de laboratório, Iranildes do Santos e Mariana Brum, que sempre estiveram por perto e ajudaram-me em tudo que necessitei. Sou muito grato a vocês meninas!!

Peço desculpa àqueles que, por esquecimento, não foram citados diretamente, mas que foram muito importantes ao longo de toda a jornada. Recebam todos os meus mais sinceros agradecimentos e saibam que serei grato eternamente a todos.

Muito Obrigado!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO FENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM CATODO DE CARVÃO ATIVADO VIA ELETRO-FENTON

Max Yukio Minato

Março/2010

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi investigada a eficiência de remoção e degradação de fenol via reação eletro-Fenton utilizando catodo de carvão ativado. Esse catodo era formado por um leito de carvão ativado granulado comercial, e os anodos constituídos de chapa de titânio revestido com RuO_2 acoplados em uma cuba de acrílico com cerca de 1200 mL de volume. Foram utilizadas soluções sintéticas simulando efluentes com diversas concentrações de fenol com e sem Fe^{2+} . As análises por UV/Vis das soluções eletrolisadas mostraram que, em meio aquoso $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 , a remoção/degradação do fenol pelo carvão ativado foi mais eficiente na presença de Fe^{2+} durante a eletrólise, porém não levou à completa mineralização do mesmo no tempo de 20 min. Estudou-se, também, qual a região de potencial com maior eficiência energética na degradação via eletro-Fenton. Após tal estudo, observou-se que o melhor potencial está na região de $-0,50 \sim -1,00 \text{ V vs. EPH}$, onde existe a presença conjugada dos efeitos oxidantes das espécies H_2O_2 e $\text{HO}\bullet$. Nessa região partindo-se de uma solução de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 com 500 ppm de fenol, obteve-se após 20 min uma eficiência de remoção/degradação do fenol de 97,5 %.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

STUDY OF THE EFFICIENCY OF PHENOL REMOVAL FROM AQUEOUS
SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON CATHODE VIA ELECTRO-FENTON

Max Yukio Minato

March/2010

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work the phenol's removal and degradation via electro-Fenton using activated carbon cathode were investigated. The activated carbon cathode was formed by a commercial granulated activated carbon bed and the anodes consisted of a RuO₂ layered titanium plate set into an acrylic container with approximately 1200 mL of capacity. Synthetic solutions with several phenol concentrations with and without Fe²⁺ were used to simulate the wastewater with phenol. The UV-Vis analysis of the solutions after electrolysis have shown that in an aqueous medium with 0.05 mol.L⁻¹ (0.1 N) of H₂SO₄ the removal/degradation of phenol on activated carbon was more effective in presence of Fe²⁺ in overall process, but it didn't lead to the complete mineralization of phenol before 20 min of electrolysis. It was also studied the potential region with more energetic efficiency for the phenol degradation via electro-Fenton. After this study, it was observed that the best potential was in the region of -0.50 ~ -1.00 V *vs.* SHE, where both oxidation effects exist: from H₂O₂ and from HO• species. In this region, starting from a solution with 0.05 mol.L⁻¹ (0.1 N) de H₂SO₄ and 500 ppm of phenol, 97.5% of phenol was removed/degraded after 20 min of electrolysis.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
LEGENDAS E SÍMBOLOS	xvii

I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1) Composição química.	3
I.2) Água produzida vs. produção de petróleo.	4
I.3) Problema ambiental associado às Águas Produzidas.	5
I.4) Objetivo	5
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
II.1) Oxidação pelo peróxido de hidrogênio. (Processo Clássico).	6
II.2) Oxidação pelo método de Fenton (Processo Clássico Otimizado).....	6
II.3) Oxidação pelo método de eletro-Fenton (Processo de Fenton Otimizado).	8
II.4) Degradação de poluentes orgânicos aromáticos pelo método de eletro-Fenton.	10
II.5) Utilização do Carvão Ativado (AC) para remoção de poluentes orgânicos dissolvidos.	14
II.6) Isotermas de adsorção.....	15
II.6.1. Tipos de isotermas de adsorção	15
II.6.2. Modelos de isotermas de adsorção.	16
II.7) Classificação e caracterização de poros.....	17
II.8) Legislação ambiental.	19
II.9) Trabalhos de degradação/remoção de fenol encontrados na literatura.....	20
III – MATERIAIS E MÉTODOS.	21
III.1) Levantamento do diagrama Eh-pH para o sistema estudado.....	21
III.2) Procedimento experimental.	21
III.2.1. Material utilizado.....	21
III.2.1.1. Eletrodos e reagentes	21
III.2.1.2. Aparatos e instrumentos.	22
III.2.2. Preparo das soluções.....	24

III.2.3.	Análises Físico-Químicas.....	25
III.2.3.1.	Espectrofotometria no UV-Vis.....	25
III.2.3.2.	Monitoramento da concentração de fenol.	25
III.2.3.3.	Monitoramento da concentração de H_2O_2	25
III.2.4.	Caracterização do carvão ativado e grafita utilizados.	26
III.2.4.1.	Análise granulométrica do carvão ativado.	26
III.2.4.2.	Análise de Difração de Raio-X (DRX) do carvão ativado e da grafita.....	26
III.2.4.3.	Análise de MEV-EDS do carvão ativado e da grafita.....	26
III.2.4.4.	Análise de adsorção BET do carvão ativado.....	27
III.2.5.	Ensaio de adsorção de fenol no carvão ativado.	27
III.2.5.1.	Estudo do efeito da massa de carvão ativado sobre a adsorção do fenol.....	27
III.2.5.2.	Estudo dos efeitos da concentração inicial de fenol na sua adsorção.	27
III.2.5.3.	Determinação da capacidade de adsorção total (Carga θ).	27
III.2.5.4.	Determinação do modelo de isoterma de adsorção.	28
III.2.6.	Testes Eletroquímicos.	28
III.2.6.1.	Voltamograma da grafita utilizada em solução aquosa 0,05 mol.L ⁻¹ (0,1 N) de H_2SO_4 com e sem presença de O_2 dissolvido.	29
III.2.6.2.	Voltamograma do leito de carvão ativado utilizado em solução aquosa 0,05 mol.L ⁻¹ (0,1 N) de H_2SO_4 com presença de O_2 dissolvido.....	29
III.2.6.3.	Degradação do fenol contido no carvão ativado saturado via eletrólise em meio Ácido. (Regeneração do carvão ativado saturado por fenol).....	29
III.2.6.4.	Degradação do fenol adsorvido pelo carvão ativado via eletrólise em meio Ácido. (Remoção do fenol por adsorção e degradação via eletrólise)	30
IV	– RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
IV.1)	Diagrama Eh-pH para o sistema estudado.....	31
IV.2)	Análise granulométrica do carvão ativado.	34

IV.2.1.	Análise por difração de raios-X (DRX) do carvão ativado e da grafita.....	34
IV.2.2.	Análise de MEV-EDS do carvão ativado e da grafita.....	37
IV.2.3.	Análise do carvão ativado por BET.....	39
IV.2.4.	Curva de calibração do fenol em solução aquosa 0,05 mol.L ⁻¹ (0,1 N) de H ₂ SO ₄ (Abs. vs. Concentração ppm).	43
IV.2.5.	Curva de calibração do H ₂ O ₂ em solução aquosa 0,05 mol.L ⁻¹ (0,1 N) de H ₂ SO ₄ (Abs. vs. Concentração ppm).	46
IV.2.6.	Estudo do efeito da massa de carvão ativado sobre a adsorção do fenol em solução aquosa 0,05 mol.L ⁻¹ (0,1 N) de H ₂ SO ₄ pelo carvão ativado.	50
IV.2.7.	Efeitos da concentração inicial de fenol na sua adsorção pelo carvão ativado em solução aquosa 0,05 mol.L ⁻¹ (0,1 N) de H ₂ SO ₄	51
IV.2.8.	Determinação da capacidade de adsorção total (Carga θ) e do modelo de adsorção do carvão ativado utilizado.....	52
IV.2.9.	Caracterização voltamétrica da grafita e carvão ativado com e sem presença de O ₂ dissolvido.....	54
IV.2.10.	Degradação do fenol contido no carvão ativado saturado via eletrólise em meio Ácido. (Regeneração do carvão ativado saturado por fenol)	57
IV.2.11.	Degradação do fenol em solução pelo carvão ativado via eletrólise em meio ácido. (Remoção do fenol por adsorção e degradação via eletrólise)	65
V	– CONCLUSÕES	70
VI	– TRABALHOS FUTUROS	71
VII	– REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	72
APÊNDICE A		76
APÊNDICE B		78
APÊNDICE C		79
APÊNDICE D		80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 – Esquema de um reservatório de petróleo sem exudação.	1
Figura I.2 – Esquema de um reservatório com formação salina (<i>Salt Dome</i>).	2
Figura II.1 – Esquema de (a) fluxo da célula do catodo de carbono vítreo reticulado (CVR) e (b) circuito hidráulico [12].	10
Figura II.2 – Eletro-produção de H_2O_2 vs. carga elétrica (a) -500 mV, (b) -600 mV e (c) -700 mV vs. EPC. Taxa de vazão de católito a $0,13\text{ m s}^{-1}$ [12].	10
Figura II.3 – Eletro-produção de peróxido de hidrogênio na presença e ausência de Fe^{2+} em função da carga elétrica [12].	11
Figura II.4 – Redução do DQO e recuperação de CO_2 , devido à mineralização do fenol pelo H_2O_2 , em função da carga elétrica [12].	12
Figura II.5 – Redução do DQO em função da carga elétrica para alguns compostos orgânicos [12].	12
Figura II.6 – Rota de reação proposta para mineralização do fenol por oxidações consecutivas pelo oxigênio molecular [24].	13
Figura II.7 – Classificação das Isotermas de Adsorção.	15
Figura II.8 – Classificação dos poros em relação à disponibilidade e vizinhança.	17
Figura II.9 – Classificação dos poros em relação à geometria.	17
Figura II.10 – Classificação das isotermas associadas ao método de BET.	18
Figura II.11 – Classificação dos tipos de <i>loops</i> associadas ao método de BET.	19
Figura III.1 – Diagrama esquemático de construção da cuba eletrolítica utilizada.	23
Figura III.2 – Esquema utilizado para a eletrólise do carvão ativado saturado com fenol.	28
Figura IV.1 – Diagrama Eh-pH do sistema H_2 , H^+ , H_2O , H_2O_2 , OH^- , $HO\bullet$, HO_2^- , $HO_2\bullet$, O_2 e O_2^- com concentração das espécies solúveis iguais a 1 mol.L^{-1} e $10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$	32
Figura IV.2 – Diagrama Eh-pH simplificado mostrando as regiões de predominância. a) concentração igual a 1 molar; b) concentração igual a 10^{-6} molar.	33
Figura IV.3 – Difratoograma de raios-X do padrão da grafita utilizada.	35
Figura IV.4 – Difratoograma de raios-X dos grãos de carvão ativado em diferentes condições a), b), c) e d).	35

Figura IV.5 – Difratoograma normalizado de raios-X dos grãos de carvão ativado em diferentes condições.	36
Figura IV.6 – Difratoograma de raios-X dos grãos pulverizados do carvão ativado utilizado.	36
Figura IV.7 – Micrografia do carvão ativado sem fenol e sem Fe^{2+} (3000X, 10000X). 37	
Figura IV.8 – Micrografia do carvão ativado saturado com fenol e sem Fe^{2+} (10000X).	37
Figura IV.9 – Micrografia do carvão ativado saturado com fenol e sem Fe^{2+} após eletrólise por 2h consecutivas (10000X). (a) tricas; (b) pontos de perda de material	38
Figura IV.10 – Micrografia do padrão de grafita utilizado (3000X, 10000X).....	38
Figura IV.11 – Quantidade específica de material adsorvido sobre carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da pressão normalizada de nitrogênio.....	39
Figura IV.12 – Quantidade específica de material adsorvido sobre carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da espessura dos poros (Gráfico t-plot do BET)... 39	
Figura IV.13 – yBET do carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da pressão normalizada de nitrogênio (Gráfico do modelo BET).....	40
Figura IV.14 – yLangmuir do carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da pressão normalizada de nitrogênio (Gráfico do modelo Langmuir).	41
Figura IV.15 – Área de poros em função do diâmetro médio dos poros para o carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 tanto para a adsorção quanto para a dessorção... 42	
Figura IV.16 – Regressão linear dos dados de absortividade em função da concentração para a curva-padrão de calibração do fenol.	43
Figura IV.17 – Espectro UV-Vis da curva de calibração do fenol.....	44
Figura IV.18 – Regressão linear dos dados de absortividade em função da concentração (curva de calibração do fenol)	44
Figura IV.19 – Regressão linear dos dados de absortividade em função da concentração para a curva-padrão de calibração do H_2O_2	46
Figura IV.20 – Absortividade para regiões de baixa, média e alta concentração de H_2O_2	47
Figura IV.21 – Espectro UV-Vis da curva de calibração do H_2O_2 para baixas concentrações.....	48
Figura IV.22 – Regressão linear dos dados de absortividade em função da concentração (curva de calibração do H_2O_2) para baixas concentrações.	49

Figura IV.23 – Gráfico da massa de carvão ativado vs. Adsorção – 20 mL de fenol 500 ppm (20 min).	50
Figura IV.24 – Relação entre a massa de carvão ativado vs. Adsorção – 20 mL de fenol 500 ppm (20 min).	50
Figura IV.25 – Gráfico da concentração de fenol vs. adsorção em carvão ativado – 10 mL de solução fenol e 1,0 g de carvão ativado (20 min).	51
Figura IV.26 – Quantidade de fenol removida em função da sua concentração inicial por adsorção em 1,0 g de carvão ativado por 20 min.	52
Figura IV.27 – Gráfico da capacidade de adsorção para 500 ppm de fenol – 10 mL de solução fenol e 1,0 g de carvão ativado.	52
Figura IV.28 – Gráfico da capacidade de adsorção para 1000 ppm de fenol – 10 mL de solução fenol e 1,0 g de carvão ativado.	53
Figura IV.29 – Voltamogramas obtidos utilizando-se a grafita como eletrodo de trabalho em presença de O ₂ com diferentes velocidades de varredura. (a) 8 mV/s; (b) 10 mV/s; (c) 12 mV/s; (d) Comparação	54
Figura IV.30 – Voltamogramas obtidos utilizando-se a grafita como eletrodo de trabalho sem presença de O ₂ com diferentes velocidades de varredura. (a) 8 mV/s; (b) 10 mV/s; (c) 12 mV/s; (d) Comparação	55
Figura IV.31 – Voltamogramas obtidos utilizando-se um leito de carvão ativado como catodo em presença de O ₂ em comparação ao obtido para a grafita.	56
Figura IV.32 – Variação das concentrações de fenol e H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe ²⁺ . (E = 0,05 ~ -0,10 V vs. Ag AgCl).	57
Figura IV.33 – Variação das concentrações de fenol e H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe ²⁺ . (E = -1,25 ~ -1,30 V vs. Ag AgCl).	59
Figura IV.34 – Variação das concentrações de fenol e H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe ²⁺ . (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag AgCl).	60
Figura IV.35 – Variação das concentrações de fenol e H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe ²⁺ . (E = 0,05 ~ -0,10 V vs. Ag AgCl).	61

Figura IV.36 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . ($E = -1,25 \sim -1,30 \text{ V vs. Ag AgCl}$).	62
Figura IV.37 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . ($E = -2,38 \sim -2,40 \text{ V vs. Ag AgCl}$).	63
Figura IV.38 – Resultados da degradação do fenol contido no carvão saturado em função do tempo de eletrólise sem presença de Fe^{2+} para os 3 (três) potenciais catódicos estudados.	64
Figura IV.39 – Resultados da degradação do fenol contido no carvão saturado em função do tempo de eletrólise na presença de Fe^{2+} para os 3 (três) potenciais catódicos estudados.	64
Figura IV.40 – Variação das absorbâncias do fenol e do H_2O_2 em função do tempo de eletrólise na ausência de Fe^{2+} . (a) UV-Vis do fenol (b) UV-Vis do H_2O_2	65
Figura IV.41 – Evolução das concentrações de fenol e H_2O_2 sem presença de Fe^{2+} ao longo do tempo de eletrólise.....	66
Figura IV.42 – Variação das absorbâncias do fenol e do H_2O_2 em função do tempo de eletrólise na presença de Fe^{2+} . (a) UV-Vis do fenol (b) UV-Vis do H_2O_2	67
Figura IV.43 – Evolução das concentrações de fenol e H_2O_2 em presença de Fe^{2+} ao longo do tempo de eletrólise.....	68
Figura IV.44 – Degradação/remoção fenol, com e sem presença de Fe^{2+} , ao longo do tempo de eletrólise. (a) 2 min; (b) 6 min; (c) 10 min; (d) 16 min; (e) 20 min.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 – Composição da água produzida dos reservatórios de Brage C, Oseberg C, Oseberg F e Troll B localizados no Mar do Norte (Noruega).....	3
Tabela I.2 – Composição da Água Produzida dos poços da região de Powder River Basin/USA.	4
Tabela I.3 – Valores de razões de água-óleo de algumas localidades.....	4
Tabela II.1 – Eficiência de remoção de fenol via H_2O_2 em presença de Fe^{2+}	11
Tabela II.2 – Modelos de isotermas de adsorção.....	16
Tabela II.3 – Classificação dos poros em relação à categoria de tamanhos.....	17
Tabela II.4 – Limites de poluentes em águas doces.	20
Tabela II.5 – Limites de poluentes em águas salobas.....	20
Tabela II.6 – Limites de para lançamento poluentes.	20
Tabela IV.1 – Descrição das linhas representadas no diagrama Eh-pH obtido.....	31
Tabela IV.2 – Análise Granulométrica do carvão ativado.	34
Tabela IV.3 – Deslocamento 2θ dos picos cristalinos do carvão ativado utilizado.	34
Tabela IV.4 – Dados do modelo BET para o carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 . .	40
Tabela IV.5 – Dados do modelo Langmuir para o carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4	41
Tabela IV.6 – Dados área e volume de micro e mesoporos do carvão ativado utilizado.	42
Tabela IV.7 – Dados da curva-padrão de calibração do fenol (Abs. vs. Conc).....	43
Tabela IV.8 – Dados da regressão linear da curva-padrão de calibração do fenol (Abs. vs. Conc)	43
Tabela IV.9 – Dados da curva de calibração do fenol (Abs. vs. Conc).....	45
Tabela IV.10 – Dados da regressão linear dos dados da curva de calibração do fenol (Abs. vs. Conc)	45
Tabela IV.11 – Dados da curva-padrão de calibração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc)	46
Tabela IV.12 – Dados da regressão linear da curva-padrão de calibração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc)	47
Tabela IV.13 – Regiões de concentração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc)	47
Tabela IV.14 – Dados da curva de calibração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc).....	48

Tabela IV.15 – Dados da regressão linear da curva de calibração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc)	49
Tabela IV.16 – Dados da regressão linear da relação entre a massa de carvão ativado vs. Adsorção – 20 mL de fenol 500 ppm (20 min).	51
Tabela IV.17 – Percentagem de remoção de fenol, em diversas concentrações, com 1 g de carvão ativado em 20 min.	51
Tabela IV.18 – Dados da regressão linear para o modelo de adsorção do carvão ativado em solução com 500 ppm de fenol.	53
Tabela IV.19 – Dados da regressão linear para alguns modelos de adsorção do carvão ativado em solução com 1000 ppm de fenol.	53
Tabela IV.20 – Cálculo da área útil do carvão ativado para eletrólise.	56
Tabela IV.21 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe^{2+} . (E = 0,05 ~ -0,10 V vs. Ag AgCl)	58
Tabela IV.22 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe^{2+} . (E = -1,25 ~ -1,30 V vs. Ag AgCl)	59
Tabela IV.23 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe^{2+} . (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag AgCl)	60
Tabela IV.24 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . (E = 0,05 ~ -0,10 V vs. Ag AgCl)	61
Tabela IV.25 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . (E = -1,25 ~ -1,30 V vs. Ag AgCl)	62
Tabela IV.26 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag AgCl)	63
Tabela IV.27 – Concentração de fenol e H_2O_2 durante a eletrólise sobre carvão ativado sem presença de Fe^{2+} ao longo do tempo.	66
Tabela IV.28 – Concentração de fenol e H_2O_2 durante a eletrólise sobre carvão ativado em presença de Fe^{2+} ao longo do tempo.	67

LEGENDAS E SÍMBOLOS

Abs – Absorbância.

AC – Carvão ativado (*Activated Carbon*).

ACH – AC usado em presença de H₂SO₄ somente.

ACN – AC novo sem fenol e sem H₂SO₄.

ACS – AC saturado com fenol em presença de H₂SO₄.

Ads – Quantidade adsorvida, massa ou concentração (mg, mol.g⁻¹, mol.m⁻²).

Ads_m – Quantidade adsorvida máxima, massa ou concentração (mg, mol.g⁻¹, mol.m⁻²).

(BET) – Brunauer-Emmett-Teller. Modelo de adsorção.

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos. (*Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes*).

Conc. – Concentração.

C_{Fenol} – Concentração de fenol (ppm).

C_{Perox} – Concentração de peróxido de hidrogênio (μmol/L).

CVR – Carbono vítreo reticulado.

d – Diâmetro nominal do tamanho da peneira granulométrica (mm).

d_m – Diâmetro médio do tamanho da peneira granulométrica. (mm).

deg – Grau.

DRX – Difração de raios X.

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

Eh-pH – Energia vs. pH. Associado ao diagrama de Pourbaix.

EPC – Eletrodo padrão de calomelano (Hg₂Cl₂).

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio.

(F) – Freundlich. Modelo de adsorção.

G – Padrão de Grafite.

GAC – Carvão ativado granulado (*Granulated Activated Carbon*).

HC – Hidrocarboneto. (*Hydrocarbon*).

(L) – Langmuir. Modelo de adsorção.

(LF) – Lagmuir-Freundlich. Modelo de adsorção.

m_{ads} – Massa de adsorvente (g).

m_{ret} – Massa retida da amostra da análise granulométrica (g).

MEV – Microscópio eletrônico de varredura (*SEM – Scanning Electron Microscopy*).

MO – Matérias orgânicas.

n – Parâmetro numérico. Número real.

NPD – Naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (*Naphthalene, Phenanthrene, Dibenzothiophene*).

P – Pressão absoluta.

PAH – Hidrocarbonete aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*).

PM – Peso molecular (*Formula Weight*).

POA – Processos oxidativos avançados.

ppm – Parte por milhão (mg.L^{-1}).

(RP) – Radke-Prausnitz (Redlich-Peterson). Modelo de adsorção.

SCE – Eletrodo padrão de calomelano (*Standard Calomel Electrode*).

T – Temperatura absoluta.

(T) – Tóth. Modelo de adsorção.

THC – Hidrocarbonetos totais (*Total Hydrocarbon*).

UV-Vis – Ultravioleta na faixa Visível.

WOR – Razão Água-Óleo (*Water-Oil Ratio*).

η_m – Tamanho médio da amostra (mm).

θ – Massa adsorvida (Ads) por massa de adsovente (m_{ads}) (mg.g^{-1}).

θ_T – Massa adsorvida (Ads) por massa adsorvida máxima (Ads_m) (mg.mg^{-1}).

λ – Comprimento de Onda (*wavelength*) (nm).

I – INTRODUÇÃO

O petróleo é uma fonte de energia não renovável de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. O petróleo bruto possui em sua composição cadeias de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam as frações leves (éter de petróleo, voláteis líquidos, os gases, etc) e as frações pesadas, o óleo cru. A distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos é que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo [1].

É encontrado na natureza nos poros das rochas, chamadas de rochas reservatórios (*Reservoir Rock*) (Figura I.1), cuja permeabilidade irá permitir a sua produção. Permeabilidade e porosidade são duas propriedades características de rochas sedimentares, motivo pelos quais as bacias sedimentares são os principais locais de ocorrência. Na natureza as rochas sedimentares são as mais porosas, e quando possuem permeabilidade elevada, formam o par ideal para a ocorrência de reservatórios de petróleo economicamente exploráveis [1].

Um reservatório de petróleo é formado quando existe no caminho para a superfície uma estrutura impermeável (*Impermeable Rock* ou *Trap*), que causa o seu confinamento e impede a sua migração, caso contrário, ocorrem os clássicos casos de exudação do petróleo [1].

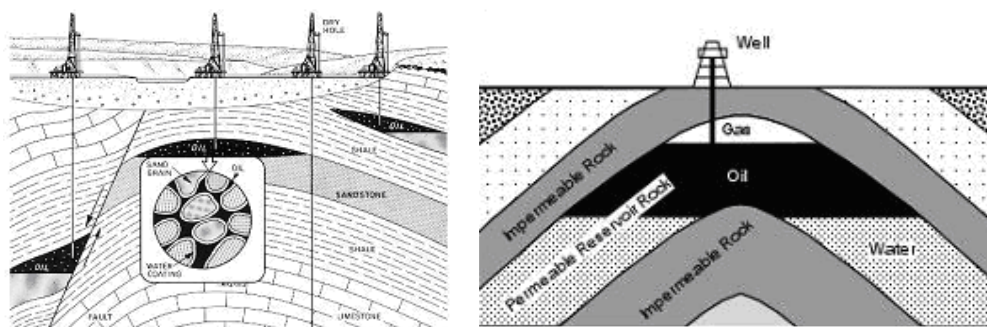


Figura I.1 – Esquema de um reservatório de petróleo sem exudação.

Juntamente com toda a produção de petróleo, existe a produção da chamada “Água Produzida” (*Produced Water*), cuja quantidade dependerá das características dos mecanismos de formação geológica dos reservatórios naturais ou artificiais de produção, e das características de composição das rochas reservatórios [1][4].

Para manter as condições de pressão na rocha reservatório fundamentais para a migração do petróleo para os poços, pode ser efetuada uma operação de injeção de água nas camadas inferiores da rocha reservatório, e/ou gás nas camadas superiores. E para impedir a precipitação de sais nos poros das rochas no subsolo, muitas vezes são

utilizados produtos químicos que são injetados no subsolo, o que implica na existência destes produtos nas localidades de produção, e seus cuidados relativos à sua presença no meio ambiente [1].

Na etapa de perfuração de poços e exploração de petróleo, usa-se fluídos de perfuração, cuja composição química deve induzir comportamentos físico-químicos que permitam atingir um equilíbrio entre as pressões das formações sobre o reservatório e a pressão dentro dos poços. Além de impedir que o fluído de perfuração invada a formação de petróleo danificando a capacidade produtiva do poço ou impedindo que o reservatório de petróleo possa produzir de forma descontrolada para dentro do poço, provocando o que é chamado de *kick* de óleo ou gás. Para o controle destes fluídos de perfuração é usado um aditivo: a lama de perfuração, normalmente baritina e argilas. É de fundamental importância que esses fluídos e produtos sejam devidamente armazenados e manipulados, evitando com isso um impacto ecológico localizado. Desta forma, cuidados especiais com o descarte destas águas produzidas devem ser tomados [1][4].

Além disso, dependendo da idade do reservatório (poço) de petróleo e da sua localização geográfica, podem existir formações salinas (*Salt Domes*) que estão em constante contato com a água produzida no interior dos mesmos (Figura I.2), o qual gera uma água produzida com grande salinidade, dificultando a exploração do óleo devido à formação de incrustações e graves problemas de corrosão nos dutos dentro desses reservatórios [1].

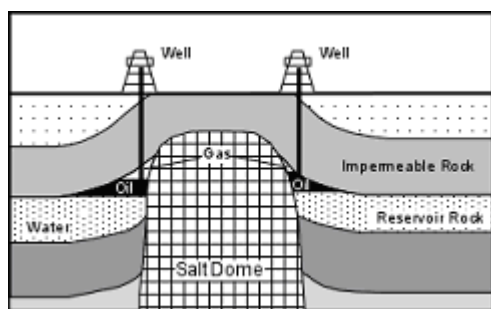


Figura I.2 – Esquema de um reservatório com formação salina (*Salt Dome*).

Em geral, os reservatórios que foram formados durante as movimentações rochosas das placas ao longo dos oceanos terão grande possibilidade da existência de domos de sal e, conseqüentemente, possuirão uma salinidade elevada. Assim como reservatórios formados a partir das movimentações e sedimentações ao longo de lagos e rios terão

pequena possibilidade da existência de domos de sal e, possivelmente, possuirão uma salinidade baixa [1][4].

I.1) Composição química.

A composição química das águas produzidas varia em função da localização e do tipo de reservatório. Entretanto, em geral, seus principais componentes [1] são:

- Compostos salinos (Salinidade – %Cl e sólidos inorgânicos dissolvidos – BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, SrCl₂);
- Emulsões oleosas e orgânicos (compostos químicos orgânicos – HCs, MO e etc);
- Aditivos químicos orgânicos e inorgânicos provenientes das etapas de perfuração e produção;
- Materiais radioativos naturais (NORM – Naturally Occurring Radioactive Material).

