



COPPE/UFRJ

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENÓIS PRESENTES EM SOLUÇÕES
AQUOSAS DE CLORETO UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS DE ELETRODO

Iranildes Daniel dos Santos

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Júlio Carlos Afonso

Rio de Janeiro
Novembro de 2009

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENÓIS PRESENTES EM SOLUÇÕES
AQUOSAS DE CLORETO UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS DE ELETRODO

Iranildes Daniel dos Santos

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Júlio Carlos Afonso, D.Sc.

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

Profa. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2009

Santos, Iranildes Daniel dos

Degradação Eletroquímica de Fenóis Presentes em Soluções Aquosas de Cloreto Utilizando Diferentes Materiais de Eletrodo/ Iranildes Daniel dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XXII, 133 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Júlio Carlos Afonso.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 116-132.

1. Fenóis. 2. Cloreto. 3. Materiais de eletrodo. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourtdot Dutra, et al.. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

**À memória dos meus pais. E as
minhas irmãs: Naíza e Maria, pelo
apoio incondicional, sem as quais
nada seria possível.**

AGRADECIMENTOS

Na produção deste trabalho contei com a ajuda de tantas pessoas, que não me arrisco a citar todos, pois, certamente cometeria a injustiça de excluir alguém. Contudo, sou grata a todos, seja pela ajuda direta prestada, seja pela simples menção de palavras de entusiasmo e encorajamento, as quais tanto contribuíram para que o objetivo final desta pesquisa fosse concluído.

A Deus, por ter-me amparado, ao longo da minha existência.

A toda a minha família, em especial às minhas queridas e amadas irmãs-mãe Naíza e Maria pela preocupação constante.

Não poderia deixar de registrar meus agradecimentos de maneira especial aos meus orientadores Prof. Dr. Achilles Dutra e Prof. Dr. Júlio Carlos Afonso, pela orientação técnica segura, mas, sobretudo, pela sua seriedade profissional e pelos incentivos proporcionados, que fizeram de mim uma eterna aprendiz.

A todos os professores de Pós-graduação do PEMM que contribuíram com seus ensinamentos. E aos técnicos, em especial ao Robson que sempre esteve à disposição todas às vezes que precisei cortar amostras.

Ao Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), na pessoa do pesquisador José Luiz Mantovano pelas análises de EDFRX.

Ao Instituto de Química da UFRJ, na pessoa da técnica Leonice Coelho, pelas análises de Infravermelho.

Ao Edilberto Garcia Junior do Laboratório de DRX do PEMM pelas análises realizadas.

A De Nora/Brasil, na pessoa do Décio Barros, pelos eletrodos de Ti/RuO_2 utilizados neste trabalho.

Aos colegas de laboratório: Flávio Almeida e Max Minato.

Aos meus valiosos e divertidíssimos amigos, Sônia Barbosa, Luiz Eduardo Lima, Ailton Esteves, Emanuel Júnior, Cristiane Resende, Rogério Pagano e Glória Lucas. Vocês são muito legais!

Aos meus carinhosos amigos conquistados ao longo deste trabalho, extensão de minha família, Mariana Brum, Sinara Gabriel, Carlos Eduardo Gabriel, Alessander Santoro, Lauro Norbet, Analócia Meirelles, Nilza Ferreira e Jackie Lima. Amo vocês!

A todas as 57 mulheres do Pensionato Santa Rosa de Lima, pela convivência pacífica e animada.

Desculpem aqueles que, por esquecimento, não foram citados, mas que foram importantes ao longo desta jornada. Sintam-se todos agradecidos do fundo do meu coração. Obrigada!!!

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

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENÓIS PRESENTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS DE ELETRODO

Iranildes Daniel dos Santos

Novembro/2009

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Júlio Carlos Afonso.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi investigada a eficiência e a resistência à corrosão dos eletrodos de Ti/SnO_2 , dopado com Sb e Ti/RuO_2 para oxidação de fenóis em meio de cloreto. O eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ foi preparado pelo método Pechini e calcinado em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que a resistência à corrosão depende da temperatura de calcinação e do controle do pH durante a eletrólise. As análises por UV/Vis das soluções eletrolisadas mostraram que, em meio de cloreto, a redução da banda de absorbância do fenol foi a mesma para ambos os eletrodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ e Ti/RuO_2 . Resultados de CG/MS mostraram que a presença de cloro e hipoclorito em solução levou à formação de clorofenóis; entretanto eles atuam posteriormente na oxidação indireta desses compostos. Análises por CG/MS mostraram ainda que a concentração limite estabelecida pela resolução 357/05 do CONAMA para descarte de fenol foi obtida após 30 min de eletrólise de 100 mg.L^{-1} de fenol a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm^{-2} , independente da concentração de cloreto utilizada. Após 360 min de eletrólise a concentração de todos os clorofenóis ficou abaixo do limite estabelecido pela resolução 357/05 do CONAMA.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF PHENOLS IN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTIONS USING DIFFERENT ELECTRODE MATERIALS

Iranildes Daniel dos Santos

November/2009

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Júlio Carlos Afonso.

Department: Metallurgical and Material Engineering

The electrochemical degradation of phenols in aqueous chloride solutions using Ti/SnO₂-Sb and Ti/RuO₂ electrodes was investigated. The Ti/SnO₂-Sb electrode was prepared according to Pechini's method and calcined at different temperatures. Results shown that the corrosion resistance of Ti/SnO₂-Sb electrode depends on both, calcination temperature and pH control during the electrolysis. SEM images have shown that Ti/RuO₂ electrode did not present substantial corrosion after 436 h of electrolysis. UV-vis analysis indicated that in chloride medium, the reduction of phenol absorbance band was similar for both, Ti/SnO₂-Sb and Ti/RuO₂ electrodes. Results have shown that although the presence of chloride ions initially favors the formation of chlorophenols, it also favors both, the phenol and chlorophenols degradation through an indirect oxidation mechanism. CG/MS results indicated that after a 30-min electrolysis of 100 mg.L⁻¹ phenol, with a current density of 10 mA.cm⁻², the phenol concentration in the treated solution dropped less than 0.002% of the initial phenol concentration. After 360 min of electrolysis, all the chlorophenols concentration was bellow the limit established by the Brazilian environmental agency (CONAMA).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE SÍGLAS.....	xx
I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1 – OBJETIVOS.....	5
I.1.1 – Gerais.....	5
I.1.2 – Específicos.....	6
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
II.1 - Água produzida e o meio ambiente.....	7
II.2 – Compostos fenólicos: impactos ambientais.....	9
II.3 – Problemas econômicos gerados pelas águas produzidas.....	10
II.4 - Reinjeção de água produzida.....	11
II.5 – Tratamento de águas produzidas.....	14
II.5.1- Tecnologias utilizadas no tratamento de águas produzidas.....	15
II.5.2 – Processos vs. águas produzidas.....	16
II.6 – Degradação de poluentes orgânicos: oxidação química vs. eletroquímica.....	18
II.6.1 – Tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes industriais: oxidação de poluentes orgânicos.....	19
II.6.2 – Eletrocoagulação.....	20
II.6.3 – Eletroflotação.....	21
II.6.4 – Eletrooxidação.....	22
II.6.4.1 – Fatores que influenciam a eficiência do processo de eletrooxidação de poluentes orgânicos.....	24
II.6.4.1.1 – Efeito do eletrólito de suporte.....	25

II.6.4.1.2 – Influência da densidade de corrente, temperatura e tempo de eletrólise.....	27
II.6.4.1.3 – Materiais de eletrodo.....	28
II.7 – Mecanismo de eletrooxidação de fenol.....	35
III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
III.1 – Eletrodos e reagentes.....	41
III.2 – Preparo da solução de fenol.....	41
III.3 – Preparação do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb.....	42
III.3.1 – Preparo do citrato de estanho.....	42
III.3.2 – Solução precursora de estanho e antimônio.....	42
III.3.3 – Tratamento do substrato.....	43
III.3.4 – Obtenção do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb.....	44
III.4 – Caracterização microestrutural dos eletrodos.....	45
III.4.1 – Caracterização eletroquímica.....	46
III.5 – Ensaio de eletrólise.....	46
III.5.1 – Em batelada.....	46
III.5.2 – Em reator de fluxo pistonado com reciclo contínuo.....	47
III.6 – Análises químicas das soluções eletrolisadas.....	48
III.7 – Ensaio de durabilidade do eletrodo de Ti/RuO ₂	49
III.8 – Custo específico de energia.....	50
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
IV.1 – Preparação e caracterização do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb.....	51
IV.1.1 – Influência da temperatura de calcinação do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb.....	53
IV.2 – Caracterização eletroquímica dos eletrodos: Ti/SnO ₂ -Sb e Ti/RuO ₂	68
IV.3 – Eletrooxidação de fenol em batelada.....	73
IV.3.1 – Influência do tempo de eletrólise.....	73
IV.3.2 – Influência da área anódica e da densidade de corrente.....	82

IV.4 – Eletrooxidação de fenol em reator de fluxo pistonado com reciclo contínuo.....	84
IV.5. Teste de degradação acelerada do eletrodo de Ti/RuO ₂	99
IV.6 – Influência do eletrólito de suporte: NaCl e Na ₂ SO ₄	104
IV.7 – Custo específico de energia.....	111
V – CONCLUSÕES.....	113
VI – TRABALHOS FUTUROS.....	115
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE.....	133
Participações em congressos.....	133
Artigos Escritos.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Previsão de produção de óleo e água produzida da Bacia de Campos localizada no Estado do Rio de Janeiro/Brasil. Fonte: Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006.	3
Figura II.1	Cromatograma de CG/MS de uma água produzida proveniente de Xianhe Shouzhan/China Li <i>et al.</i> (2006). Picos: 1) fenol, 2) a 19) compostos fenólicos, 20) 1-cloro-hexadecano, 21) nC15, 22) nC16, 23) nC17, 24) nC18, 25) nC19, 26) nC20, 27) nC21, 28) nC29, 29) nC23, 30) nC24, 31) nC25, 32) nC26, 33) nC27, 34) nC28, 35) nC29, 36) nC30, 37) nC31, 38) nC32, 39) nC33.	9
Figura II.2	Volume em m ³ por dia de petróleo e água produzida reutilizados na Bacia de Campos/RJ (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).	12
Figura II.3	Planta de tratamento de águas produzidas em áreas <i>offshore</i> para reinjeção em poços de petróleo (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).	12
Figura II.4	Tecnologias de tratamento de água produzida para diferentes tamanhos de contaminantes (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).	16
Figura II.5	Estação de tratamento de água produzida proveniente de terminais/campos de terra para descarte (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).	18
Figura II.6	Influência do tipo de eletrólito de suporte e da concentração de cloreto no tratamento eletroquímico para remoção de fenol presente em efluente proveniente da indústria de couro Anodo: Ti/RuO ₂ -Pt, densidade de corrente: 10 mA.cm ⁻² (Li <i>et al.</i> , 2009).	26
Figura II.7	Influência da densidade de corrente na degradação de fenol em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de Ti/RuO ₂ (Yavuz e Koparal, 2006).	28
Figura II.8	Eletrooxidação de compostos orgânicos em eletrodos do tipo “ativo”	

	(reações II.19 a II.22) e “não ativo” (reações II.19, II.23 e II.24) (Fierro <i>et al.</i> , 2009; Comninellis, 1994; Fóti <i>et al.</i> , 1999).	31
Figura II.9	Variação do potencial em função do tempo durante teste de degradação acelerada do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb obtido por dip-coating e eletrodeposição em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 100 mA.cm ⁻² (Ding <i>et al.</i> , 2007).	35
Figura II.10	Mecanismo de degradação de fenol.	38
Figura II.11	Mecanismo da reação de eletrooxidação de fenol (Li <i>et al.</i> , 2005).	39
Figura III.1	Procedimento simplificado do método de preparação do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb. Adaptado a partir do esquema descrito por Rodrigues e Olivi (2003).	44
Figura III.2	Esquema simplificado da célula eletroquímica (Pombo, 2006).	47
Figura IV.1	Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS do eletrodo de Ti/SnO ₂ dopado com 7% m/m de Sb. A) placa de Ti após lixar, B) após tratamento químico com ácido oxálico, C) e D) após revestimento com filme de SnO ₂ -Sb e calcinado a 400°C/2h.	52
Figura IV.2	Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS do eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb calcinado por 2 h em diferentes temperaturas de calcinação . A) 400°C, B) 500°C e C) 600°C.	55
Figura IV.3	Espectros de absorção na região do infravermelho do filme de SnO ₂ -Sb após calcinação por 2 h a 400, 500 e 600°C.	58
Figura IV.4	Espectros de DRX obtidos a partir do filme de SnO ₂ dopado com 7% m/m de Sb e calcinado a: A) 400°C, B) 500°C e C) 600°C.	59
Figura IV.5	Voltamogramas cíclicos de 20 g.L ⁻¹ de NaCl em eletrodo de Ti/SnO ₂ -Sb calcinado a 400, 500 e 600°C. Área = 4,5 cm ² , v = 100 mV.s ⁻¹ , temperatura: 25°C.	61
Figura IV.6	Voltamogramas cíclicos de solução de NaCl 20 g.L ⁻¹ na ausência e na presença de 10 mg.L ⁻¹ de fenol em anodo de Ti/SnO ₂ -Sb obtidos em diferentes temperaturas de calcinação. Área = 4,5 cm ² , v = 100 mV.s ⁻¹ , temperatura: 25°C.	62

- Figura IV.7** Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl após 30 min de eletrólise e redução do hipoclorito com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaHSO_3 . Eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado a 400, 500 e 600°C . Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. 64
- Figura IV.8** Micrografias obtidas por MEV do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado em diferentes temperaturas após 30 min de eletrólise em solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de NaCl 20 g.L^{-1} : A) 400°C , B) 500°C e C) 600°C . Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Composição do filme: 93% m/m de SnO_2 e 7% m/m de antimônio. As setas indicam regiões com perdas do revestimento. 65
- Figura IV.9** Diagrama Eh-pH do estanho e antimônio (Pourbaix,1974). 66
- Figura IV.10** Micrografias, obtidas por MEV, do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado em diferentes temperaturas após 60 min de eletrólise em solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de NaCl 20 g.L^{-1} com pH mantido entre 7 e 9. A) 400°C , B) 500°C e C) 600°C . Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Composição do filme: 93% m/m de SnO_2 e 7% m/m de ntimônio. As setas indicam regiões com perdas do revestimento e oxidação do substrato. 67
- Figura IV.11** Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ e Ti/RuO_2 em solução de 20 g.L^{-1} de NaCl na ausência e na presença de 30 mg.L^{-1} de fenol. Área anódica = $4,5 \text{ cm}^2$, $n = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C . 68
- Figura IV.12** Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ e Ti/RuO_2 em solução de NaCl $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ na presença de diferentes concentrações de fenol. Área = $4,5 \text{ cm}^2$, $n = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C . 71
- Figura IV.13** Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ e Ti/RuO_2 em solução de NaCl 20 g.L^{-1} na presença de 10 mg.L^{-1} de fenol após primeiro e 5 ciclo,e reativação. Área = $4,5 \text{ cm}^2$, $n = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C . 72

Figura IV.14	Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L ⁻¹ de fenol na presença de NaCl 20 g.L ⁻¹ após diferentes tempos de eletrólise. Área anódica: 27 cm ² , temperatura: 25°C e i = 10 mA.cm ⁻² .	73
Figura IV.15	Espectros de absorvância. A) Fenol, hidroquinona e <i>p</i> -clorofenol, B) hipoclorito de sódio (NaOCl), bissulfito de sódio (NaHSO ₃) e NaCl. B) Diferentes concentrações de NaOCl ⁻ .	76
Figura IV.16	Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L ⁻¹ de fenol na presença de NaCl 20 g.L ⁻¹ após eletrólise e redução do OCl ⁻ com 10 g.L ⁻¹ NaHSO ₃ . A) Após 60 min de eletrólise e B) Após 5 min de eletrólise. Área anódica: 27 cm ² , temperatura: 26°C e i = 10 mA.cm ⁻² .	77
Figura IV.17	Influência do hipoclorito gerado eletroquimicamente e comercial para oxidação de 100 mg.L ⁻¹ de fenol após 60 min de eletrólise. Área anódica: 27 cm ² , temperatura: 25°C e i = 10 mA.cm ⁻² , NaCl: 20 g.L ⁻¹ e OCl ⁻ comercial: 4 g.L ⁻¹ .	78
Figura IV.18	Esquema da reação de formação do 2,4,6-TCF durante a eletrooxidação de fenol em meio de cloreto.	78
Figura IV.19	Espectros de absorvância de 100 mg.L ⁻¹ fenol e 100 mg.L ⁻¹ de <i>p</i> -clorofenol na presença de 20 g.L ⁻¹ de NaCl antes e após 270 min de eletrólise. Área anódica: 27 cm ² , temperatura: 25°C e i = 10 mA.cm ⁻² .	79
Figura IV.20	Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L ⁻¹ de fenol após 60 min de eletrólise usando diferentes eletrólitos de suporte. Eletrodos: Ti/SnO ₂ -Sb e Ti/RuO ₂ , eletrólitos: NaCl e Na ₂ SO ₄ , área anódica: 27 cm ² , temperatura: 25°C e i = 10 mA.cm ⁻² .	80
Figura IV.21	Influência da área anódica na redução da absorvância do fenol após 60 min de eletrólise (A) e do tempo de eletrólise (B). Solução: 100 mg.L ⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L ⁻¹ de NaCl. Área anódica: 27 cm ² , temperatura: 25°C, i = 10 mA.cm ⁻² e V = 190 mL.	82
Figura IV.22	Influência da densidade de corrente (A) e do tempo de eletrólise (B) na redução da absorvância da solução de 100 mg.L ⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L ⁻¹ de NaCl. Área anódica: 27 cm ² , temperatura:	84

25°C, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 190 \text{ mL}$.