Segundo UTVIK [2], a composição da água produzida dos reservatórios de Brage C, Oseberg C, Oseberg F e Troll B localizados no Mar do Norte tem os seguintes valores:

Tabela I.1 – Composição da água produzida dos reservatórios de Brage C, Oseberg C, Oseberg F e Troll B localizados no Mar do Norte (Noruega).

Composto	Brage C	Oseberg C	Oseberg F	Troll B
THC	58,0 mg/L	44,0 mg/L	60,0 mg/L	33,0 mg/L
BTEX	9,0 mg/L	8,3 mg/L	5,8 mg/L	2,4 mg/L
NPD	0,93 mg/L	1,27 mg/L	1,60 mg/L	1,32 mg/L
Ácidos Orgânicos	757 mg/L	1135 mg/L	717 mg/L	798 mg/L
Fenóis	6,12 mg/L	11,45 mg/L	10,96 mg/L	0,58 mg/L
Ba dissolvido	228,0 mg/L	107,0 mg/L	142,0 mg/L	147,0 mg/L
Fe dissolvido	11,3 mg/L	4,2 mg/L	7,7 mg/L	4,3 mg/L
212 Pb dissolvido	< 2 Bq/L	< 2 Bq/L	< 2 Bq/L	< 2 Bq/L
214 Pb dissolvido	9 Bq/L	6 Bq/L	7 Bq/L	6 Bq/L
212 Bi dissolvido	< 2 Bq/L	< 2 Bq/L	< 2 Bq/L	< 2 Bq/L
214 Bi dissolvido	8 Bq/L	6 Bq/L	6 Bq/L	6 Bq/L
228 Ac dissolvido	17 Bq/L	11 Bq/L	< 2 Bq/L	7 Bq/L
226 Ra dissolvido	9 Bq/L	6 Bq/L	7 Bq/L	6 Bq/L
Salinidade	43,0 g/L	33,0 g/L	40,0 g/L	30,0 g/L

Segundo OREM *et al.* [3], a composição da água produzida dos poços de extração da região da bacia de Powder River, Wyoming, USA tem seguintes os valores apresentados na Tabela I.2.

Tabela I.2 – Composição da Água Produzida dos poços da região de Powder River Basin/USA.

Composto	Conc.
PAH	12,91 µg/L
THC	34,00 µg/L
Aminas Aromáticas	1,03 µg/L
Fenóis	28,0 µg/L
Outros Aromáticos Orgânicos	67,0 µg/L
Salinidade	20,0 g/L
Ba, Ca, Mg, e Sr	NA
Elementos radioativos	NA

Legenda: NA – Não Analisado

I.2) Água produzida vs. produção de petróleo.

A Água Produzida dos processos de exploração do petróleo possui um volume muito maior comparado a todos os efluentes e rejeitos gerados nos processos de exploração e produção de petróleo. E todo o processo de exploração de petróleo gera Água Produzida independentemente do tipo de exploração (*Offshore* ou *Onshore*) e da idade do reservatório [4].

Como exemplo, nos EUA são gerados, aproximadamente, 15 a 20 bilhões de barris (1 barril = 42 US gal = 0,159 m³ = 159 L) de água produzida por ano e mais de 50 bilhões de barris de água produzida no resto do Mundo [1].

Na produção de petróleo, um reservatório tem, inicialmente, máxima produção de óleo e mínima de água, à medida que o reservatório é explorado, a quantidade de Água Produzida vai aumentando até atingir a produção máxima (90% do volume total) de água. A relação entre a quantidade de Água Produzida/Óleo (WOR – Razão água-óleo) possui, em geral, os seguintes valores apresentados na Tabela I.3 para diversas idades de poços [1][4]:

Tabela I.3 – Valores de razões de água-óleo de algumas localidades.

Localização	Razão (WOR)* (Água Produzida/Óleo)
Média Mundial [1]	2:1 até 3:1
EUA (maiores produtores) [1]	7:1
EUA (outros) [1]	> 50:1
Holanda [4]	4:1
Reino Unido [4]	1:1
Mar do Norte [4]	1:2

* Valores referentes aos anos 2003 a 2005.

Quanto mais antigo é o reservatório, em geral, menor será a razão água-óleo durante seu tempo de produção, pois quanto mais antigo a formação maior a possibilidade de formações rochosas porosas e menor quantidade de gás e água devido ao alto valor de pressão existente [1][4].

I.3) Problema ambiental associado às Águas Produzidas.

Devido à concentração de poluentes agressivos, como por exemplo, os fenóis, ao grande volume de água produzida associado à produção de petróleo e o crescente rigor das leis ambientais, surge a necessidade de tratamento deste efluente de forma a atender às regulamentações estabelecidas pela lei.

Diversas pesquisas foram e estão sendo feitas tendo como foco o reuso e tratamento das águas produzidas, dentre estas pesquisas, destacam-se a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) para a mineralização de tais poluentes e o uso de materiais adsorventes.

Os principais métodos de POA utilizados são: peróxido de hidrogênio, método de Fenton e o método de eletro-Fenton.

I.4) Objetivo

O objetivo do presente trabalho é fazer o estudo dos efeitos de degradação/remoção de fenol utilizando-se o carvão ativado como catodo via eletro-Fenton em meio ácido. Bem como analisar a eficiência deste processo e identificar os parâmetros críticos do mesmo.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

II.1) Oxidação pelo peróxido de hidrogênio. (Processo Clássico).

O mecanismo de ação do peróxido de hidrogênio sobre a oxidação dos poluentes orgânicos é baseado na formação do $\bullet\text{OH}$ proveniente da decomposição do mesmo segundo a reação (1).



E posterior ação do $\bullet\text{OH}$ produzido sobre a matéria orgânica poluente R segundo as reações apresentadas a seguir [16].



No entanto, dependendo da concentração de peróxido de hidrogênio adicionado durante o processo e do pH do meio, reações paralelas e de desproporcionamento podem ocorrer, tal como descrito a seguir [16].



Devido a esses fatores o método de H_2O_2 clássico exige rigorosos controles de concentração e de pH para que o processo de mineralização (oxidação total das matérias orgânicas até CO_2 e H_2O) ocorra de forma adequada. Além disso, o consumo de H_2O_2 é estequiométrico, ou seja, para cada 1 (um) equivalente-massa de poluente é necessário 1 (um) equivalente-massa de H_2O_2 , isso acarreta em grande quantidade de consumo de H_2O_2 para uma massa grande de poluente e, conseqüentemente, torna-se um processo caro para ser aplicado em qualquer tipo de tratamento em grande escala.

II.2) Oxidação pelo método de Fenton (Processo Clássico Otimizado).

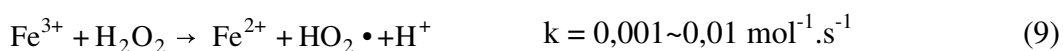
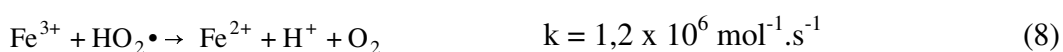
Em 1894, FENTON [5] relatou que, na presença de baixas concentrações de sais de ferro e peróxido, o ácido tartárico era oxidado a ácido dihidroxi-maleico. Similarmente, RUFF [6] observou que o ácido glucônico é degradado pelo reagente de Fenton via descarboxilação oxidativa à arabinose. Mas foi somente em 1934, HABER e WEISS [7] sugeriram que na decomposição do H_2O_2 , catalisada por sais de ferro, em meio ácido, a espécie $\bullet\text{OH}$ (radical hidroxila) é formada como um intermediário ativo via oxidação do íon ferroso pelo H_2O_2 , como descrita pela reação (7), que foi confirmada, em 1946, por

BAXENDALE *et al.* [8]. A reação (7) descreve a reação de Fenton clássica e sua constante de reação (k) foi determinada por NEYES *et al.* [25].



Uma reação de Fenton tradicional envolve a decomposição catalítica do H_2O_2 , em meio ácido, a formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior do que o próprio H_2O_2 .

Para que a reação de Fenton possa ter ação prolongada, o Fe^{2+} deve ser rapidamente regenerado a partir do Fe^{3+} . As reações (8) e (9) descrevem as duas possíveis seqüências de reações que produzem o Fe^{2+} a partir do Fe^{3+} e as constantes de reação (k) determinadas por NEYES *et al.* [25].



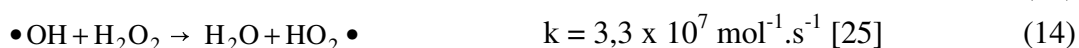
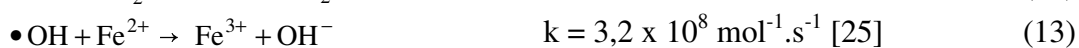
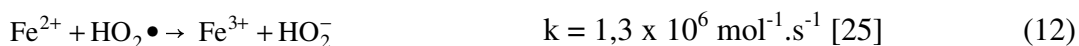
A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro crucial no processo de degradação de contaminantes por reações de Fenton, visto que, uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a sua reposição. Tipicamente, o H_2O_2 é instável em condições naturais e degrada rapidamente devido à existência de catalisadores orgânicos e inorgânicos, bem como a presença de redutores, incidência de radiação UV, dentre outras substâncias e condições físicas (temperatura, pressão, etc).

Como mostrado nas reações (7) e (9), o H_2O_2 ora atua como um agente oxidante e, ora, como agente redutor. É essa importante característica do H_2O_2 que permite que este reagente seja o principal alvo de estudos nos POA, mais especificamente, no reagente de Fenton.

No processo de Fenton, ainda ocorrem reações de regeneração de Fe^{2+} que também oxidam os poluentes orgânicos. Tal regeneração ocorre através da reação do Fe^{3+} como agente oxidante dos radicais $\text{R}\bullet$ proveniente da ação do $\bullet\text{OH}$ sobre a matéria orgânica segundo as reações descritas nas reações (10) e (11) [16].



Dependendo das concentrações de $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 e de Fe^{2+} , reações paralelas podem ocorrer gerando entidades menos reativas como descritas pelas reações (12), (13) e (14) reportadas por BOSSMANN *et al.* [26], KITIS *et al.* [27] e YOON *et al.* [28] e as respectivas constantes de reação (k) determinadas por NEYES *et al.* [25].



Cabe ressaltar ainda que o Fe^{3+} é um excelente polieletrólito que consegue formar complexos orgânicos que formam aglomerados mais estáveis que podem ser retirados da solução por flotação, filtração ou precipitação.

Com a ação do Fe^{3+} sobre a matéria orgânica, o processo de oxidação do poluente é otimizada em relação ao método de H_2O_2 clássico, já que teríamos para cada 0,5 (meio) equivalente-massa de H_2O_2 o consumo de 1 (um) equivalente-massa de poluente, além da remoção de poluente via efeito de polieletrólito do Fe^{3+} .

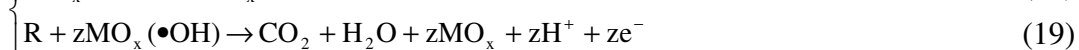
II.3) Oxidação pelo método de eletro-Fenton (Processo de Fenton Otimizado).

A metodologia do processo de oxidação via eletro-Fenton baseia-se na eletro-redução do O_2 do meio reativo para a produção de agentes oxidantes fortes para interagir com agentes poluentes orgânicos. Pode ser classificado em 2 (dois) processos principais: oxidação anódica direta e a eletro-oxidação indireta [9].

A eletro-geração catódica de H_2O_2 ($E^\circ = 0,682 \text{ V}$) [11] é descrita pela reação (15) onde a concentração de O_2 da reação dependerá das condições de P e T de tal forma que a quantidade de O_2 dissolvida no meio seja considerável.



O primeiro processo, a oxidação anódica direta [9], ocorre diretamente no anodo pela geração de “Oxigênio ativo” adsorvido (Radicais Hidroxila adsorvidos, $\bullet\text{OH}$) como mostrada na reação (16) [10] ou “Oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (oxigênio em forma de óxido latente, MOx^+). Tal adsorção física do “oxigênio ativo” causa a completa mineralização/combustão das matérias orgânicas e o “oxigênio ativo” adsorvido (MOx^+), formado na superfície do metal oxidado e/ou depositado, participa na oxidação seletiva dos compostos orgânicos (R), como descrita nas reações (17) a (20) [10].



Enquanto que o segundo processo, a eletro-oxidação indireta, auxilia a geração de cloro e hipoclorito em soluções salinas, que são produzidos no anodo e que por sua vez destroem os agentes poluentes orgânicos [9].

A principal vantagem do método de eletro-Fenton é a produção *in situ* de peróxido de hidrogênio, dispensando a necessidade da introdução do mesmo durante o processo. Entretanto, o processo do eletro-Fenton é extremamente dependente da concentração de oxigênio dissolvido no meio reacional e das condições do eletrodo utilizadas. Muitos trabalhos mostram a produção de H_2O_2 em diversos tipos de eletrodos, concentrações de O_2 , meios reacionais e, principalmente, em diversas áreas superficiais dos eletrodos. Através do estudo da influência desses parâmetros, esses trabalhos buscaram a melhor eficiência de produção de H_2O_2 e, conseqüentemente, melhor eficiência no processo de degradação dos poluentes contidos nesses efluentes.

Os resultados obtidos a partir desses trabalhos mostram que a eficiência dos processos de Fenton (Fenton clássico e eletro-Fenton) é bem superior a dos processos de degradação tradicionais, via H_2O_2 , Cl_2 , $HClO$, O_3 e etc, aplicados no tratamento de efluentes contendo compostos de difícil biodegradação, como por exemplo, compostos aromáticos. Adicionalmente, no eletro-Fenton, o espaço disponibilizado para tal tratamento pode ser minimizado através da utilização de eletrodos com alta seletividade e com áreas superficiais muito grandes.

Outro fator muito importante a ser considerado é a diminuição na quantidade de rejeitos sólidos, já que tais processos, muitas das vezes, levam à completa mineralização dos poluentes orgânicos, ou seja, os poluentes orgânicos são transformados em H_2O e CO_2 e, conseqüentemente, não há produção de sólidos.

II.4) Degradação de poluentes orgânicos aromáticos pelo método de eletro-Fenton.

O seguinte aparato experimental foi montado por ALVAREZ-GALLEGOS *et al.* [12] para a eletro-produção de peróxido de hidrogênio, como ilustrado na Figura II.1.

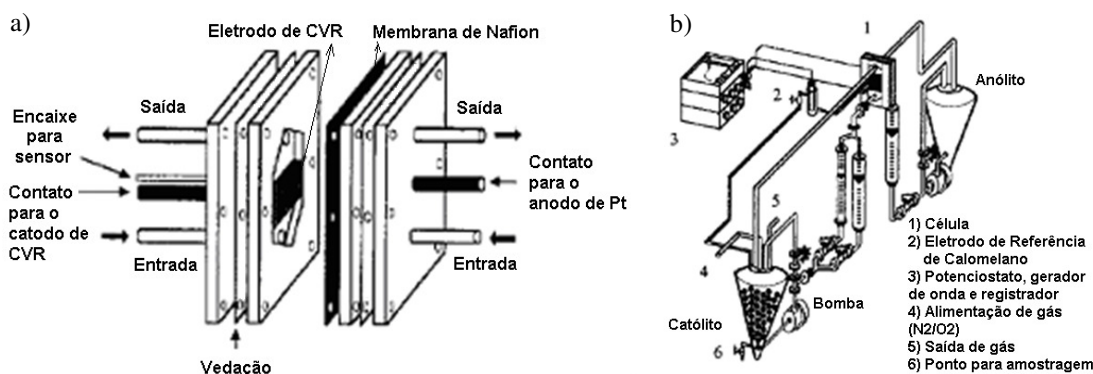


Figura II.1 – Esquema de (a) fluxo da célula do catodo de carbono vítreo reticulado (CVR) e (b) circuito hidráulico [12].

O detalhe (a) é composto por um catodo 50 mm x 50 mm x 12 mm de carbono reticulado vítreo separado de uma malha de Pt anodizada por uma membrana catiônica (Nafion 450). ALVAREZ-GALLEGOS *et al.* [12] utilizou tal aparato para analisar a eletro-produção de H_2O_2 para diversos valores de carga elétrica.

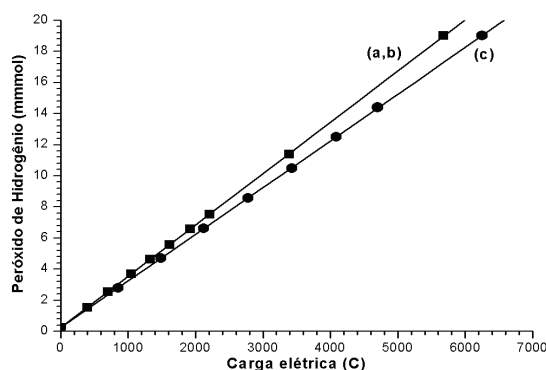


Figura II.2 – Eletro-produção de H_2O_2 vs. carga elétrica (a) -500 mV, (b) -600 mV e (c) -700 mV vs. EPC. Taxa de vazão de católito a 0,13 m s⁻¹ [12].

A Figura II.2 mostra o resultado da eletro-produção de peróxido de hidrogênio vs. carga elétrica para uma mistura de 10 mmol.L⁻¹ de HCl + 50 mmol.L⁻¹ de NaCl continuamente saturada com oxigênio e sem presença de Fe^{2+} [12].

Enquanto que a Figura II.3 mostra a eletro-produção de peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} para verificar a influência da concentração de Fe^{2+} sobre a concentração efetiva de peróxido de hidrogênio durante o processo. Os dados foram gerados em uma mistura de 10 mmol.L⁻¹ de HCl + 10 mmol.L⁻¹ de NaCl sob um potencial de -700 mV vs. EPC com saturação contínua de O_2 sobre um catodo de carbono vítreo reticulado [12].

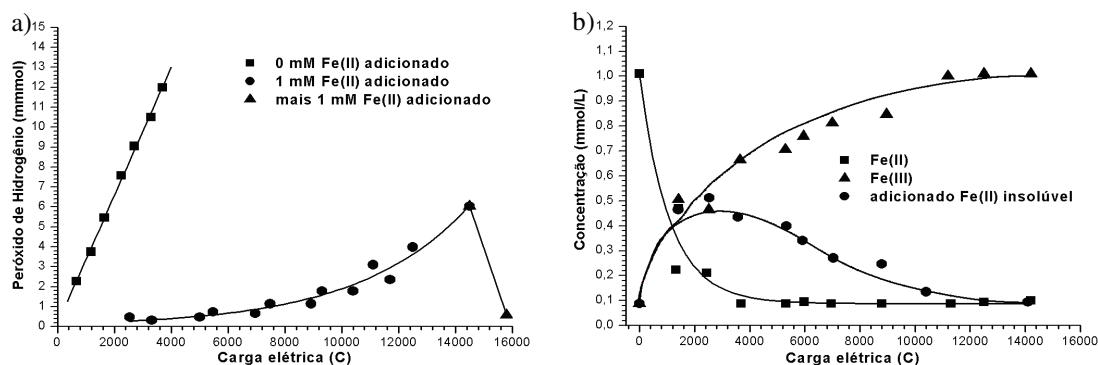


Figura II.3 – Eletro-produção de peróxido de hidrogênio na presença e ausência de Fe^{2+} em função da carga elétrica [12].

A Figura II.3a mostra que a concentração efetiva de peróxido de hidrogênio em presença de Fe^{2+} é bem inferior quando comparada com a concentração sem a presença de Fe^{2+} ; isso acontece devido à conversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} , ao consumo e/ou decomposição do H_2O_2 pelo Fe^{2+} , como descrita pela reação (7), e também pela reação do Fe^{2+} com o H_2O_2 gerado *in situ*, como mostrado pela Figura II.3b. A eficiência do processo de Fenton devido a tal diminuição da concentração de H_2O_2 é compensada pela produção de Fe^{3+} que é regenerado para Fe^{2+} , produzindo um oxidante um pouco mais fraco ($\text{HO}_2^\bullet$), porém eficiente, como descrito pela reação (9). No entanto, quando a carga se aproxima de 12000 C, a produção de H_2O_2 se equipara à concentração obtida na ausência de Fe^{2+} ; ainda nessa carga, as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} são praticamente idênticas, indicando que o processo está em estado estacionário e em equilíbrio químico dinâmico, tornando o processo mais eficiente quando comparado ao processo clássico [12].

A Tabela II.1 mostra eficiência de remoção de fenol através da eletro-produção de peróxido de hidrogênio em presença de Fe^{2+} em um catodo de carbono reticulado vítreo sob um potencial de -700 mV em uma mistura com 50 mM Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$, $T = 300$ K e com taxa de vazão de católito a $0,13$ m.s $^{-1}$ [12].

Tabela II.1 – Eficiência de remoção de fenol via H_2O_2 em presença de Fe^{2+} .

Concentração Inicial de Fenol (mM)	Fe^{2+} (mM)	Corrente (A)	Taxa de carga ^a	% de CO_2 estequiométrico	% de remoção de DQO
0,33	0,5	0,35	4,8	67	> 86
	1,0	0,55	9,1	70	> 86
	2,0	0,45	7,4	56	> 86
0,33 ^b	1,0	0,45	8,2	43	> 86
0,50	1,5	0,45	5,4	47	> 91
0,90	2,7	0,43	2,6	37	> 93

^aTaxa de carga passada pela carga estequiométrica para uma reação 28 eletrons.

^bCatólito: 10 mM NaCl , $\text{pH} 2$.

A reação (21) define a reação que ocorre durante o processo descrito acima.



A Figura II.4 mostra a evolução desta mineralização do fenol via o H_2O_2 eletrogerado em presença do Fe^{2+} . A medição da geração de CO_2 serve como indicador de que a mineralização está ocorrendo [12].

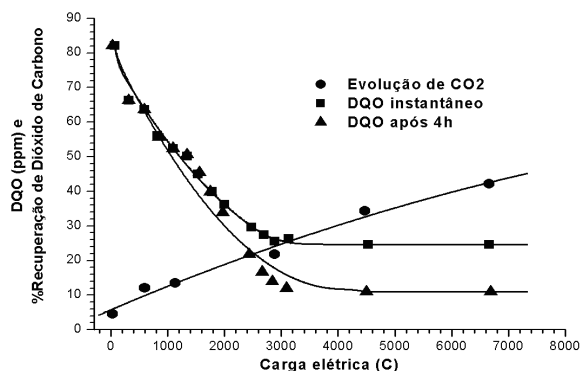


Figura II.4 – Redução do DQO e recuperação de CO_2 , devido à mineralização do fenol pelo H_2O_2 , em função da carga elétrica [12].

O mesmo comportamento é apresentado para diversos outros HCs aromáticos ou não. O conjunto de figuras apresentadas a seguir ilustra tal comportamento para outros compostos aromáticos comumente encontrados em águas produzidas.

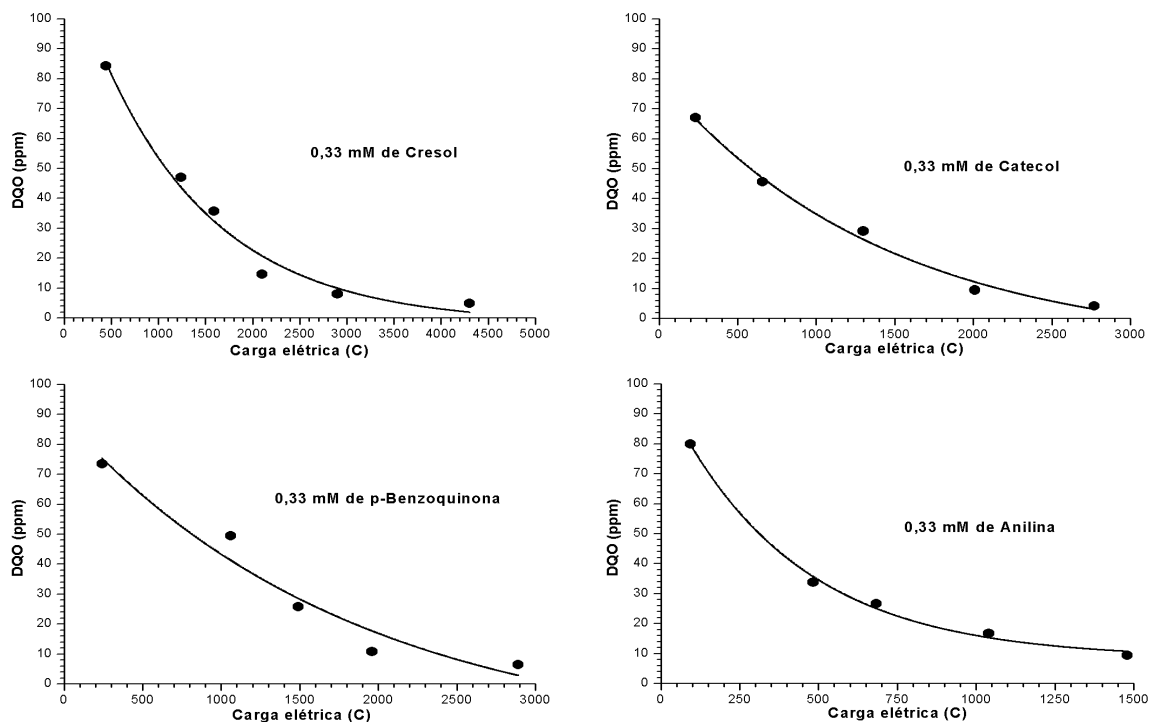


Figura II.5 – Redução do DQO em função da carga elétrica para alguns compostos orgânicos [12].

II.6 mostra a rota proposta por ele.

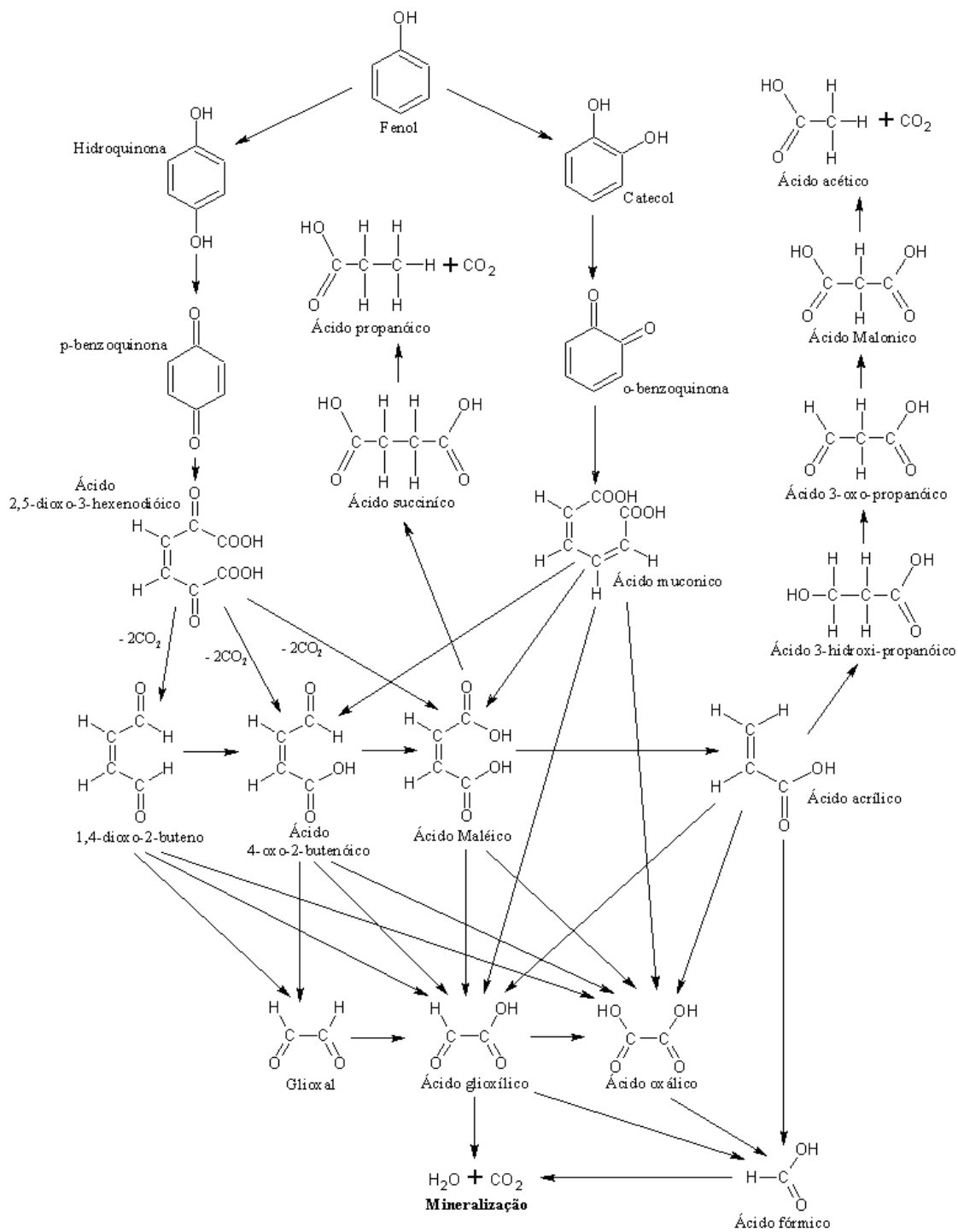


Figura II.6 – Rota de reação proposta para mineralização do fenol por oxidações consecutivas pelo oxigênio molecular [24].