- Figura IV.23** Influência do tempo de eletrólise na redução da DQO de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de diferentes concentrações de NaCl. Área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C, vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$. 85
- Figura IV.24** Variação de $-\ln \text{DQO}(t)/\text{DQO}(0)$ em função do tempo de eletrólise usando dados da Figura IV.22. 87
- Figura IV.25** Influência da concentração de NaCl na degradação de fenol e clorofenóis (A) e do tempo de eletrólise na oxidação do fenol (B). Solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C, vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$. 90
- Figura IV.26** Influência do tempo de eletrólise na degradação de clorofenóis, para diferentes concentrações de NaCl. Solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C, vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$. 91
- Figura IV.27** Variação do pH em função do tempo de eletrólise na degradação de fenol e clorofenóis. Solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C, vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$. 95
- Figura IV.28** Influência do tempo de eletrólise na eficiência de corrente instantânea (ECI) para remoção de DQO na presença de diferentes concentrações de NaCl. Solução: 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C, vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$. 96
- Figura IV.29** Consumo de energia (CE) para remoção de DQO em função do tempo de eletrólise na presença de diferentes concentrações de NaCl. Solução: 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C, vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$. 97
- Figura IV.30** Teste de degradação acelerada do anodo de Ti/RuO_2 na presença e na ausência de fenol. NaCl 2 mol.L^{-1} , fenol 30 mg.L^{-1} , $i = 800 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $T = 25^\circ\text{C}$. 100

- Figura IV.31** Micrografias obtidas por MEV e espectro de EDS da superfície do eletrodo de Ti/RuO₂ utilizado nos ensaios de degradação acelerada: A) antes do ensaio; B) após 436 h na presença de 2 mol.L⁻¹ de NaCl; B1) aumento de 1000X da região esfoliada da Figura B; C) após 437 h na presença de 2 mol.L⁻¹ de NaCl e 30 mg.L⁻¹ de fenol. 101
- Figura IV.32** Voltamogramas cíclicos (A) de solução de NaCl 20 g.L⁻¹ na presença de 30 mg.L⁻¹ de fenol. E espectros de UV/Vis (B) obtidos após 60 min de eletrólise de solução de NaCl 20 g.L⁻¹ na presença de 30 mg.L⁻¹ de fenol em eletrodo de Ti/RuO₂ antes e após teste de degradação acelerada. Área anódica = 1,0 cm², $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C. 102
- Figura IV.33** Variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise na degradação de fenol e clorofenóis. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e V = 400 mL. 103
- Figura IV.34** Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol após 60 minutos de eletrólise usando Na₂SO₄ e NaCl em diferentes concentrações. Eletrodo: Ti/RuO₂, área anódica: 27 cm², temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. 104
- Figura IV.35** Influência do eletrólito de suporte na remoção da DQO em função do tempo de eletrólise. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, eletrólito de suporte: NaCl e Na₂SO₄, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e V = 400 mL. 105
- Figura IV.36** Influência do eletrólito de suporte na degradação de fenol em função do tempo de eletrólise. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, eletrólito de suporte: NaCl e Na₂SO₄, área anódica: 107 cm², temperatura: 26°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e V = 400 mL. 106
- Figura IV.37** Variação do pH e do potencial anódico em função do tempo de eletrólise na degradação de fenol e seus subprodutos. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_{inicial} = 5,3 e V = 400 mL. 107

Figura IV.38 Influência do eletrólito de suporte na eficiência de corrente instantânea para remoção de DQO. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, eletrólito de suporte: Na₂SO₄ e NaCl, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, 108
vazão: 0,23 mL.s⁻¹, i = 10 mA.cm⁻² e V = 400 mL.

Figura IV.39 Variação do consumo de energia (CE) para remoção de DQO em função do tempo de eletrólise usando diferentes eletrólitos de suporte. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, eletrólitos: Na₂SO₄ e NaCl área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, i = 10 mA.cm⁻² e 109
V = 400 mL.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Composição química média de algumas substâncias presentes na água produzida proveniente da bacia de Campos/RJ, recolhida no terminal marítimo de São Sebastião/SP (Lima, 2006) e limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA para descarte de efluentes em corpos hídricos.	8
Tabela II.2	Custo com disposição de água produzida nos Estados Unidos Bader (2007).	11
Tabela II.3	Potencial de formação de alguns agentes oxidantes (Bard <i>et al.</i> , 1985).	24
Tabela II.4	Desempenho de diferentes materiais de eletrodo no processo de eletrooxidação de poluentes orgânicos.	34
Tabela IV.1	Análise semi-quantitativa obtida por fluorescência de raio x dos óxidos de Sn e Sb presentes no filme de SnO ₂ dopado com 7% m/m de antimônio e calcinados em diferentes temperaturas.	57
Tabela IV.2	Comprimento de onda de alguns compostos clorofenólicos e hipoclorito de sódio.	75
Tabela IV.3	Compostos orgânicos identificados por CG/MS após diferentes tempos de eletrólise de 100 mg.L ⁻¹ de fenol na presença de 1, 10 e 20 g.L ⁻¹ de NaCl e suas respectivas siglas.	89
Tabela IV.4	Concentração de compostos fenólicos obtida após diferentes tempos de eletrólise e concentração de NaCl. Solução: 100 mg.L ⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm ² , temperatura: 26°C, vazão: 0,23 mL.s ⁻¹ , i = 10 mA.cm ⁻² e V = 400 mL.	92
Tabela IV.5	Concentração dos compostos orgânicos detectados após 5 e 360 min de eletrólise e limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA ^a para qualidade de águas salinas classe 1. Solução: 100 mg.L ⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L ⁻¹ de NaCl, área anódica: 107 cm ² , temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s ⁻¹ , i = 10 mA.cm ⁻² e	

	V = 400 mL.	94
Tabela IV.6	Consumo de energia específico para remoção de DQO e fenol na presença de diferentes concentrações de NaCl. Solução: 100 mg.L ⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm ² , temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s ⁻¹ , i = 10 mA.cm ⁻² , i = 10 mA.cm ⁻² e V = 400 mL.	98
Tabela IV.7	Concentração de fenol com sua respectiva concentração e o limite estabelecido pela resolução 357/2005 do CONAMA ^a para qualidade de águas salinas classe 1 na presença de diferentes eletrólitos de suporte. Solução: 100 mg.L ⁻¹ de fenol, eletrólitos: Na ₂ SO ₄ , área anódica: 107 cm ² , temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s ⁻¹ , i = 10 mA.cm ⁻² e V = 400 mL.	110
Tabela IV.8	Custo energético para remover 1 kg de DQO na presença de diferentes concentração de NaCl e tempos de eletrólise. Solução: 100 mg.L ⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm ² , temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s ⁻¹ , i = 10 mA.cm ⁻² e V = 400 mL..	112

LISTA DE SIGLAS

2,3,4,6-TCF – 2,3,4,6-tetraclorofenol

2,4,5-TCF – 2,4,5-triclorofenol

2,4,6-TCF – 2,4,6-triclorofenol

2,4-DCF – 2,4-diclorofenol

2,6-DCF – 2,6-diclorofenol

2-CF – 2-clorofenol

2-MF – 2-metilfenol

4-MF – 4-metilfenol

Abs – Absorbância

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials Standards

CE – Consumo Energético

CENPES – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras

CEP – Custo Energético do Processo

CG/MS – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Resolução

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPPE – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia

COT – Carbono Orgânico Total

DCA – Dicloroetano

DDB – Diamante Dopado com Boro

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DRX – Difração de Raio X

DSA – Anodos Dimensionalmente Estáveis

ECl – Eficiência de Corrente Instantânea

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia
EDXRF – Fluorescência de Raio X por Dispersão de Energia
F – Fenol
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IEN – Instituto de Engenharia Nuclear
IQ – Instituto de Química
LEA – Laboratório de Eletroquímica Aplicada
LEA – Laboratório de Eletroquímica Aplicada
M/C/Fe – Metal/Grafite/Ferro
MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica
NMP- Número Mais Provável
O/A – Óleo em Água
p-CF – *p*-clorofenol
PCF – Pentaclorofenol
PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S/A
PFR – Reator de Fluxo Pistonado
POA – Processos Oxidativos Avançados
SS – Sólidos Suspensos
SST – Sólidos Suspensos Totais
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
UN/SEAL – Unidade Sergipe/Alagoas
USEPA – United States Environmental Protection Agency
UV/VIS – Espectroscopia no Ultravioleta Visível
VC – Voltametria Cíclica

I - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o interesse pelo tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos vem crescendo substancialmente devido à limitada disponibilidade de água em diferentes regiões do planeta e ao aumento das restrições ambientais para descarte de efluentes. Esse fato se deve ao crescimento da atividade industrial em consequência da diversificação de inúmeros produtos que se tornaram essenciais para o bem-estar da sociedade moderna.

Existem diferentes tecnologias de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, tais como processos biológicos, físicos, químicos e eletroquímicos (Li *et al.*, 2005; Iniesta *et al.*, 2001; Comninellis e Nerini, 1995; Korbahti e Tonyolac, 2003; Ugurlu *et al.*, 2008). A escolha da tecnologia a ser utilizada depende da origem do efluente, da composição química, da localização da unidade de tratamento, do custo de capital, da qualidade final desejada para o efluente e da legislação ambiental local, entre outros (Comninellis e Nerini, 1995; Ugurlu *et al.*, 2008).

A tecnologia eletroquímica, através do uso de diferentes materiais de eletrodo, tem se mostrado uma alternativa eficiente e viável do ponto de vista econômico e ambiental no tratamento de diversos tipos de efluentes (Feng *et al.*, 2008; Borrás *et al.*, 2007; Yavuz e Koparal, 2006; Panizza *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2005; Comninellis e Pulgarin, 1993; Korbahti e Tanyolac, 2009).

Fenóis são compostos orgânicos encontrados em efluentes de diversas atividades industriais: petróleo (água produzida), corantes, farmacêutica, plásticos, metalúrgicas, etc (Iniesta *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2009; Abdelwahab *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2005). São compostos orgânicos resistentes a processos de tratamento convencional e, quando na presença de cloro, podem reagir durante o tratamento e produzir clorofenóis que são substâncias carcinogênicas e mais difíceis de serem degradadas (Polcaro *et al.*, 1999; Yavuz e Koparal, 2006; Awad e Abuzaid, 2000; Patel e Suresh, 2008).

A água produzida é um subproduto obtido nas operações de exploração e produção de petróleo e gás natural. Em muitos casos o volume de água produzida chega a ser 10 vezes maior que o volume de petróleo gerado (Li *et al.*, 2006). Em geral, esta água contém altas concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos, sólidos suspensos, elevada concentração de cloreto que pode variar de 15.000 a 300.000 mg.L⁻¹ (Fernandes Jr., 2002) e aditivos químicos, tais como inibidores de corrosão e surfatantes, adicionados durante as operações de produção. Diante da complexa composição química das águas produzidas, aliada ao seu potencial poluidor, surge a necessidade de tratá-las adequadamente de forma a enquadrá-las dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais para descarte ou para reutilizá-la no processo. Dependendo da composição final do efluente após o tratamento, a água poderá ser ainda utilizada em sistemas de irrigação (Ma e Wang, 2006).

O volume de água produzida varia de acordo com a maturidade do poço de petróleo. O teor de água associado ao óleo aumenta à medida que se aproxima o fim da vida econômica do poço (Li *et al.*, 2006; Bessa *et al.*, 2001). Entretanto, a quantidade de água não depende apenas da idade do poço, mas também da tecnologia utilizada no processo de extração do óleo e das características do reservatório. Estudo realizado pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) mostrou que são produzidos anualmente 11,7 bilhões de barris de água produzida por ano nos Estados Unidos (Li *et al.*, 2006; Bessa *et al.*, 2001). A Figura I.1 apresenta a previsão de produção de óleo e água produzida na Bacia de Campos, localizada na região norte do Estado do Rio de Janeiro/Brasil, maior produtor de petróleo em território brasileiro na atualidade.

Existem diversas tecnologias de tratamento de águas produzidas, dentre as quais se podem citar: centrifugação, filtração, flotação, hidrociclonagem, processos com membranas, processos biológicos e oxidativos avançados, entre outros (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006). No entanto, várias dessas formas de tratamento

não representam uma solução definitiva do problema, em consequência da geração de resíduos finais ainda fora do enquadramento às normas ambientais.

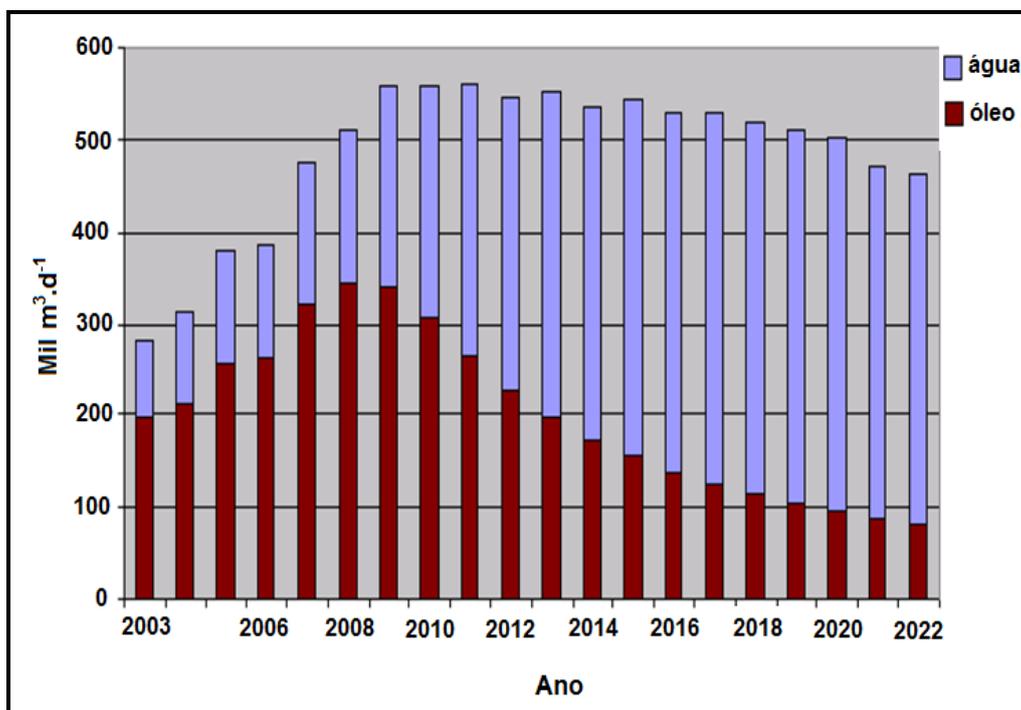


Fig.I.1: Previsão de produção de óleo e água produzida da Bacia de Campos localizada no Estado do Rio de Janeiro/Brasil. Fonte: Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006.

Diferentes materiais de eletrodo (Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 , Pt, Ti/PbO_2 , diamante dopado com Boro-DDB, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$) têm sido utilizados em células eletrolíticas para tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos (Kim *et al.*, 2002, Feng *et al.*, 2009, Borrás *et al.*, 2007, Yavuz e Koparal, 2006 ; Panizza *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2005 ; Comninellis e Pulgarin, 1991). Vários trabalhos (Andrade *et al.*, 2004; Borrás *et al.*, 2007; Grimm *et al.*, 1998; He e Mho, 2004; Ding *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2005; Kong, *et al.*, 2007) mostram que o eletrodo de SnO_2 dopado com Sb apresenta elevada eficiência para oxidação de poluentes orgânicos em função do alto sobrepotencial para geração de gás oxigênio, que favorece a formação de radicais OH que atuam na oxidação direta de compostos orgânicos. Por outro lado, o eletrodo de Ti/RuO_2 apresenta baixa eficiência no processo de degradação de substâncias orgânicas devido ao baixo sobrepotencial para geração de oxigênio e cloro, porém, é resistente à

corrosão em meio de alta salinidade. Por isso, é bastante utilizado pelas indústrias de cloro-soda e de tratamento de efluentes.

A oxidação de poluentes orgânicos por via eletroquímica pode ocorrer de duas maneiras: por oxidação direta ou indireta (Chen, 2006; Panizza *et al.* 2000; Iniesta *et al.*, 2001; Bejankiwar *et al.*, 2005; Malpass *et al.*, 2006; Comninellis e Nerini, 1995 Fierro *et al.*, 2008). Na oxidação direta, os poluentes orgânicos são degradados diretamente na superfície do eletrodo; logo, a eficiência do processo de degradação depende das propriedades eletrocatalíticas do material (Chen, 2004). Na oxidação indireta, a degradação ocorre através dos agentes oxidantes formados durante a eletrólise, tais como o gás cloro/hipoclorito gerados em meio de cloreto. Durante a degradação eletroquímica de 1,2-dicloroetano (DCA) em anodo de aço inoxidável, Bejankiwar *et al.* (2005) mostraram que a degradação de DCA aumentou linearmente com o aumento da concentração de NaCl devido à presença do íon hipoclorito gerado em solução (Iniesta *et al.*, 2001; Costa e Olivi, 2009; Comninellis e Nerini, 1995).

Li *et al.* (2005) utilizaram anodos de Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ e Pt para degradação eletroquímica de fenóis em meio de sulfato. Os resultados mostraram que, apesar da degradação do fenol ocorrer nos três tipos de anodo, existe uma diferença significativa na eficiência de degradação. A oxidação completa do fenol usando o anodo de Ti/RuO₂ só ocorreu após 36 h, enquanto que, com os anodos de Pt e Ti/SnO₂-Sb foram necessárias apenas 18 e 5h, respectivamente. Para Rodrigues e Olivi (2003) as lacunas de oxigênio e os elétrons livres presentes no óxido de estanho dopado com Sb aumentam a condutividade do óxido, o que conseqüentemente melhora as propriedades eletrocatalíticas do material. O método de preparação e a temperatura de calcinação do anodo de Ti/SnO₂-Sb também podem influenciar na eficiência para degradação de fenóis e na resistência à corrosão (Ding *et al.*, 2007). Não se observou na literatura, um consenso quanto à temperatura de calcinação e o método de preparação de anodo de SnO₂ dopado com Sb adequado para fins eletroquímicos

(Comninellis, 1994; Grimm *et al.*, 1998; He e Mho, 2004; Kong *et al.*, 2007; Ding *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2008).

Para o tratamento eletroquímico de água produzida, Ma e Wang (2006) utilizaram eletrodos do tipo metal/grafite/ferro (M/C/Fe) e após 6 min de eletrólise, obtiveram uma redução de 90% da DQO e remoção de 99% dos sólidos suspensos com uma taxa de corrosão anódica de 0,02 mm.ano⁻¹. Santos *et al.* (2006) utilizaram eletrodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ no tratamento de água produzida proveniente do separador óleo/água da PETROBRAS/UN-SEAL e obtiveram 57% de remoção da DQO após 70 h de eletrólise a 50°C, aplicando uma densidade de corrente de 100 mA.cm⁻². Iniesta e colaboradores (2001) observaram que a corrosão anódica durante a degradação de fenol depende da densidade de corrente, tipo de eletrólito e do material anódico utilizados. Quando foi empregado anodo de PbO₂-Bi observaram que, a corrosão do Pb e Bi aumentou com o aumento da concentração de cloreto.

As restrições ao uso de processos eletroquímicos para degradação de compostos orgânicos em meio cloreto se devem à escassez de materiais de eletrodo que sejam eficientes no processo de degradação de poluentes organoclorados e ao mesmo tempo resistentes à corrosão em meio de alta salinidade.

I.1 – OBJETIVOS

I.1.1 – Gerais

A oxidação de compostos orgânicos em meio de cloreto se constitui em um grande obstáculo para o uso da tecnologia eletroquímica no tratamento de águas produzidas, devido à formação de compostos organoclorados que, em geral, são mais tóxicos que os compostos orgânicos originais. Outro fator limitante no uso desta tecnologia se deve à corrosão. Vários trabalhos na literatura citam que o eletrodo de Ti/RuO₂ apresenta baixa eficiência para degradação de fenóis, porém elevada resistência à corrosão em comparação com o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb. No entanto, à

resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb e o desempenho do eletrodo de Ti/RuO₂ para degradação de fenóis dependem das condições experimentais aplicadas. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência de diversos parâmetros, tais como tempo de eletrólise, densidade de corrente, área anódica, concentração de cloreto e tipo de eletrólito de suporte no desempenho dos eletrodos de Ti/RuO₂ (comercialmente disponível) e Ti/SnO₂-Sb (produzido em laboratório com diferentes temperaturas de calcinação do filme) para degradação de fenóis usando sistema em batelada e reator de fluxo pistonado em batelada com reciclo contínuo, visando futura aplicação no tratamento de água produzida na exploração de petróleo, para reutilização desta no processo ou para descarte, de acordo com as normas ambientais em vigor.

I.1.2 – Específicos

- ✓ Preparação do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb pelo método Pechini usando diferentes temperaturas de calcinação;
- ✓ Caracterização morfológica e eletroquímica do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C;
- ✓ Avaliação da resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C durante a degradação de fenóis em meio de cloreto;
- ✓ Estudo comparativo de eletrodo de Ti/SnO₂-Sb e eletrodo de Ti/RuO₂, analisando a influência do tempo de eletrólise, densidade de corrente, área anódica na degradação de fenóis em meio de cloreto usando sistema de batelada;
- ✓ Análise da influência da concentração de cloreto e do tipo de eletrólito de suporte (NaCl e Na₂SO₄) na degradação de fenóis usando eletrodo de Ti/RuO₂ em reator de fluxo pistonado em batelada com reciclo contínuo.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 - Água produzida e meio ambiente

As águas produzidas na exploração de petróleo podem causar diversos problemas ambientais, sociais e econômicos devido à sua composição química, toxicidade e volume de efluente gerado. Estes problemas são decorrentes do caráter altamente poluidor dessas águas que, em geral, contêm uma grande variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos. Apresentam temperatura maior que a ambiente, elevada salinidade, sólidos suspensos, gases dissolvidos, bactérias, etc.

A composição química das águas produzidas depende da composição do petróleo do qual a água foi originada e da tecnologia empregada no processo de produção do óleo. A Tabela II.1 apresenta a composição química média de algumas substâncias presentes na água produzida proveniente da Bacia de Campos/RJ (Lima, 2006), bem como os limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para descarte de efluentes em corpos hídricos.

Durante a exploração de petróleo, produtos químicos são adicionados no poço para aumentar a eficiência de extração do óleo, assim como evitar danos aos equipamentos utilizados. Dentre estes produtos, estão: inibidores de corrosão e de incrustação, desemulsificantes, polieletrólitos, etc. Isso contribui para o aumento da periculosidade do efluente. Por isso, quando as águas produzidas são descartadas inadequadamente nos corpos hídricos, causam sérios impactos ambientais, alterando toda a biodiversidade aquática. Como consequência afetam a saúde humana através da contaminação da cadeia alimentar. Em contrapartida, surgem os problemas sociais (comprometimento da atividade pesqueira) devido à contaminação dos rios, lagos e mares, fonte de renda para a comunidade localizada às margens desses ambientes afetados, que por causa da poluição migram para outras áreas não afetadas.

Tabela II.1 - Composição química média de algumas substâncias presentes na água produzida proveniente da bacia de Campos/RJ, recolhida no terminal marítimo de São Sebastião/SP (Lima, 2006) e limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA para descarte de efluentes em corpos hídricos.

Substâncias	Água produzida Teor médio (mg.L⁻¹)	Teor máximo permitido para descarte (mg.L⁻¹)
Óleos e graxas	143,0	20
Fenóis*	6,0	0,5**
Sulfetos	31,0	1,0 em S
Amônia	65	20,0 em N
Clorofórmio	-	1,0
Benzeno***	450,3	0,051 ^a
Pentaclorofenol	-	0,003 ^a
2-clorofenol	-	0,15 ^a
2,4,6-triclorofenol	-	0,0024 ^a
Dicloroetano	-	1,0
Tetracloroetano de carbono	-	1,0
Tricloroetano	-	1,0
Manganês dissolvido	1,5	1,0
Ferro dissolvido	5,9	15,0
Cromo total	7700	0,5
Alumínio	< 0,5	não citado
Estanho total	< 0,05	4,0
Antimônio	< 0,05	não citado

* Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina).

** C₆H₅OH;

*** Concentração presente na amostra de água produzida recolhida em abril/2002;

a) valor máximo estabelecido pela Resolução 357/05 para águas salinas classe 1.

II.2 – Compostos fenólicos: impactos ambientais

De acordo com resultado de CG/MS obtido por Li *et al.* (2006), a água produzida contém vários compostos fenólicos, conforme se observa na Figura II.1, que apresenta os compostos orgânicos presentes em água produzida oriunda de campo de petróleo de Xianhe Shouzhnan/China.

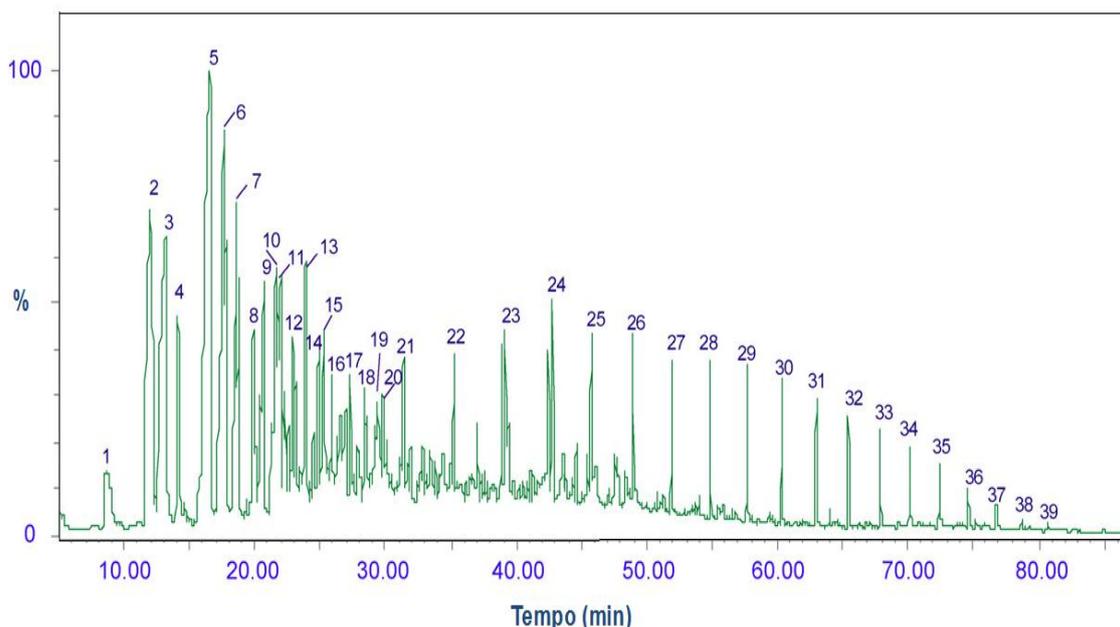


Fig.II.1: Cromatograma de CG/MS de uma água produzida proveniente de Xianhe Shouzhnan/China Li *et al.* (2006). Picos: 1) fenol, 2) a 19) compostos fenólicos, 20) 1-cloro-hexadecano, 21) *n*C15, 22) *n*C16, 23) *n*C17, 24) *n*C18, 25) *n*C19, 26) *n*C20, 27) *n*C21, 28) *n*C29, 29) *n*C23, 30) *n*C24, 31) *n*C25, 32) *n*C26, 33) *n*C27, 34) *n*C28, 35) *n*C29, 36) *n*C30, 37) *n*C31, 38) *n*C32, 39) *n*C33.

Fenóis são compostos aromáticos contendo uma ou mais hidroxila diretamente ligadas ao anel aromático. Estes compostos são altamente resistentes à degradação e, quando na presença de cloro, podem reagir durante o tratamento e produzir clorofenóis que são substâncias carcinogênicas.

Baixas concentrações de fenol na água são indesejáveis, podendo contaminar peixes e, em altas concentrações, não apenas matam peixes, mas destroem toda a vida aquática. Concentrações entre 1 e 10 mg.L⁻¹, são tóxicas aos peixes, e provocam

sabor e cheiro desagradáveis na água. Ao homem, uma concentração de 13 mg.kg^{-1} massa corporal causa efeitos tóxicos. No Brasil, o limite permitido para descarte de fenol em rios é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, segundo a resolução 357/05 do CONAMA.

II.3 – Problemas econômicos gerados pelas águas produzidas

As águas produzidas também geram grandes problemas de ordem econômica, não apenas para a população e para o meio ambiente, mas também para as empresas de produção de petróleo, devido aos seguintes problemas relacionados abaixo (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006):

- Terminais marítimos: corrosão de dutos, danos em bombas e tanques, redução da capacidade de armazenamento do óleo, sobrestadia de navios, paradas freqüentes para manutenção;
- Navios: custo de manutenção elevado, descarte de água em desacordo com as normas ambientais;
- Refinarias: maior tempo de preparo de tanques, aumento da carga poluente e impossibilidades de reuso da água, imobilização de tanques;
- Produção e transporte: superdimensionamento das instalações (coleta, transferência, armazenamento);
- Refino: geração de ácido clorídrico, envenenamento dos catalisadores causados pelos sais de sódio, consumo de produtos químicos e impossibilidade de reuso da água, perda de eficiência no craqueamento catalítico.

A Tabela II.2 apresenta os custos com disposição de água produzida nos Estados Unidos, segundo estudo realizado por Bader (2007).

Tabela II.2 - Custo com disposição de água produzida nos Estados Unidos (Bader, 2007).

Estado	N° de instalações	Método de disposição	Custo (U\$/Barril)*
Kentucky	1	poços	1,0
Lousiana	23	poços	0,2-4,5
Novo México	1	poços	0,69
Utah	5	evaporação	0,5-0,75
Oklahoma	1	poços	0,30
Texas	9	poços	0,23-4,5
Wyoming	10	evaporação	0,50-2,5

* valores em dólares cotados em 1997.

II. 4 - Reinjeção de água produzida

A reinjeção de água produzida em poços de petróleo vem crescendo acentuadamente ao longo das últimas décadas, e tem se tornando uma prática comum na produção de petróleo em áreas *offshore*, conforme mostra a Figura II.2.

O aumento da reinjeção de água produzida no processo de exploração de petróleo se deve às restrições ambientais para descarte no mar, uma vez que estudo realizado por Bader (2007) mostrou que, do ponto de vista econômico e operacional, é preferível descartar a água produzida e captar água do mar para injeção em poços de petróleo, em função da composição química das águas produzidas, que requerem tratamento minucioso antes de serem reinjetadas. A Figura II.3 apresenta um esquema de uma estação de tratamento de água produzida *offshore* para reinjeção em poços de petróleo (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).

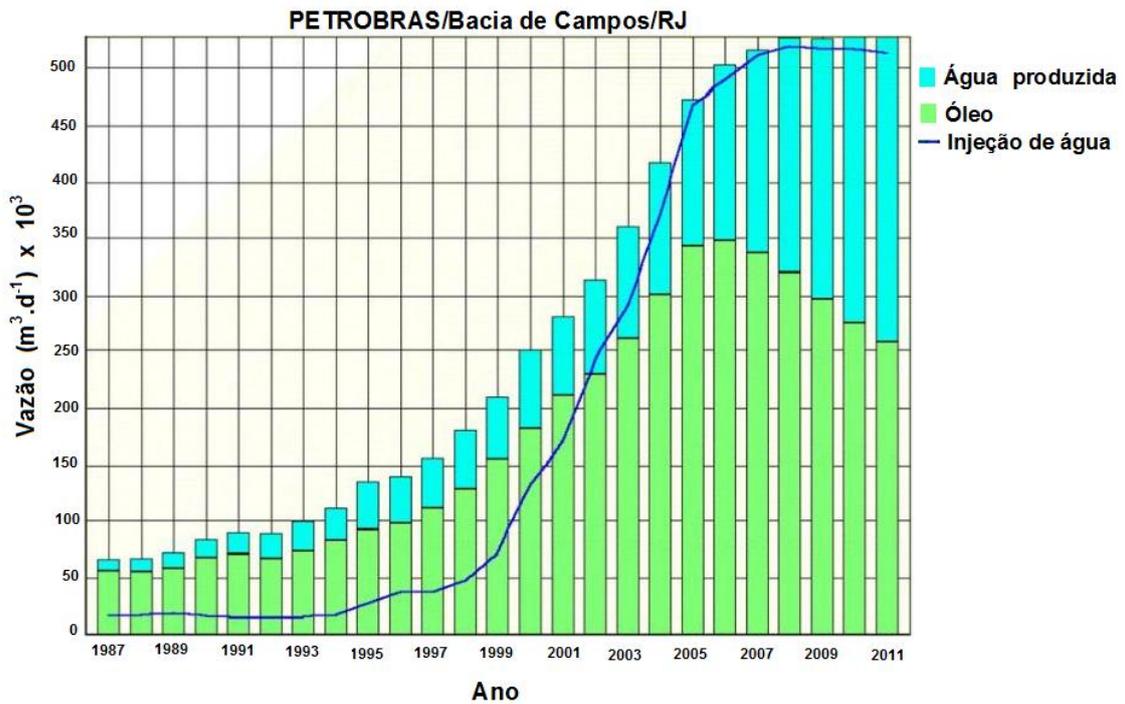


Fig. II.2: Volume em m^3 por dia de petróleo e água produzida reutilizada na Bacia de Campos/RJ (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).

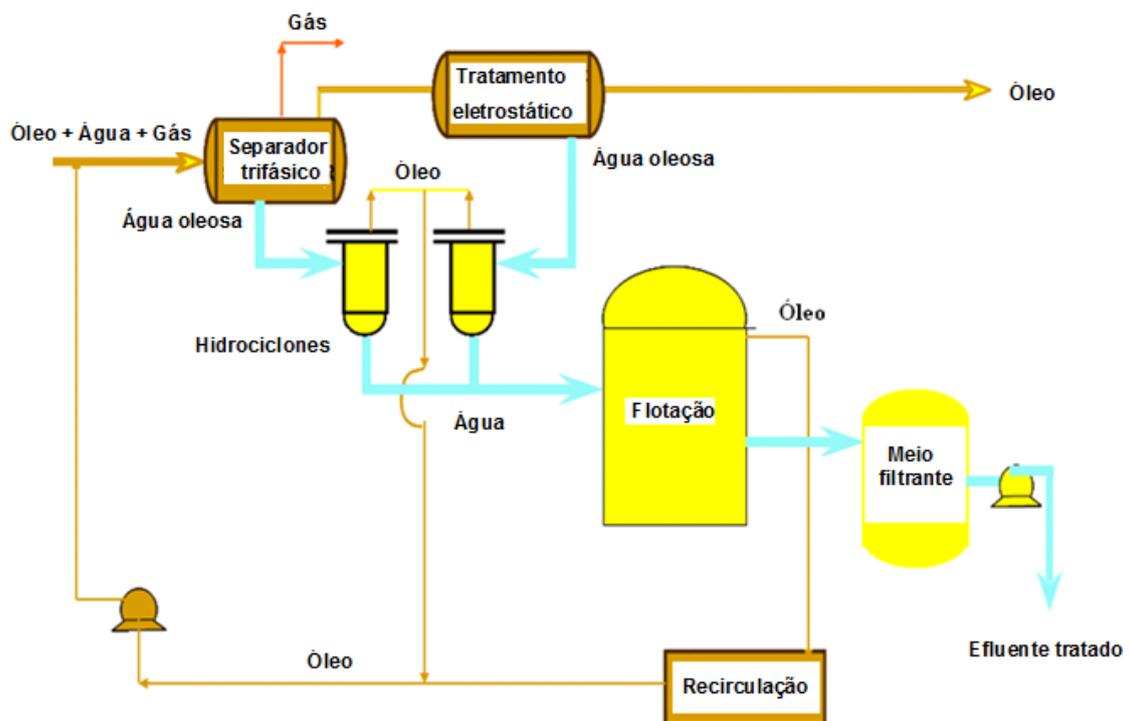


Fig.: II.3: Estação de tratamento de águas produzidas em áreas *offshore* para reinjeção em poços de petróleo (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).