II.5) Utilização do Carvão Ativado (AC) para remoção de poluentes orgânicos dissolvidos.

Devido à grande capacidade de adsorção apresentada pelo carvão ativado, muitos tratamentos de purificação de água utilizam seus benefícios tanto comercialmente como domesticamente. A adsorção em carvão ativado tem inúmeras aplicações na remoção de poluentes e contaminantes do ar e/ou correntes de água, e ambos são amplamente utilizados nos processos industriais, como por exemplo, na limpeza de tanques, remediação de solos, purificação de água potável, purificação de ar, remoção de materiais voláteis contido em tintas e solventes [18].

O carvão ativado possui tal capacidade de adsorção devido à grande quantidade de microporos que acarreta em uma grande área superficial específica.

Assim como muitos dos materiais adsorventes, o carvão ativado pode fazer tanto a adsorção física ou a adsorção química (quimissorção).

A adsorção é um processo onde ocorre a diminuição de energia livre superficial, ou seja, o processo é espontâneo. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície de adsorvente, ou seja, o ΔS é menor que zero. Desta forma, ΔH será menor que zero, fazendo com que o processo de adsorção seja um processo exotérmico.

Diversos trabalhos foram e estão sendo desenvolvidos utilizando-se o carvão ativado como adsorvente, como o trabalho realizado por QADEER e REHAN [19], onde foi obtida uma grande eficiência na remoção de fenol, ácido pícrico, pirogallol e ácido salicílico em meio aquoso utilizando-se carvão ativado comercial, bem como verificou que o processo de adsorção seguia o modelo de isoterma de Langmuir. Assim como os trabalhos de LEVEC *et al.* [20], onde foram estudados a adsorção e dessorção do fenol no carvão ativado, em diversas temperaturas, determinou-se os modelos de isoterma de adsorção e dessorção.

Além disso, o carvão ativado tem custo baixo e é de fácil manipulação, com altíssimo custo-benefício. Para demonstrar isso, em 2007, a Universidade West-Flanders HOWEST (Bélgica) [18] iniciou uma pesquisa para fazer o tratamento da água utilizada nos festivais, e em 2008, montou em escala real uma instalação de tratamento utilizando o carvão ativado, que foi aplicado no Dranouter Music Festival 2008 e será utilizado pelos próximos 20 anos para o tratamento da água dos festivais utilizando a tecnologia de remoção de poluentes por carvão ativado.

II.6) Isotermas de adsorção.

No trabalho realizado por LEVEC *et al.* [20], foram utilizados alguns modelos de isoterma de adsorção aplicados ao carvão ativado. Segundo este trabalho, os dados obtidos obedeciam à isoterma de Redlich-Petersen/Radke-Prausnitz (RP). LEVEC *et al.* puderam, então, determinar a equação da capacidade de adsorção do carvão ativado utilizado.

Classicamente, as isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (θ) (eixo das ordenadas) em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio (eixo das abcissas). GILES *et al.* [32] classificaram as isotermas de adsorção em 4 (quatro) classes principais, de acordo com a inclinação inicial e cada qual, por sua vez, subdivididos em subgrupos baseados na forma das partes superiores da curva. As classes foram nomeadas por ele como sendo Tipo S (“*Spherical*”), L (“*Langmuir*”), H (“*High Affinity*”) e C (“*Constant Partition*”) como ilustrados na Figura II.7 [21].

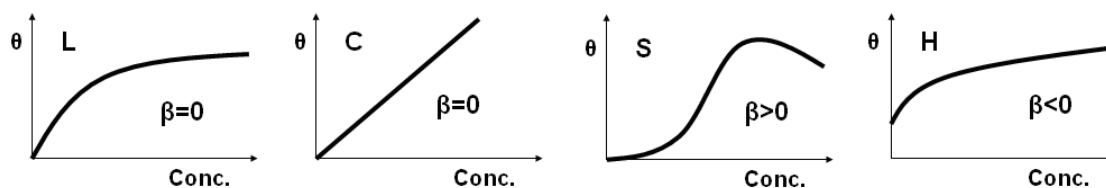


Figura II.7 – Classificação das Isotermas de Adsorção.

II.6.1. Tipos de isotermas de adsorção

a) Tipo S

As isotermas de adsorção do Tipo S possuem inclinação linear e são convexas em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isso é causado pela associação entre moléculas adsorptivas, este fenômeno é chamado de adsorção cooperativa.

b) Tipo L

As isotermas de adsorção do Tipo L não possuem inclinação linear e são côncavas em relação à abscissa. A adsorção inicial é rápida e diminui à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Observa-se que há a diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

c) Tipo H

As isotermas de adsorção do Tipo H são de um caso especial do Tipo L e são observadas quando a superfície adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

d) Tipo C

As isotermas de adsorção do Tipo C possuem um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do Tipo C são os substratos porosos flexíveis e regiões com diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isotermas do Tipo C e L são geralmente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

II.6.2. Modelos de isotermas de adsorção.

Atualmente, existem diversos modelos de isotermas de adsorção. Alguns destes são aplicados em casos particulares, porém a maioria deles são variações das isotermas idéias de Langmuir (Equação (Eq. 1)). A Tabela II.2 [22] apresenta as principais isotermas que podem ser aplicadas à adsorção no carvão ativado.

Tabela II.2 – Modelos de isotermas de adsorção.

Modelo de Adsorção	Equação
Langmuir (L)	$\theta = \frac{KC}{1 + KC}$ (Eq. 1)
Radke-Prausnitz (Redlich-Peterson) (RP)	$\theta = \frac{KC}{1 + (KC)^n}$ (Eq. 2)
Freundlich (F)	$\theta = KC^n$ (Eq. 3)
Lagmuir-Freundlich (LF)	$\theta_T = \frac{Ads}{Ads_m} = \frac{(KC)^n}{1 + (KC)^n}$ (Eq. 4)
Tóth (T)	$\theta_T = \frac{Ads}{Ads_m} = \frac{KC}{[1 + (KC)^n]^{1/n}}$ (Eq. 5)
Jovanovic (Jov-m)	$\theta_T = \frac{Ads}{Ads_m} = 1 - \exp[-(KC)^n]$ (Eq. 6)
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$\theta_T(x) = \frac{Ads}{Ads_m} = \frac{1}{1-x} \left(\frac{Kx}{1-x(K+1)} \right)$ (Eq. 7)

II.7) Classificação e caracterização de poros.

Segundo ZDRAVKOV *et al.* [29] os poros podem ser classificados pela sua disponibilidade em relação a sua vizinhança, geometria e categoria de tamanhos.

A Figura II.8 mostra a classificação dos poros considerando a disponibilidade em relação a sua vizinhança e a Figura II.9 mostra a classificação dos mesmos segundo a sua geometria e formato.

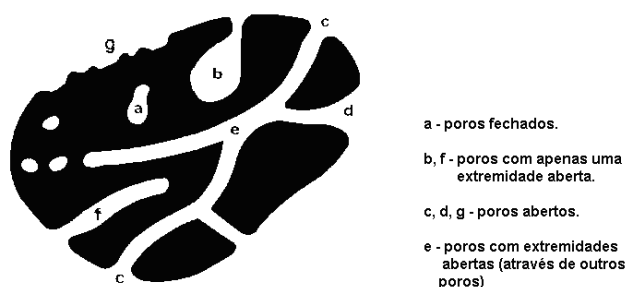


Figura II.8 – Classificação dos poros em relação à disponibilidade e vizinhança.

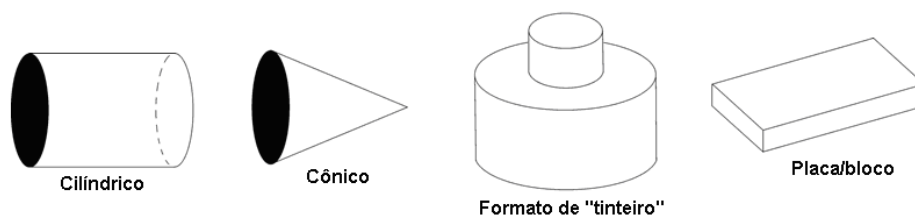


Figura II.9 – Classificação dos poros em relação à geometria.

A Tabela II.3 mostra a classificação dos poros em relação à categoria de tamanhos de poros: macro-poro, meso-poro, micro-poro, supermicro-poro, ultramicro-poro e submicro-poro.

Tabela II.3 – Classificação dos poros em relação à categoria de tamanhos.

Classificação	Tamanho de poros, d (nm)			
	IUPAC	Dubinin	Cheremskoj	Kodikara
Macro	> 50	> 200 ~ 400	> 2000	$10^4 \sim 10^6$
Meso	2 ~ 50	200 ~ 400 > d > 3 ~ 3,2	–	–
Micro	< 2; (0,4 ~ 2)	< 1,2 ~ 1,4	2000 > d > 200	$10^3 \sim 3 \times 10^4$
Supermicro	0,7 ~ 2	3 ~ 3,2 > d > 1,2 ~ 1,4	–	25×10^3
Ultramicro	< 0,7	–	< 2 ~4	< 3 ~4
Submicro	< 0,4	–	< 200	–

Segundo a IUPAC [30] [31], as isotermas de adsorção associadas aos resultados de BET, podem ser classificadas e categorizadas em 6 (seis) tipos: I, II, III, IV, V e VI, como mostrado na Figura II.10.

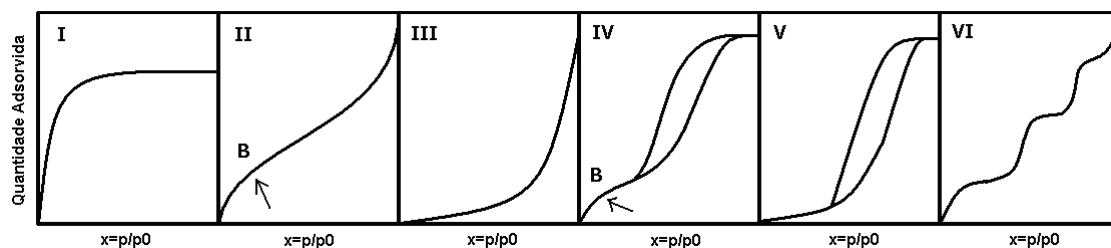


Figura II.10 – Classificação das isothermas associadas ao método de BET.

a) **O Tipo I** é côncavo em relação ao eixo $x=p/p_0$ e possui um valor de quantidade adsorvida máxima e limitante à medida que $x=p/p_0$ tende a 1 (um). Esse tipo de curva é geralmente associado a sólidos microporosos com pequenas áreas superficiais externas, sendo que o volume adsorvido máximo limitante é governado pelo volume dos microporos acessíveis de sua área superficial interna ou associado a uma forte quimissorção pelo adsorbato.

b) **O Tipo II** é a forma normal de uma curva obtida para adsorbatos não-porosos ou macroporosos, representando irrestritamente uma adsorção mono-multicamada onde o ponto B indica o estágio em que a cobertura da monocamada está completa e a adsorção multicamada se inicia.

c) **O Tipo III** é convexo em todo o intervalo em relação ao eixo $x=p/p_0$, além de não mostrar a existência do ponto B. Esse tipo de curva não é muito comum, mas é encontrado em diversos sistemas e em muitos casos as interações e efeitos adsorbato-adsorbato são importantes.

d) **O Tipo IV** é comum quando há condensação capilar sobre mesoporos e possui um valor limitante no maior valor $x=p/p_0$. A parte inicial da curva é atribuída a uma adsorção mono-multicamada desde que seguida por uma parte semelhante ao caminho seguido pelo Tipo II obtido com uma dada adsorvidade sobre uma mesma área superficial de um adsorvente na forma não-porosa.

e) **O Tipo V** é incomum e está relacionada ao Tipo III na qual a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas é obtida em certos adsorventes porosos.

f) **O Tipo VI** representa uma adsorção em camadas sobre uma superfície uniforme não-porosa, a forma dos degraus depende do sistema e da temperatura. Cada degrau representa a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida e é praticamente constante nas duas ou três camadas iniciais.

E a partir da análise do tipo de *loop* associado à adsorção, pode-se concluir com mais precisão o tipo de adsorbato que está sendo analisado. A Figura II.11 mostra os tipo de *loops* e seus respectivos formatos de histerese.

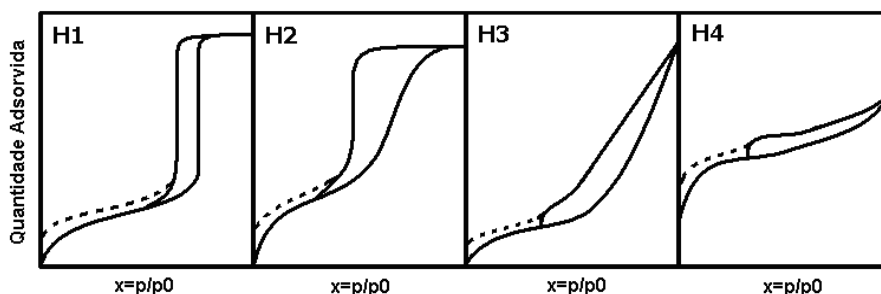


Figura II.11 – Classificação dos tipos de *loops* associadas ao método de BET.

a) **Loop do Tipo H1** é sempre associado a matérias porosas conhecidas, e de outras evidências, consistidas de aglomerados ou esferas aproximadamente uniformes compactadas sobre matrizes pouco regulares na qual apresenta uma distribuição de tamanho de poros bem estreita.

b) **Loop do tipo H2** estaria associado à diferença dos mecanismos dos processos de condensação e evaporação ocorrida nos poros com entradas estreitas e corpos largos (formato de “tinteiro”), mas, atualmente, é reconhecido que esta associação é uma simplificação muito idealizada e os efeitos de interligações também deve ser levada em consideração para que tal afirmação seja confirmada.

c) **Loop do Tipo H3** não exibe uma adsorvidade limitante no valor máximo de $x=p/p_0$. Este tipo de histerese é observado em materiais constituídos de agregados de partículas laminares como poros do tipo placa/blocos.

d) **Loop do Tipo H4** é associado a poros do tipo placa/blocos estreitos, mas se a isoterma for do Tipo I, isso é um indicativo de que o material é microporoso.

II.8) Legislação ambiental.

Com a crescente preocupação para a redução da poluição do meio ambiente, órgãos nacionais, internacionais e não governamentais criaram metas (índices) de emissão dos poluentes mais comuns.

As Tabela II.4 e Tabela II.5 mostram os limites de contaminantes regulamentados em águas doces e salobas, segundo norma nacional.

Tabela II.4 – Limites de poluentes em águas doces.

Parâmetros	CONAMA [43] (Legislação brasileira)
Ferro dissolvido	0,3 mg/L
Fenóis totais	0,003 mg/L
Carbono orgânico total	3 mg/L

Tabela II.5 – Limites de poluentes em águas salobras.

Parâmetros	CONAMA [43] (Legislação brasileira)
Ferro dissolvido	0,3 mg/L
Fenóis totais	0,003 mg/L
Carbono orgânico total	3 mg/L

E a Tabela II.6 mostra os limites para lançamento de poluentes, segundo norma nacional.

Tabela II.6 – Limites de para lançamento poluentes.

Parâmetros	CONAMA [43] (Legislação brasileira)
Ferro dissolvido	15,0 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L
Carbono orgânico total	–

II.9) Trabalhos de degradação/remoção de fenol encontrados na literatura.

Foram encontrados muitos trabalhos na literatura para a degradação ou remoção de fenol utilizando-se a eletrólise ou mesmo a adsorção em carvão ativado.

No entanto, nos trabalhos encontrados que utilizam a eletrólise como forma de degradação de fenol, poucos foram os trabalhos que utilizavam ou descreviam o uso de eletrodos formados por carvão ativado, nestes em geral, utilizam-se de eletrodos formados de carvão vítreo reticulado ou mesmo grafita.

O uso de carvão ativado para a remoção de fenol e outros poluentes é amplamente conhecido, por exemplo, os filtros de água comumente utilizados nas residências e os desodorizadores de geladeira, bem como outros usos industriais de mesma finalidade.

Devido a essa lacuna de material na literatura, decidiu-se realizar experimentos utilizando-se a degradação do fenol via eletrólise aliado ao efeito de remoção do mesmo via adsorção pelo carvão ativado.

III – MATERIAIS E MÉTODOS.

Neste capítulo serão abordados os materiais, a metodologia e as técnicas utilizadas para realização do presente trabalho.

III.1) Levantamento do diagrama Eh-pH para o sistema estudado.

A partir dos dados existentes no Apêndice A (Tabela A.1) e considerando-se as entidades H_2 , H^+ , H_2O , H_2O_2 , OH^- , $HO\bullet$, HO_2^- , $HO_2\bullet$, O_2 e O_2^- , foi elaborado o diagrama Eh-pH para o sistema estudado.

III.2) Procedimento experimental.

Teve como objetivo estudar os principais parâmetros e efeitos relativos à degradação do fenol via eletro-Fenton aliado ao efeito de adsorção no carvão ativado.

Para isso, foram realizados os levantamentos termodinâmicos associados a eletro-produção de H_2O_2 em meio ácido aquoso. Bem como o estudo dos efeitos de adsorção e dessorção do fenol no carvão ativado no sistema estudado, além do estudo da eficiência de degradação do fenol com tal efeito em comparação a degradação realizada somente pelo método do eletro-Fenton.

Todos os ensaios foram realizados à pressão atmosférica (1 atm), em temperatura ambiente (25 °C), sem agitação e mínimo em duplicata.

O meio ácido de H_2SO_4 foi escolhido segundo resultados apresentados nos trabalhos de YAMANAKA *et al.* [36] onde foi observado que a taxa de produção de H_2O_2 em soluções de H_2SO_4 são melhores quando comparadas com a obtida em soluções de HCl , $HClO_4$ e H_3PO_4 .

III.2.1. Material utilizado.

III.2.1.1. Eletrodos e reagentes

- Um leito de carvão ativado granulado com área superficial BET de 972,93 m²/g e granulometria média de 2,00 mm foi utilizado no catodo;
- Placas de titânio, comercialmente puro, com dimensões de 10 cm x 8 cm x 2 mm foram utilizadas como anodo e como eletrodo de referência, o par prata/ cloreto de prata ($Ag/AgCl$, $E^\circ = 0,222$ V);

- Água bidestilada foi usada no preparo das soluções e todos os reagentes foram de grau analítico sem purificação complementar;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. da marca VETEC – PM: 98,08;
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) cristalizado P.A. da marca ISO FAR – PM: 99,14;
- Sulfato ferroso nonahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) P.A. da marca PRO ANALYSI – PM: 314,04;
- Hidróxido de sódio (NaOH) P. A. da marca VETEC – PM: 40,00;
- Iodeto de potássio (KI) P. A. da marca VETEC – PM: 166,00;
- Biftalato de potássio / Hidrogeoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) P. A. da marca J. T. BAKER – PM: 204,23;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P. A. da marca VETEC – PM: 34,02;
- Molibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) P.A. da marca RIEDEL-DE HAËN – PM: 1235,86;
- Oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) P. A. da marca VETEC – PM: 134,00.

III.2.1.2. Aparatos e instrumentos.

- Cuba eletrolítica em acrílico (10 cm x 12 cm x 10 cm) com divisórias internas removíveis conforme a Figura III.1;
- Tela de poliéster comercial;
- Potenciostato;
- Fonte;
- Multímetros.

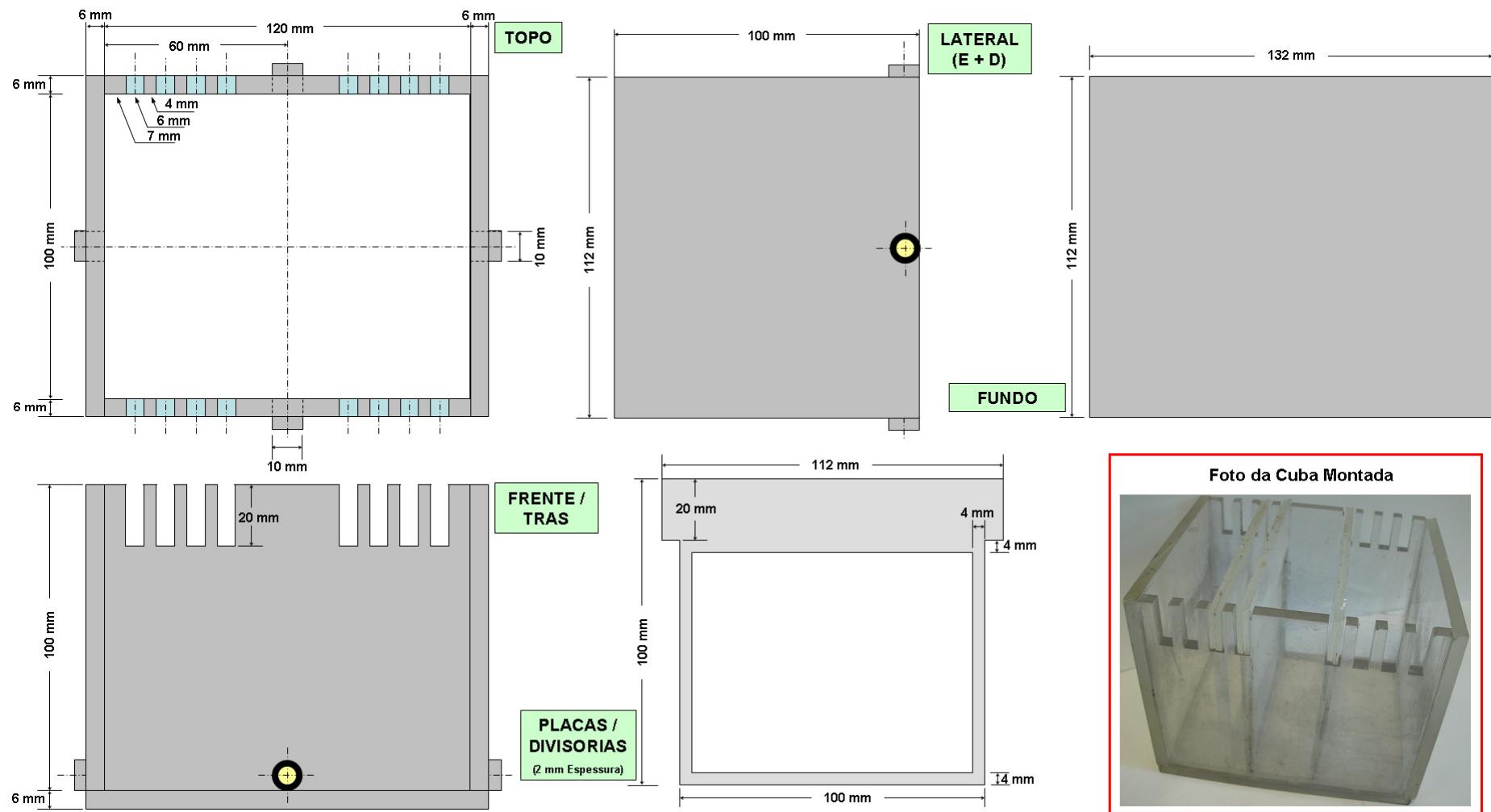


Figura III.1 – Diagrama esquemático de construção da cuba eletrolítica utilizada.

III.2.2. Preparo das soluções.

a) Soluções Padrão de H_2O_2 .

Os ensaios para a elaboração da curva de calibração da concentração de H_2O_2 dissolvido foram realizados utilizando-se soluções do mesmo com diversas concentrações na presença de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 .

As soluções foram obtidas a partir de uma solução mais concentrada que foi titulada com uma solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,01 N) KMnO_4 e, posteriormente, diluídas com solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 para as concentrações desejadas.

b) Soluções aquosas de fenol sem presença de Fe^{2+} .

Os ensaios foram realizados utilizando-se soluções de fenol com concentrações entre 20 e 1000 mg.L^{-1} na presença de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 . As soluções de fenol foram preparadas dissolvendo-se a substância em solução de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 aquecida a aproximadamente 60°C e avolumada com o mesmo solvente para o volume desejado.

c) Soluções aquosas de fenol em presença de Fe^{2+} .

Os ensaios foram realizados utilizando-se soluções de fenol com concentrações entre 1, 100, 500 e 1000 mg.L^{-1} na presença de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 e 1 mmol.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. As soluções de fenol foram preparadas dissolvendo-se o fenol juntamente com $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 aquecida a aproximadamente 60°C e avolumada com o mesmo solvente para o volume desejado.

d) Soluções A e B para análise de H_2O_2 .

Nos ensaios de quantificação de H_2O_2 dissolvido foram utilizadas as soluções A e B preparadas a partir da adaptação da metodologia utilizada por OZCAN *et al.* [33]. A solução A é constituída de uma solução aquosa com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH , $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de KI e $2,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e a solução B é constituída de uma solução aquosa $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

e) Soluções Padrão de KMnO_4 .

A solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,01 N) KMnO_4 foi obtida segundo o procedimento descrito por MORITA *et. al.* [41], dissolvendo-se 0,32g do mesmo em 1 (um) litro de água bidestilada. E posteriormente, padronizada com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

III.2.3. Análises Físico-Químicas.

Para a realização das análises, foram retiradas alíquotas de 5 mL que foram analisadas utilizando-se as seguintes metodologias:

III.2.3.1. Espectrofotometria no UV-Vis.

Foram realizadas utilizando-se um espectrômetro UV-Vis SHIMADZU UV-1601PC e cubetas de quartzo padrão. A calibração da linha base foi realizada utilizando-se água bidestilada para minimizar a possibilidade de presença de impurezas que possam interferir nas leituras das amostras.

III.2.3.2. Monitoramento da concentração de fenol.

Foi realizada por espectrometria no UV-Vis e utilizada a varredura do comprimento de onda (*wavelength*) de 190 ~ 400 nm e a absorvidade máxima de 4.

Para o cálculo da concentração de fenol, foram utilizados os valores de absorção referentes ao comprimento de onda de 269,50 nm.

Para a obtenção da curva de calibração do fenol, foram utilizadas diferentes concentrações do mesmo em presença de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 .

Inicialmente, foi elaborada uma curva-padrão de calibração de fenol para ser utilizada como base para validar a curva de soluções mais concentradas de fenol.

Posteriormente, para cada solução de fenol, foram obtidas as leituras de absorbância e depois foram diluídas de tal forma que as respectivas diluições pudessem ser aplicadas sobre a curva-padrão de calibração do fenol.

III.2.3.3. Monitoramento da concentração de H_2O_2 .

O monitoramento da concentração de H_2O_2 via UV-Vis foi realizado a partir de uma adaptação da metodologia utilizada por OZCAN *et al.* [33].

Para a realização do mesmo, foi retirada alíquota de 1 mL e misturada com 1 mL de solução B. Após homogenização, foi misturada com 2 mL de solução A por 3 min e analisada utilizando-se a varredura do comprimento de onda de 190 ~ 600 nm e a absortividade máxima de 4.

Para o cálculo da concentração de H_2O_2 , foram utilizados os valores de absorção referentes aos comprimentos de onda de 352 nm.

Para a obtenção da curva de calibração do H_2O_2 , foram utilizadas diferentes concentrações do mesmo em presença de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 .

III.2.4. Caracterização do carvão ativado e grafita utilizados.

III.2.4.1. Análise granulométrica do carvão ativado.

Teve como objetivo determinar a granulometria média do carvão ativado utilizado. Tal análise foi realizada a partir de uma massa de 50g de carvão ativado e utilizando-se 6 (seis) peneiras Tyler de 4, 6, 8, 12, 16 e 20 malhas, agitadas em um “*shaker*” por 7 min.

III.2.4.2. Análise de Difração de Raio-X (DRX) do carvão ativado e da grafita.

Utilizou-se um difratômetro de raio X LabX XRD-6000 SHIMDAZU e teve como objetivo determinar o grau de cristalinidade e a composição da superfície externa do carvão ativado e da grafita utilizados, tal análise foi realizada a partir de um grão de carvão ativado de massa 0,0052 g e dimensões 3 mm x 2 mm x 0,5 mm e de um grão de grafita de massa 0,0470 g e dimensões 1 cm x 2 mm x 2 mm.

Também foi realizada a análise do pó, proveniente da pulverização dos grãos de carvão ativado utilizados, para verificar sua cristalinidade e composição da superfície interior dos grãos do carvão ativado.

III.2.4.3. Análise de MEV-EDS do carvão ativado e da grafita.

Utilizou-se um microscópio MEV JEOL-JSM modelo 6460LV com EDS-NORAN SYSTEM SIX modelo 200 e teve como objetivo determinar a topografia da superfície do carvão ativado antes e depois de realizados os ensaios de adsorção e degradação eletroquímica e caracterização do padrão do eletrodo de grafita utilizado. Bem como verificar a composição da superfície disponível do mesmo utilizando-se EDS.

III.2.4.4. Análise de adsorção BET do carvão ativado.

Utilizou-se um aparelho MICROMERITICS ASAP 2020 com gás nitrogênio (N_2) e teve como objetivo determinar a disponibilidade e distribuição dos poros, bem como a área superficial e volume total do carvão ativado e da grafita utilizados.

III.2.5. Ensaio de adsorção de fenol no carvão ativado.

III.2.5.1. Estudo do efeito da massa de carvão ativado sobre a adsorção do fenol.

Teve como objetivo determinar o efeito da massa de carvão ativado na adsorção de uma determinada massa de fenol em solução aquosa.

Os experimentos foram realizados em um erlenmeyer de 25 mL, utilizando-se diferentes massas de carvão ativado (0,1 g; 0,5 g; 1,0 g; 2,0 g; 5,0 g) e um volume fixo de 20 mL de solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 com concentração de 500 ppm de fenol durante 20 min sem agitação. O tempo mínimo de contato (20 min) foi estipulado a partir de experimentos anteriores, onde se constatou que a eficiência de adsorção entre 20 e 30 min é praticamente a mesma e que após 20 min o efeito de adsorção ficou claramente mensurável.

III.2.5.2. Estudo dos efeitos da concentração inicial de fenol na sua adsorção.

Teve como objetivo determinar o efeito da concentração inicial do fenol na sua adsorção em solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 para uma determinada massa de carvão ativado em um determinado tempo fixo.

Os experimentos foram realizados em frascos não graduados de 15 mL, utilizando-se uma massa fixa de carvão ativado e um volume fixo de 10 mL de solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 com diferentes concentrações (100 ppm; 300 ppm; 500 ppm; 700 ppm; 1000 ppm) de fenol durante 20 min sem agitação. O tempo de 20 min foi mantido conforme III.2.5.1 para fins de comparação.

III.2.5.3. Determinação da capacidade de adsorção total (Carga θ).

Teve como objetivo determinar a capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1 N) de H_2SO_4 para uma determinada massa de carvão ativado.

Os experimentos foram realizados em frascos não graduados de 15 mL, utilizando-se uma massa fixa de carvão ativado e um volume fixo de 10 mL de solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,1

N) de H_2SO_4 com concentrações 500 ppm e 1000 ppm de fenol. As massas ficaram em contato com o carvão ativado até que não se observasse mais diminuição da concentração de fenol remanescente na solução ou tempo de contato de até 300 min (5 h). O menor tempo (20 min) foi mantido conforme III.2.5.1 para fins de comparação.

III.2.5.4. Determinação do modelo de isoterma de adsorção.

Obteve-se o modelo de isoterma de adsorção que rege a adsorção do carvão ativado utilizado, tendo como base as metodologias adotadas nos trabalhos realizados por LEVEC *et al.* [20] e FALONE *et al.* [21].

III.2.6. Testes Eletroquímicos.

Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A, acoplado a um computador com software n270.

A Figura III.2 mostra o esquema do experimento da degradação do fenol utilizando-se um leito com carvão ativado descritos nos itens III.2.6.3 e III.2.6.4.

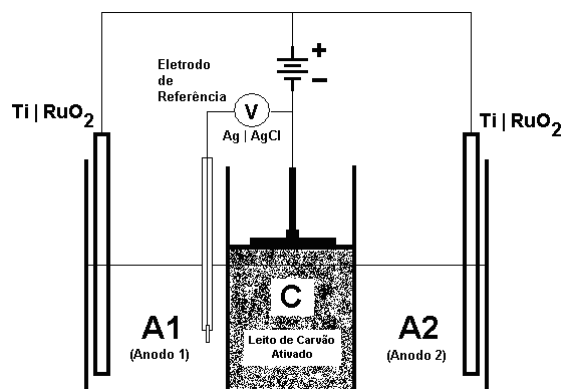


Figura III.2 – Esquema utilizado para a eletrólise do carvão ativado saturado com fenol.

O aparato mostrado na Figura III.2 foi construído de tal forma que o contato da fonte de corrente não atingisse o meio reacional e que conseguisse fazer com que o leito de carvão se mantivesse compacto e com um bom contato com o mesmo. Com isso, garantir-se-ia que somente o leito de carvão participaria como eletrodo na eletrólise e se manteria constantemente mergulhado no meio reacional, além de conduzir a corrente elétrica ao longo do leito.

III.2.6.1. Voltamograma da grafita utilizada em solução aquosa 0,05 mol.L⁻¹ (0,1 N) de H₂SO₄ com e sem presença de O₂ dissolvido.

Teve como objetivo estudar as diversas reações relacionadas ao oxigênio dissolvido, como por exemplo, a redução do O₂ em H₂O₂ e a produção de HO• a partir do H₂O₂ eletrogerado. Além de servir como base para calcular a área efetiva disponível do leito de carvão ativado.

Foram obtidos os voltamogramas para o eletrodo padrão de grafita em presença e ausência de O₂ dissolvido. Para os testes em que era necessária a ausência de O₂, o meio foi submetido a um borbulhamento contínuo de N₂ por 60 min para assegurar que o O₂ seja retirado do meio reacional. Após isso, reduziu-se um pouco o borbulhamento e manteve-se durante toda a realização da mesma. E para os testes em presença de O₂ foram realizados sem borbulhamento de O₂ adicional.

Para os voltamogramas cíclicos da grafita padrão, utilizou-se como eletrodo de referência um eletrodo de Ag|AgCl com potencial 0,222 V vs. EPH, uma grafita comercial com dimensões de 2 cm x 2 mm e contra-eletrodo de Ti|RuO₂, partindo de um determinado potencial inicial e caminhando para o sentido de potenciais mais anódicos e retornando para o potencial inicial.

III.2.6.2. Voltamograma do leito de carvão ativado utilizado em solução aquosa 0,05 mol.L⁻¹ (0,1 N) de H₂SO₄ com presença de O₂ dissolvido.

Foram obtidos os voltamogramas para o leito de carvão ativado utilizado em presença de O₂ dissolvido e sem borbulhamento de O₂ adicional para determinar a área efetiva disponível do mesmo.

Para os voltamogramas cíclicos do carvão ativado, utilizou-se como eletrodo de referência um eletrodo de Ag|AgCl com potencial 0,222 V vs. EPH, um leito com 35 g de carvão ativado e contra-eletrodo de Ti|RuO₂, partindo de um determinado potencial inicial e caminhando para o sentido de potenciais mais anódicos e retornando para o potencial inicial.

III.2.6.3. Degradação do fenol contido no carvão ativado saturado via eletrólise em meio Ácido. (Regeneração do carvão ativado saturado por fenol)

Teve como objetivo estudar a capacidade de degradação do fenol contido em uma determinada massa de carvão ativado saturado com o mesmo. Foram utilizados diferentes

valores de potencial, presença ou não de Fe^{2+} e/ou fenol. Esquema do ensaio utilizado foi o como ilustrado na Figura III.2.

Os valores de potencial utilizados foram escolhidos a partir da análise das zonas das entidades estudadas contidas no diagrama Eh-pH do sistema (Figura IV.2 e Figura IV.1).

O monitoramento da quantidade de fenol remanescente no carvão ativado foi feito através da dessorção do fenol utilizando-se solução $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH baseado no trabalho de QADEER *et al.* [19], onde descreve um rendimento de 99% de regeneração do carvão ativado contaminado por fenol em 10 min a partir de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH.

III.2.6.4. Degradação do fenol adsorvido pelo carvão ativado via eletrólise em meio Ácido. (Remoção do fenol por adsorção e degradação via eletrólise)

Teve como objetivo estudar a capacidade de remoção do fenol utilizando-se uma determinada massa de carvão ativado “novo” aliada à eletrólise. Foram utilizadas as condições mais adequadas segundo os resultados obtidos no item III.2.6.3. Esquema do ensaio utilizado foi o como ilustrado na Figura III.2.

O monitoramento da quantidade de fenol adsorvida no carvão ativado e não degradada durante a eletrólise foi feito através da dessorção do fenol utilizando-se o mesmo procedimento descrito no item III.2.6.3.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é abordada a discussão dos resultados obtidos no presente trabalho.

IV.1) Diagrama Eh-pH para o sistema estudado.

A Figura IV.1 mostra o diagrama Eh-pH construído para o sistema estudado, no qual se observa que existem grandes regiões onde o H_2O_2 e o $\text{HO}\bullet$ estão presentes.

Foram utilizadas as equações descritas na Tabela A.1 com as entidades H_2 , H^+ , H_2O , H_2O_2 , OH^- , $\text{HO}\bullet$, HO_2^- , $\text{HO}_2\bullet$, O_2 e O_2^- . E a partir da análise das regiões, foram feitas simplificações e com isso pode-se obter as linhas utilizadas para o diagrama apresentado neste trabalho, que estão descritas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Descrição das linhas representadas no diagrama Eh-pH obtido.

No. da Linha	Equação	Valor	Ref.*
1	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow 2\text{OH}\bullet(\text{g})$	$E = -0,379$	A48
2	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	$E = -0,663$	A51
3	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{HO}_2\bullet(\text{aq})$	$E = -0,046$	A43
4	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{pH} = 4,8$	A56
5	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{pH} = 4,8$	A56
6	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 5e \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = +0,992$	A23
7	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = +1,763$	A9
8	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{pH} = 11,69$	A57
9	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$E = +1,720$	A11
10	$\text{HO}\bullet(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = +2,800$	A1
11	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{pH} = 11,69$	A57
12	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{OH}\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = +1,405$	A14
13	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	$E = +1,028$	A22
14	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$E = +1,720$	A11
15	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$E = +1,450$	A13
16	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{pH} = 4,8$	A56
17	$\text{O}_2(\text{g}) + e \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq})$	$E = -0,330$	A46
18	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = +2,109$	A3

* Numeração da referência em relação à Tabela A.1 do APÊNDICE A.

O diagrama da Figura IV.1 mostram também as regiões onde mais de uma entidade está presente. As entidades entre parênteses indicam que a mesma apresenta tendência à desproporcionamento. Em geral, produzindo a outra entidade presente sem parênteses.

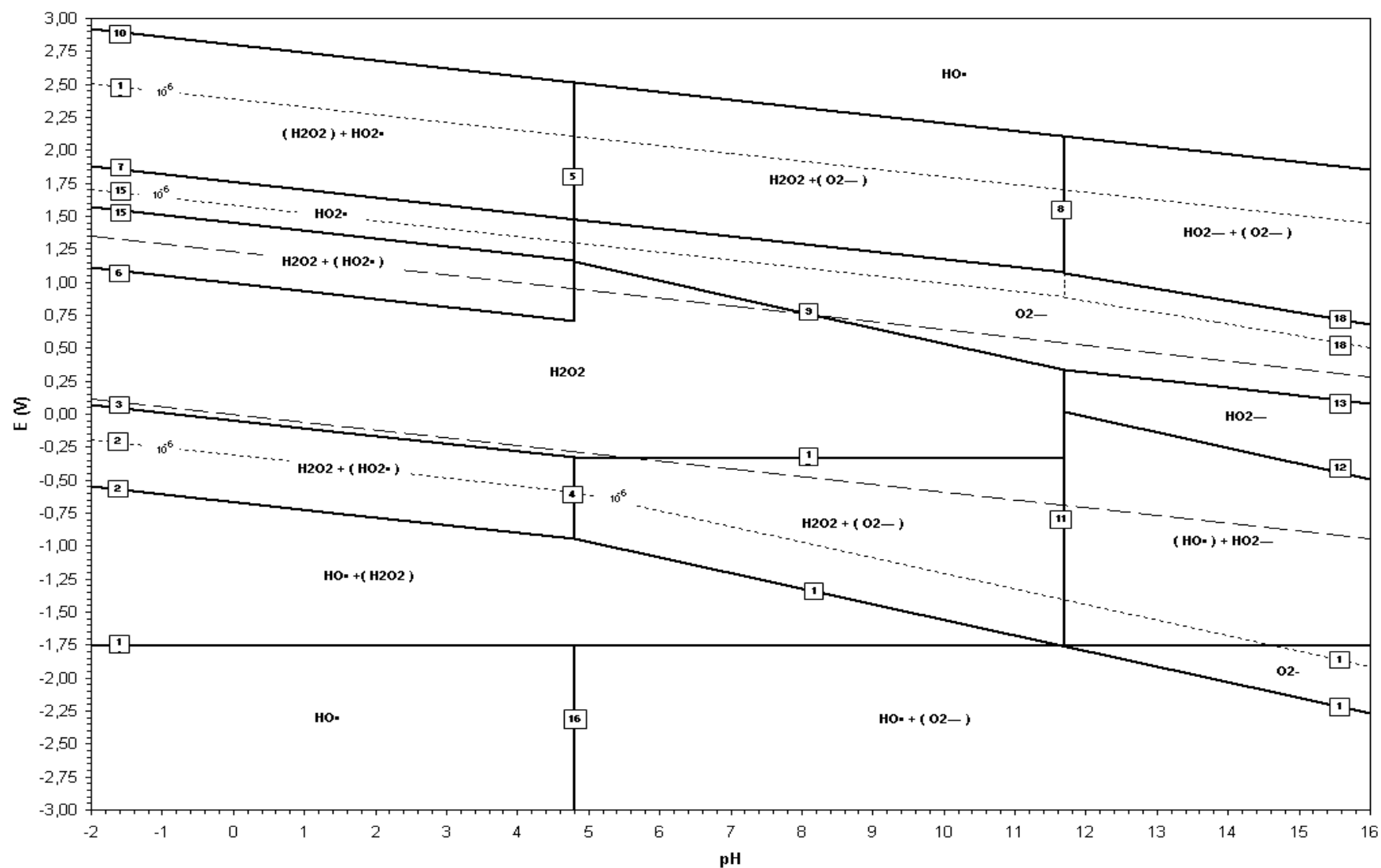


Figura IV.1 – Diagrama Eh-pH do sistema H_2 , H^+ , H_2O , H_2O_2 , OH^- , $\text{HO}^\bullet$, HO_2^- , $\text{HO}_2^\bullet$, O_2 e O_2^- com concentração das espécies solúveis iguais a 1 mol.L^{-1} e $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Por exemplo, a notação $\text{HO}\bullet + (\text{H}_2\text{O}_2)$ indica que nessa região ambas as entidades $\text{HO}\bullet$ e H_2O_2 estariam presentes, porém devido às reações paralelas entre o $\text{HO}\bullet$, H_2O e o H_2O_2 , o H_2O_2 tende a se desproporcionar para produzir $\text{HO}\bullet$.

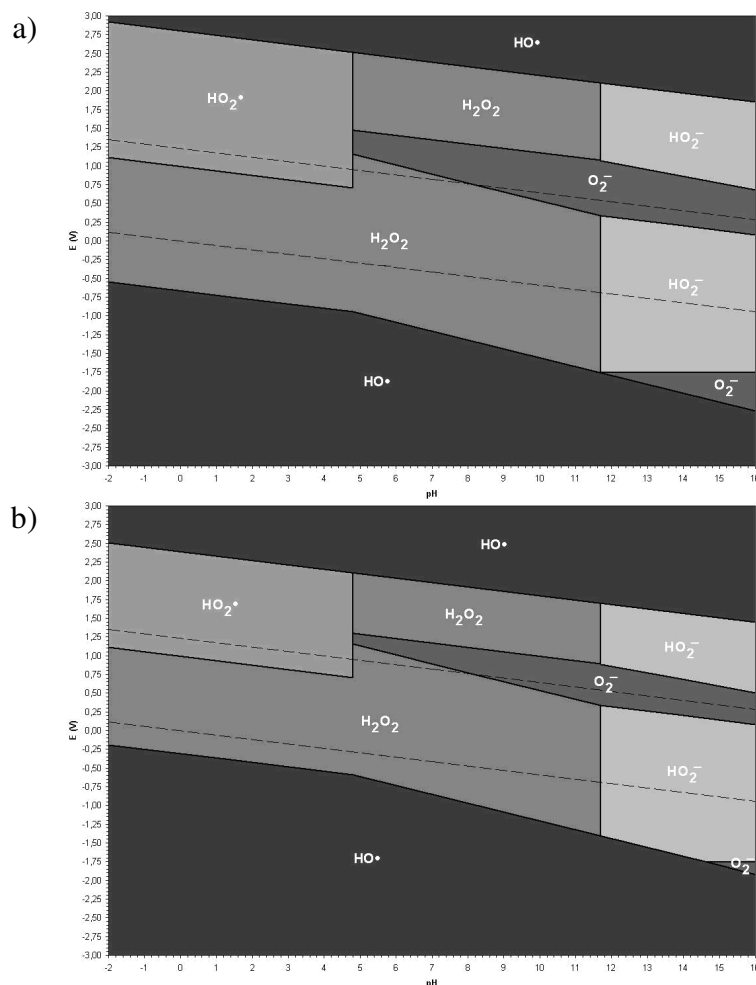


Figura IV.2 – Diagrama Eh-pH simplificado mostrando as regiões de predominância. a) concentração igual a 1 molar; b) concentração igual a 10^{-6} molar

A presença de tais regiões confirmam os resultados experimentais obtidos por YAMANAKA *et al.* [36] onde foi observado, para soluções ácidas ($\text{pH} = 0$), que há um aumento considerável da concentração de H_2O_2 entre 0,222 V e -0,228 V assim como, a diminuição da mesma para potenciais entre -0,228 V e -0,678 V. Além disso, ratifica os resultados dos trabalhos de ALVAREZ-GALLEGOS *et al.* [12] [13], ÖZCAN *et al.* [33], ROCHA *et al.* [37], OTSUKA *et al.* [38], HAMEED *et al.* [39] e LEE *et al.* [40], bem como, esclarece a utilização do pH ótimo para o processo de Fenton ($\text{pH} = 3,5$) amplamente descrito na literatura e nos trabalhos supra-citados.

IV.2) Análise granulométrica do carvão ativado.

Após a realização da análise, foram obtidos os resultados descritos na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Análise Granulométrica do carvão ativado.

Padrão da Peneira		Abertura (mm)		Massa Retida (m_{ret}) (g)
Tyler	ASTM	Nominal (d)	Média (d_m)	
4	4	4,75	-	-
6	6	3,35	4,05	0,30
8	8	2,36	2,86	2,50
12	10	1,70	2,03	40,94
16	14	1,18	1,44	5,85
20	20	0,85	1,02	0,37
-	-	-	0,85	0,04

A partir desses dados, pode-se determinar o tamanho médio dos grãos η_m como calculado pela (Eq. 8).

$$\eta_m = \frac{\sum_i d_m(i) \cdot m_{ret}(i)}{\sum_i m_{ret}(i)} = \frac{100,308}{50} = 2,006\text{mm} \rightarrow \boxed{\eta_m = 2,006\text{mm}} \quad (\text{Eq. 8})$$

IV.2.1. Análise por difração de raios-X (DRX) do carvão ativado e da grafita.

A análise dos difratogramas de raios-X para o padrão da grafita utilizada mostrou que a mesma possui uma estrutura bem definida e cristalina. Os picos apresentados possuem um pequeno deslocamento ($\Delta(2\theta) < 1$ deg) quando comparados aos existentes no banco de dados de referências padronizadas para a grafita, como mostrado na Figura IV.3.

A análise dos difratogramas de raios-X para os grãos de carvão ativado utilizados antes e depois da realização dos experimentos mostrou que os mesmos tiveram sua estrutura cristalina externa alterada parcialmente, porém não perdendo totalmente sua cristalinidade.

Os picos cristalinos apresentados indicaram que a superfície dos grãos de carvão ativado utilizados nos experimentos não são ou se tornaram totalmente amorfos, como mostrado nas Figura IV.4 e Figura IV.5, e possuem os deslocamentos descritos na Tabela IV.3 quando comparados com o padrão de grafita.

Tabela IV.3 – Deslocamento 2θ dos picos cristalinos do carvão ativado utilizado.

Material	Pico máximo (deg)	Deslocamento $\Delta(2\theta)$ (deg)
Grafita	26,58	-
carvão ativado Novo	21,08	5,50
carvão ativado H_2SO_4	20,74	5,84
carvão ativado Saturado	20,56	6,02

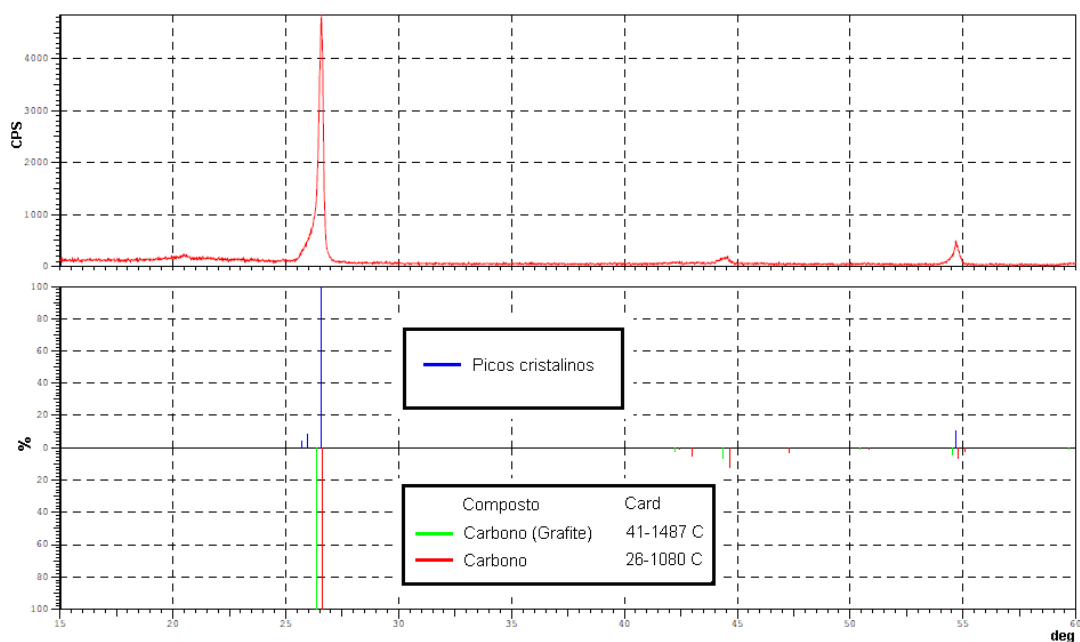


Figura IV.3 – Difratoograma de raios-X do padrão da grafita utilizada.

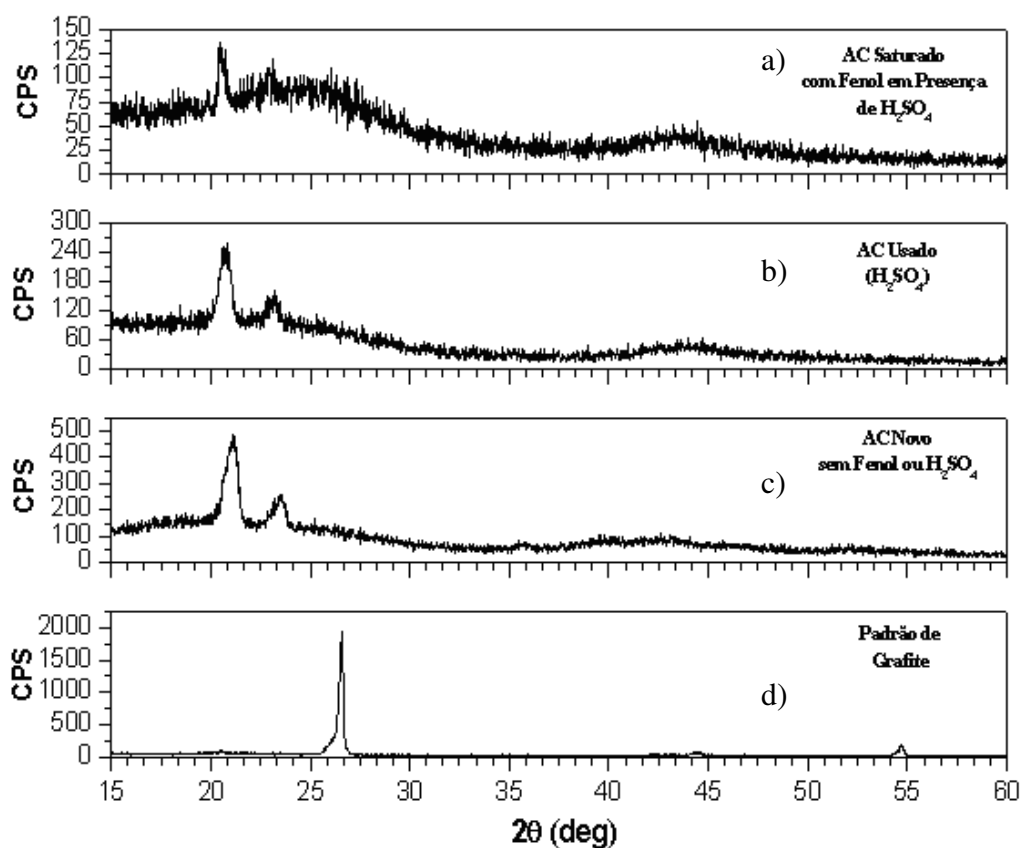


Figura IV.4 – Difratoograma de raios-X dos grãos de carvão ativado em diferentes condições a), b), c) e d)

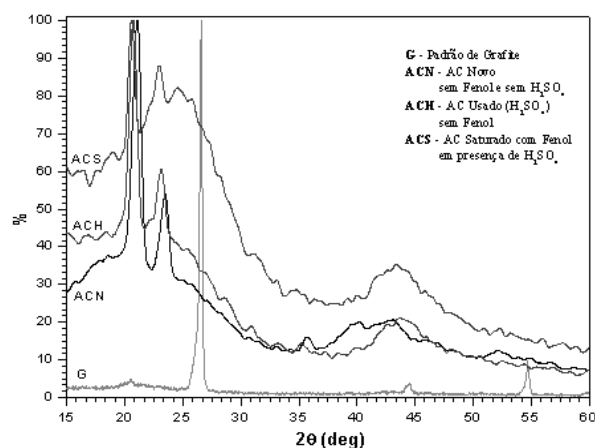


Figura IV.5 – Difratoograma normalizado de raios-X dos grãos de carvão ativado em diferentes condições.

Tais resultados podem justificar a diminuição da condutividade do leito de carvão ativado utilizado durante a realização dos experimentos, já que apresentaram mudanças em sua cristalinidade inicial.

A Figura IV.6 mostra o difratograma obtido para os mesmos grãos pulverizados de carvão ativado. Comparando-se as Figura IV.4 e Figura IV.6, pode-se supor que a cristalinidade do interior do carvão ativado utilizado é menor que a encontrada na sua superfície, já que o pico mais intenso em $20^\circ < 2\theta < 22^\circ$ não foi encontrado para os grãos pulverizados (Figura IV.6), provavelmente devido à grande quantidade de poros gerados durante o processo de ativação do mesmo. Desta forma, espera-se uma menor condução das cargas elétricas para o interior dos grãos de carvão ativado.

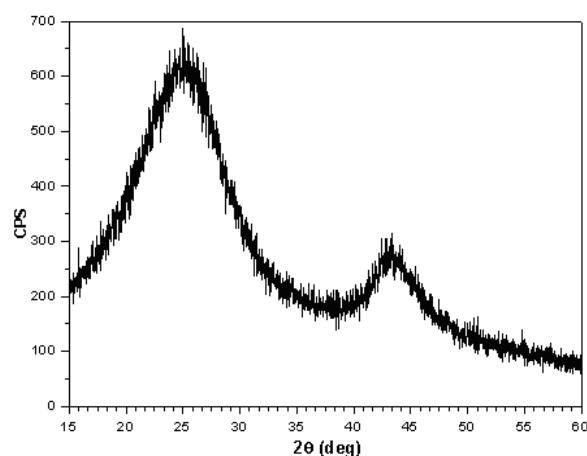


Figura IV.6 – Difratoograma de raios-X dos grãos pulverizados do carvão ativado utilizado.

IV.2.2. Análise de MEV-EDS do carvão ativado e da grafita.