Existem vários obstáculos no tratamento de águas produzidas para reinjeção, devido às diferentes características das regiões de produção de petróleo. Sabe-se que a composição química das águas produzidas depende das propriedades físico-químicas do poço de petróleo onde foi gerada. As características de cada reservatório dependem das condições geográficas de formação do óleo. Com isso, as águas produzidas ao chegarem às estações de tratamento apresentam diferentes condições de: temperatura, pressão, pH, composição química, etc. Conseqüentemente, quando tratadas e reinjetadas, podem causar incompatibilidade ao serem misturadas com a água de formação existente dentro do reservatório, que possui características diferentes. Desta forma, o tratamento inadequado das águas produzidas para fins de reinjeção, implica em redução do volume de água reinjetada e entupimento dos poros do reservatório, dificultando o processo de extração, e levando à corrosão de equipamentos, entre outros problemas.

Segundo Bader (2007) a qualidade das águas produzidas para reinjeção é medida em termos de sólidos suspensos totais (SST) e da relação volumétrica óleo/água (O/A). Em geral, é necessária uma concentração inferior a 10 mg.L^{-1} de TSS e 42 mg.L^{-1} de O/A. No Brasil, de acordo com dados do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES) as águas produzidas para reinjeção devem apresentar os seguintes parâmetros: $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de sólidos suspensos, $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de óleos e graxas, 10 ppb de oxigênio dissolvido, $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfeto, $50,0 \text{ NMP/mL}$ de bactérias redutoras de sulfato, 5000 NMP/mL de bactérias identificadas, entre outros (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).

Silva (2006) estudou o tratamento eletroquímico de água de lastro com o objetivo de degradar as bactérias presentes no efluente através de hipoclorito (íon OCl^-) gerado eletroquimicamente. Após 20 min de eletrólise foi constatada a degradação de 100% das bactérias. Nesta pesquisa, o autor observou ainda que o hipoclorito gerado a partir da eletrólise direta da água do mar poluída apresentou maior eficiência no processo de desinfecção em relação ao hipoclorito comercial.

II.5 – Tratamento de águas produzidas

Para Bader (2007) a remoção de hidrocarbonetos, produtos químicos, metais pesados e sólidos suspensos das águas produzidas depende da forma como estas substâncias estão presentes no efluente, ou seja, do limite de solubilidade dos compostos orgânicos em água, da volatilidade, do peso molecular, do tamanho de partícula, etc.

Óleo cru é constituído basicamente por cinco classe de compostos orgânicos: 1) parafinas normais e ramificadas, 2) aromáticos mononucleares, 3) aromáticos polinucleares, 4) compostos naftênicos e policicloparafinas e 5) compostos contendo heteroátomos: enxofre, oxigênio e nitrogênio. Os compostos aromáticos mononucleares apresentam maior solubilidade em água que parafinas normais ou ramificadas. Quanto menor o peso molecular, maior a volatilidade e solubilidade (Bader, 2007). A solubilidade do benzeno em água a 25 °C é 1,78 mg.L⁻¹, sendo que o grau de solubilidade diminui com o aumento do número de anéis, conseqüentemente maior será a resistência à degradação.

Os óleos pesados são formados predominantemente de compostos aromáticos polinucleares, policicloparafinas e parafinas. Esses compostos são praticamente insolúveis em água e possuem pressão de vapor extremamente baixa. Do ponto de vista de reinjeção de água em poços de petróleo, esses compostos são facilmente removidos das águas produzidas. Entretanto, a presença de altas concentrações de heteroátomos, que apresentam baixa solubilidade em água, aumenta a quantidade de sólidos suspensos, o que exige um maior número de etapas no tratamento, que inevitavelmente aumentam os custos (Bader, 2007).

O óleo em água produzida está presente na forma de: 1) óleo livre, ou seja, gotas maiores que 100 µm (tais como os aromáticos polinucleares, praticamente insolúveis em meio aquoso), 2) óleo disperso, com tamanho variando entre 20 e 100 µm, e 3) óleo microemulsionado (Bader, 2007).

O CONAMA, através da resolução 357/2005, estabelece os limites de concentração para lançamentos de efluentes no meio ambiente e em função das baixas concentrações permitidas para descarte, é necessário utilizar diferentes tecnologias para enquadrar o efluente dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais.

II.5.1- Tecnologias utilizadas no tratamento de águas produzidas

Conforme mostra a Figura II.4, várias são as tecnologias disponíveis para o tratamento de águas produzidas na exploração de petróleo. Observa-se que na sua maioria os processos adotados são físicos. Isso se deve ao fato das tecnologias tradicionais serem focadas apenas na remoção de sólidos suspensos e óleos e graxas, que podem ser removidos de forma eficiente por filtração e/ou outras técnicas de separação. Segundo Lima (2006), as águas produzidas são tratadas por três rotas básicas, as quais têm como finalidade remover óleo residual, gases, sólidos suspensos e eliminar microorganismos.

Em função de não destruir a matéria orgânica nem tão pouco eliminar microorganismos, os processos físicos são acoplados a métodos químicos, capazes de degradá-los. Geralmente, os processos físicos são utilizados como uma primeira etapa no processo de tratamento de efluentes.

Recentemente, os processos físicos utilizando membranas e hidrociclonagem estão se tornando a nova tendência mundial no tratamento de águas produzidas. No entanto, é preciso ter em mente que os métodos utilizando membranas são tecnologias que apresentam alto custo, e que apenas fazem a separação (sólido/água ou óleo/água) sem destruir a matéria orgânica. São tecnologias eficientes, no assunto para as quais foram desenvolvidas, porém quando a questão é meio ambiente e cumprimento das leis para descarte, surge à necessidade de eliminação da matéria orgânica, e neste caso é preciso recorrer a métodos biológicos, químicos e

eletroquímicos para se atingir os limites de concentração para descarte estabelecido pela legislação ambiental.

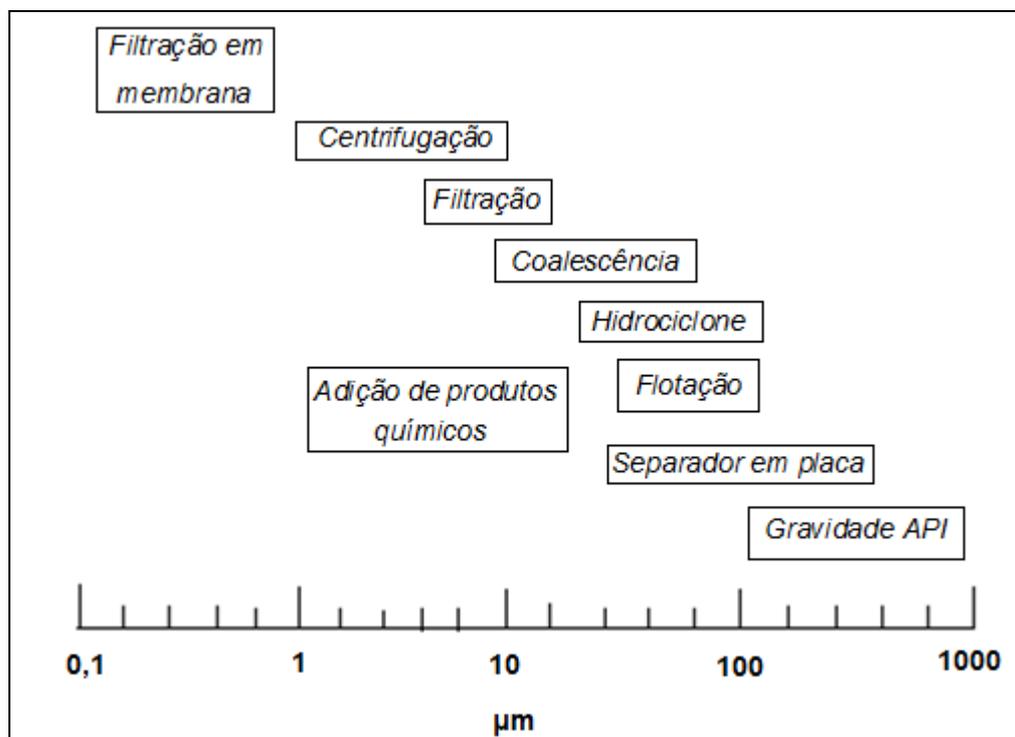


Fig. II.4: Tecnologias de tratamento de águas produzidas para diferentes tamanhos de contaminantes (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).

Em consequência do volume gerado de águas produzidas, dos impactos ambientais e do aumento das restrições definidas pela resolução 357/2005 do CONAMA, surge a imensa necessidade de se desenvolver e/ou aperfeiçoar tecnologias para o tratamento de águas produzidas que sejam eficientes e ao mesmo tempo compatíveis ambientalmente.

II.5.2 – Processos vs. águas produzidas

Os processos biológicos costumam ser bastante utilizados no tratamento de efluentes industriais. Esses métodos têm as vantagens de não introduzir novos poluentes, uma vez que a adição de reagentes químicos é realizada apenas como nutriente para os microorganismos e apresentam baixo custo de insumos e de capital. Entretanto, dependendo das características do efluente, o tratamento biológico não é

viável, principalmente quando existe a presença de poluentes orgânicos recalcitrantes, geralmente encontrados em efluentes industriais, e também pela necessidade de uma grande área disponível, principalmente para os métodos aeróbicos. No caso das águas produzidas, a inviabilidade do uso de processos biológicos se deve à problemática da aclimatação dos microorganismos em meio de elevada salinidade e temperatura e devido ao longo tempo de tratamento, necessário para degradação total dos poluentes recalcitrantes.

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa eficaz no tratamento de vários tipos de efluentes. Os POA são baseados na geração de radical hidroxila (OH) que possui elevado poder oxidante, promovendo a degradação de poluentes orgânicos em um curto intervalo de tempo. Dentre os POA's mais utilizados estão os que fazem uso de: hipoclorito, cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio. A Figura II.5 apresenta um esquema simplificado de uma estação de tratamento de água produzida proveniente de terminais/campos de terra para descarte, onde se observa o uso de peróxido de hidrogênio no tratamento.

Processos fotocatalíticos utilizando semicondutores têm sido utilizados como tecnologias de oxidação avançada para degradação de poluentes orgânicos presentes em águas produzidas, apresentando bons resultados (Laine e Cheng, 2007; Bessa *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2006). No entanto, esses métodos fazem uso de luz ultravioleta, o que torna o processo de alto custo e, além disso, existem os problemas associados à desativação do catalisador (Laine e Cheng, 2007).

Bessa *et al.* (2001) utilizaram a tecnologia fotocatalítica com peróxido de hidrogênio e óxido de titânio (TiO₂), para remoção de poluentes orgânicos presentes nas águas produzidas provenientes da Bacia de Campos/RJ. Antes da fotocatalise, o efluente foi clarificado e filtrado e os resultados de CG/MS mostraram que, após 60 min de tratamento houve redução significativa do número de substâncias orgânicas presentes no efluente.

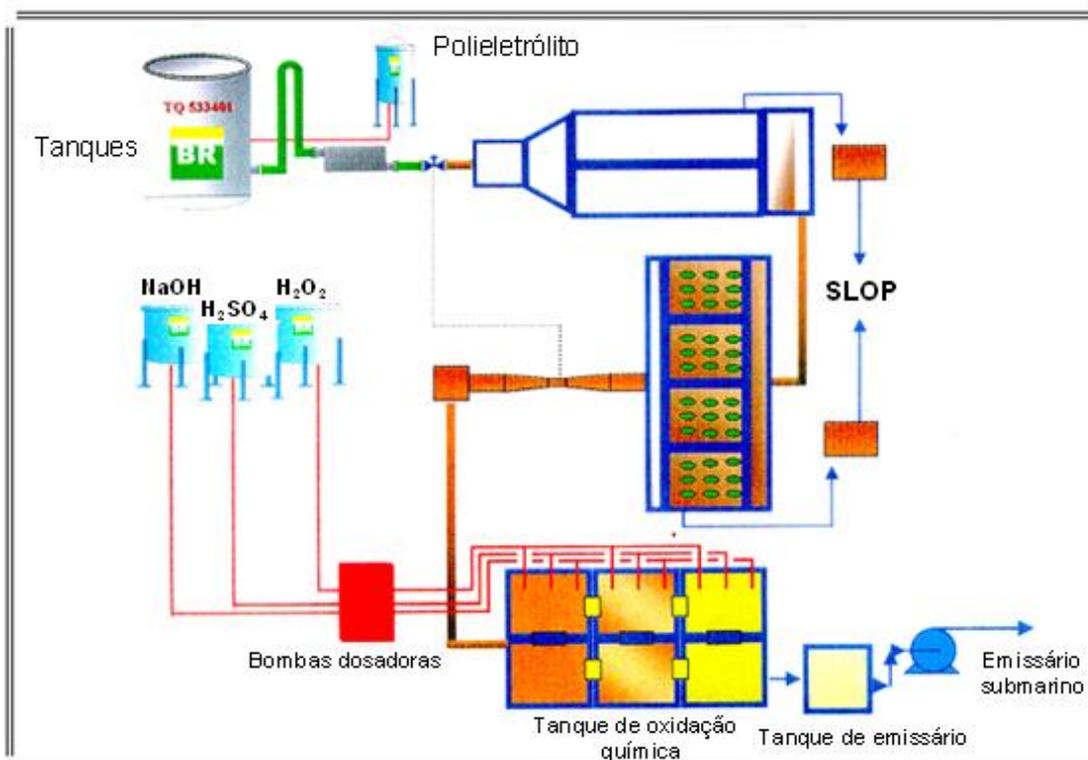


Fig. II.5: Estação de tratamento de água produzida proveniente de terminais/campos de terra para descarte (Pereira Jr./PETROBRAS/CENPES, 2006).

A degradação de poluentes orgânicos em águas produzidas na presença de alta concentração de cloreto (19.000 mg.L^{-1}) usando a tecnologia fotoeletrocatalítica com TiO_2 foi estudada por Li *et al.* (2006). Inicialmente, a amostra foi acidificada a pH 2,0 e decantada. Os resultados obtidos utilizando a solução sobrenadante mostraram que após 30 minutos de tratamento apenas 23,3% da DQO foi removida. Contudo, quando peróxido de hidróxido foi adicionado, a remoção passou a ser superior a 80%.

Para Comninellis e Pulgarin (1993) a oxidação química através do uso de fortes agentes oxidantes reduz a concentração de poluentes orgânicos, porém, a remoção completa do carbono orgânico total (COT) torna-se mais difícil.

II.6 – Degradação de poluentes orgânicos: oxidação química vs. eletroquímica

A oxidação eletroquímica apresenta rotas de degradação de compostos orgânicos semelhante à oxidação química; porém, na eletroquímica o principal

reagente é o elétron, não havendo necessidade de adição de reagente. De acordo com Comninellis e Pulgarin (1993) a taxa de remoção de COT obtida por via eletroquímica utilizando eletrodo de platina é superior à obtida pela oxidação química usando peróxido de hidrogênio.

Comninellis (1994) estudou a degradação de fenol através da oxidação química e eletroquímica utilizando H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (reagente de Fenton) e eletrodos de Pt e SnO_2 , respectivamente. Sabe-se que a técnica de oxidação utilizando reagente de Fenton ocorre de duas maneiras:

- à temperatura ambiente com excesso de H_2O_2 , ou
- em temperatura elevada, 140°C , pressão de 5 bar e com adição contínua de H_2O_2 ;

Os resultados mostraram que a taxa de remoção de COT utilizando o reagente de Fenton à temperatura ambiente foi de 30%, enquanto que a obtida com o eletrodo de Pt foi de 60%. Taxa de remoção superior a 90% com baixa formação de intermediários aromáticos foi obtida na presença do reagente de Fenton a 140°C e 5 bar. Com o eletrodo de SnO_2 a remoção também foi superior a 90%.

II.6.1 – Tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes industriais: oxidação de poluentes orgânicos

A tecnologia eletroquímica é bastante versátil, oferece diversas maneiras para remediar problemas ambientais; dentre as quais se podem citar a: eletroflotação, eletrocoagulação (bastante usada em sistemas de tratamento de água), eletrorrecuração e eletrooxidação.

Com o aumento das restrições para descarte de efluentes no meio ambiente, a tecnologia eletroquímica vem sendo bastante investigada nas últimas duas décadas, alcançando uma posição que é comparável com outras tecnologias em termos de custo e eficiência. Apresenta baixo custo operacional e os metais podem ser recuperados na forma pura.

II.6.2 – Eletrocoagulação

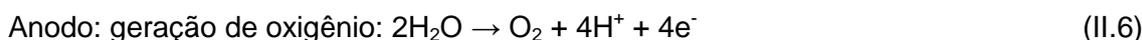
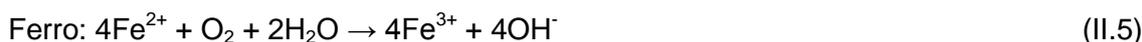
A eletrocoagulação é uma técnica muito utilizada em estações de tratamento de água para consumo humano e para tratar efluentes derivados das indústrias de alimentos, mineração, têxtil, etc. (Ugurlu *et al.*, 2007; Ma e Wang, 2006; Santos *et al.*, 2006; Chen, 2004). O processo se baseia na geração de flóculos de hidróxidos metálicos *in situ* através do uso de eletrodos solúveis (alumínio ou ferro). Os poluentes são adsorvidos nos flóculos, e as bolhas de gás hidrogênio e oxigênio produzido no catodo e no anodo, respectivamente, favorecem a sua ascensão até a superfície do reator. As reações (II.1 a II.7) mostram as reações que estão presentes na eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio e ferro, em função do pH da solução (Chen, 2004).



Em meio alcalino:



Em meio ácido:



Em relação aos métodos tradicionais de floculação e coagulação, a eletrocoagulação tem a vantagem de remover partículas coloidais de maneira eficiente, produzindo pouco resíduo (Chen, 2004).