A Figura IV.7, mostra macro e mesoporos bem uniformes e distribuídos por toda a superfície do carvão ativado não saturado com fenol e na ausência de Fe^{2+} . Mostra também que o mesmo apresenta a superfície praticamente limpa e disponível tanto externamente quanto internamente aos poros.

Enquanto que a Figura IV.8, mostra o mesmo carvão ativado saturado com fenol e na ausência de Fe^{2+} . Observa-se que a superfície do carvão saturado apresenta aglomerados amorfos tanto externamente quanto internamente aos poros, provavelmente devido à adsorção do fenol pela superfície do carvão ativado. A formação desses aglomerados pode esclarecer a diminuição da cristalinidade do carvão ativado apresentado na Figura IV.4a.

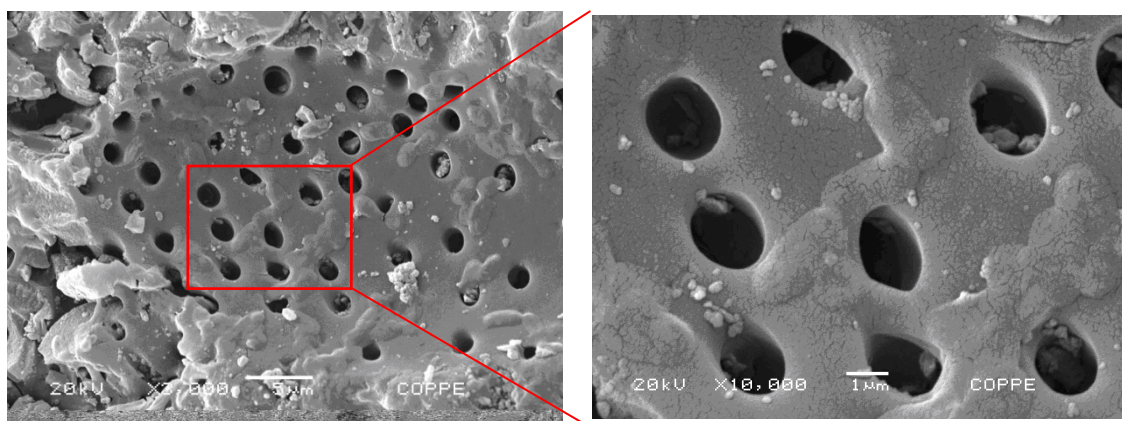


Figura IV.7 – Micrografia do carvão ativado sem fenol e sem Fe^{2+} (3000X, 10000X).

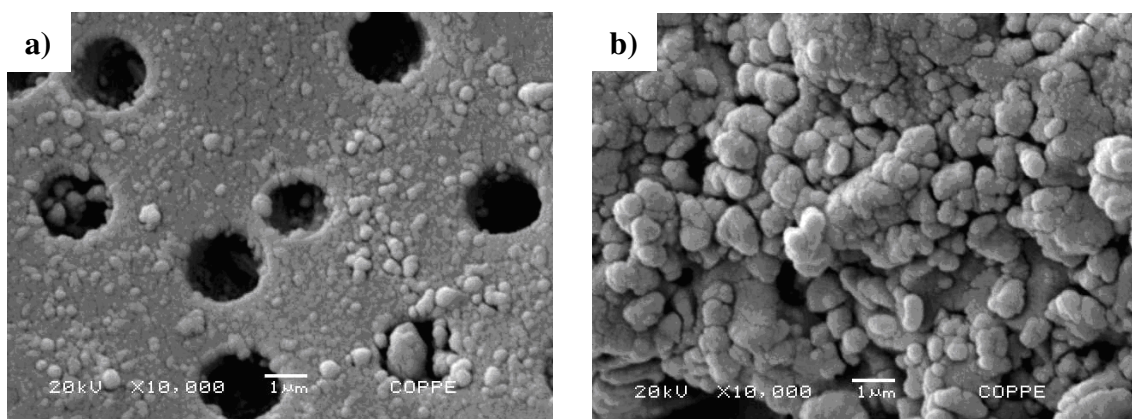


Figura IV.8 – Micrografia do carvão ativado saturado com fenol e sem Fe^{2+} (10000X).

A Figura IV.9a, o carvão ativado saturado após ter sido usado como catodo em meio ácido sem presença de Fe^{2+} ao final de 2 h de experimento. Observa-se que praticamente todo fenol adsorvido foi removido da superfície. Adicionalmente, observou-se o surgimento de trincas sobre sua a superfície possivelmente devido ao

"estufamento" causado pela absorção da água ou mesmo pela erupção/geração de hidrogênio do interior dos poros. Além disso, em algumas amostras observou-se o aparecimento de alguns pontos de perda de material, como mostrado na Figura IV.9b, supostamente devido à oxidação do carvão pela ação do H_2O_2 ou mesmo devido à abrasão e/ou erosão dos mesmos causados durante o manuseio do material.

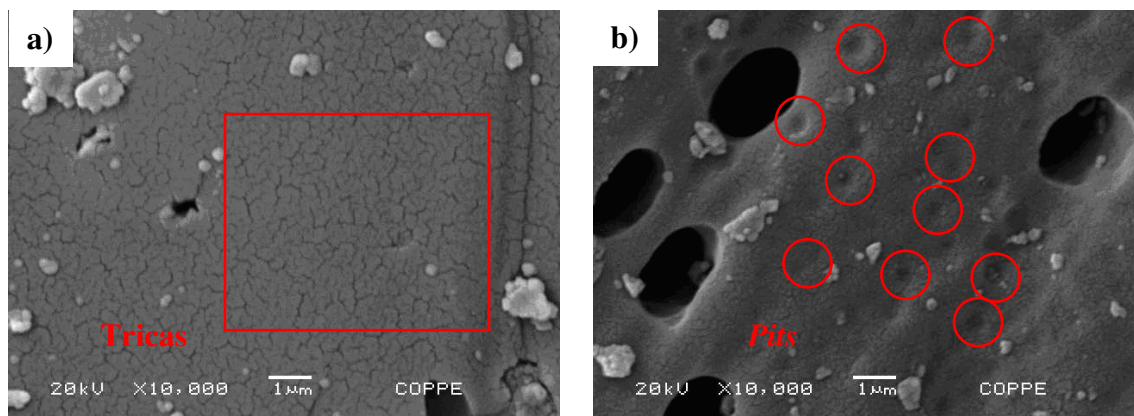


Figura IV.9 – Micrografia do carvão ativado saturado com fenol e sem Fe^{2+} após eletrólise por 2h consecutivas (10000X). (a) tricas; (b) pontos de perda de material

A Figura IV.10 mostra a superfície da grafita utilizada como padrão para o cálculo da área útil para eletrólise e para o estudo do comportamento das entidades envolvidas por voltametria cíclica. Observa-se que existem trincas aparentemente superficiais bem visíveis e que não possui qualquer tipo de macro e/ou mesoporos aparentes, com isso a área útil para eletrólise é conhecida podendo ser utilizada como base para o cálculo estimado da área superficial total do carvão utilizado.

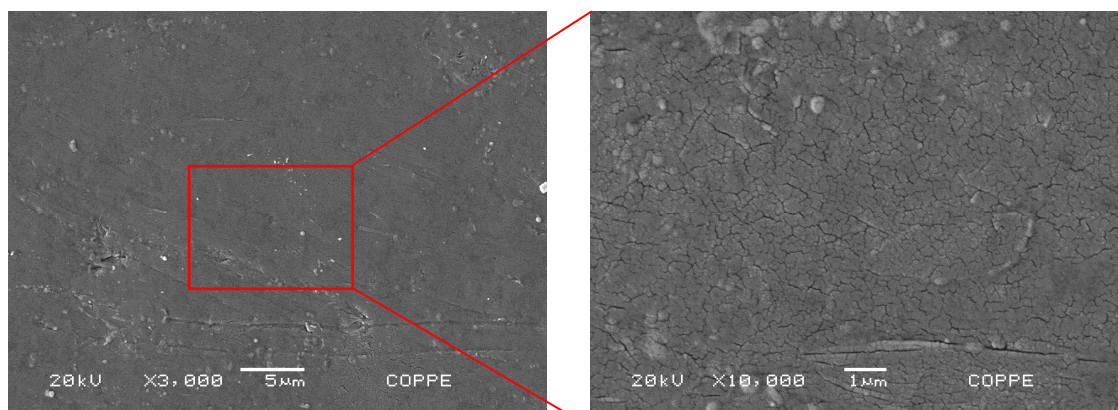


Figura IV.10 – Micrografia do padrão de grafita utilizado (3000X, 10000X).

IV.2.3. Análise do carvão ativado por BET.

Como mostrado na Figura IV.11, o carvão ativado utilizado tem os caminhos de adsorção e dessorção praticamente idênticos, já que a curva de adsorção e dessorção são praticamente idênticas (desvio < 1%), assim como não foi observado histerese em $p/p_0 = 0,4$ (gás N_2) característico de materiais adsorventes com taxas de adsorção e dessorção concorrentes, ou seja, onde a adsorção e dessorção não ocorrem com as mesmas taxas cinéticas.

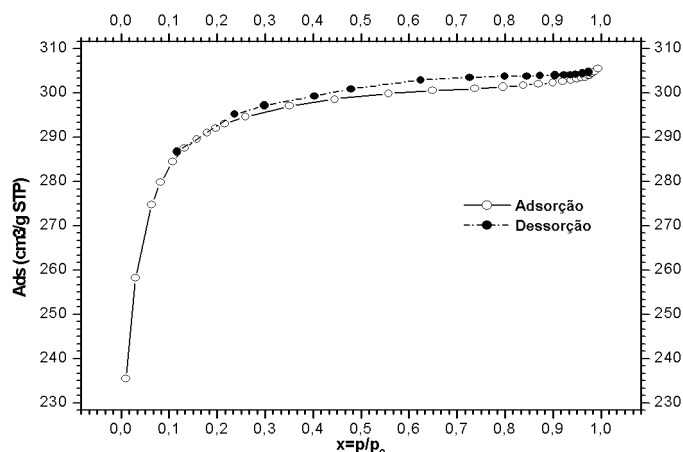


Figura IV.11 – Quantidade específica de material adsorvido sobre carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da pressão normalizada de nitrogênio.

A isoterma obtida possui o formato do Tipo I associado a um *loop* do Tipo H4, ou seja, isso indica que o carvão ativado utilizado possui características de um material microporoso, fato confirmado pela Figura IV.12 onde é mostrado que a reta tangente não passa pela abscissa igual a 0 (zero).

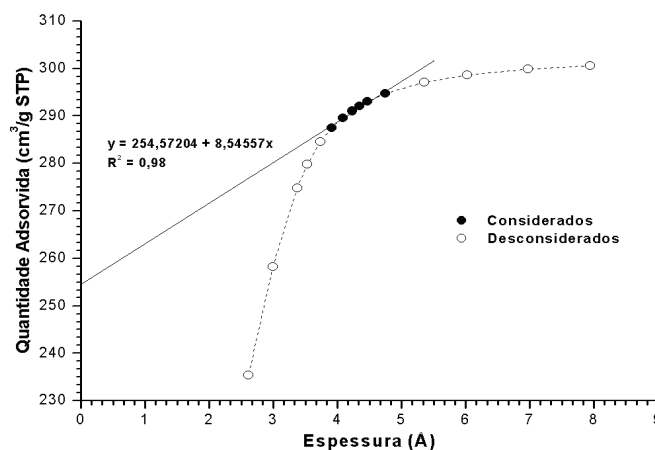


Figura IV.12 – Quantidade específica de material adsorvido sobre carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da espessura dos poros (Gráfico t-plot do BET).

Além disso, o formato da curva apresentada na Figura IV.12 indica que os caminhos dos poros são muito estreitos e fechados em uma das extremidades (tipo b e f – Figura II.8).

Nas Figura IV.13 e Figura IV.14 são apresentados os resultados obtidos para os modelos de BET e Langmuir utilizados para o cálculo da área superficial e volume total do carvão ativado utilizado.

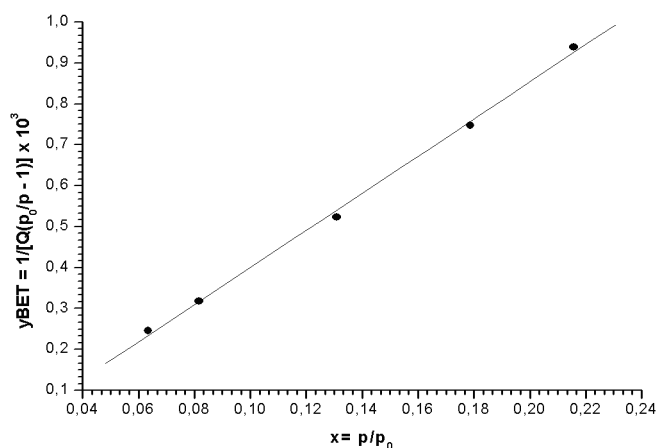


Figura IV.13 – y_{BET} do carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 em função da pressão normalizada de nitrogênio (Gráfico do modelo BET).

Tabela IV.4 – Dados do modelo BET para o carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 .

Dados		Regressão Linear			
x = p/p ₀	y _{BET}	Parâmetro*	Valor	Erro	R ²
0,0634	2,460.10 ⁻⁴	A	-0,05251	0,018	0,9979
0,0817	3,180.10 ⁻⁴				
0,1310	5,240.10 ⁻⁴				
0,1787	7,480.10 ⁻⁴	B	4,53026	0,120	
0,2157	9,390.10 ⁻⁴				
Informações Complementares					
Área superficial BET (A _{BET})		972,9313 ± 26,0995 m²/g			
Área Interseccional Molecular		0,1620 nm²			
Qmáx		223,4980 cm³ de N₂ / g CNTP			
		9,1399.10 ⁻³ mol de N₂ / g			

$$*Y = A + BX$$

Comparando os dados da regressão linear, descrita na Tabela IV.4, com a definição para o modelo BET descrita pela equação (Eq. 9). Obtém-se que C é negativo, mesmo modificando-se o intervalo $x = p/p_0$, ou seja, o carvão ativado utilizado não é governado por um fenômeno de multicamadas durante a adsorção, essa afirmação é confirmada analisando-se os dados referentes ao modelo de Langmuir apresentados na Figura IV.14 e Tabela IV.5.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

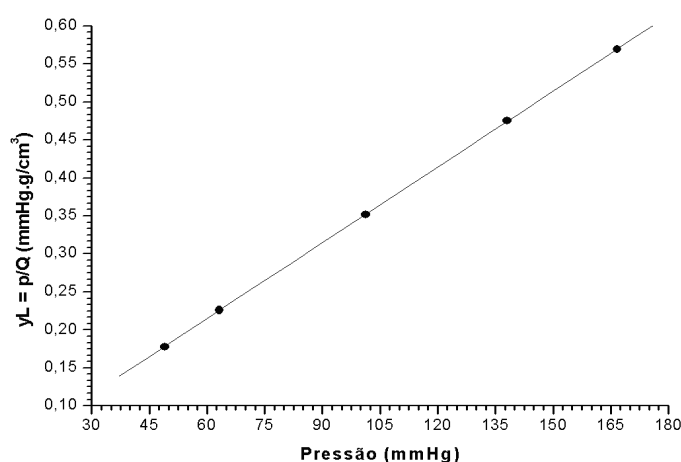


Figura IV.14 – yLangmuir do carvão ativado sem fenol e sem H₂SO₄ em função da pressão normalizada de nitrogênio (Gráfico do modelo Langmuir).

Tabela IV.5 – Dados do modelo Langmuir para o carvão ativado sem fenol e sem H₂SO₄.

Dados		Regressão Linear			
Pressão (mmHg)	yL = p/Q (mmHg.g/cm³ CNTP)	Parâmetro*	Valor	Erro	R²
48,9929	0,178	A	0,01573	6,240.10 ⁻⁴	1,0
63,1596	0,226				
101,2484	0,352				
138,0910	0,475	B	0,00332	5,537.10 ⁻⁶	
166,6718	0,569				
Informações Complementares					
Área superficial Langmuir (A _{Langmuir})		1311,6556 ± 1,2231 m²/g			
Área Interseccional Molecular		0,1620 nm²			
Qmáx		301,3084 cm³ de N ₂ / g CNTP			
		1,2322.10 ⁻² mol de N ₂ / g			

$$*Y = A + BX$$

Sabendo-se que o carvão ativado utilizado é governado por um processo de adsorção em monocamada, espera-se que a área superficial total seja um valor maior que a do modelo BET e menor que a do modelo Langmuir. Com isso, o valor de área superficial total (A_T) adotado foi uma média aritmética entre os valores obtidos dos modelos de BET e Langmuir como calculado pela equação (Eq. 10).

$$A_T = \frac{A_{BET} + A_{Langmuir}}{2} = \frac{972,9313 + 1311,6556}{2} = 1142,2935 \text{ m}^2/\text{g} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\rightarrow \boxed{A_T = 1142,2935 \text{ m}^2/\text{g}}$$

A Figura IV.15 mostra a distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida para o carvão ativado utilizado. Foi considerado apenas o intervalo de tamanho de poros com área superficial significativa.

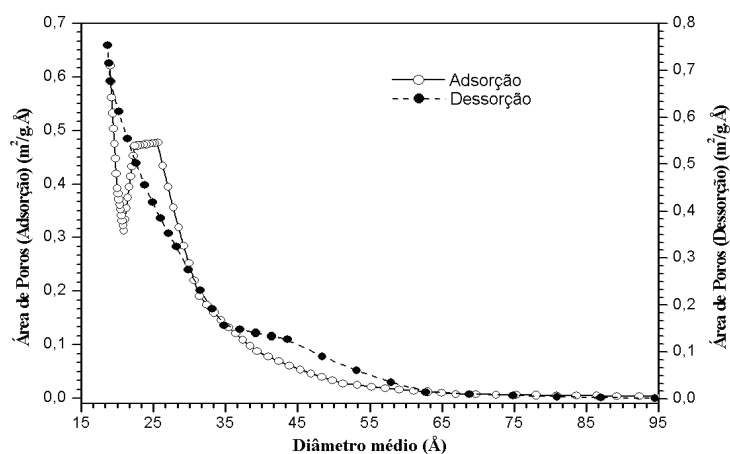


Figura IV.15 – Área de poros em função do diâmetro médio dos poros para o carvão ativado sem fenol e sem H_2SO_4 tanto para a adsorção quanto para a dessorção.

A partir da análise da Figura IV.15, conclui-se, segundo análise de BET, que o material é definitivamente microporoso com predominância de poros com diâmetro menor que 1,90 nm (19 Å) e mesoporos com diâmetro de poros entre 2,30 e 9,5 nm (23 e 95 Å). A Tabela IV.6 apresenta os valores de área e volume dos micro e mesoporos encontrados na análise de BET realizado.

Tabela IV.6 – Dados área e volume de micro e mesoporos do carvão ativado utilizado.

Dados de Área/Volume	Valor
Volume dos microporos	0,3711 cm ³ /g
Volume dos mesoporos	0,0997 cm ³ /g
Área dos microporos	789,0858 m ² /g
Área dos mesoporos	183,8455 m ² /g

Segundo os dados de volume e área apresentados na Tabela IV.6, acredita-se que os microporos são do tipo entre cilíndrico e cônico, ou seja, são poros com área extensa e pequeno volume que possibilitam uma grande área disponível com poucas zonas de estagnação/aprisionamento que facilitam a adsorção e dessorção dos adsorbatos.

IV.2.4. Curva de calibração do fenol em solução aquosa 0,05 mol.L⁻¹ (0,1 N) de H₂SO₄ (Abs. vs. Concentração ppm).

Primeiramente, foi levantada uma curva de calibração para o fenol cujas absorvâncias estivessem limitadas entre 0,2 e 1,0 de acordo com recomendações amplamente difundidas na literatura de química analítica instrumental. Os dados obtidos estão descritos na Tabela IV.7 e representada na Figura IV.16. A Tabela IV.8 mostra o resultado da regressão linear aplicado aos pontos da Figura IV.16.

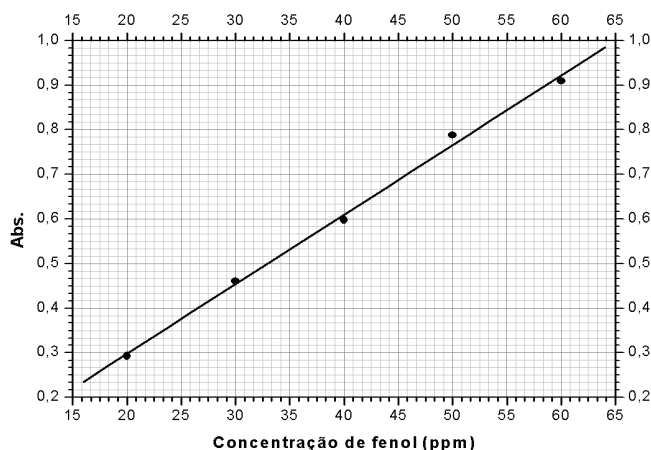


Figura IV.16 – Regressão linear dos dados de absorvidade em função da concentração para a curva-padrão de calibração do fenol.

Tabela IV.7 – Dados da curva-padrão de calibração do fenol (Abs. vs. Conc)

Conc. de fenol (ppm)	Abs. ($\lambda = 269,50 \text{ nm}$)
20	0,2930
30	0,4610
40	0,5980
50	0,7880
60	0,9090

Tabela IV.8 – Dados da regressão linear da curva-padrão de calibração do fenol (Abs. vs. Conc)

Conc. de fenol (ppm)	Parâmetro*	Valor (Abs.)	Erro	R ²
20 ~ 60	A	$-1,3800 \cdot 10^{-2}$	$2,2860 \cdot 10^{-2}$	0,9982
	B	$1,5590 \cdot 10^{-2}$	$5,3870 \cdot 10^{-4}$	

$$*Y = A + BX$$

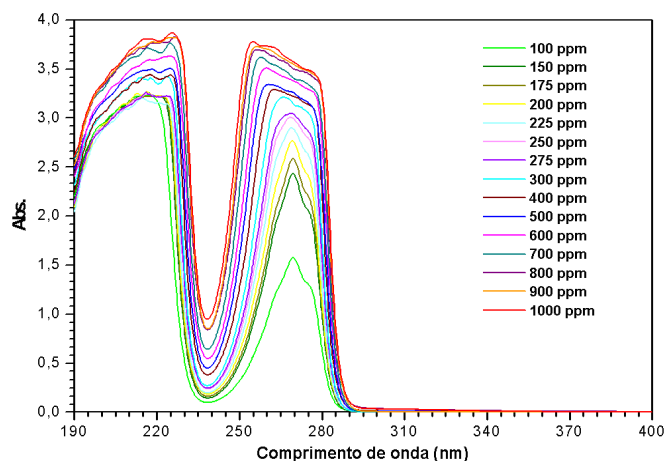


Figura IV.17 – Espectro UV-Vis da curva de calibração do fenol.

Como os dados obtidos apresentam comportamento linear, a Lei de Lambert-Beer que relaciona concentração com absorvância para baixas concentrações é válida.

Segundo a literatura, para absorvâncias maiores que 1,0 os erros gerados pelo efeito de deslocamento óptico não podem ser desprezados. Devido a esse fato, foram levantados os erros causados por este efeito para as soluções mais concentradas de fenol. Para tanto, foi aplicado à metodologia descrita no item III.2.3.2, obtendo-se os seguintes dados descritos na Tabela IV.9.

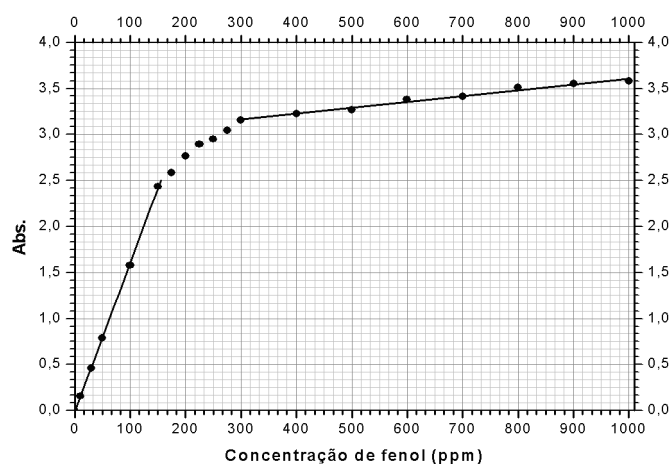


Figura IV.18 – Regressão linear dos dados de absorvidade em função da concentração (curva de calibração do fenol)

Tabela IV.9 – Dados da curva de calibração do fenol (Abs. vs. Conc)

Conc. de fenol (ppm)	Abs. ($\lambda = 269,50$ nm)	Diluição		Erro (%)
		Conc. de fenol (ppm)	Abs. ($\lambda = 269,50$ nm)	
100	1,5773	20	0,2932	0,06
150	2,4352	30	0,4610	0,01
175	2,5854	35	0,5228	0,09
200	2,7670	20	0,2931	0,03
225	2,8920	45	0,6998	1,45
250	2,9500	25	0,3887	3,99
275	3,0444	55	0,8033	2,30
300	3,1552	30	0,4888	6,04
400	3,2234	40	0,6606	10,47
500	3,2685	50	0,7093	9,99
600	3,3823	60	0,9989	9,89
700	3,4123	35	0,4720	9,80
800	3,5104	40	0,5296	11,43
900	3,5522	45	0,7438	10,56
1000	3,5768	20	0,2668	9,82

A partir da regressão linear dos dados apresentados na Tabela IV.10, pode-se obter a função que estabelece a relação entre a concentração de fenol (C_{Fenol}) em ppm e a absorvância, cujos os parâmetros estão descritos na Tabela IV.10. A equação (Eq. 11) descreve tal relação em função da C_{Fenol} e a equação (Eq. 12) descreve tal relação em função da Abs.

$$\text{Abs} = \begin{cases} 1,6180 \cdot 10^{-2} C_{\text{Fenol}} - 1,3840 \cdot 10^{-2}; & \text{se } 0,8554 \leq C_{\text{Fenol}} < 155,2552 \\ 6,3702 \cdot 10^{-4} C_{\text{Fenol}} + 2,9711; & \text{se } 297,3915 < C_{\text{Fenol}} \leq 1000 \end{cases} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$C_{\text{Fenol}} = \begin{cases} 61,8047 \text{ Abs} + 0,8554; & \text{se } 0 \leq \text{Abs} < 2,4982 \\ 1569,8095 \text{ Abs} - 4664,0608; & \text{se } 3,1605 < \text{Abs} \leq 3,6081 \end{cases} \quad (\text{Eq. 12})$$

Tabela IV.10 – Dados da regressão linear dos dados da curva de calibração do fenol (Abs. vs. Conc)

Conc. de fenol (ppm)	Parâmetro*	Valor	Erro	R ²
0 ~ 155	A	$-1,3840 \cdot 10^{-2}$	$1,2140 \cdot 10^{-2}$	0,9996
	B	$1,6180 \cdot 10^{-2}$	$1,5669 \cdot 10^{-4}$	
300 ~ 1000	A	2,9711	$2,4890 \cdot 10^{-2}$	0,9811
	B	$6,3702 \cdot 10^{-4}$	$3,6114 \cdot 10^{-5}$	

$$*Y = A + B \cdot X$$

Os valores de absorção e concentração no intervalo $155,2552 < C_{\text{Fenol}} < 297,3915$ ($2,4982 < \text{Abs} < 3,1605$) devem ser obtidos através da interpolação dos dados, pois os dados não se ajustam à regressão linear de forma satisfatória neste intervalo.

IV.2.5. Curva de calibração do H_2O_2 em solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,1 \text{ N}$) de H_2SO_4 (Abs. vs. Concentração ppm).

Primeiramente, foi levantada uma curva de calibração do H_2O_2 cujas absorvâncias estivessem limitadas entre 0,2 e 1,0 de acordo com recomendações amplamente difundidas na literatura de química analítica instrumental. Os dados obtidos estão representados na Figura IV.19 e na Tabela IV.11. A Tabela IV.12 mostra o resultado da regressão linear aplicado aos pontos da Figura IV.19.

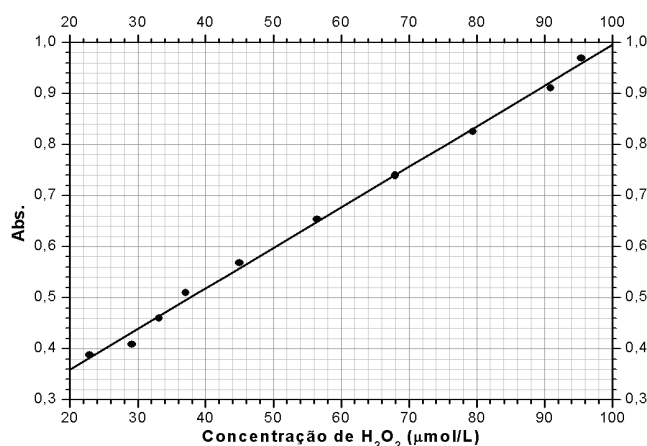


Figura IV.19 – Regressão linear dos dados de absorvidade em função da concentração para a curva-padrão de calibração do H_2O_2 .