Ugurlu *et al.* (2007) usaram a eletrocoagulação para remover lignina e fenol presentes em efluente da indústria de papel. Os resultados mostraram que após 3 minutos, a remoção de fenol foi 92% utilizando eletrodo de alumínio. Com o eletrodo de ferro a remoção foi de 99% após 7 minutos de tratamento. A remoção de DQO com

o eletrodo de alumínio foi de 75%, superior ao do ferro, com 55%. A alta remoção da DQO pode ser atribuída à remoção de sólidos suspensos e à precipitação de moléculas orgânicas dissolvidas como compostos organometálicos. Os autores observaram que, para ambos os eletrodos, a remoção de fenol e da coloração da solução aumenta com elevação da densidade de corrente, devido à maior oxidação do anodo (alumínio ou ferro). Porém, observaram que, quanto maior o tempo de eletrólise, maior foi o consumo energético do processo.

Utilizando a tecnologia eletroquímica para o tratamento de águas produzidas Ma e Wang (2006) observaram que a eletrocoagulação contribuiu para a remoção de 99% das bactérias usando eletrodo de ferro após um tempo de retenção de 3 minutos. De acordo com Chen (2004) a presença de NaCl aumenta a eficiência do processo devido à formação de agentes oxidantes, além de reduzir o consumo energético em função do aumento da condutividade da solução.

II.6.3 – Eletroflotação

Na eletroflotação os poluentes orgânicos presentes no efluente são flotados até a superfície do reator pelas bolhas de gás hidrogênio e oxigênio, geradas no catodo e anodo, respectivamente, pela eletrólise da água. Neste processo, a densidade de corrente é uma das variáveis mais importantes, uma vez que, quanto maior a densidade de corrente aplicada menor será o tamanho das bolhas produzidas (Cheng, 2004).

Chen *et al.* (2002) utilizaram a eletroflotação acoplada à eletrocoagulação para o tratamento de efluente industrial contendo 710 mg.L^{-1} de óleo, 330 mg.L^{-1} de sólidos suspensos (SS) e 2.120 mg.L^{-1} de DQO. Para tal, foram utilizados três eletrodos de alumínio e um de $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Após 30 minutos, aplicando uma carga de $0,5 \text{ F.m}^{-3}$, 98% do óleo foi removido, enquanto que, a concentração residual de SS foi 17 mg.L^{-1} após 3 F.m^{-3} . Os autores observaram que a DQO no efluente diminuiu com o aumento da carga aplicada, em função do aumento da concentração de flocos de

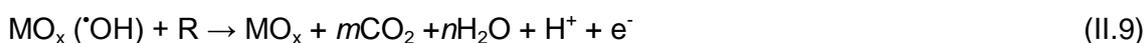
Al(OH)₃ formados na eletrocoagulação favorecer a adsorção dos poluentes orgânicos solúveis. Uma outra possibilidade, não citada pelos autores, pode ser atribuída à redução do tamanho de bolhas geradas na eletroflotação com o aumento da densidade de corrente aplicada, que conseqüentemente, favorece a remoção de partículas finas, contribuindo para maior remoção da DQO.

II.6.4 – Eletrooxidação

As pesquisas sobre eletrooxidação para o uso no tratamento de efluentes surgiram no século XIX com as investigações da degradação eletroquímica de cianeto (Chen, 2004). Nas últimas duas décadas os estudos estão sendo focados na eficiência de oxidação de vários poluentes orgânicos em diferentes tipos de eletrodos, assim como no aperfeiçoamento da atividade eletrocatalítica, estabilidade química e mecânica de materiais de eletrodo, mecanismos e cinética de degradação de compostos orgânicos via eletrooxidação.

Segundo (Chen, 2006; Panizza *et al.* 2000; Comninellis, 1994; Iniesta *et al.*, 2001; Awad e Abuzaid, 2000; Iniesta *et al.*, 2001; Bejankiwar *et al.*; Malpass *et al.*, 2006; Comninellis e Pulgarin, 1993) a oxidação de poluentes orgânicos através da tecnologia eletroquímica pode ocorrer de duas maneiras: por oxidação direta ou indireta.

Na eletrooxidação direta, os poluentes orgânicos são degradados diretamente na superfície do eletrodo através do “oxigênio ativo” adsorvido fisicamente (radical hidroxila, OH[•]) conforme mostra as reações II.8 a II.10, ou através do “oxigênio ativo” adsorvido quimicamente na superfície do eletrodo (MO_{x+1}), de acordo com as reações II.11 a II.13.





O radical fisicamente adsorvido (OH^\cdot) gerado através da reação (II.9) é mais eficiente na degradação de poluentes orgânicos que o MO_{x+1} , quimicamente adsorvido, devido à reação de geração de oxigênio (reação II.13) na superfície do eletrodo. Neste caso, é necessário utilizar eletrodos que apresentem um alto sobrepotencial para geração de oxigênio para que as reações II.9 e II.12 procedam com maior eficiência de corrente (Chen, 2004).

Na eletrooxidação indireta, os poluentes orgânicos são oxidados através dos agentes oxidantes gerados eletroquimicamente. Em meio de cloreto, os íons Cl^- são oxidados a Cl_2 e subsequentemente são convertidos a íons ClO^- em valores de pH neutro ou levemente alcalino. O processo ocorre de acordo com o mecanismo abaixo, reações II.14 a II.16 propostos por Bejankiwar *et al.* (2005).



O ácido hipocloroso ($pK_a = 7,53$) também está em equilíbrio com o íon hipoclorito de acordo com a reação II.17. Desta forma o ClO^- participa no processo de oxidação via a reação II.18.



A Tabela II.3 apresenta o potencial de formação de alguns agentes oxidantes que podem ser gerados eletroquimicamente em solução (Bard *et al.*, 1985).

Tabela II.3: Potencial de formação de alguns agentes oxidantes (Bard *et al.*, 1985).

Oxidante	Potencial de formação (V)*
H ₂ O/·OH (radical hidroxila)	2,80
O ₂ /O ₃ (ozônio)	2,07
H ₂ O/H ₂ O ₂ (peróxido de hidrogênio)	1,77
HO ₂ [·] /OH ⁻	0,87
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (dióxido de cloro)	1,58
Cl ⁻ /Cl ₂ (cloro)	1,36
H ₂ O/O ₂ (oxigênio)	1,23
HClO/OCI ⁻ (ion ou ácido hipocloroso)	1,49
Cl ₂ /HClO (hipoclorito)	1,63

* vs. EPH

Panizza e colaboradores (2000) mostraram que na oxidação direta apenas 40% da DQO foi removida de um efluente contendo ácido naftaleno sulfônico, e antraquinona. Entretanto, com a adição de 5 g.L⁻¹ de NaCl a taxa de oxidação dos poluentes aumentou, a DQO foi reduzida em 86% devido à participação de íons hipoclorito gerados eletroquimicamente. A presença de NaCl contribuiu ainda para evitar a formação de filmes poliméricos na superfície do eletrodo, que pode reduzir a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos devido a um leve bloqueio do eletrodo.

II.6.4.1 – Fatores que influenciam a eficiência do processo de eletrooxidação de poluentes orgânicos

São vários os parâmetros físico-químicos que podem afetar a eficiência da eletrodegradação de poluentes orgânicos. Dentre eles pode-se citar: densidade de corrente e potencial aplicado, temperatura, material de eletrodo, tempo de retenção, eletrólito de suporte, vazão e pH.

II.6.4.1.1 – Efeito do eletrólito de suporte

Coteiro e Olivi (2009), Li *et al.* (2009) estudaram a influência do tipo de eletrólito de suporte na degradação de fenol. Eles observaram que, na presença de sulfato, a degradação de fenol foi praticamente insignificante. Entretanto, com a adição de NaCl ao processo, a degradação de fenol aumentou consideravelmente. Malpass *et al.* (2006), Lin *et al.* (1997), Rajkumar *et al.* (2004), Panizza *et al.* (2000), Iniesta *et al.* (2001), Bejankiwar *et al.* (2005) mostraram em suas pesquisas que a presença de NaCl contribui para o aumento da eficiência de eletrooxidação de vários poluentes orgânicos devido à geração de hipoclorito e cloro que atuam na oxidação indireta, além de aumentar a condutividade da solução, reduzindo o consumo energético, tornando o processo viável economicamente.

Os íons cloreto favorecem ainda a redução de efeitos adversos que podem ser causados pela presença de outros íons, tais como o HCO_3^- e SO_4^{2-} . A existência de carbonato ou sulfato leva à precipitação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , que podem formar uma barreira física na superfície do eletrodo que pode aumentar o potencial da célula, resultando em queda da eficiência de corrente (Chen, 2004) e aumento do consumo energético. A Figura II.6 mostra a influência do tipo de eletrólito de suporte e da concentração de cloreto na degradação eletroquímica de fenol (Li *et al.*, 2009).

Li *et al.* (2005) utilizaram eletrodos de Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ e Pt para degradação eletroquímica de fenóis em meio de sulfato. Os resultados mostraram que apesar da degradação do fenol ocorrer nos três tipos de eletrodo existe uma diferença significativa na eficiência de degradação. A oxidação completa do fenol usando o eletrodo de Ti/RuO₂ só ocorreu após 36 h, enquanto que, com os eletrodos de Pt e Ti/SnO₂-Sb foram necessárias apenas 18 e 5h, respectivamente.

Bejankiwar *et al.* (2005) estudaram a degradação eletroquímica de 1,2-dicloroetano (DCA) usando eletrodo de aço inoxidável tipo 304L, e observaram que a remoção total de COT foi obtida após 4 h de eletrólise na presença de 250 mg.L⁻¹ de

NaCl sob uma densidade de corrente de $5,21 \text{ mA.cm}^{-2}$. Os autores observaram ainda que a taxa de degradação do DCA aumentou linearmente com o aumento da concentração de NaCl, em função do aumento da concentração de íon hipoclorito em solução. Com isso, foi constatado que a presença de cloreto de sódio diminuiu o tempo de eletrólise para a completa remoção de COT.

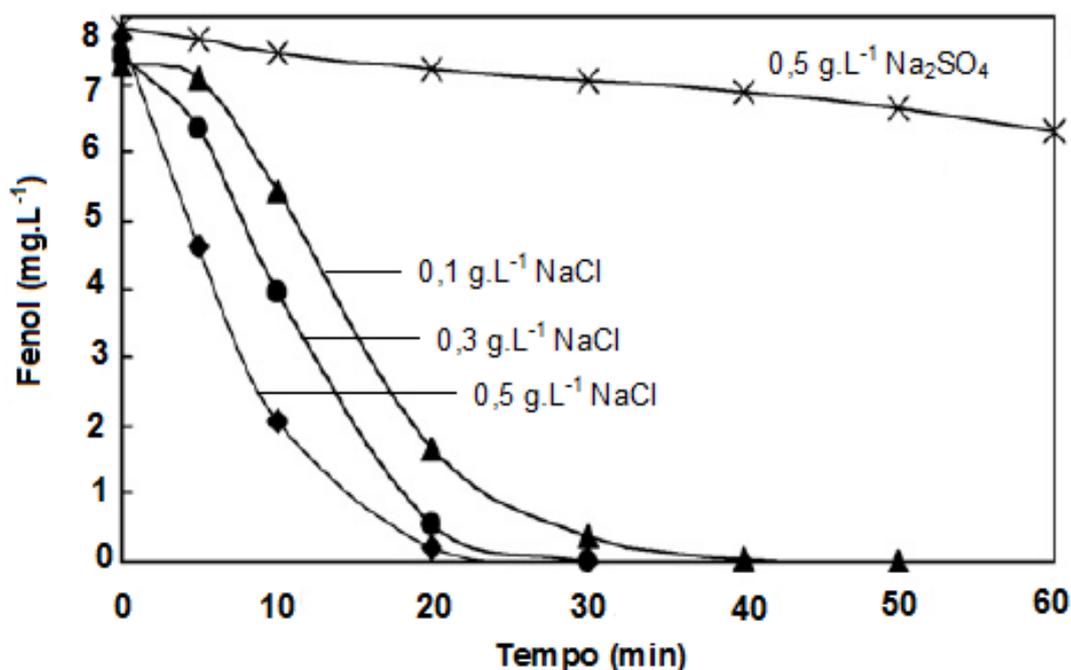


Fig. II.6: Influência do tipo de eletrólito de suporte e da concentração de cloreto no tratamento eletroquímico para remoção de fenol presente em efluente proveniente da indústria de couro. Anodo: Ti/RuO₂-Pt, densidade de corrente: 10 mA.cm^{-2} (Li *et al.*, 2009).

Quando se trabalha em meio contendo cloreto pode surgir o inconveniente da formação de produtos organoclorados. Iniesta *et al.* (2001) analisaram a influência do íon cloreto na degradação eletroquímica de fenol em meio alcalino usando anodos de PbO₂ puro e PbO₂ dopado com bismuto. Os resultados mostraram que o clorofórmio foi o único halocomposto encontrado no final da eletrólise. Entretanto, na presença de NaCl foi observado um aumento da concentração de chumbo em solução com o aumento da concentração de NaCl, tornando o seu uso inviável do ponto de vista ambiental devido à alta toxicidade inerente ao chumbo.

II.6.4.1.2 – Influência da densidade de corrente, temperatura e tempo de eletrólise

A densidade de corrente tem sido considerada um dos parâmetros mais importantes na eficiência da oxidação de poluentes orgânicos (Yavuz e Koparal, 2006; Feng e Li, 2003; Santos *et al.*, 2006; Awad e Abuzaid, 2000; Ugurlu *et al.*, 2007; Bejankiwar *et al.*, 2005; Iniesta *et al.*, 2001, Comninellis e Pulgarin, 1993; Malpass *et al.*, 2006). Dependendo da densidade de corrente aplicada durante a oxidação de poluentes orgânicos, pode ocorrer formação de produtos poliméricos e, portanto, inativação da superfície do eletrodo. Porém, este problema pode ser evitado pelo aumento da densidade de corrente, uma vez que, segundo alguns autores (Panizza *et al.*, 2003; Feng e Li, 2003; Li *et al.*, 2005; Iniesta *et al.*, 2001), quanto maior a densidade de corrente menor será a possibilidade de aderência do filme polimérico na superfície do eletrodo.

O aumento da densidade de corrente favorece, ainda, o aumento da taxa de reação na superfície do eletrodo, e contribui para a produção de agentes oxidantes que atuam no processo de oxidação indireta. A Figura II.7 mostra a influência da densidade de corrente na degradação de fenol em eletrodo de Ti/RuO₂ em meio de sulfato (Yavuz e Koparal, 2006).

Yavuz e Koparal (2006) obtiveram uma remoção de 94,5% do fenol presente em efluente de refinaria de petróleo, após 210 min de eletrólise aplicando uma densidade de corrente fixa de 20 mA.cm⁻² e eletrodo de Ti/RuO₂. Para remoção de 70,1% de DQO foi necessário um maior tempo de eletrólise, 300 minutos. Para os autores, a dificuldade para remover a DQO é devido à grande variedade de contaminantes orgânicos que requerem um tempo de processo mais longo em relação ao fenol.

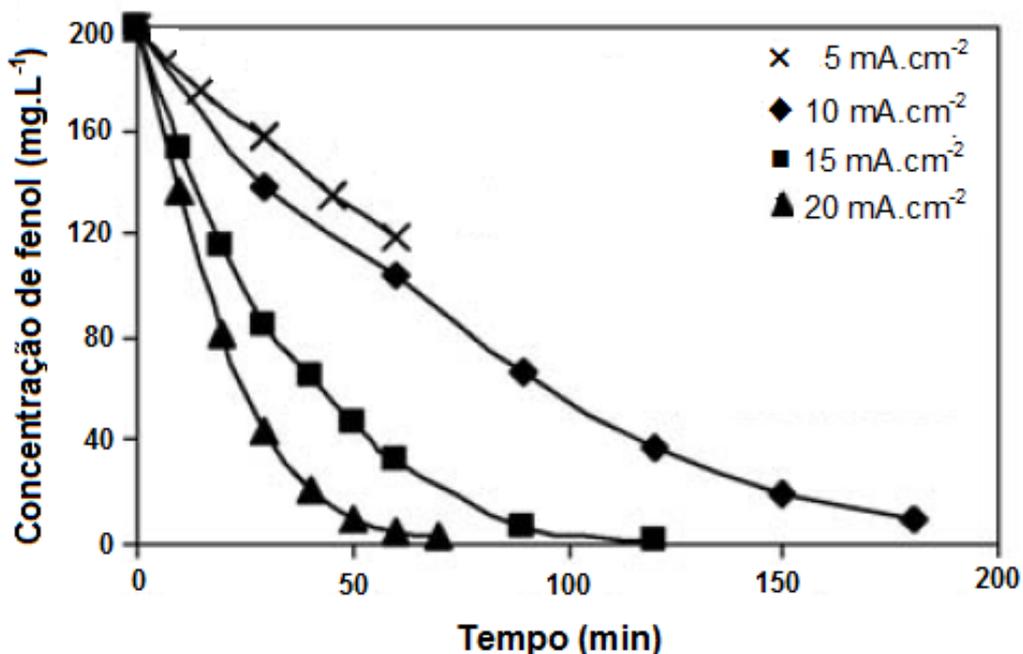


Fig. II.7: Influência da densidade de corrente na degradação de fenol em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de Ti/RuO₂ (Yavuz e Koparal, 2006).

Santos *et al.* (2006), observaram que a temperatura também favorece o aumento de transporte de massa. Os pesquisadores mostraram que, após 70 h de eletrólise de efluente da indústria de petróleo em meio de sulfato e na presença de 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl, aplicando uma densidade de corrente de 100 mA.cm⁻² e usando eletrodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,64}O₂, a taxa de remoção da DQO variou em função da temperatura. A remoção foi de 24% a 10°C, enquanto que a 25°C e 50°C a remoção aumentou para 48 e 57%, respectivamente. Os autores atribuem o aumento da remoção a duas possíveis causas: 1) eletroflotação, pois o aumento da temperatura favorece a evolução de gás e, 2) aumento da taxa de oxidação do fenol na superfície do eletrodo em função do aumento da velocidade de reação.

II.6.4.1.3 – Materiais de eletrodo

Substratos inertes, tais como tântalo e titânio são largamente utilizados para deposição de filmes condutores para obtenção de anodos dimensionalmente estáveis (DSA's), conhecidos como eletrodos do tipo DSA's. Estes materiais de eletrodo são

bastante utilizados em vários tipos de processos eletroquímicos, dentre os quais estão recuperação de metais, indústria de cloro-soda, tratamento de água, geração de oxigênio, etc (Yavuz e Koparal, 2006; Fierro *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2002; Pelegrino *et al.*, 2002; Comninellis e Vercesi, 1991).

Os DSA's apresentam-se como uma boa alternativa para a degradação de poluentes orgânicos, porém, a seletividade e eficiência do material de eletrodo no processo de degradação de poluentes orgânicos dependem das propriedades electrocatalíticas do material que são influenciadas pelo método de preparo, tipo e quantidade de óxido metálico utilizado para obtenção do filme, e temperatura de calcinação (Fierro *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2007; Grimm *et al.*, 1998; Kong *et al.*, 2007).

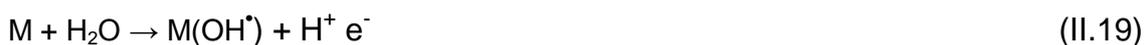
Os DAS's, tais como Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Ti/PbO₂ e Ti/SnO₂-Sb têm sido bastante utilizados como material de eletrodo no tratamento de diversos tipos de efluentes (Kim *et al.*, 2002; Oliveira-Sousa, 2000; Yavuz e Koparal, 2006). O uso extensivo de eletrodos de Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂ se deve ao seu baixo sobrepotencial para geração de oxigênio e cloro e sua resistência à corrosão. Entretanto, o baixo sobrepotencial reduz a atividade anódica durante a oxidação de poluentes orgânicos devido à possível passivação/bloqueio da superfície do eletrodo pela adsorção de matéria orgânica.

O óxido de rutênio apresenta boa condutividade e propriedade de barreira contra a difusão de oxigênio, além de possuir grande estabilidade em temperatura ambiente, assim como em temperaturas elevadas (800°C), além do fato do Ru e o RuO₂ apresentarem excelente estabilidade química.

A atividade electrocatalítica do RuO₂ é maior que a do IrO₂, porém, o eletrodo de IrO₂ apresenta maior estabilidade e tempo de vida útil que o RuO₂. Pelegrino *et al.* (2002) estudaram a resistência à corrosão do eletrodo de (TiO₂)_{0,7}(RuO₂)_{0,3} em solução de 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma densidade de corrente fixa de 400 mA.cm⁻² e, observaram que, após 8,36 h o potencial do eletrodo de trabalho atingiu 6 V indicando perda do filme devido a processos corrosivos. Oliveira-Souza *et al.* (2000) observaram que os eletrodos de Ti/IrO₂ preparados por decomposição térmica, pelo processo sol-

gel e pelo método Pechini apresentaram maior estabilidade com o aumento da temperatura de calcinação. Os testes de degradação acelerada do eletrodo em solução de H₂SO₄ 30% a uma densidade de corrente fixa de 750 mA.cm⁻² mostraram ainda que o eletrodo preparado pelo método Pechini apresentou maior estabilidade quando comparado àqueles obtidos por decomposição térmica e sol-gel, método Pechin > decomposição térmica > método sol-gel (Oliveira-Souza *et al.*, 2000).

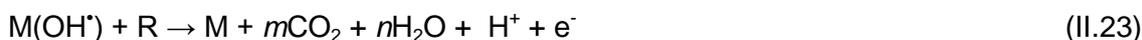
Em geral, os materiais de eletrodo podem ser classificados como “ativo” e “não ativo”. A reação de decomposição da H₂O na superfície do eletrodo para produzir radicais hidroxila, reação (II.19) é a etapa inicial do processo de oxidação de compostos orgânicos nestes eletrodos (Fierro *et al.*, 2009; Comninellis, 1994; Fóti *et al.*, 1999).



Nos eletrodos “ativos” existe uma forte interação entre o radical OH[•] e a superfície do eletrodo (M). Os radicais hidroxila adsorvidos podem interagir com o eletrodo levando a uma possível transição do oxigênio do radical hidroxila da superfície do anodo formando um óxido com maior estado de oxidação (reação II.20). Esta condição ocorre com os eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial para geração de oxigênio (1,23 V vs. SHE) e cloro, tais como o Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂ e outros. Neste caso, o par redox MO/M pode atuar no processo de oxidação seletiva de compostos orgânicos (reação II.21). Neste tipo de eletrodo, durante a oxidação de substâncias orgânicas, ocorre uma competição com a reação de geração de oxigênio devido à decomposição química do óxido com maior estado de oxidação (reação II.22).



No caso dos eletrodos “não ativos” existe uma fraca interação entre o radical OH^{\bullet} e o eletrodo. Nesta condição, a oxidação de compostos orgânicos ocorre através dos radicais OH^{\bullet} (reação II.23) que levam a uma completa oxidação de compostos orgânicos com formação de CO_2 e H_2O como produtos finais. A reação (II.23) ocorre simultaneamente com a geração de oxigênio (II.24). Nesta condição, não há participação da superfície do eletrodo no processo de oxidação de compostos orgânicos (Fierro *et al.*, 2009; Comninellis, 1994; Fóti *et al.*, 1999). Este mecanismo de oxidação ocorre com eletrodos que apresentam elevado sobrepotencial para geração de oxigênio, tais como o BDD, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$, PbO_2 , entre outros.



A Figura II.9 mostra o esquema de eletrooxidação de compostos orgânicos em eletrodos do tipo “ativo” e “não ativo” (Fierro *et al.*, 2009; Comninellis, 1994; Fóti *et al.*, 1999).

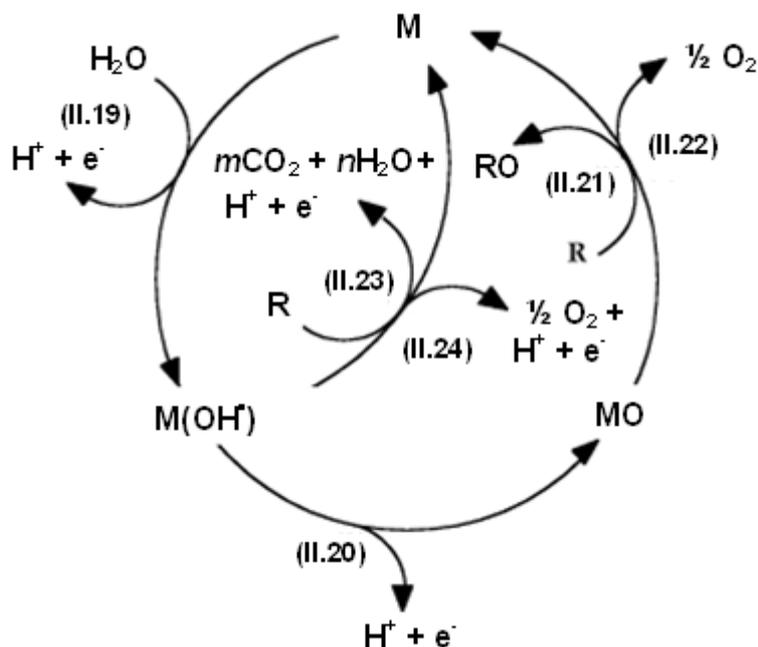


Fig. II.8: Eletrooxidação de compostos orgânicos em eletrodos do tipo “ativo” (reações II.19 a II.22) e “não ativo” (reações II.19, II.23 e II.24) (Fierro *et al.*, 2009; Comninellis, 1994; Fóti *et al.*, 1999).

Yavuz e Koparal (2006) utilizaram eletrodo de Ti/RuO₂ para oxidação de fenol em meio de sulfato, enquanto que, Li *et al.* (2005) usaram eletrodos de Ti/RuO₂, Ti/SnO₂-Sb e Pt para a mesma finalidade. Montilla *et al.* (2002) empregaram eletrodo de DDB para degradação de ácido benzóico. Feng *et al.* (2003) degradaram fenol usando eletrodos de Ti/Sb-Sn-RuO₂-Gd, Ti/Sb-Sn-RuO₂, Ti/RuO₂, Pt e Ti/β-PbO₂. Estes trabalhos mostraram que, dependendo do material de eletrodo utilizado, existe uma diferença significativa na eficiência da eletrooxidação.

Vários trabalhos têm reportado que os eletrodos dos tipos: DDB e Ti/SnO₂-Sb apresentam alta eficiência na oxidação de poluentes orgânicos e são resistentes à corrosão (Iniesta *et al.*, 2001; Montilla *et al.*, 2002; Panizza *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2005, Chen, 2004). A eficiência destes eletrodos na eletrooxidação de compostos orgânicos se deve em parte ao alto sobrepotencial para geração de oxigênio, uma vez que esta reação interfere no processo de oxidação. A presença de elétrons livres e vacâncias de oxigênio presentes no eletrodo de Ti/SnO₂-Sb também são responsáveis pelo bom desempenho eletrocatalítico deste material para degradação de compostos orgânicos (Rodrigues e Olivi, 2003).

O óxido de estanho é um semicondutor do tipo n que pode ser utilizado como material de eletrodo em diferentes processos tecnológicos. Entre as várias aplicações dos filmes de estanho podem ser citadas as células solares, os “displays” de cristal líquido, sensores de gás e como material de eletrodo para eletrooxidação de poluentes orgânicos.

Recentemente, vários trabalhos vêm sendo realizados com a finalidade de melhorar a atividade eletrocatalítica de vários materiais de eletrodo através da dopagem com outras substâncias. Eletrodos preparados com óxido de estanho podem ser dopados com F, Cl e Sb para aumentar a condutividade do óxido, a estabilidade química e mecânica. A adição de Sb³⁺ e Sb⁵⁺ ao eletrodo de Ti/SnO₂ aumenta a condutividade elétrica do material. Entretanto, a atividade eletrocatalítica do material

de eletrodo e a morfologia dependem das condições (concentração do dopante, temperatura de calcinação, etc) de preparação do filme (Rodrigues e Olivi, 2003).

Pulgarin e Comninellis (1993) utilizaram anodo de Ti/SnO₂ para oxidação de fenol na presença de Na₂SO₄; os resultados mostraram que houve 90% de remoção de COT com uma carga de 50 Ah.dm⁻³. Utilizando o eletrodo de Pt, a remoção foi 38%.

Estudo realizado por Li e colaboradores (2005) mostrou que a formação de intermediários aromáticos depende do material de eletrodo utilizado. Os resultados de CG/MS e HPLC mostraram que os produtos da eletrooxidação de fenol, incluindo benzoquinona e ácidos orgânicos, foram rapidamente oxidados no anodo de Ti/SnO₂-Sb; o mesmo resultado não foi obtido com os eletrodos de Ti/RuO₂ e Pt, onde, ao final da eletrólise, observou-se a presença de intermediários aromáticos.

Eletrodos de PbO₂ também apresentam alta eficiência no processo de degradação de poluentes orgânicos, devido às suas propriedades eletrocatalíticas; entretanto, em função da possível corrosão do eletrodo, este tipo de material deve ser evitado pelo fato do chumbo ser um poluente ambiental (Li *et al.*, 2005). A Tabela II.4 compara o desempenho de diferentes materiais de eletrodo no processo de eletrooxidação de poluentes orgânicos.

Existem diferentes métodos de preparação de eletrodos DSA's: sol-gel (Panic *et al.*, 1999), decomposição térmica (Fierro *et al.*, 2009; Kong *et al.*, 2007; Fóti *et al.*, 1999), eletrodeposição (Polcaro *et al.*, 1999; Ding *et al.*, 2007), *sputtering* (Takeuchi, 1982), solução precursora (Forti *et al.*, 2001, Rodrigues e Olivi, 2003; Profeti *et al.*, 2006). A Figura II.9 apresenta a variação do potencial em função do tempo durante teste de degradação acelerada do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb obtido por *dip-coating* e eletrodeposição (Ding *et al.*, 2007).

Tabela II.4 - Desempenho de diferentes materiais de eletrodo no processo de eletrooxidação de poluentes orgânicos.

Eletrodo	i (mA.cm⁻²)	Eletrólito Eletrólise	Tempo de (h)	Remoção (%)	Referência
Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂	100	NaCl	70 h	57 (DQO)	Santos <i>et al.</i> (2006)
Ti/PbO ₂ -Bi	100	NaCl	nc	90 (fenol)	Iniesta <i>et al.</i> , (2001)
Ti/PbO ₂	100	NaCl	nc	100 (fenol)	Iniesta <i>et al.</i> (2005)
Ti/RuO ₂	20	Na ₂ SO ₄	3,5 h	94,5 (fenol)	Yavuz e Koparal (2006)
			5,0 h	70,1 (DQO)	
Ti/RuO ₂	20	Na ₂ SO ₄	36 h	100 (fenol)	Li <i>et al.</i> (2005)
			48 h	40 (COT)	
Ti/SnO ₂ -Sb	20	Na ₂ SO ₄	5 h	100 (fenol)	Li <i>et al.</i> (2005)
			16 h	100 (COT)	
Pt	20	Na ₂ SO ₄	18 h	100 (fenol)	Li <i>et al.</i> (2005)
			48 h	40 (COT)	
Ti/Pt	50	NaCl	nc	90 (DQO)	Panizza <i>et al.</i> (2000)
Ti/Ru-Sn-SbO ₂	50	NaCl	nc	92,8 (DQO)	Panizza <i>et al.</i> (2000)
Feltro de Carbono	50	NaCl	nc	57,14 (DQO)	Panizza <i>et al.</i> (2000)
Aço inoxidável	5,21	NaCl	5 h	100 (COT)	Bejankiwar <i>et al.</i> , (2005)
DDB*	60	HClO ₄	nc	95 (fenol)	Iniesta <i>et al.</i> , (2001)

* eletrodo de diamante dopado com boro;
nc = não citado.

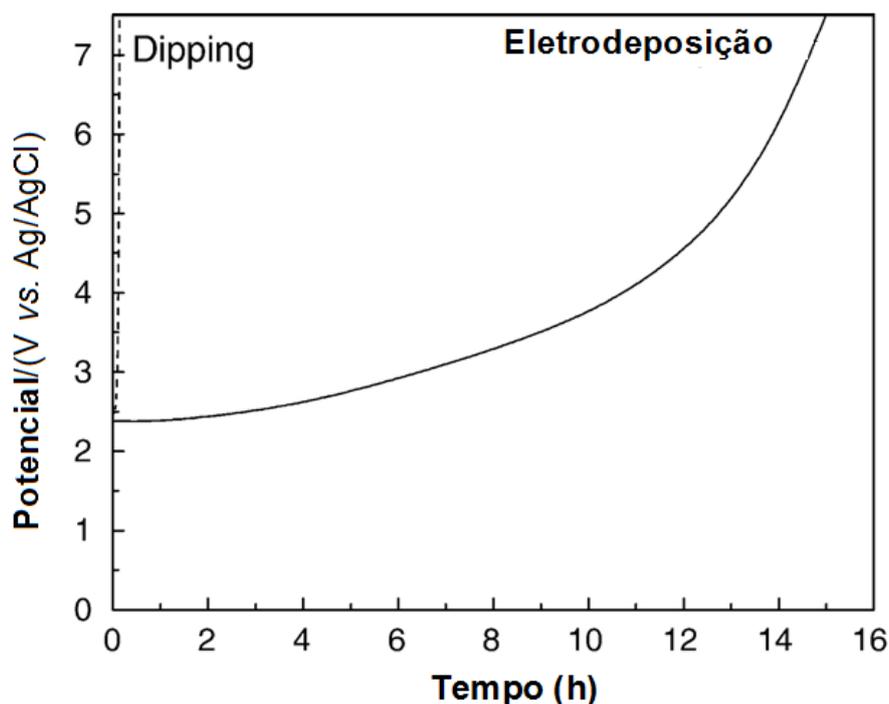


Fig. II.9: Variação do potencial em função do tempo durante teste de degradação acelerada do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb obtido por *dip-coating* e eletrodeposição em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 100 mA.cm⁻² (Ding *et al.*, 2007).

O método da solução precursora (conhecido como método Pechini) tem a vantagem de impedir a evaporação do óxido durante o aquecimento/calcinação do filme. Isso ocorre devido à capacidade que alguns ácidos hidroxicarboxílicos têm de formar quelatos com cátions metálicos. Quando os ácidos são aquecidos na presença de álcoois polihidroxílicos ocorre reação de esterificação, onde os cátions são incorporados na rede polimérica, evitando a evaporação dos íons metálicos durante o aquecimento do filme, obtendo no final um revestimento com estequiometria controlada. Durante a calcinação, a matéria orgânica é eliminada como CO₂ e H₂O (Rodrigues e Olivi, 2003).

II.7 – Mecanismo de eletrooxidação de fenol

O mecanismo de degradação de fenóis vem sendo estudado por diversos pesquisadores (Li *et al.*, 2005; Comninellis e Pulgarin, 1993; Comninellis, 1994; Andreescu *et al.*, 2003; Iniesta *et al.*, 2001; Feng e Li, 2003). De acordo com

Comninellis (1994) e Fierro *et al.* (2009) o mecanismo de degradação de compostos orgânicos por eletrooxidação varia em função do tipo de material de eletrodo e do eletrólito de suporte utilizado.