Tabela IV.11 – Dados da curva-padrão de calibração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc)

Conc. de H_2O_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Abs. ($\lambda = 352 \text{ nm}$)
22,9167	0,3878
29,1667	0,4086
33,1250	0,4595
37,0833	0,5104
45,0000	0,5685
56,4773	0,6540
67,9545	0,7395
79,4318	0,8250
90,9091	0,9105
95,4545	0,9695

Tabela IV.12 – Dados da regressão linear da curva-padrão de calibração do H₂O₂ (Abs. vs. Conc)

Conc. de H ₂ O ₂ (μmol.L ⁻¹)	Parâmetro*	Valor	Erro	R ²
22 ~ 96	A	2,0056.10 ⁻¹	9,7400.10 ⁻³	0,9968
	B	7,9400.10 ⁻³	1,5934.10 ⁻⁴	

$$*Y = A + B \cdot X$$

Após realizado o levantamento da curva-padrão de calibração para o H₂O₂, realizou-se a análise para soluções mais concentradas de H₂O₂ onde foi observado que existem 3 (três) regiões de absorbância para as concentrações do mesmo, como mostradas na Figura IV.20. Os intervalos de concentração de cada região estão descrita na Tabela IV.13. A partir da metodologia adotada, a concentração mínima detectável de H₂O₂ foi de 16,67 μmol.L⁻¹ e a máxima de 12500 μmol.L⁻¹.

Tabela IV.13 – Regiões de concentração do H₂O₂ (Abs. vs. Conc)

Conc. de H ₂ O ₂ (μmol.L ⁻¹)	Região de Absorbância	Comprimento de Onda (λ)
16,67 ~ 500	Baixa Concentração	352 nm
500 ~ 2083	Média Concentração	—
2083 ~ 12500	Alta Concentração	—

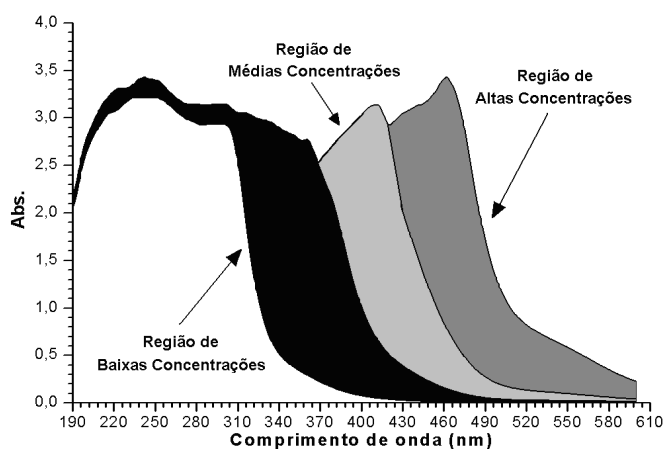


Figura IV.20 – Absortividade para regiões de baixa, média e alta concentração de H₂O₂.

A seguir é analisada a região referente a baixas concentrações de H₂O₂ como representada na Figura IV.21.

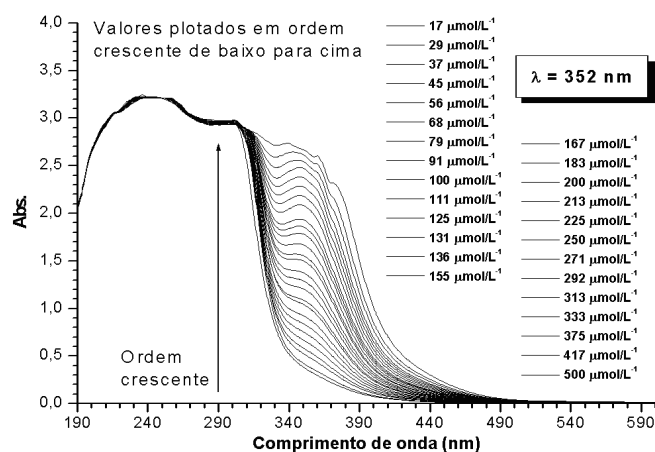


Figura IV.21 – Espectro UV-Vis da curva de calibração do H_2O_2 para baixas concentrações.

Tabela IV.14 – Dados da curva de calibração do H_2O_2 (Abs. vs. Conc)

Conc. de H_2O_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Abs. ($\lambda = 352 \text{ nm}$)
16,6700	0,3670
29,1700	0,4086
37,0800	0,5104
45,0000	0,5685
56,4800	0,6540
67,9500	0,7395
79,4300	0,8250
90,9100	0,9105
100,0000	1,0284
111,1100	1,0749
125,0000	1,1917
130,7000	1,2769
136,4100	1,3021
154,7600	1,3972
166,6700	1,5427
183,3300	1,6558
200,0000	1,7690
212,5000	1,8441
225,0000	1,9192
250,0000	2,0694
270,8300	2,1665
291,6700	2,2636
312,5000	2,3608
333,3300	2,4579
375,0000	2,5267
416,6700	2,5955
500,0000	2,6566

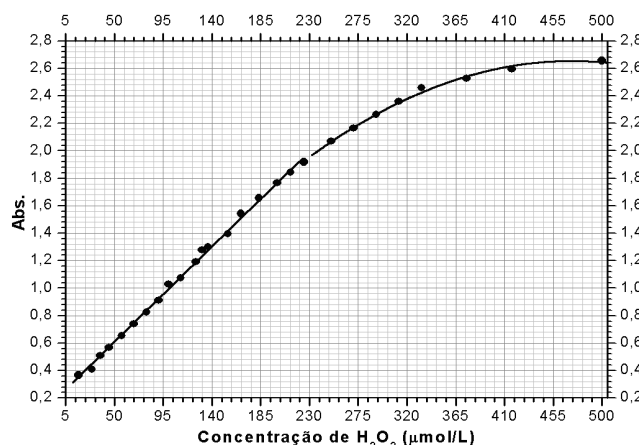


Figura IV.22 – Regressão linear dos dados de absorvidade em função da concentração (curva de calibração do H₂O₂) para baixas concentrações.

A partir da regressão linear dos dados apresentados na Tabela IV.14, pode-se obter a função que estabelece a relação entre a concentração de H₂O₂ (C_{Perox}) em μmol.L⁻¹ e a absorvância, cujos os parâmetros estão descritos na Tabela IV.16. A equação (Eq. 13) descreve tal relação em função da C_{Perox} e a equação (Eq. 14) descreve tal relação em função da Abs.

$$\text{Abs} = \begin{cases} 7,7200 \cdot 10^{-3} C_{\text{Perox}} + 2,2345 \cdot 10^{-1}; & \text{se } 16,6700 \leq C_{\text{Perox}} \leq 230 \\ -1,1901 \cdot 10^{-5} C_{\text{Perox}}^2 + 1,1240 \cdot 10^{-2} C_{\text{Perox}} - 5,7647 \cdot 10^{-4}; & \text{se } 230 < C_{\text{Perox}} \leq 500 \end{cases} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$C_{\text{Perox}} = \begin{cases} 129,5337 \text{ Abs} - 28,9443; & \text{se } 0,2234 \leq \text{Abs} \leq 1,9605 \\ 472,2290 - 289,8733 \sqrt{2,6534 - \text{Abs}}; & \text{se } 1,9605 < \text{Abs} \leq 2,6533 \end{cases} \quad (\text{Eq. 14})$$

Tabela IV.15 – Dados da regressão linear da curva de calibração do H₂O₂ (Abs. vs. Conc)

Conc. de H ₂ O ₂ (μmol.L ⁻¹)	Parâmetro*	Valor	Erro	R ²
16,67 ~ 225	A	2,2345.10 ⁻¹	1,1550.10 ⁻²	0,9978
	B	7,7200.10 ⁻³	8,8732.10 ⁻⁵	
225 ~ 500	A	-5,7647.10 ⁻⁴	1,1366.10 ⁻¹	0,9914
	B1	1,1240.10 ⁻²	6,5748.10 ⁻⁴	
	B2	-1,1901.10 ⁻⁵	9,0667.10 ⁻⁷	

$$*Y = A + B \cdot X; Y = A + B1 \cdot X + B2 \cdot X^2$$

IV.2.6. Estudo do efeito da massa de carvão ativado sobre a adsorção do fenol em solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,1 \text{ N}$) de H_2SO_4 pelo carvão ativado.

A Figura IV.23 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos quando uma determinada massa de carvão ativado foi mantida em contato por 20 min e sem agitação. Esse gráfico mostra a quantidade de fenol removida do sistema considerando-se apenas o efeito da massa de carvão ativado em contato com uma massa fixa inicial de fenol.

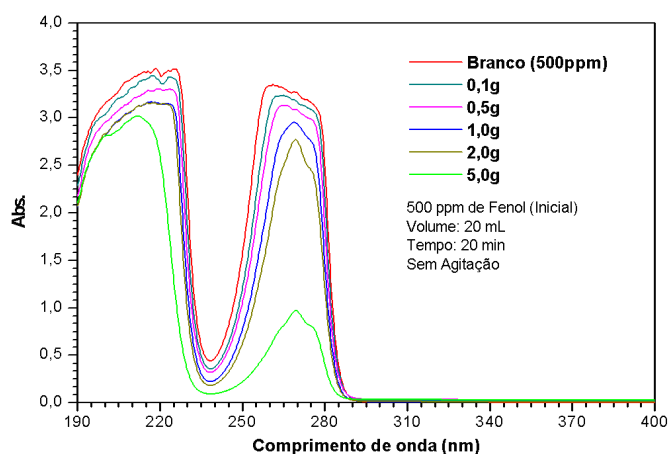


Figura IV.23 – Gráfico da massa de carvão ativado vs. Adsorção – 20 mL de fenol 500 ppm (20 min).

A partir da análise dos dados apresentados na Figura IV.23, determinou-se a relação entre a massa de carvão ativado e a massa de fenol removido do sistema por adsorção em um tempo de contato fixo, os resultados foram tratados e representados na Figura IV.24, onde θ é a razão entre a massa de fenol removido por massa de carvão ativado utilizado.

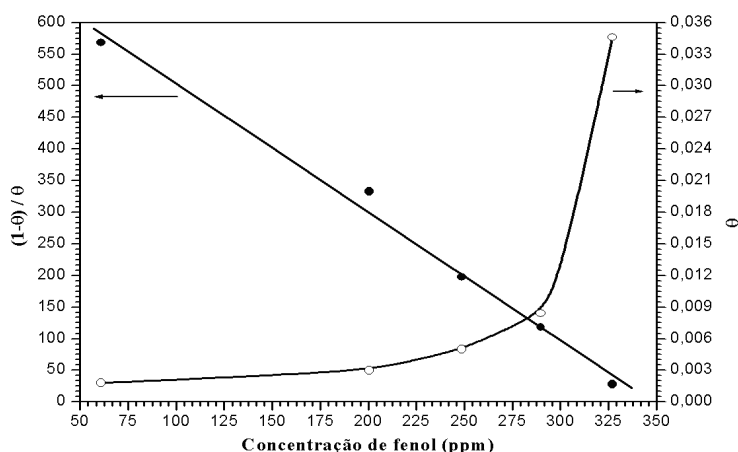


Figura IV.24 – Relação entre a massa de carvão ativado vs. Adsorção – 20 mL de fenol 500 ppm (20 min).

Tabela IV.16 – Dados da regressão linear da relação entre a massa de carvão ativado vs. Adsorção – 20 mL de fenol 500 ppm (20 min).

Parâmetro*	Valor (Abs.)	Erro	R ²
A	706,6143	26,77596	0,9913
B	- 2,0311	0,10995	

$$*Y = A + BX$$

IV.2.7. Efeitos da concentração inicial de fenol na sua adsorção pelo carvão ativado em solução aquosa 0,05 mol.L⁻¹ (0,1 N) de H₂SO₄.

A massa de 1,0 g de carvão ativado foi estabelecida, para a realização deste estudo, através da análise da Figura IV.23 observa que, para esta massa, o pico característico de absorção UV-Vis do fenol em 269,5 nm começa a ficar definido.

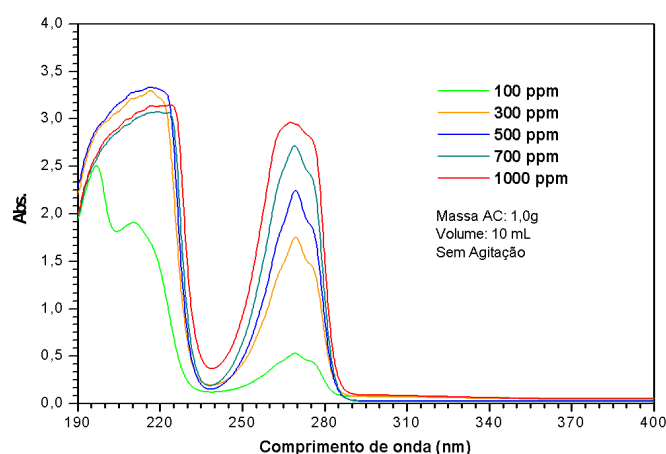


Figura IV.25 – Gráfico da concentração de fenol vs. adsorção em carvão ativado – 10 mL de solução fenol e 1,0 g de carvão ativado (20 min).

Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de remoção, para as diversas concentrações de fenol, nos primeiros minutos foi grande, indicando que a remoção do fenol por adsorção é bastante rápida. A Tabela IV.17 mostra a variação da quantidade de fenol antes e depois do ensaio de adsorção em carvão ativado.

Tabela IV.17 – Percentagem de remoção de fenol, em diversas concentrações, com 1 g de carvão ativado em 20 min.

Concentração de fenol (ppm)		% Removida
Inicial	Final	
100	33,57	66,43
300	109,14	63,62
500	139,69	72,06
700	192,15	72,55
1000	249,12	75,09

A partir da análise desses dados, observa-se que a quantidade absoluta de fenol, em ppm, removida aumenta com a concentração de fenol existente no meio, como ilustrado no gráfico da Figura IV.26.

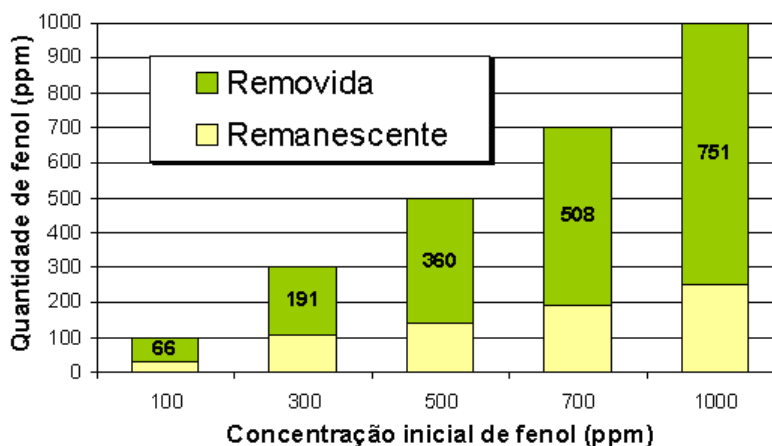


Figura IV.26 – Quantidade de fenol removida em função da sua concentração inicial por adsorção em 1,0 g de carvão ativado por 20 min.

IV.2.8. Determinação da capacidade de adsorção total (Carga θ) e do modelo de adsorção do carvão ativado utilizado.

Uma massa de 1,0 g de carvão ativado foi utilizada como descrito no item IV.2.7.

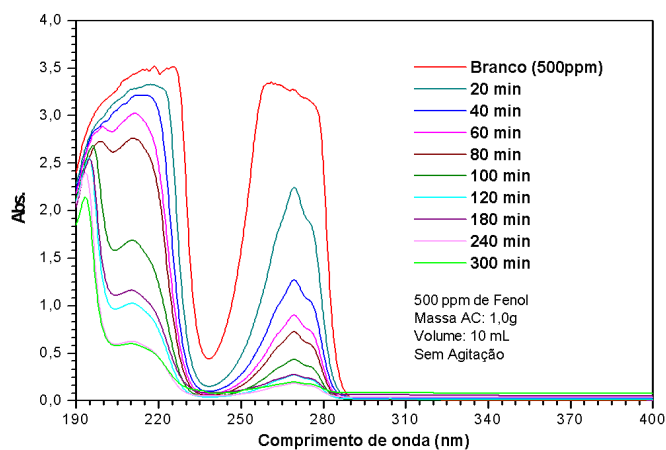


Figura IV.27 – Gráfico da capacidade de adsorção para 500 ppm de fenol – 10 mL de solução fenol e 1,0 g de carvão ativado.

A partir da análise dos dados representados na Figura IV.27, pode-se determinar o modelo de adsorção do carvão ativado utilizado e a concentração final de fenol remanescente igual a 12 ppm no final de 300 min. A Tabela IV.18 mostra os resultados obtidos da regressão linear para alguns modelos de adsorção conhecidos, onde pode ser observado que os modelos que melhor descrevem a adsorção de fenol no carvão ativado

são os de Lagmuir e Radke-Prausnitz para concentração inicial de fenol igual a 500 ppm.

Tabela IV.18 – Dados da regressão linear para o modelo de adsorção do carvão ativado em solução com 500 ppm de fenol.

Modelo de Adsorção	Parâmetros		R ²
	K	n	
Langmuir (L)	0,21228	–	0,9861
Radke-Prausnitz (Redlich-Peterson) (RP)	0,15576	1,04611	0,9943
Freundlich (F)	1,38514	0,89244	0,8651
Lagmuir-Freundlich (LF)	0,00529	–2,03382	0,9138
Jovanovic (Jov-m)	0,00853	–0,02966	0,9151

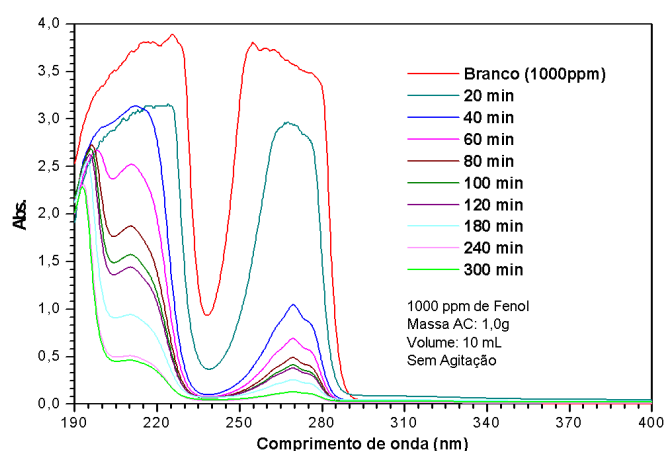


Figura IV.28 – Gráfico da capacidade de adsorção para 1000 ppm de fenol – 10 mL de solução fenol e 1,0 g de carvão ativado.

A partir da análise dos dados representados na Figura IV.28, pode-se determinar o modelo de adsorção do carvão ativado utilizado e a concentração final de fenol remanescente igual a 5 ppm no final de 300 min. A Tabela IV.19 mostra os resultados obtidos da regressão linear para alguns modelos de adsorção conhecidos, onde pode ser observado que os modelos que melhor descrevem a adsorção de fenol no carvão ativado são os de Lagmuir e Radke-Prausnitz para concentração inicial de fenol igual a 1000 ppm.

Tabela IV.19 – Dados da regressão linear para alguns modelos de adsorção do carvão ativado em solução com 1000 ppm de fenol.

Modelo de Adsorção	Parâmetros		R ²
	K	n	
Langmuir (L)	0,22129	–	0,9895
Radke-Prausnitz (Redlich-Peterson) (RP)	0,15574	1,04613	0,9912
Freundlich (F)	1,36213	0,88271	0,8457
Lagmuir-Freundlich (LF)	0,00530	–2,03571	0,9032
Jovanovic (Jov-m)	0,00852	–0,02978	0,9354

A partir desses dados, pode-se escrever a equação de adsorção para o carvão ativado utilizado como definida pela equação (Eq. 15).

$$\theta = \frac{KC}{1 + (KC)^n} = \frac{0,15575C}{1 + (1,15575C)^{1,04612}} = \frac{0,15575C}{1 + 0,143C^{1,04612}}$$

$$\theta = \frac{0,15575C}{1 + 0,143C^{1,04612}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Além disso, determinou-se que o valor máximo de adsorção é 4,88 mg de fenol por grama de carvão ativado para concentrações iniciais fenol até 500 ppm e 9,90 mg de fenol por grama de carvão ativado para concentrações iniciais fenol maiores que 500 ppm e menores que 1000 ppm, ou seja, quanto maior a concentração inicial maior será a carga total adsorvida.

IV.2.9. Caracterização voltamétrica da grafita e carvão ativado com e sem presença de O₂ dissolvido.

A partir dos potenciais em que, teoricamente, se observariam a produção de H₂O₂ a partir da redução do O₂ dissolvido, isto é, potenciais abaixo de +0,69 V vs. EPH (+0,473 V vs. Ag|AgCl), foram realizados os voltamogramas apresentados na Figura IV.29 em solução aquosa 0,05 mol. L⁻¹ de H₂SO₄.

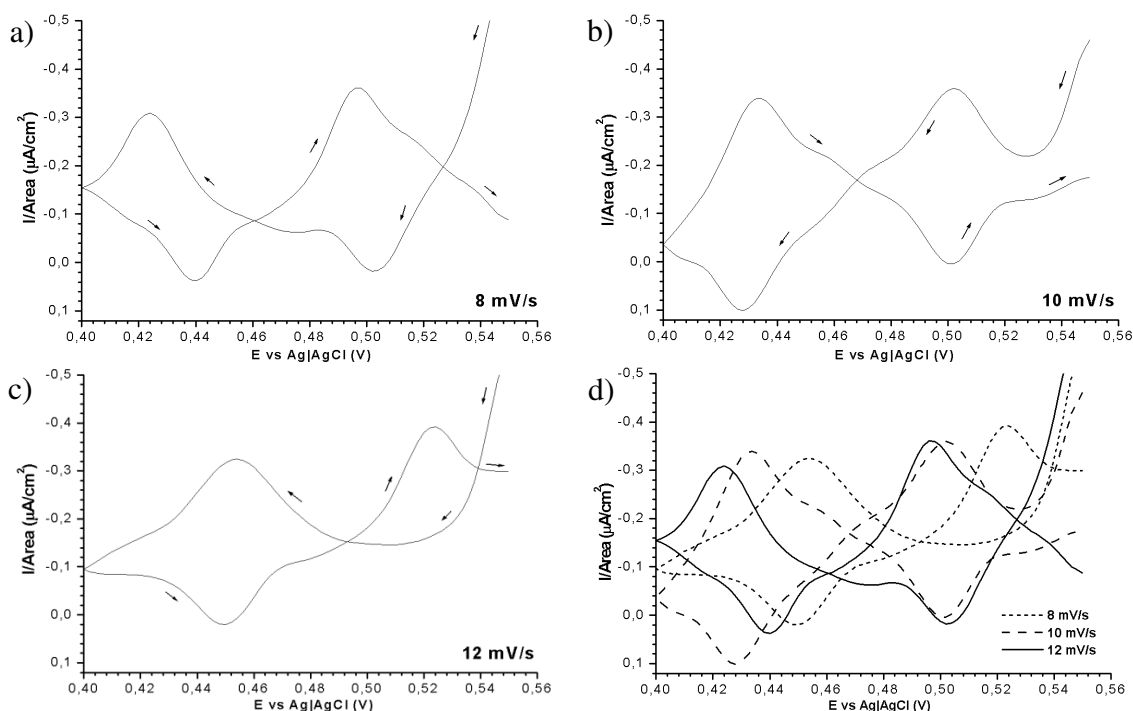


Figura IV.29 – Voltamogramas obtidos utilizando-se a grafita como eletrodo de trabalho em presença de O₂ com diferentes velocidades de varredura. (a) 8 mV/s; (b) 10 mV/s; (c) 12 mV/s; (d) Comparação

Em algumas taxas de varredura, observou-se uma interseção dos ramos anódico e catódico do voltamograma entre 0,46 e 0,50 V *vs.* Ag|AgCl (0,682 e 0,722 V *vs.* EPH) que provavelmente indica que as reações descritas por A30, A31 e A32 da Tabela A.1 estejam ocorrendo.

As reações A32 e A44 dependem da concentração de O₂ existente para produzir H₂O₂ e do pH do meio reacional. E a reação A30 depende da concentração de H₂O₂. Para comprovar que as reações que ocorrem em potenciais próximos desta interseção dependem do O₂ dissolvido, foram realizadas, para as mesmas taxas de varredura, os mesmos experimentos com borbulhamento de N₂ para a retirada do O₂ dissolvido. Obtendo-se os seguintes voltamogramas mostrados na Figura IV.30.

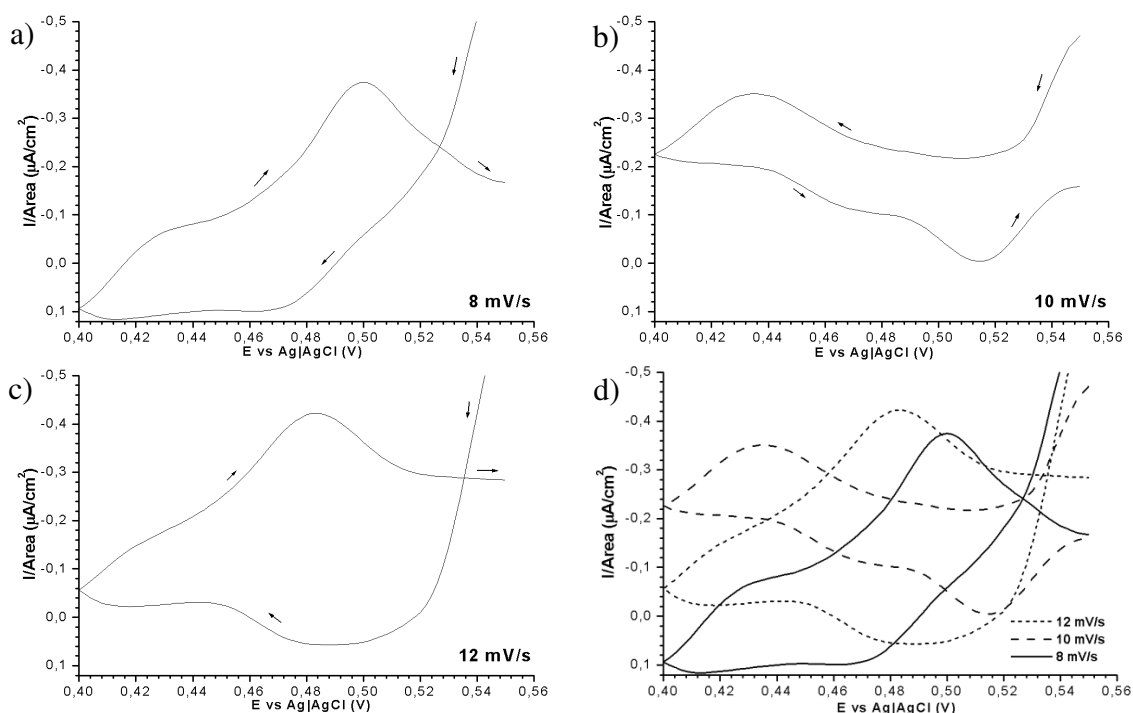


Figura IV.30 – Voltamogramas obtidos utilizando-se a grafita como eletrodo de trabalho sem presença de O₂ com diferentes velocidades de varredura. (a) 8 mV/s; (b) 10 mV/s; (c) 12 mV/s; (d) Comparação

Com a análise dos resultados, comprovou-se que a interseção depende do O₂ dissolvido já que a mesma não estava mais presente nos voltamogramas realizados com borbulhamento de nitrogênio. Além disso, observou-se que a produção de H₂O₂ a partir do O₂ dissolvido foi consideravelmente rápida.

Foi adotada a velocidade de varredura de 8 mV/s para a realização dos experimentos com o leito de carvão com a finalidade de se determinar a área catódica efetiva disponível para a eletrólise, como mostrado na Figura IV.31.

Para se obter um valor estimado para a área útil, utilizou-se os pontos em 0,46 V vs. Ag|AgCl (0,682 V), como mostrado na Figura IV.31. Os valores encontrados estão descritos na Tabela IV.20. O valor da área da grafita utilizado foi de 0,4 cm² (2cm x 2 mm) e para o carvão ativado foi medida a corrente e determinou-se a área eletroquimicamente ativa do mesmo, igualando-se as densidades de corrente para um mesmo potencial.

Tabela IV.20 – Cálculo da área útil do carvão ativado para eletrólise.