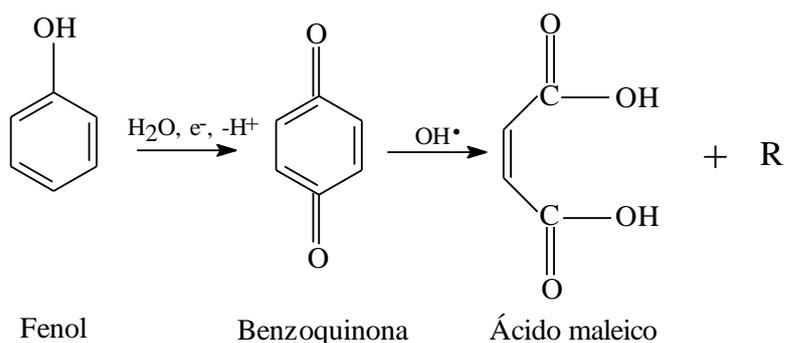
Segundo Comninellis (1994) existem dois métodos de tratamento eletroquímico para remoção de poluentes orgânicos: o da conversão e o da combustão eletroquímica com geração simultânea de oxigênio. No método da conversão, os poluentes orgânicos e/ou refratários são transformados em compostos degradáveis, onde posteriormente receberão um segundo tratamento. No método da combustão, os poluentes são completamente degradados a CO_2 e H_2O . Neste caso, o material de eletrodo exerce uma importância fundamental. Li *et al.* (2005) demonstrou que, o mecanismo de degradação de fenol usando eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, Ti/RuO_2 e Pt variou em função do material de eletrodo utilizado.

No processo de conversão de compostos orgânicos, a concentração de radical hidroxila adsorvido na superfície do eletrodo é praticamente nula. Neste caso, a taxa de geração de oxigênio na superfície do óxido deve ser mais rápida do que a formação de radical hidroxila. Desta forma, o eletrodo eficiente para este processo deve apresentar baixa concentração de sítios ativos em sua superfície, porém alta concentração de "lacunas de oxigênio" (Comninellis, 1994). No método da combustão, é necessário uma alta concentração de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo, ou seja, a taxa de formação de radical hidroxila deve ser mais rápida do que a taxa de geração de oxigênio na superfície do óxido. Isso implica que os eletrodos eficientes para combustão de compostos orgânicos devem possuir um grande número de sítios ativos para que ocorra a adsorção de radical hidroxila. Devem apresentar também, baixa concentração de "lacunas de oxigênio". Isso implica o grande uso de eletrodos dopados. A dopagem favorece o acúmulo de radicais hidroxila, que conseqüentemente aumentam a taxa de degradação dos poluentes orgânicos (Comninellis, 1994).

A oxidação do fenol se inicia com o processo de transferência de um elétron, para produzir o radical fenoxi. São possíveis ainda, reações de desprotonação do

radical, eliminação de radical e acoplamento radical-radical (Ferreira *et al.*, 2006). Estas reações favorecem a formação de benzoquinona e hidroquinona, produtos intermediários obtidos durante a oxidação de fenol em meio de sulfato (Comninellis e Pulgarin, 1993; Iniesta *et al.*, 2001, Comninellis, 1994). Na segunda etapa do processo de oxidação, pode ocorrer a quebra do anel aromático da benzoquinona e hidroquinona, gerando vários ácidos carboxílicos de baixo peso molecular que, posteriormente são oxidados a CO₂ e H₂O. Isto é possível dependendo das condições experimentais utilizadas, uma vez que a eletrooxidação de compostos orgânicos em meio de cloreto leva à formação de compostos organoclorados. Nesta condição, não ocorre formação de quinonas devido à rápida reação do anel benzênico com os íons Cl⁻ em solução (Zareie *et al.*, (2001). Segundo Gattrell e Kirk (1993) a oxidação do fenol pode levar ainda à formação de produtos poliméricos que, uma vez aderidos à superfície do eletrodo diminuem a eficiência do processo de eletrooxidação de compostos orgânicos devido à desativação do eletrodo.

Na oxidação direta, conforme mostra a Figura II.10, a degradação dos compostos orgânicos ocorre na superfície do eletrodo sem a participação de agentes oxidantes, a benzoquinona é adsorvida na superfície do eletrodo, e doa um elétron ao carbono ligado duplamente ao oxigênio, que será atacado, posteriormente, pelo radical hidroxila gerado a partir da eletrólise da água. Quando esse processo ocorre na posição “para” do anel aromático da benzoquinona, ela é oxidada formando ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (ácido maléico). Mantendo-se a eletrólise, o ácido maléico é reduzido a ácido succínico no cátodo, seguido de oxidação no anodo a ácido malônico, que posteriormente é oxidado a ácido acético, e finalmente a CO₂ e H₂O (He e Mho, 2004; Li *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2009; Comninellis, 1994; Feng e Li, 2003).



onde: R é um composto de fácil degradação.

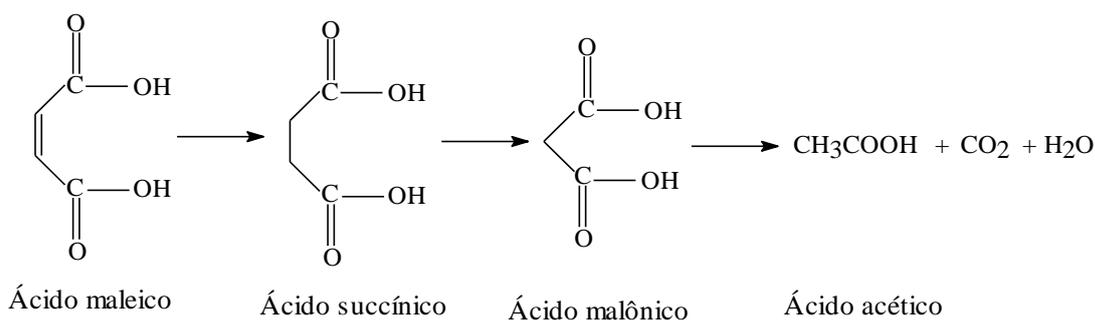


Fig. II.10: Mecanismo de degradação de fenol (Feng e Li, 2003).

De acordo com Li *et al.* (2005) o fenol é rapidamente oxidado a CO₂ e H₂O, quando se utiliza eletrodo de Ti/SnO₂-Sb. Por outro lado, usando eletrodos de Ti/RuO₂ e Pt observa-se formação de produto de polimerização, que é visualmente identificado pela forte coloração marrom da solução. Segundo Li *et al.* (2005) se a degradação do fenol ocorre de acordo com o mecanismo acima, como explicar a grande diferença existente entre os diferentes materiais de eletrodo?

A Figura II.11 mostra as possíveis rotas de eletrooxidação de fenol em meio de sulfato em diferentes materiais de eletrodo, de acordo com os mecanismos propostos por (Li *et al.*, 2005). Para os autores, na oxidação do fenol ocorre uma etapa de polimerização através da reação do radical fenoxi com a benzoquinona e hidroquinona, sendo que os produtos poliméricos formados são mais difíceis de serem degradados que o fenol. Nesta reação, a quebra do anel da benzoquinona e hidroquinona (I) e a etapa de polimerização (II) são dois processos paralelos que ocorrem simultaneamente (Li *et al.*, 2005).

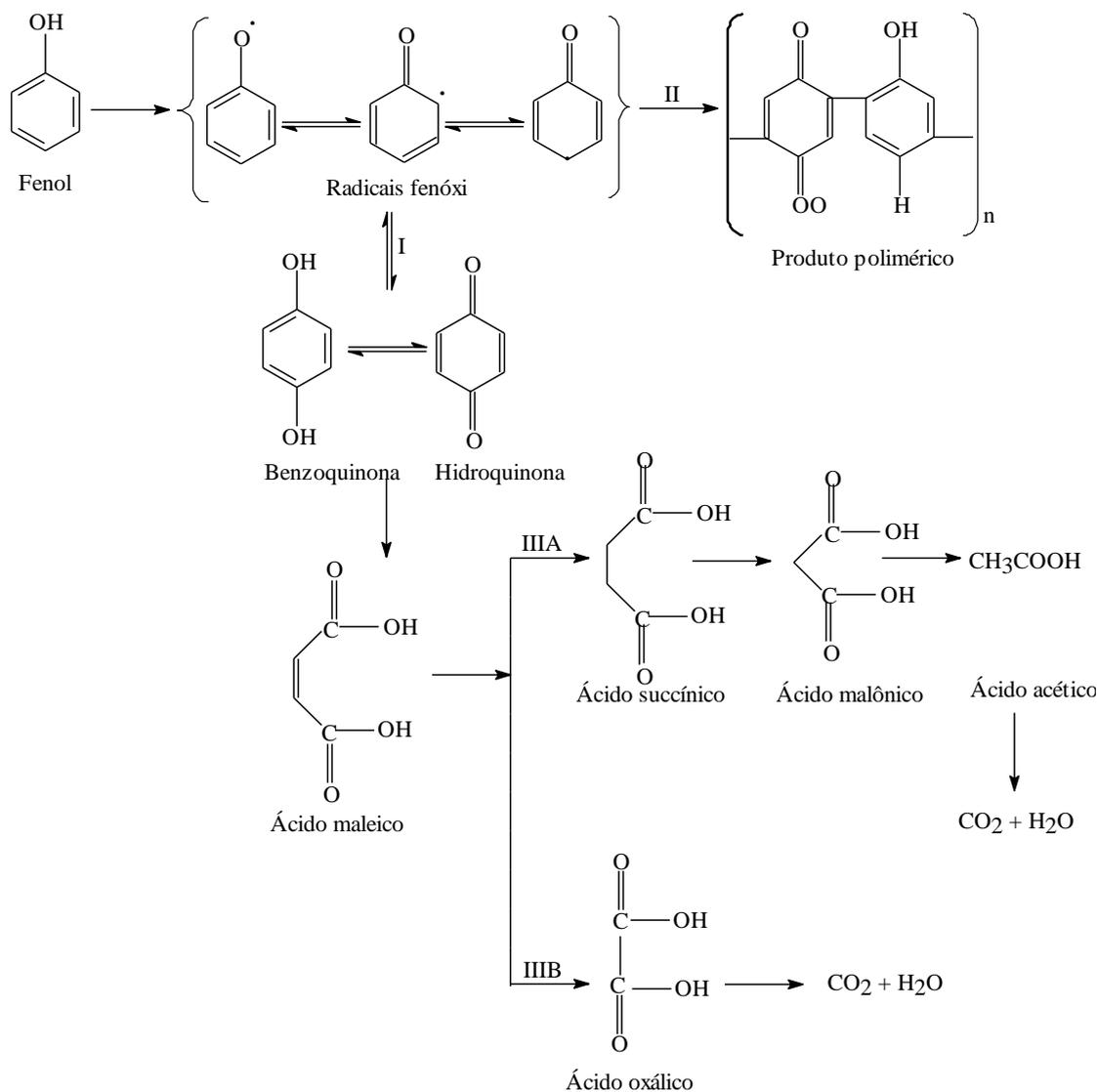


Fig. II.11 – Mecanismo da reação de eletrooxidação de fenol (Li *et al.*, 2005).

Se a quebra é rápida, há pouco acúmulo de benzoquinona e quantidade desprezível de produto polimérico, situação que ocorre quando se utiliza eletrodo de Ti/SnO₂-Sb, DDB e β-PbO₂ (Feng e Li, 2003; Comninellis, 1994; Li *et al.*, 2005). Por outro lado, se a quebra do anel é lenta, então a polimerização se torna mais intensa, situação que ocorre com os eletrodos de Ti/RuO₂ e Pt. Outra modificação proposta pelos pesquisadores é a adição da rota de ácido maléico a ácido oxálico (III_B) em paralelo com a rota convencional de redução de ácido maléico a ácido succínico (III_A). Para os eletrodos de Ti/RuO₂ e Pt, apesar de ocorrer a reação de oxidação de ácido maléico à ácido oxálico a rota III_A ainda é o processo dominante. Com o anodo de

Ti/SnO₂-Sb, o ácido maléico é rapidamente oxidado a ácido oxálico seguindo a rota III_B; posteriormente, o ácido oxálico é degradado de forma muito rápida a CO₂ e H₂O (Feng e Li, 2003; Li *et al.*, 2005).

Em meio de cloreto, a eletrooxidação de fenol ocorre por mecanismo direto e indireto. Li *et al.* (2009) usaram eletrodos de Ti/RuO₂-Pt e Ti/IrO₂-Pt para degradação de fenol a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻² e observaram que, após 60 min de eletrólise, o fenol foi totalmente eletrooxidado. Por outro lado, na presença de Na₂SO₄, nas mesmas condições, apenas, aproximadamente 19% do fenol foi eletrooxidado. Este comportamento se deve à atividade eletrocatalítica do RuO₂ e IrO₂ para geração de cloro (Costa e Olivi, 2009). O cloro formado na superfície do eletrodo é posteriormente oxidado à ácido hipocloroso e hipoclorito (reação II.16 e II.17) que são agentes oxidantes capazes de degradar compostos orgânicos recalcitrantes (Comninellis e Nerini, 1994; Costa e Olivi, 2009; Iniesta *et al.*, 2001).

III - MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão abordados a metodologia, as técnicas de caracterização, os equipamentos e os materiais utilizados para realização da presente tese.

III.1 – Eletrodos e reagentes

Os eletrodos de trabalho utilizados foram de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂), fornecido pela De Nora/Brasil, e titânio revestido com óxido de estanho dopado com antimônio (Ti/SnO₂-Sb) preparado no Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEA (COPPE/UFRJ) pelo método Pechini (Pechini e Adams, 1967). Placas de titânio foram utilizadas como contra-eletródo (Comninellis e Negrini, 1995) e prata/cloreto de prata (Ag/AgCl, E°= 0,022 V) como eletródo de referência.

O pH das soluções, quando necessário, foi ajustado com HCl e/ou NaOH e medido com pHmetro. Água bidestilada foi usada no preparo das soluções e todos os reagentes foram de grau analítico sem purificação suplementar.

III.2 – Preparo da solução de fenol

Os ensaios foram realizados utilizando solução de fenol na presença de elevada concentração de NaCl, simulando a salinidade de águas produzidas que, em geral, apresentam uma concentração de cloreto variando entre 15.000 e 300.000 mg.L⁻¹ (Fernandes Jr., 2002). O fenol foi utilizado por ser uma substância comumente empregada como padrão de contaminante para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes (Grimm *et al.*, 1998). A solução de fenol foi preparada dissolvendo-o em solução de NaCl aquecida a aproximadamente 60°C. Em seguida, era avolumada para o volume desejado com a mesma solução de NaCl usada na dissolução do fenol.

III.3 – Preparação do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb

O eletrodo de Ti/SnO₂-Sb foi preparado via decomposição térmica através do método dos precursores poliméricos (Besso, 1965; Pechini e Adams, 1967; Rodrigues e Olivi, 2003), que emprega citrato de estanho para obtenção da resina precursora deste metal.

III.3.1 – Preparo do citrato de estanho

O citrato de estanho foi preparado segundo o método estabelecido por Besso (1965). Para tal, utilizou-se cloreto estanoso dihidratado (SnCl₂.2H₂O), ácido cítrico e hidróxido de sódio na proporção molar de 2:1:4, respectivamente. O citrato de estanho foi sintetizado em duas etapas. Na primeira etapa, dissolveu-se 10,96 g de ácido cítrico anidro em 230 mL de água bidestilada aquecida a 65°C. Em seguida, adicionou-se 25,46 g de cloreto estanoso dihidratado, agitando a solução com agitador magnético até a total dissolução do reagente. Posteriormente, acrescentou-se 115 mL de hidróxido de sódio 2 mol.L⁻¹, gota a gota, por um período de 2 h, mantendo a agitação. Na segunda etapa, o produto precipitado foi lavado abundantemente com água bidestilada, filtrado e seco a aproximadamente 80°C em estufa.

III.3.2 – Solução precursora de estanho e antimônio

A solução precursora de estanho foi preparada dissolvendo-se 5,76 g de ácido cítrico anidro em 80 mL de etilenoglicol 1 mol.L⁻¹ aquecido a 65°C. Posteriormente, aumentou-se a temperatura para 90-95°C e adicionou-se aos poucos, 4,45 g de citrato de estanho, mantendo a agitação e adicionando gotas de ácido nítrico concentrado para solubilizar o citrato de estanho. Nesta etapa, foi observado um intenso desprendimento de NO₂ e aumento da viscosidade. Em seguida, avolumou-se a solução com etilenoglicol 1 mol.L⁻¹ para 100 mL, filtrando-a em seguida, para remover

as partículas insolúveis. A proporção molar de ácido cítrico anidro, etilenoglicol e citrato de estanho foi de 3:10:1, respectivamente.

A solução precursora de antimônio foi preparada seguindo o mesmo procedimento adotado para a solução precursora de estanho, com exceção da adição de ácido nítrico concentrado. Dissolveram-se 5,76 g de ácido cítrico anidro em 80 mL de etilenoglicol 1 mol.L⁻¹ aquecido a 65°C. Posteriormente, aumentou-se a temperatura para 90-95°C e adicionou-se 3,34 g de tartarato de antimonila e potássio K(SbO)C₄H₄O₆. Após a dissolução do reagente, a solução foi avolumada com etilenoglicol 1 mol.L⁻¹ para 100 mL e em seguida foi filtrada para remoção das partículas insolúveis.

A solução precursora contendo SnO₂ e Sb foi obtida através da mistura das duas soluções de modo a se obter uma composição de 93% m/m SnO₂ e 7% m/m Sb. A proporção e o número de camadas aplicadas no substrato foram selecionadas em função dos resultados obtidos por Kong, *et al.* (2007) e Bernardi *et al.* (2002).

III.3.3 – Tratamento do substrato

Placas de titânio comercialmente puro, fornecidas pela Tibrasil Titânio Ltda, com dimensões de 11 cm x 2,5 cm foram utilizadas como substrato para obtenção do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb. Um pré-tratamento do substrato antes da aplicação do filme foi realizado para melhorar a qualidade do revestimento, uma vez, que ele torna a superfície do substrato rugosa, facilitando a aderência do filme. Na literatura existem diversas maneiras de realizar esse pré-tratamento (Kim *et al.*, 2002; Costa *et al.*, 2008; Feng e Li, 2003). Neste trabalho, optou-se por usar o método descrito por Rodrigues e Olivi (2003) em função da sua simplicidade.

Antes do recobrimento, as placas de titânio foram lixadas com lixas de 400, 600 e 1200 grãos/pol². Em seguida, foram tratadas em solução de ácido oxálico 10% (m/v) a 90°C por 15 min. Posteriormente, foram lavadas com água bidestilada, secas em

corrente de ar quente e, armazenadas em dessecador até o recobrimento com a resina precursora de SnO₂/Sb.