I/Área (Grafita) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I (Carvão) (A)	Área útil do carvão (m^2)
-0,086454	-0,380854	1101,3198

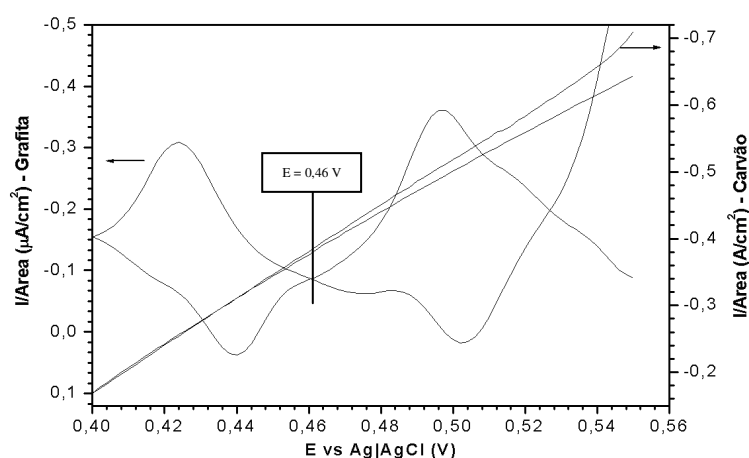


Figura IV.31 – Voltamogramas obtidos utilizando-se um leito de carvão ativado como catodo em presença de O₂ em comparação ao obtido para a grafita.

Como foram utilizados 35 g de carvão ativado para este experimento, tem-se que a área útil por grama seria de 31,47 m²/g. Comparando-se o valor estimado para área útil disponível encontrado em relação ao valor da área superficial média A_T obtido a partir da análise de BET, verifica-se que apenas 3% da área total é ativa para a eletrólise nessa faixa de potencial. A área efetivamente disponível para a eletrólise foi pequena em relação a área superficial total existente, porém comparando-se com o fator geométrico que seria necessário para obter tal área, pode-se considerar que esta área de 31,47 m²/g é bem grande, já que o espaço ocupado por 1 g de carvão ativo é desprezível quando comparado a placas retangulares que tenham a mesma área superficial.

IV.2.10. Degradação do fenol contido no carvão ativado saturado via eletrólise em meio Ácido. (Regeneração do carvão ativado saturado por fenol)

A partir dos resultados mostrados no diagrama Eh-pH da Figura IV.1 foram escolhidas algumas regiões de potencial onde, supostamente, a eletrólise se mostrasse eficiente devido às entidades oxidantes existentes. A escolha de tais potenciais foi feita levando-se em consideração os efeitos de degradação das entidades H_2O_2 , $\text{HO}\bullet$ e $\text{HO}_2\bullet$ descritas nos trabalhos citados anteriormente.

Foi realizada utilizando-se 3 (três) valores de potencial catódico diferentes: +0,50 ~ 0,00 V vs. EPH (+0,278 ~ -0,222 V vs. Ag|AgCl), -0,50 ~ -1,00 V vs. EPH (-0,722 ~ -1,222 V vs. Ag|AgCl) e -1,75 ~ -2,25 V vs. EPH (-1,972 ~ -2,472 V vs. Ag|AgCl) com e sem Fe^{2+} presente. Foram retiradas alíquotas dos pontos A1, A2 e C (ver Figura III.2) para o monitoramento da concentração de fenol e H_2O_2 , bem como amostras sólidas do carvão ativado para cada experimento. Os resultados estão descritos nas tabelas Tabela IV.21 a Tabela IV.26.

A primeira região teria predominantemente a ação conjugada do H_2O_2 e $\text{HO}_2\bullet$ como agentes promovedores da degradação. Enquanto que a segunda região, a ação conjugada do H_2O_2 e $\text{HO}\bullet$, e na terceira região, a ação do $\text{HO}\bullet$ somente, segundo o diagrama Eh-pH da Figura IV.1.

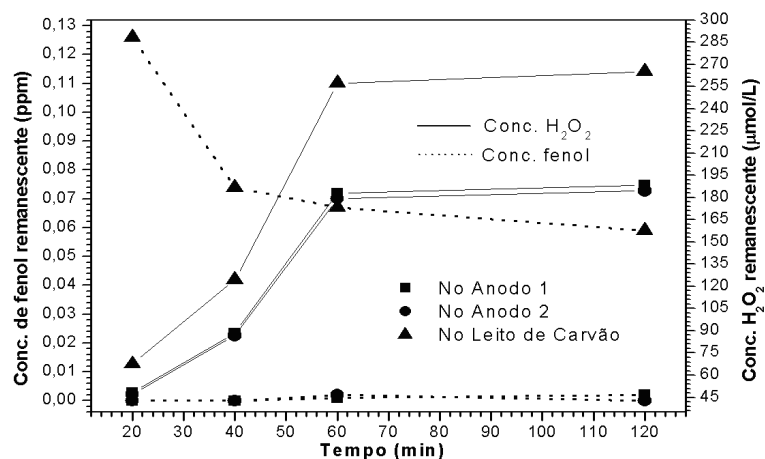


Figura IV.32 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe^{2+} . ($E = 0,05 \sim -0,10$ V vs. Ag|AgCl).

Tabela IV.21 – Variação das concentrações de fenol e H₂O₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe²⁺. (E = 0,05 ~ -0,10 V vs. Ag|AgCl)

Amostra	Tempo (min)	Concentração de fenol (ppm)	Concentração de H ₂ O ₂ (μmol.L ⁻¹)
A1	20	0,000	48,080
	40	0,000	88,440
	60	0,001	182,930
	120	0,002	188,490
A2	20	0,000	47,120
	40	0,000	86,670
	60	0,002	179,270
	120	0,000	184,720
C	20	0,126	67,620
	40	0,074	124,380
	60	0,067	257,290
	120	0,059	265,110
Carvão ativado (eletrólise)	20	109,725	Não realizado
	40	107,100	Não realizado
	60	105,840	Não realizado
	120	97,230	Não realizado
Carvão ativado (branco)	0	112,000	Não realizado

Analisando-se os dados descritos na Tabela IV.21 e representados na Figura IV.32, conclui-se que parte do fenol contido no carvão ativado foi degradado e uma pequeníssima quantidade de fenol foi desorvida para o meio. Observou-se também que ocorre a produção de H₂O₂ com uma considerável concentração e que este se difundiu do leito catódico até os anodos. A eficiência de degradação do fenol foi de aproximadamente de 2% nos primeiros 20 min e de 13% em 120 min.

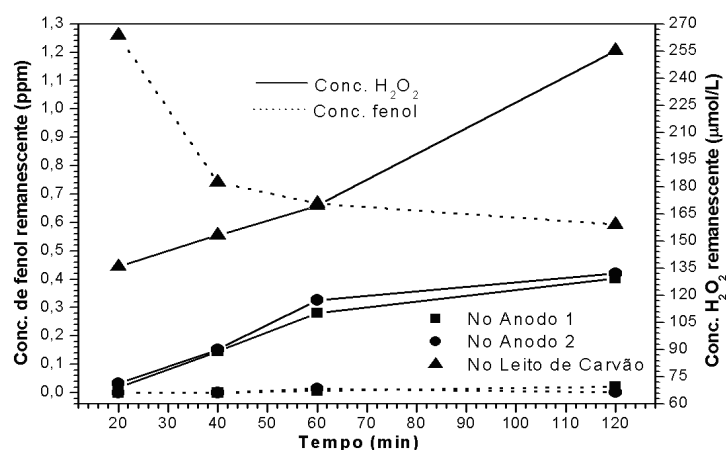


Figura IV.33 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe^{2+} . ($E = -1,25 \sim -1,30 \text{ V vs. Ag|AgCl}$).

Tabela IV.22 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe^{2+} . ($E = -1,25 \sim -1,30 \text{ V vs. Ag|AgCl}$)

Amostra	Tempo (min)	Concentração de fenol (ppm)	Concentração de H_2O_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
A1	20	0,000	69,290
	40	0,000	89,080
	60	0,007	110,380
	120	0,022	129,590
A2	20	0,000	71,430
	40	0,000	89,980
	60	0,015	117,430
	120	0,001	132,230
C	20	1,260	135,900
	40	0,741	153,350
	60	0,667	169,600
	120	0,593	255,110
Carvão ativado (eletrólise)	20	104,500	Não realizado
	40	102,000	Não realizado
	60	100,800	Não realizado
	120	83,300	Não realizado
Carvão ativado (branco)	0	112,000	Não realizado

Analisando-se os dados descritos na Tabela IV.22 e representados na Figura IV.33, conclui-se que, assim como observado anteriormente, parte do fenol contido no carvão ativado foi degradado e uma pequeníssima quantidade de fenol foi desorvida para o meio, bem como observou-se a produção de H_2O_2 com uma considerável concentração e que este se difundiu do leito catódico até os anodos. A eficiência de degradação do fenol foi de aproximadamente de 7% nos primeiros 20 min e de 26% em 120 min.

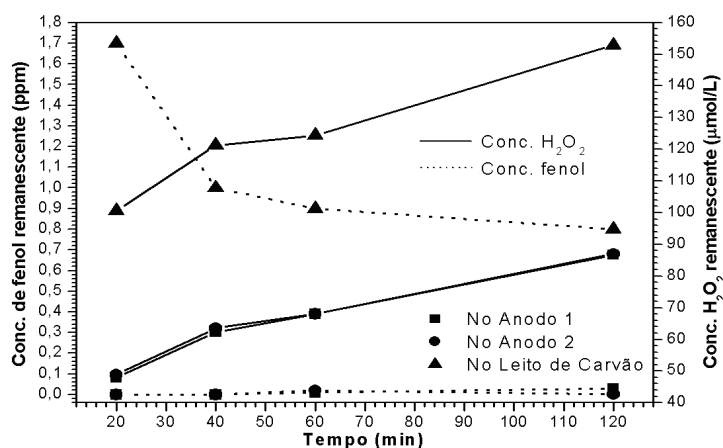


Figura IV.34 – Variação das concentrações de fenol e H₂O₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe²⁺. (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag|AgCl).

Tabela IV.23 – Variação das concentrações de fenol e H₂O₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo sem presença de Fe²⁺. (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag|AgCl)

Amostra	Tempo (min)	Concentração de fenol (ppm)	Concentração de H ₂ O ₂ (µmol.L ⁻¹)
A1	20	0,000	47,930
	40	0,000	62,230
	60	0,010	68,050
	120	0,030	86,710
A2	20	0,000	48,910
	40	0,000	63,500
	60	0,020	68,000
	120	0,001	87,000
C	20	1,700	100,620
	40	1,000	121,300
	60	0,900	124,380
	120	0,800	152,820
Carvão ativado (eletrólise)	20	95,000	Não realizado
	40	60,000	Não realizado
	60	56,000	Não realizado
	120	49,000	Não realizado
Carvão ativado (branco)	0	112,000	Não realizado

Analisando-se os dados descritos na Tabela IV.23 e representados na Figura IV.34, conclui-se que, assim como observado anteriormente, parte do fenol contido no carvão ativado foi degradado e uma pequeníssima quantidade de fenol foi dessorvida para o meio, bem como observou-se a produção de H₂O₂ com uma considerável concentração e que este se difundiu do leito catódico até os anodos. A eficiência de degradação do fenol foi de aproximadamente de 15% nos primeiros 20 min e de 56% em 120 min.

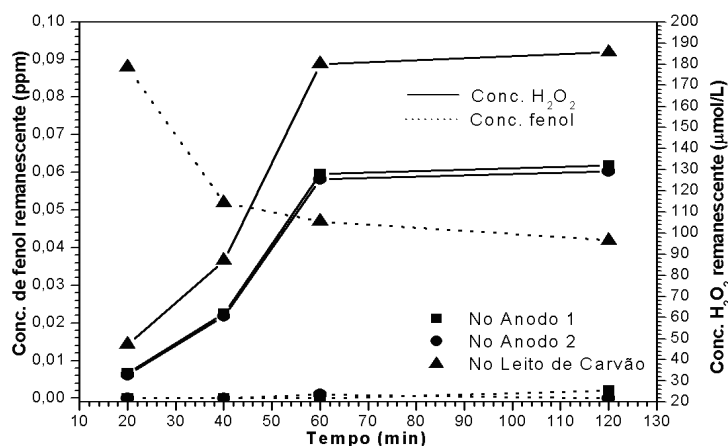


Figura IV.35 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . ($E = 0,05 \sim -0,10 \text{ V vs. Ag|AgCl}$).

Tabela IV.24 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . ($E = 0,05 \sim -0,10 \text{ V vs. Ag|AgCl}$)

Amostra	Tempo (min)	Concentração de fenol (ppm)	Concentração de H_2O_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
A1	20	0,000	33,660
	40	0,000	61,910
	60	0,000	128,050
	120	0,002	131,940
A2	20	0,000	32,980
	40	0,000	60,670
	60	0,001	125,490
	120	0,000	129,300
C	20	0,088	47,330
	40	0,052	87,070
	60	0,047	180,100
	120	0,042	185,580
Carvão ativado (eletrólise)	20	91,072	Não realizado
	40	88,893	Não realizado
	60	87,847	Não realizado
	120	80,701	Não realizado
Carvão ativado (branco)	0	112,000	Não realizado

Analisando-se os dados descritos na Tabela IV.24 e representados na Figura IV.35, conclui-se que, assim como observado anteriormente, parte do fenol contido no carvão ativado foi degradado, mas praticamente nenhuma quantidade de fenol foi dessorvida para o meio, bem como observou-se a produção de H_2O_2 com uma considerável concentração e que este se difundiu do leito catódico até os anodos. A eficiência de degradação do fenol foi de aproximadamente de 19% nos primeiros 20 min e de 28% em 120 min.

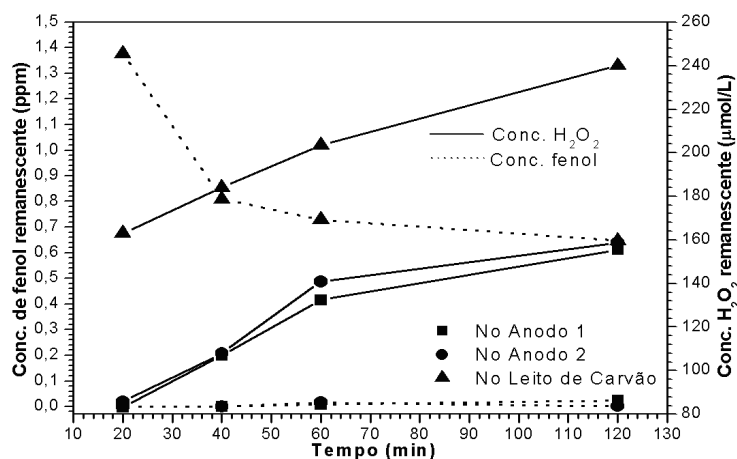


Figura IV.36 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . ($E = -1,25 \sim -1,30 \text{ V vs. Ag|AgCl}$).

Tabela IV.25 – Variação das concentrações de fenol e H_2O_2 em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe^{2+} . ($E = -1,25 \sim -1,30 \text{ V vs. Ag|AgCl}$)

Amostra	Tempo (min)	Concentração de fenol (ppm)	Concentração de H_2O_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
A1	20	0,000	83,148
	40	0,000	106,896
	60	0,008	132,456
	120	0,024	155,508
A2	20	0,000	85,716
	40	0,000	107,976
	60	0,016	140,916
	120	0,001	158,676
C	20	1,377	163,080
	40	0,810	184,020
	60	0,729	203,520
	120	0,648	240,000
Carvão ativado (eletrólise)	20	76,950	Não realizado
	40	48,600	Não realizado
	60	45,360	Não realizado
	120	39,690	Não realizado
Carvão ativado (branco)	0	112,000	Não realizado

Analisando-se os dados descritos na Tabela IV.25 e representados na Figura IV.36, conclui-se que, assim como observado anteriormente, parte do fenol contido no carvão ativado foi degradado e uma pequeníssima quantidade de fenol foi dessorvida para o meio, bem como observou-se a produção de H_2O_2 com uma considerável concentração e que este se difundiu do leito catódico até os anodos. A eficiência de degradação do fenol foi de aproximadamente de 31% nos primeiros 20 min e de 65% em 120 min.

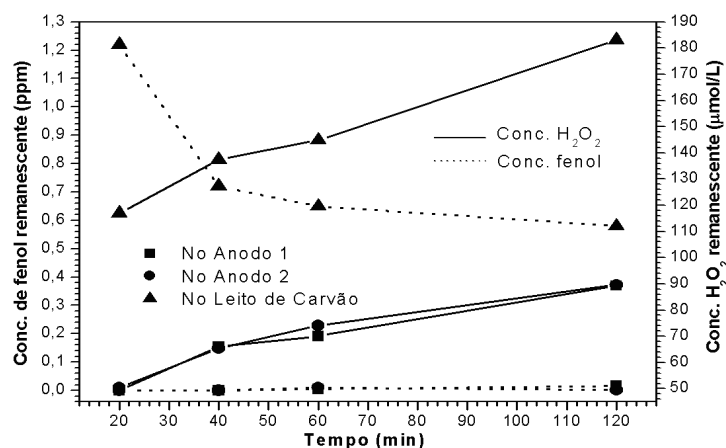


Figura IV.37 – Variação das concentrações de fenol e H₂O₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe²⁺. (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag|AgCl).

Tabela IV.26 – Variação das concentrações de fenol e H₂O₂ em função do tempo de eletrólise com carvão saturado de fenol utilizado como catodo em presença de Fe²⁺. (E = -2,38 ~ -2,40 V vs. Ag|AgCl)

Amostra	Tempo (min)	Concentração de fenol (ppm)	Concentração de H ₂ O ₂ (µmol.L ⁻¹)
A1	20	0,000	49,370
	40	0,000	66,100
	60	0,005	70,090
	120	0,016	89,310
A2	20	0,000	50,380
	40	0,000	65,410
	60	0,011	74,040
	120	0,001	89,610
C	20	1,220	117,000
	40	0,720	137,430
	60	0,650	144,920
	120	0,580	183,150
Carvão ativado (eletrólise)	20	78,850	Não realizado
	40	49,800	Não realizado
	60	46,480	Não realizado
	120	40,670	Não realizado
Carvão ativado (branco)	0	112,000	Não realizado

Analisando-se os dados descritos na Tabela IV.26 e representados na Figura IV.37, conclui-se que, assim como observado anteriormente, parte do fenol contido no carvão ativado foi degradado e uma pequeníssima quantidade de fenol foi dessorvida para o meio, bem como observou-se a produção de H₂O₂ com uma considerável concentração e que este se difundiu do leito catódico até os anodos. A eficiência de degradação do fenol foi de aproximadamente de 33% nos primeiros 20 min e de 71% em 120 min.

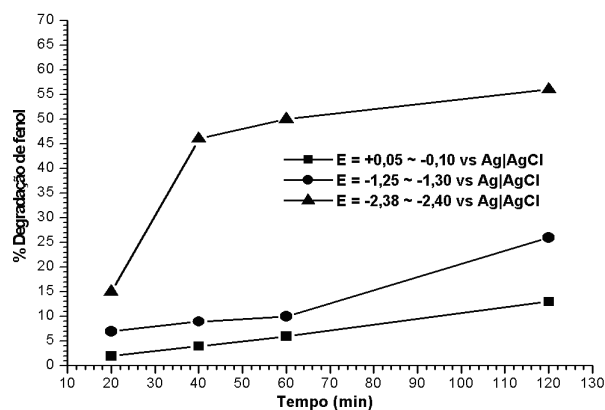


Figura IV.38 – Resultados da degradação do fenol contido no carvão saturado em função do tempo de eletrólise sem presença de Fe^{2+} para os 3 (três) potenciais catódicos estudados.

A Figura IV.38 mostra a comparação dos resultados obtidos de degradação do fenol contido no carvão ativado saturado, sem presença de Fe^{2+} , nas 3 (três) regiões de potenciais estudados. Observa-se claramente que a degradação do fenol é mais eficiente na região de potencial entre $-2,38 \sim -2,40 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ ($-2,16 \sim -2,18 \text{ V vs. EPH}$).

E a Figura IV.39 faz a mesma comparação, mas para a degradação do fenol na presença de Fe^{2+} . Observou-se que para as regiões de potencial entre $-1,25 \sim -1,30 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ ($-1,03 \sim -1,08 \text{ V vs. EPH}$) e $-2,38 \sim -2,40 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ ($-2,16 \sim -2,18 \text{ V vs. EPH}$) tem praticamente a mesma eficiência na degradação do mesmo. Além disso, a presença de Fe^{2+} para a degradação entre $-2,38 \sim -2,40 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ ($-2,16 \sim -2,18 \text{ V vs. EPH}$) não seguiu a expectativa de eficiência, pois os experimentos anteriores mostravam que nesta região a degradação sempre era mais eficiente em comparação às demais regiões estudadas, isso talvez indique que um limite para a degradação foi atingida ou mesmo a saturação do meio, por excesso de H_2O_2 , que passar a concorrer com a cinética da degradação.

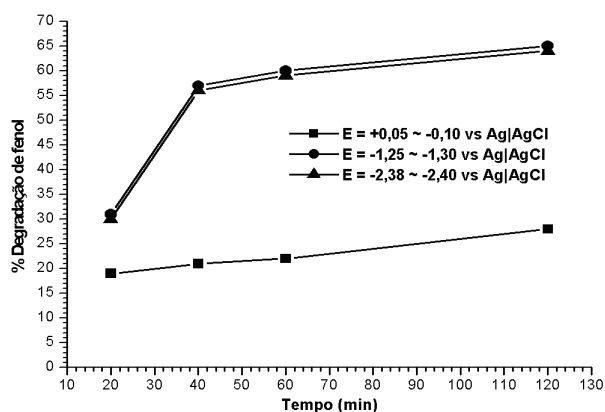


Figura IV.39 – Resultados da degradação do fenol contido no carvão saturado em função do tempo de eletrólise na presença de Fe^{2+} para os 3 (três) potenciais catódicos estudados.

IV.2.11. Degradação do fenol em solução pelo carvão ativado via eletrólise em meio ácido. (Remoção do fenol por adsorção e degradação via eletrólise)

Para a realização do experimento de degradação/remoção do fenol sem presença de Fe^{2+} foi utilizada 72,23 g de carvão ativado e potencial catódico entre $-1,30 \sim -1,40$ V vs. Ag/AgCl ($-1,08 \sim -1,18$ V vs. EPH). A Figura IV.40 mostra os resultados UV-Vis para a degradação/remoção do fenol via eletrólise sem presença de Fe^{2+} sobre leito de carvão ativado utilizado como catodo. A análise desses resultados mostra que a degradação/remoção de fenol é gradativa ao longo do tempo, mas a concentração de H_2O_2 remanescente aumenta e diminui durante o experimento, indicando que o H_2O_2 está sendo consumido e produzido no catodo como mostrado na Figura IV.41. Os dados de concentração obtidos estão descritos na Tabela IV.27.

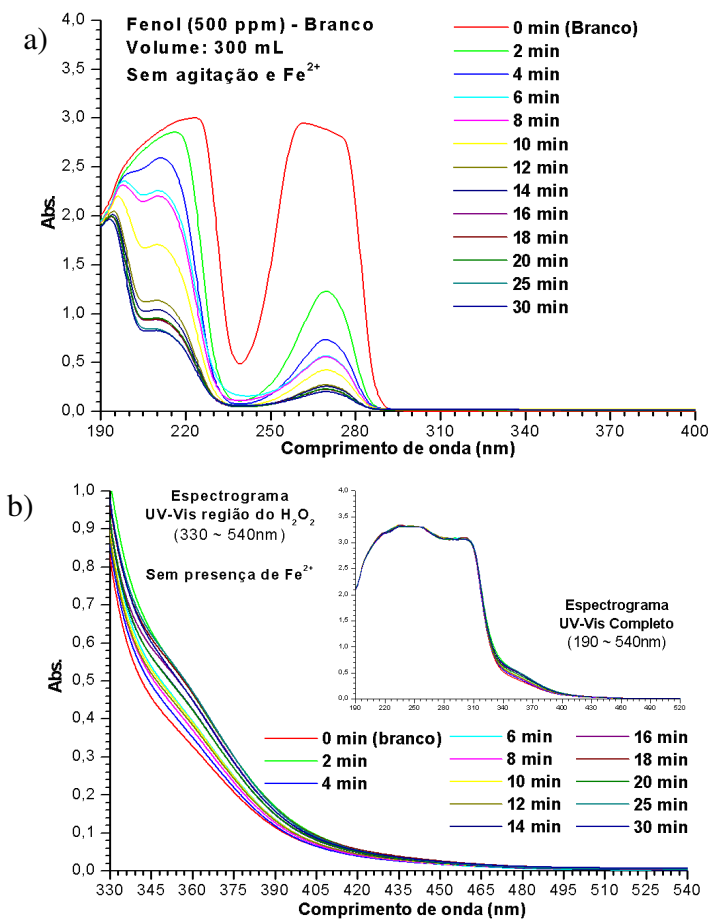


Figura IV.40 – Variação das absorbâncias do fenol e do H_2O_2 em função do tempo de eletrólise na ausência de Fe^{2+} . (a) UV-Vis do fenol (b) UV-Vis do H_2O_2 .

Tabela IV.27 – Concentração de fenol e H₂O₂ durante a eletrólise sobre carvão ativado sem presença de Fe²⁺ ao longo do tempo.

Tempo (min)	Fenol		H ₂ O ₂	
	Abs.	Concentração (ppm)	Abs.	Concentração (μmol.L ⁻¹)
0	0,0000	500,000	0,0000	0,000
2	1,2285	76,846	0,5528	42,657
4	0,7337	46,239	0,4234	25,898
6	0,5675	35,957	0,4697	31,895
8	0,5587	35,415	0,4440	28,573
10	0,4246	27,119	0,4647	31,245
12	0,2726	17,715	0,4559	30,110
14	0,2565	16,721	0,5006	35,898
16	0,2258	14,820	0,5268	39,289
18	0,2256	14,810	0,5471	41,929
20	0,2303	15,101	0,4985	35,627
25	0,2017	13,329	0,5547	42,911
30	0,2014	13,315	0,5311	39,854

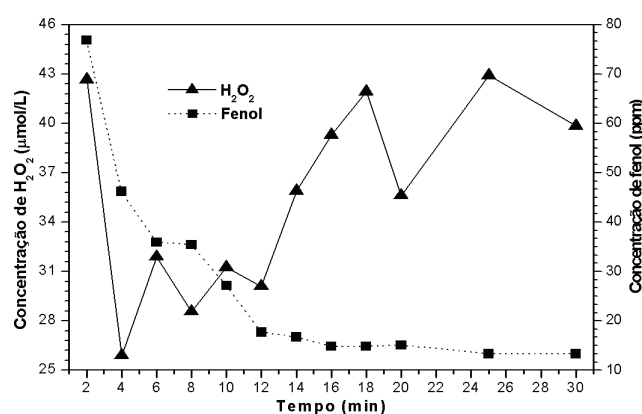


Figura IV.41 – Evolução das concentrações de fenol e H₂O₂ sem presença de Fe²⁺ ao longo do tempo de eletrólise.

Para a realização do experimento de degradação/remoção do fenol na presença de Fe²⁺ foi utilizada 72,88 g de carvão ativado e potencial entre -1,30 ~ -1,40 V vs. Ag/AgCl (-1,08 ~ -1,18 V vs. EPH). A Figura IV.42 mostra os resultados UV-Vis para a degradação/remoção do fenol via eletrólise em presença de Fe²⁺ sobre leito de carvão ativado utilizado como catodo. A análise desses resultados mostra que a degradação/remoção de fenol é gradativa ao longo do tempo, mas a concentração de H₂O₂ remanescente diminui durante o experimento, indicando que o H₂O₂ está sendo consumido durante o processo como mostrado na Figura IV.43. Os dados de concentração obtidos estão descritos na Tabela IV.28.

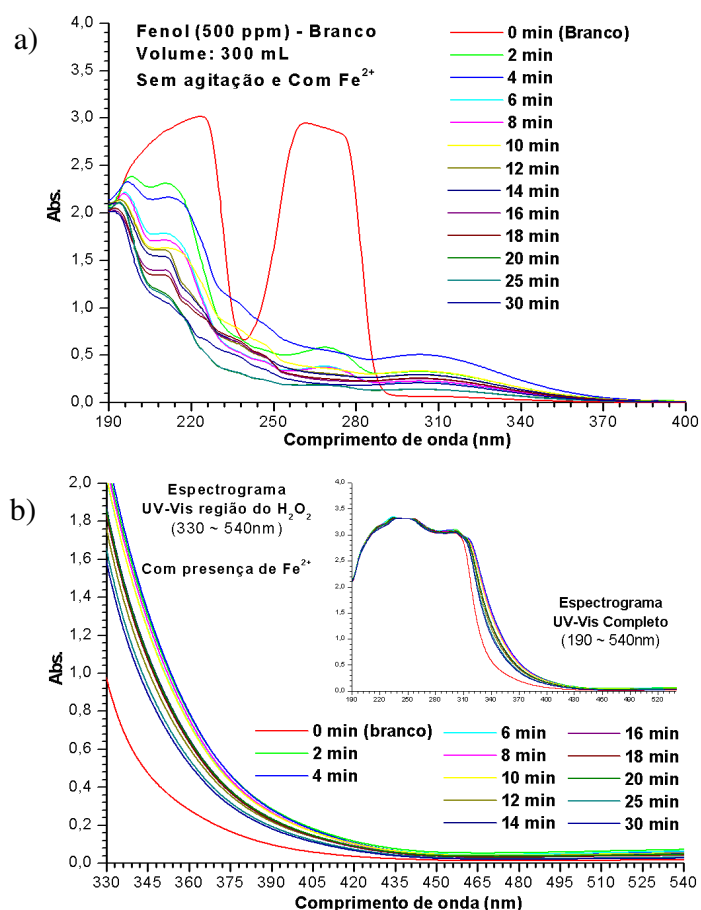


Figura IV.42 – Variação das absorvâncias do fenol e do H₂O₂ em função do tempo de eletrólise na presença de Fe²⁺. (a) UV-Vis do fenol (b) UV-Vis do H₂O₂.

Tabela IV.28 – Concentração de fenol e H₂O₂ durante a eletrólise sobre carvão ativado em presença de Fe²⁺ ao longo do tempo.

Tempo (min)	Fenol		H ₂ O ₂	
	Abs.	Concentração (ppm)	Abs.	Concentração (μmol.L ⁻¹)
0	0,0000	500,000	0,0000	0,000
2	0,5829	36,907	1,0379	105,503
4	0,5513	34,957	1,0526	107,407
6	0,3829	24,541	0,9771	97,626
8	0,3726	23,901	1,0089	101,741
10	0,3614	23,210	0,9718	96,942
12	0,3086	19,946	0,8034	75,119
14	0,2974	19,252	0,8692	83,646
16	0,2366	15,492	0,8461	80,648
18	0,2515	16,414	0,8480	80,903
20	0,1869	12,419	0,8626	82,793
25	0,1949	12,913	0,7322	65,900
30	0,1830	12,175	0,6988	61,570

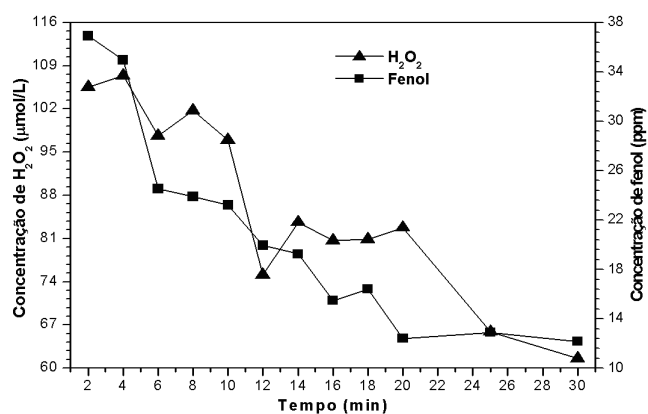


Figura IV.43 – Evolução das concentrações de fenol e H_2O_2 em presença de Fe^{2+} ao longo do tempo de eletrólise.

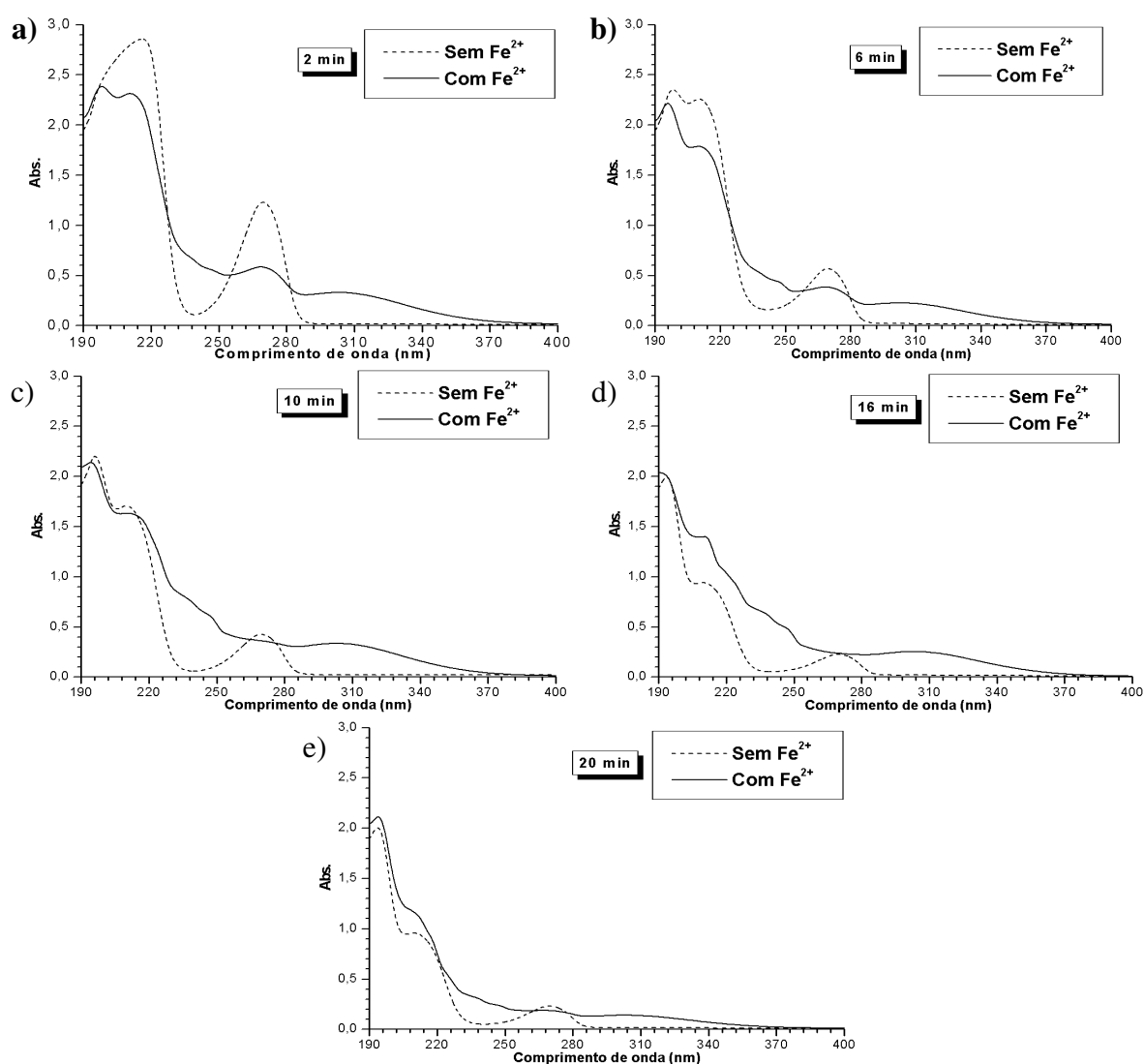


Figura IV.44 – Degradação/remoção fenol, com e sem presença de Fe^{2+} , ao longo do tempo de eletrólise. (a) 2 min; (b) 6 min; (c) 10 min; (d) 16 min; (e) 20 min.

Fazendo-se uma análise na Figura IV.44a observa-se que após 2 min em presença de Fe^{2+} , aproximadamente metade do fenol é removido da solução e observou-se o aparecimento de um pico de absorção no comprimento de onda igual a 310 nm. Com base nos dados da Tabela D.1 do APÊNDICE D supõe-se que este comprimento de onda esteja associado à formação de hidroquinona (309 nm) e catecol (307 nm), bem como a intensificação na faixa alifática (190 ~ 230 nm), indicando a presença ou formação de cadeias alifáticas. No entanto, a formação dessas substâncias não foi confirmada utilizando-se uma metodologia mais adequada como o uso de GC/MS, apenas supõe-se que tais compostos podem estar sendo formados pois não apareceram picos nessa região nos espectrogramas anteriores.

Após 10 min (Figura IV.44c), o pico referente ao fenol está praticamente com mesma absorvidade que o pico da hidroquinona/catecol e após 16 min (Figura IV.44d), o pico de hidroquinona/catecol está mais intenso que a do fenol, mostrando que há uma oxidação gradativa do fenol para hidroquinona/catecol. Além disso, o aumento dos picos na região alifática, indicando a degradação para compostos com cadeia alifática.

E após 20 min (Figura IV.44e), observa-se que ocorre uma considerável diminuição das intensidades na região alifática, indicando que tais compostos foram mineralizados ou que geraram produtos sem cromóforos detectáveis no UV-Vis, como hidrocarbonetos de cadeia simples e de baixo peso molecular.

Cabe ressaltar que a diminuição do pico de absorbância do fenol (269,5 nm) não é suficiente para afirmar que houve a mineralização ou mesmo a remoção de matéria orgânica, apenas indica que as concentrações de compostos semelhantes ao fenol estão diminuindo seja devido à adsorção pelo carvão ativado ou pela oxidação do mesmo.

V – CONCLUSÕES

A elaboração do diagrama Eh-pH permitiu a identificação de regiões onde o H_2O_2 está presente e/ou é gerado. Além disso, delimitou as regiões de estabilidade das entidades H_2O_2 , $\text{HO}_2^\bullet$ e $\text{HO}^\bullet$, que são agentes ativos no processo de eletro-Fenton.

Determinou-se que o carvão ativado utilizado possui tamanho médio de grãos igual a 2 mm com área superficial total de aproximadamente $1142 \text{ m}^2/\text{g}$, mas com área superficial eletroquimicamente disponível de $31,47 \text{ m}^2/\text{g}$. Observou-se também os efeitos de adsorção de fenol pelo mesmo, levando-se em consideração a massa de carvão por massa de fenol, o efeito da concentração inicial de fenol e a adsorção de fenol por tempo, com isso determinou-se o modelo de adsorção do mesmo. Além disso, determinou-se que capacidade máxima de adsorção era igual a 4,88 mg de fenol por grama de carvão para concentração inicial de 500 ppm de fenol e 9,90 mg de fenol por grama de carvão para concentração inicial de 1000 ppm.

Observou-se que a capacidade de eletrogeração catódica de H_2O_2 é intensificada instantaneamente na presença de Fe^{2+} e vai gradativamente diminuindo com o tempo.

Na degradação/remoção de fenol do carvão saturado com o mesmo via eletrólise em presença de Fe^{2+} , determinou-se que a região em que existem as entidades H_2O_2 e $\text{HO}^\bullet$, potenciais entre $-0,50 \sim -1,00 \text{ V vs. EPH}$ ($-0,722 \sim -1,222 \text{ V vs. Ag|AgCl}$), era mais eficiente energeticamente.

E na degradação/remoção de fenol de soluções contendo 500 ppm do mesmo via eletrólise em presença de Fe^{2+} , observou-se que no potencial entre $-1,08 \sim -1,18 \text{ V vs. EPH}$ ($-1,30 \sim -1,40 \text{ V vs. Ag|AgCl}$) ocorre a degradação do fenol, produzindo hidroquinona e catecol, e ao longo do tempo, a sua parcial mineralização ou adsorção do mesmo pelo carvão ativado.

Por fim, concluiu-se que, partindo-se de uma solução com 500 ppm de fenol, sua degradação via eletro-fenton sobre catodo constituído por um leito de carvão ativado granulado em presença de Fe^{2+} mostrou-se eficiente e a concentração remanescente final de fenol após 20 min igual a 13 ppm (remoção/degradação de fenol de 97,4%).

VI – TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Realizar ensaios de eletrólise para períodos mais longos de tempo;
- ❖ Realizar análises químicas (HPLC, GC/MS) para determinação exata dos compostos formados e da concentração total de fenóis durante o processo de degradação;
- ❖ Realizar os ensaios com outros materiais com área superficial equivalente para analisar o efeito real da adsorção vs. eletrólise;
- ❖ Realizar os ensaios com borbulhamento de O₂ e agitação para analisar a eficiência do processo;
- ❖ Realizar ensaios de adsorção e eletrólise em presença de cloretos para verificar se a eficiência se mantém ou é diminuída;
- ❖ Realizar ensaios de eletrólise em presença de Fe²⁺ com água produzida e analisar o nível de toxicidade do efluente após tratamento.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] NETL – The Energy Lab – Produced Water Management Information System. Disponível no sitio: <<http://www.netl.doe.gov/technologies/PWMIS/intropw/index.html>> acessado em 31 de janeiro de 2010;
- [2] UTVIK, T. I. R.; “Chemical Characterisation of Produced Water from Four Offshore Oil Production Platforms in the North Sea”; Elsevier Science, **Chemosphere**, v. 39, n. 15, pp. 2593-2606, 1999;
- [3] OREM, W. H.; TATU, C. A.; LERCH, H. E.; RICE, C. A.; BARTOS, T. T.; BATES, A. L.; TEWALT, S.; CORUM, M. D.; “Organic Compounds in Produced Waters from Coalbed Natural Gas Wells in The Powder River Basin, Wyoming, USA”, **Applied Geochemistry**, v. 22, pp. 2240-2256, 2007;
- [4] RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R.; **Produced Water: Technological / Environmental Issues And Solutions**, 1 ed., San Diego, Springer, 1992, ISBN 0-306-44358-9;
- [5] FENTON, H. J. H.; “Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron”, **Journal of the Chemical Society**, v. 65, pp. 899-910, 1894;
- [6] RUFF, O; “Über die Verwandlung der d-Gluconsäure in Darabinose Berl”, **Chem. Gesellschaft**, v. 31, pp. 1573-1577, 1898;
- [7] HABER, F.; WEISS, J. J.; “The Catalytic Decomposition of H₂O₂ by Iron Salts”, **Proceedings of the Royal Society B: Biological**, A147, pp. 332-351, 1934;
- [8] BAXENDALE, J. H.; EVANS, M. G.; PARK, G. S.; “The Mechanism and Kinetics of the Initiation of Polymerisation by Systems Containing Hydrogen Peroxide”, **Transactions of the Faraday Society**, v. 42, pp. 155-169, 1946;
- [9] Chulalongkorn University – Department of chemical technology – Waste Treatment and Management by electrochemical technique. Disponível no sitio: <http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/research/topic_wastewater.htm> acessado em 31 de janeiro de 2010;
- [10] BRILLAS, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUES, R. M.; “Degradation of Organic Contaminants by Advanced Electrochemical Oxidation Methods”, **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 24 pp. 159-189, 2006;
- [11] US Peroxide – Technical Library : H₂O₂ Physical & Chemical Properties. Disponível no sitio: <<http://www.h2o2.com/technical-library/default.aspx?pid=9&name=Technical-Library>> acessado em 31 de janeiro de 2010;

- [12] ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D.; “The Removal of Low Level Organics via Hydrogen Peroxide Formed in a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell, Part 1. The Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide in Aqueous Acidic Solutions”, **Electrochimica Acta**, v. 44, pp. 853-861, 1998;
- [13] ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D.; “The Removal of Low Level Organics via Hydrogen Peroxide Formed in a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell, Part 2: The Removal of Phenols and Related Compounds from Aqueous Effluents”, **Electrochimica Acta**, v. 44, pp. 2483-2492, 1999;
- [14] ZOSKI, C. G.; 2007, **Handbook of Electrochemistry**, 1 ed., New Mexico (USA), Elsevier B. V, ISBN 0-444-51958-0;
- [15] BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L.; “Technologies for Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, pp. 265-288, 2008;
- [16] DA POZZO, A.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; PETRUCCI, E.; “Oxidation Efficiency in Electro-Fenton Process”, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, pp. 391-398, 2005;
- [17] BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J.; 1985, **Standard Potentials in Aqueous Solution**, 1 ed., New York (USA), International Union of Pure and Applied Chemistry, ISBN 0-8247-7291-1;
- [18] Wikipedia – the Free Encyclopedia. Disponível no sítio: <http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_Carbon> acessado em 31 de janeiro de 2010;
- [19] QADEER, R.; REHAN, A. H., “A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions”, **Turkish Journal of Chemistry**, v. 26, pp. 357-361, 2002;
- [20] LEVEC, J.; BERČIČ, G.; PITAR, A., “Desorption of Phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. Desorption Isotherms”, **Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications)**, v. 35, pp. 4619-4625, 1996;
- [21] FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M., “Adsorção/Dessorção do Explosivo Tetril em Turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo”, **Química Nova**, v. 27, No. 6, pp. 849-854, 2004;
- [22] A.W.Marczewski – A Practical Guide to Isotherms of ADSORPTION on Heterogeneous Surfaces. Disponível no sítio: <<http://adsorption.org/guide/index.htm>> acessado em 31 de janeiro de 2010;.

- [23] SMITH, G. F.; **Ortho-Phenanthroline and Substituted Ortho-Phenanthroline Derivatives and Their Application to Analysis**, Columbus/Ohio, G. Fredrick Smith Chemical Co., 1944;
- [24] DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J.; “Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen”, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, pp. 387-392, 1984;
- [25] NEYENS, E.; BAEYENS, J.; “A review of classic Fenton’s peroxidation as advanced oxidation technique”, **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, pp. 33-50, 2003;
- [26] BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M.; “New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions”, **The Journal of Physical Chemistry A (ACS Publications)**, v. 102, pp. 5542-5550;
- [27] KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. D.; “The effect of Fenton reagent pre-treatment on the biodegradability of non-ionic surfactants”, **Water Research**, v. 33 (11), pp. 2561-2568, 1999;
- [28] YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S.; “Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment”, **Water Science and Technology**, v. 44 (5), pp. 15-21, 2001;
- [29] ZDRAVKOV, B. D.; ČERMÁK, J. J.; ŠEFARA, M.; JANKŮ, J.; “Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective”, **Central European Journal of Chemistry**, v. 5 (2), pp. 385-395, 2007;
- [30] IUPAC; “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity”, **Pure & Applied Chemistry**, v. 57 (4), pp. 603-619, 1985;
- [31] IUPAC; “Recommendations for the characterization of porous solids”, **Pure & Applied Chemistry**, v. 66 (8), pp. 1739-1758, 1994;
- [32] GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; “Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”, **Journal of the Chemical Society**, pp. 3973, 1960.
- [33] ÖZCAN, A.; ŞAHİN Y.; KOPARAL A. S.; OTURAN M. A. ; “Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon

- felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 616, pp. 71-78, 2008;
- [34] LIDE, D. R.; 2004, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 84th ed., Maryland (USA), CRC Press, ISBN 0-8493-0484-9;
- [35] Eduard-Job-Foundation for Thermo- and Matterdynamics – Table of chemical potentials. Disponível no sítio: <http://www.job-stiftung.de/index.php?id=54,144_1,1,1,0> acessado em 31 de janeiro de 2010;
- [36] YAMAHAKA, I.; HASHIMOTO T; ICHIHASHI; R.; OTSUKA, K.; “Direct synthesis of H₂O₂ acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-growing-carbon-fiber by a H₂/O₂ fuel cell”, **Electrochimica Acta**, v. 53, pp. 4824-4832, 2008;
- [37] ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V.; “Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/Fenton em reator eletroquímico”, **Química Nova**, v. 32, pp. 354-358, 2009;
- [38] OTSUKA, K.; YAMANAKA, I.; “One step synthesys of hydrogen peroxide through fuel cell reaction”, **Electrochimica Acta**, v. 35, pp. 319-322, 1990;
- [39] HAMEED, B. H.; LEE, T.W.; “Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, pp. 468-472, 2009;
- [40] LEE, H.; SHODA, M.; “Removal of COD and color from livestock wastewater by Fenton Method”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, pp. 1314-1319, 2008;
- [41] MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V.; 2001, **Manual de Soluções, Reagentes & Solventes**, 11º reimpressão, São Paulo (Brasil), Editora Afiliada, ISBN 85-212-0118-4;
- [42] HIRAYAMA, K.; 1967, **Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds**, 1st ed., New York (USA), Plenum Press Data Division;
- [43] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente; **RESOLUÇÃO No 357**, 17 de Março de 2005, Ministério do Meio Ambiente, Brasil.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Potenciais padrões de eletrodo em solução aquosa a 25°C.

No.	Equilíbrio eletroquímico	E ⁰ (V)	Ref.
A1	$\text{HO}\bullet(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,800	[16]
A2	$\text{HO}\bullet(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,380	[17]
A3	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,109	*
A4	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,075	[14]
A5	$\text{HO}\bullet(\text{g}) + \text{e} \leftrightarrow \text{OH}^-(\text{aq})$	+1,985	[17]
A6	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{OH}\bullet(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,840	*
A7	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,806	*
A8	$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{HO}\bullet(\text{aq})$	+1,770	[17]
A9	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,763	[14]
A10	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,749	*
A11	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+1,720	*
A12	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,650	[17]
A13	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+1,450	[11]
A14	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{OH}\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,405	*
A15	$\text{O}_3(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,385	*
A16	$4\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 3\text{e} \leftrightarrow 3\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,370	*
A17	$2\text{O}_3(\text{g}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e} \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+1,259	*
A18	$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+1,240	[15]
A19	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,229	[14]
A20	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}\bullet(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,140	[17]
A21	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,049	*
A22	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	+1,028	*
A23	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,992	*
A24	$\text{O}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{HO}\bullet(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	+0,943	[17]
A25	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,936	*
A26	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,882	*
A27	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,813	[17]
A28	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \leftrightarrow 3\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,870	[11]
A29	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	+0,745	**
A30	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,710	[14]

A31	$2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{HO}_2^-(\text{aq})$	+0,699	*
A32	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,695	[14]
A33	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,645	[17]
A34	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,401	[14]
A35	$2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,383	[17]
A36	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	+0,349	**
A37	$\text{O}_3(\text{g}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e} \leftrightarrow 3\text{HO}\bullet(\text{g})$	+0,209	*
A38	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	+0,200	[17]
A39	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}\bullet(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,184	[17]
A40	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e} \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{aq}) + \text{HO}_2^-(\text{aq})$	+0,106	*
A41	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\pm 0,000$	[14]
A42	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-0,080	[14]
A43	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2\bullet(\text{aq})$	-0,046	[17]
A44	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,146	[11]
A45	$2\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	-0,284	*
A46	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq})$	-0,330	[17]
A47	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	-0,355	*
A48	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow 2\text{OH}\bullet(\text{g})$	-0,379	*
A49	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	-0,525	*
A50	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	-0,531	*
A51	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	-0,663	*
A52	$2\text{O}_2^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{OH}\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-0,670	*
A53	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,828	[14]
A54	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	-1,021	*
A55	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	-1,720	*

* Valores calculados a partir da equação de Nernst utilizando-se os valores de ΔG° descritos na Tabela C.1 do APÊNDICE C. Os cálculos estão apresentados no APÊNDICE B.

** Valores divergentes com a referência [17]. Foram adotados os valores calculados a partir da equação de Nernst utilizando-se os valores de ΔG° descritos na Tabela C.1 do APÊNDICE C.

Tabela A.2 – Equilíbrios químicos adotados em solução aquosa @25°C.

No.	Equilíbrio químico	pK	Ref.
A56	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	4,8	[17]
A57	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	11,69	[11]

APÊNDICE B

A seguir estão apresentados os cálculos dos potenciais de eletrodo em solução aquosa a 25°C utilizando-se os dados do APÊNDICE C.

Tabela B.1 – Cálculos dos potenciais de eletrodo a partir de dados termodinâmicos.

No.	Equilíbrio eletroquímico	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	E ⁰ (V)
B1	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-406,956	+2,109
B2	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{OH}\bullet(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-177,518	+1,840
B3	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-174,316	+1,806
B4	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-506,196	+1,749
B5	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-165,940	+1,720
B6	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{OH}\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-135,558	+1,405
B7	$\text{O}_3(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-534,478	+1,385
B8	$4\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 3\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-396,596	+1,370
B9	$2\text{O}_3(\text{g}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-728,700	+1,259
B10	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-506,196	+1,049
B11	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	-99,240	+1,028
B12	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-478,796	+0,992
B13	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-180,586	+0,936
B14	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-340,256	+0,882
B15	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	-71,840	+0,745
B16	$2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HO}_2^-(\text{aq})$	-134,800	+0,699
B17	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq})$	-67,400	+0,349
B18	$\text{O}_3(\text{g}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{HO}\bullet(\text{g})$	-60,540	+0,209
B19	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{aq}) + \text{HO}_2^-(\text{aq})$	-30,796	+0,106
B20	$2\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	+54,800	-0,284
B21	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	+68,440	-0,355
B22	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}\bullet(\text{g})$	+36,600	-0,379
B23	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	+202,540	-0,525
B24	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	+102,378	-0,531
B25	$\text{HO}_2\bullet(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HO}\bullet(\text{g})$	+64,000	-0,663
B26	$2\text{O}_2^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+129,340	-0,670
B27	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	+98,540	-1,021
B28	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	+165,940	-1,720

APÊNDICE C

Tabela C.1 – Dados termodinâmicos utilizados @25°C.

Fórmula	Nome	Estado Físico	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
H^+	Cátion Hidrogênio	Gasoso	–	+ 1517,100*	–
		Aquoso	0	0	0
H_2	Gás Hidrogênio	Gasoso	0	0	+ 130,684
		Aquoso	–	+ 18,000*	–
O_2	Gás Oxigênio	Gasoso	0	0	+ 205,028
		Aquoso	– 11,700	+ 16,300	+ 110,900
O_2^-	Ânion Superóxido	Gasoso	– 42,570*	+ 27,406***	–
		Aquoso	–	+ 31,840	–
O_2^+	Cátion Dioxigenil	Gasoso	+ 1177,710	–	–
		Aquoso	–	–	–
O_2^{2-}	Ânion Peróxido	Gasoso	–	–	–
		Aquoso	–	–	–
O_3	Gás Ozônio	Gasoso	+ 142,700	+ 163,200	+ 238,820
		Aquoso	+ 125,900	–	–
$HO \bullet$	Radical Hidroxila	Gasoso	+ 38,950	+ 34,220	+ 183,636
		Aquoso	–	– 7,740	–
OH^-	Ânion Hidroxila	Gasoso	+ 140,870	– 139,11*	–
		Aquoso	– 229,994	– 157,293	– 10,750
H_2O	Água	Gasoso	– 238,915	– 228,589	+ 188,715
		Líquido	– 285,830	– 237,178	+ 69,910
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio	Gasoso	– 136,310	– 105,600	+ 232,600
		Líquido	– 187,780	– 120,410	+ 109,600
		Aquoso	– 191,170	– 134,100	+ 143,900
HO_2^-	Ânion Hidroperoxil	Gasoso	–	–	–
		Aquoso	– 160,330	– 67,400	+ 23,800
$HO_2 \bullet$	Radical Hidroperoxil	Gasoso	+ 10,500**	+ 22,600**	+ 229,000**
		Aquoso	–	+ 4,440	–

Os dados apresentados na Tabela C.1 são segundo BARD *et al.* [17], exceto onde indicado, conforme legenda a seguir:

* Dados segundo referência [35].

** Dados segundo referência [34]

*** Dados calculados a partir da referência [17]

APÊNDICE D

Tabela D.1 – Dados de Absorbância de alguns compostos orgânicos.

Composto	Log ϵ	Meio	Comprimento de onda λ (nm)
Hidroquinona	3,5	Álcool etílico	294,0
		Água*	309,0
p-Benzoquinona	4,3	Álcool etílico*	232,0
	2,5		277,0
	1,3		421,0
	4,3	Água	247,0
	2,5		292,0
	1,3		436,0
o-Benzoquinona	3,2	Álcool etílico	278,0
		Água*	293,0
Catecol	3,8	Álcool etílico	236,5
	3,5		292,0
	3,8	Água*	251,5
	3,5		307,0
Ácido acético	1,6	Álcool etílico	204,0
		Água	
Ácido succínico	2,0	Álcool etílico	204,0
	2,0	Água*	219,0
Ácido oxálico	3,6	Álcool etílico*	~ 170,0
	1,8		235,0
	3,6	Água	~ 185,0
	1,8		250,0
Ácido acrílico	-	Metanol	~ 240,0
		Álcool etílico*	~ 275,0
		Água*	~ 290,0
Ácido fórmico	1,7	Álcool etílico*	191,5
		Água	206,5
Glioxal	0,8	Álcool etílico*	252,5
		Água	267,5
Ácido maléico	4,1	Álcool etílico*	194,0
		Água	209,0
Fenol	3,8	-	210,5
	3,2		270,0

Obs: Os dados apresentados são da referência [42] , exceto onde indicado.

* Calculado a partir dos valores de *cut-off*: Álcool = 205, Água = 190 e Metanol = 240.