III.3.4 – Obtenção do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb

Diversas temperaturas de calcinação podem ser usadas na obtenção de eletrodos de SnO₂/Sb para fins eletroquímicos (Kong *et al.*, 2007; Grimm *et al.*, 1998). Neste trabalho, o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb foi calcinado a 400, 500 e 600°C, conforme Figura III.1.

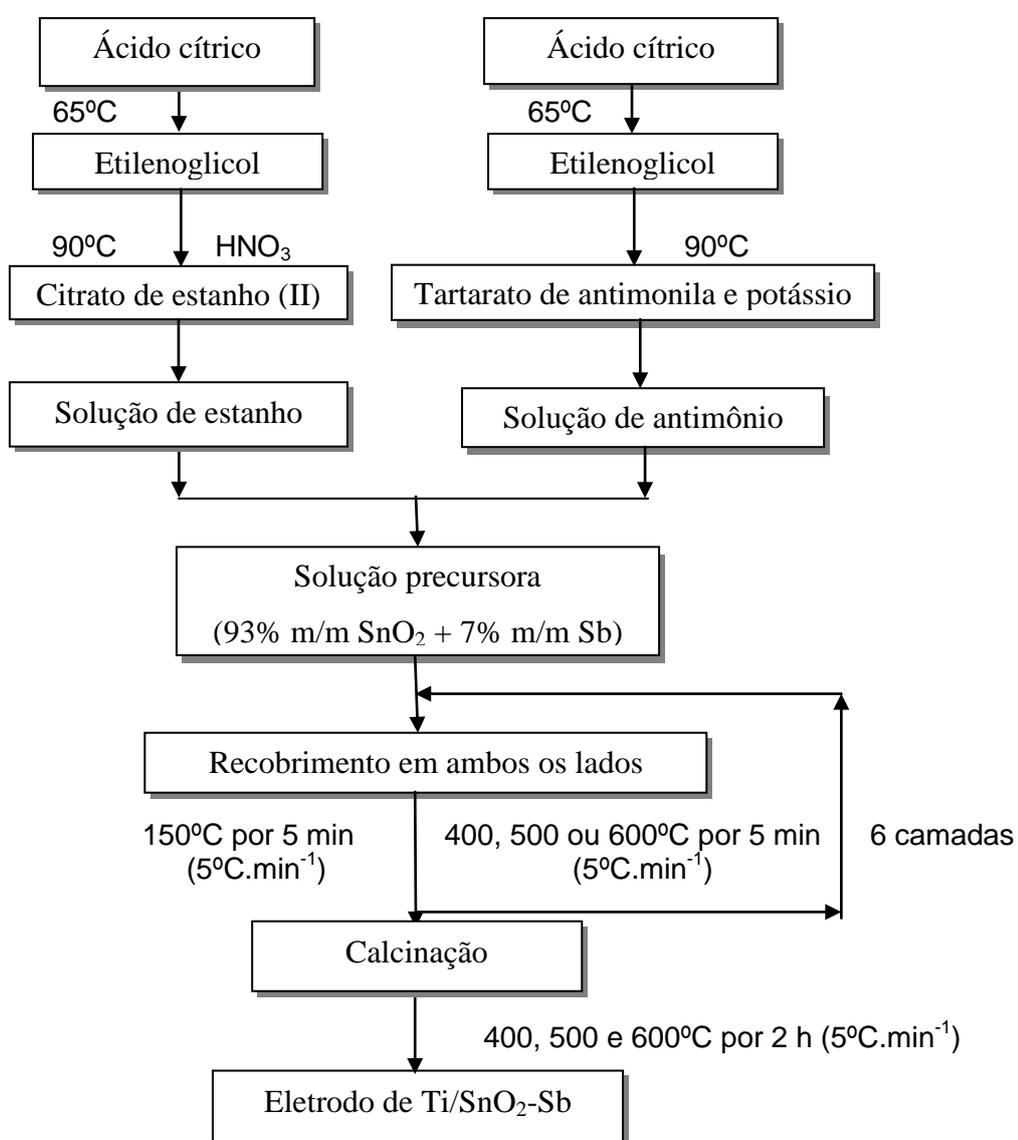


Fig.III.1. Procedimento simplificado do método de preparação do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb. Adaptado a partir do esquema descrito por Rodrigues e Olivi (2003).

III.4 – Caracterização microestrutural dos eletrodos

A caracterização microestrutural da superfície dos eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL – JSM 6460, acoplado a um sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva (EDS) do Laboratório de Microscopia Eletrônica (PEMM/COPPE/UFRJ). Para obtenção das imagens, foi aplicada uma tensão de 20 kV e as imagens foram obtidas em diferentes resoluções (200 a 5.000). A mudança da estrutura cristalográfica dos filmes foi verificada por difração de raio X (DRX) usando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000 do Laboratório de Difração de Raios X (PEMM/COPPE/UFRJ). Os espectros foram obtidos com tubo de Cuk α com 2 θ variando de 10 a 70° a uma velocidade de 3°·min⁻¹.

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar a composição molecular dos revestimentos após calcinação em diferentes temperaturas. Os espectros (FTIR) foram obtidos em espectrômetro NICOLET, modelo Magna IR-760 do Laboratório de Análise Química (IQ/UFRJ) na faixa de 400-4000 cm⁻¹. A interpretação das bandas identificadas nos revestimentos foi realizada de acordo com Silverstein *et al.* (1994).

Ensaio de fluorescência de raio X por dispersão de energia (EDXRF) foram realizados no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-800HS. A identificação dos diferentes estados de oxidação do Sb foi realizada empregando testes analíticos em via úmida, seguindo os procedimentos descritos por Vogel (1981). Para tal, foi realizada a imersão do eletrodo em solução de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹, adicionando posteriormente iodeto de potássio. Ao final da reação (III.1) observou-se uma coloração amarela, devido à formação de um sal complexo, característico da presença de Sb³⁺, uma vez que o complexo de Sn, SnI₆²⁻, é incolor.



A presença do Sb^{5+} foi identificada utilizando a mesma solução em ácido clorídrico adicionando rodamina B. Após a reação, a solução apresentou coloração levemente violeta, característica do antimônio pentavalente, uma vez que, o Sb^{3+} não responde a este teste.

III.4.1 – Caracterização eletroquímica

Os testes voltamétricos foram realizados com potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273-A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados pelo programa Resarch Electrochemistry Software 4.00 (1992) modelo 270 da EG&G Instruments. Foi usado como célula um béquer de 250 mL com tampa de acrílico com área anódica imersa de $4,5 \text{ cm}^2$. Os testes foram realizados em solução com concentração de NaCl e fenol variando de 0,6 a 20 g.L^{-1} e 10 a 200 mg.L^{-1} , respectivamente. Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e sem agitação.

III.5 – Ensaio de eletrólise

III.5.1 – Em batelada

Os ensaios de eletrólise foram realizados em béquer com capacidade de 250 mL. Para tal, foi utilizado 190 mL de solução de NaCl 20 g.L^{-1} contendo 100 mg.L^{-1} de fenol e eletrodo (Ti/RuO₂ ou Ti/SnO₂-Sb) com área total imersa de 27 cm^2 . Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C) sob agitação constante usando um agitador magnético. O potencial anódico foi monitorado durante a eletrólise.

As eletrólises em batelada foram realizadas para avaliar o desempenho dos eletrodos e a influência dos seguintes parâmetros de eletrólise: densidade de corrente (10 a 40 mA.cm^{-2}), tempo de eletrólise (5 a 360 min), área anódica (14 a 107 cm^2) e tipo de eletrólito (NaCl e/ou Na₂SO₄) na degradação de fenóis e seus intermediários.

III.5.2 – Em célula eletroquímica

Nestes ensaios foi utilizado um reator do tipo *plug-flow* (PFR) com reciclo contínuo confeccionado em acrílico com capacidade interna de 160 mL, alimentado por um reservatório. A Fig. III.2 apresenta um esquema simplificado do reator. Uma bomba peristáltica modelo 4159F PUMP da Manostat Spencer foi usada para o controle da vazão. A degradação do fenol foi monitorada a partir de 400 mL de solução de 20 g.L⁻¹ de NaCl na presença de 100 mg.L⁻¹ de fenol utilizando uma área anódica total de 107 cm², a uma vazão fixa de 0,23 mL.s⁻¹, à temperatura ambiente (25°C) e sob densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻².

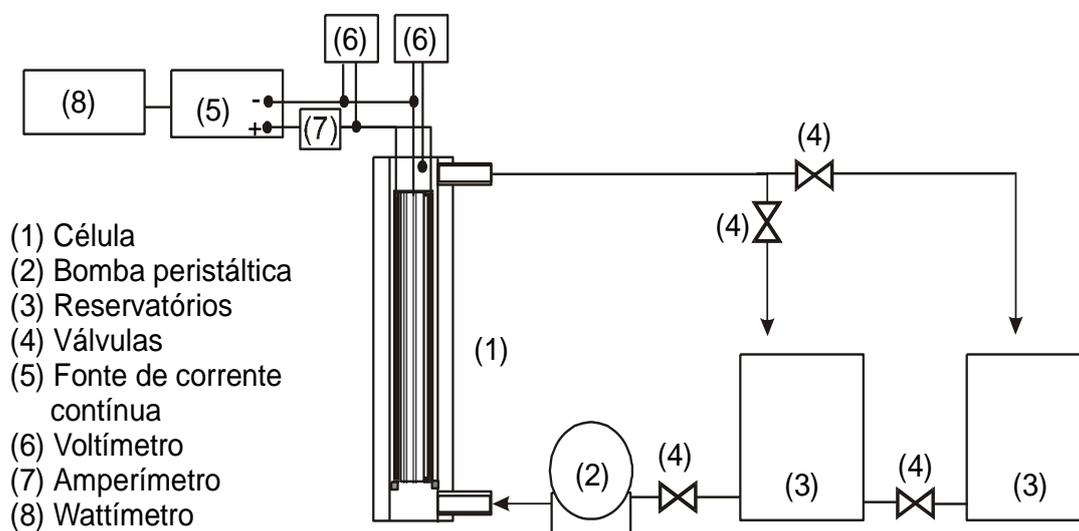


Fig. III.2 – Esquema simplificado da célula eletroquímica.

As equações (III.1 e III.2) foram utilizadas para expressar a fração de conversão de DQO e o coeficiente de transporte de massa, respectivamente, usando o reator acima e supondo que o processo é totalmente controlado por transporte de massa.

$$X_{DQO} = \frac{c(t)}{c(0)} = \left\{ \exp - \frac{t}{\tau} \left[1 - \exp - \left(\frac{k_m A}{Q} \right) \right] \right\} \quad (III.1)$$

$$k_m = - \frac{Q}{A} \ln(1 - a \cdot \tau) \quad (III.2)$$

onde, k_m é o coeficiente de transporte de massa médio; A é área do eletrodo; Q é a vazão volumétrica da solução; τ é o tempo de residência (volume do reator/vazão da solução) e a é o coeficiente angular da reta de $-\ln(DQO(t)/DQO(0))$ vs. tempo.

III.6 – Análises químicas das soluções eletrolisadas

A degradação do fenol e seus intermediários clorados durante a eletrólise foram monitorados por espectrometria no UV-VIS, modelo UV-1601PC da Shimadzu do Laboratório de Química de Interface e Sistemas Coloidais (PEMM/COPPE/UFRJ). A quantificação de fenóis totais foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Amlathe *et al.*, (1987). A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS) foi utilizada para identificação e quantificação dos produtos finais obtidos ao final da eletrólise. A duração das eletrólises variou de 5 a 360 min. As amostras eram coletadas periodicamente para análise por UV/Vis; antes da leitura, a presença do hipoclorito de sódio, gerada eletroquimicamente, foi suprimida pela adição de bissulfito de sódio, de acordo com a reação (III.2), para evitar interferência, uma vez que a banda de absorbância do hipoclorito ocorre na mesma faixa de comprimento de onda do fenol.



Para análise por CG/MS, os compostos orgânicos presentes na solução ao final do processo foram extraídos com diclorometano em pH 2,0 (acidificação da amostra com H_2SO_4) e analisadas de acordo com o método USEPA 8270D. Estas análises foram realizadas pela Analytical Solutions.

A eficiência de corrente instantânea (EC_i) para oxidação de fenol e clorofenóis foi calculada a partir de medidas de DQO de acordo com a equação III.3 (Feng *et al.*, 2009; Iniesta *et al.*, 2001; Comninellis and Pulgarin, 1991; Polcaro *et al.*, 1999):

$$EC_i (\%) = 100 \frac{[(DQO)_t - (DQO)_{t+\Delta t}]}{8 \cdot I \cdot \Delta t} F \cdot V \quad (\text{III.3})$$

onde, $(DQO)_t$ e $(DQO)_{t+\Delta t}$ são respectivamente a DQO ($\text{g O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) num tempo t e $t+\Delta t$ (s), I é a corrente (A), F é a constante de Faraday ($96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), V é o volume da solução (L) e 8 é o equivalente-grama do oxigênio.

O consumo energético (CE) para remoção de 1 kg de DQO foi obtida usando a equação (III.4) (Andrade *et al.*, 2008; Abdelwahad *et al.*, 2009):

$$CE \equiv \frac{UIt/V}{\Delta DQO} \times 10^3 \quad (\text{III.4})$$

onde, t é o tempo de eletrólise (h), U é a diferença de potencial da célula (V), I é a corrente aplicada (A), V é o volume de solução (L), e ΔDQO é a diferença da DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A determinação da DQO foi realizada pelo método colorimétrico. As amostras foram coletadas, no intervalo de 5 a 80 min, durante a eletrólise. Para tal, foram adicionados 2 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,0347 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 3,5 mL de solução H_2SO_4 contendo Ag_2SO_4 ($5,5 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4/1 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$) e 2,5 mL de solução de HgSO_4 a 2 mL da amostra. Posteriormente, as amostras foram digeridas em um termostator, e após 2 h de digestão a DQO foi medida em fotômetro da Hanna, modelo HI 83099.

III.7 – Ensaios de durabilidade do eletrodo

Os ensaios de durabilidade do eletrodo (Ti/RuO_2) em meio de cloreto e fenol foram realizados seguindo a metodologia descrita por Profeti *et al.*, (2006). Para tal, foi aplicada uma densidade de corrente de aproximadamente $800 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, associado ao monitoramento do potencial, até que este atingisse 6 V. Estes testes foram realizados em solução de NaCl $117 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ na presença e na ausência de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol. Após o ensaio, as amostras foram lavadas com água bidestilada, secas e imersas em solução de Clark por 30 s. Para preparo da solução de Clark foi utilizado 250 mL de ácido clorídrico concentrado, 5 g de óxido de antimônio (III) e 12,5 g de cloreto de estanho (II).

Em seguida, as amostras foram lavadas novamente com água bidestilada. Posteriormente, as amostras foram lavadas em álcool anidro e secas em vapor de ar quente antes de análise por MEV e EDS. O ensaio durou 436 h (18 dias) e diariamente a solução foi complementada até o volume inicial (190 mL) devido à evaporação da água, uma vez que no início do ensaio, a temperatura chegou a atingir 55°C na presença de solução de NaCl e 45°C na presença de NaCl e fenol.

III.8 – Custo específico de energia

A escolha do processo a ser utilizado para tratamento de efluente depende de vários fatores, dentre eles o custo do processo para atingir a qualidade final desejada para o descarte de acordo com a legislação ambiental local. Desta forma, foi realizada uma estimativa do custo do processo usando a equação (III.5), levando em consideração o valor do kWh industrial fornecido pela Light S.A. no Estado do Rio de Janeiro/RJ no mês de julho de 2009.

$$C_P = C_E \times P_{kW} \quad (III.5)$$

Onde, C_P é o custo de energia para remover 1 kg de DQO (R\$/kg); C_E é o consumo específico de energia (kWh/kg_{DQO}); P_{kW} é o preço do kW industrial para julho/2009 (R\$ 0,45).

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados: a) Preparação e caracterização do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb; b) Voltametrias cíclicas e eletrólises utilizando os eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ em batelada e em reator de fluxo pistonado (PFR) com reciclo contínuo; c) Resultados de CG/MS; d) Durabilidade do eletrodo Ti/RuO₂; e) Custo do processo levando em consideração apenas o consumo energético.

IV.1 – Preparação e caracterização do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb

A Figura IV.1 apresenta as micrografias de MEV e respectivos espectros de EDS do substrato de titânio antes e após tratamento da superfície com ácido oxálico e após revestimento com o filme de SnO₂ dopado com 7% m/m de antimônio. A Figura IV.1A mostra que a superfície do substrato está relativamente plana. Após o tratamento químico (Figura IV.1B), o substrato se mostrou bastante rugoso devido à dissolução de TiO₂, presente na superfície do titânio, pelo ácido oxálico, tornando o substrato favorável à adsorção do filme de SnO₂-Sb (Yang *et al.*, 2009; Andrade *et al.*, 2004; Coteiro, 2006). A presença de Al no espectro de EDS, Figura IV.1B, provavelmente se deve a algum resíduo proveniente da lixa usada na preparação do substrato. Após a aplicação do filme de SnO₂-Sb e calcinação a 400°C por 2h, observa-se nas Figuras IV.1C e IV.1D pequenas rachaduras na superfície do eletrodo do tipo “barro rachado” comumente encontradas em eletrodos do tipo DSA (Andrade *et al.*, 2004; Correa-Lozano *et al.*, 1997; Ding *et al.*, 2007; Kong *et al.*, 2007; Profeti *et al.*, 2006; Rodrigues e Olivi, 2003; Kong *et al.*, 2007).

As regiões escuras observadas na Figura IV.1C indicam que, provavelmente a temperatura não foi suficiente para a remoção da matéria orgânica proveniente da solução precursora, uma vez que, na literatura não existe um consenso sobre a temperatura de calcinação adequada para preparação de eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para

fins eletroquímicos (Rodrigues e Olivi, 2003; Kong *et al.*, 2007; Ding *et al.*, 2007; Grimm *et al.*, 1998; Elangovan *et al.*, 2005; Seo *et al.*, 2007).

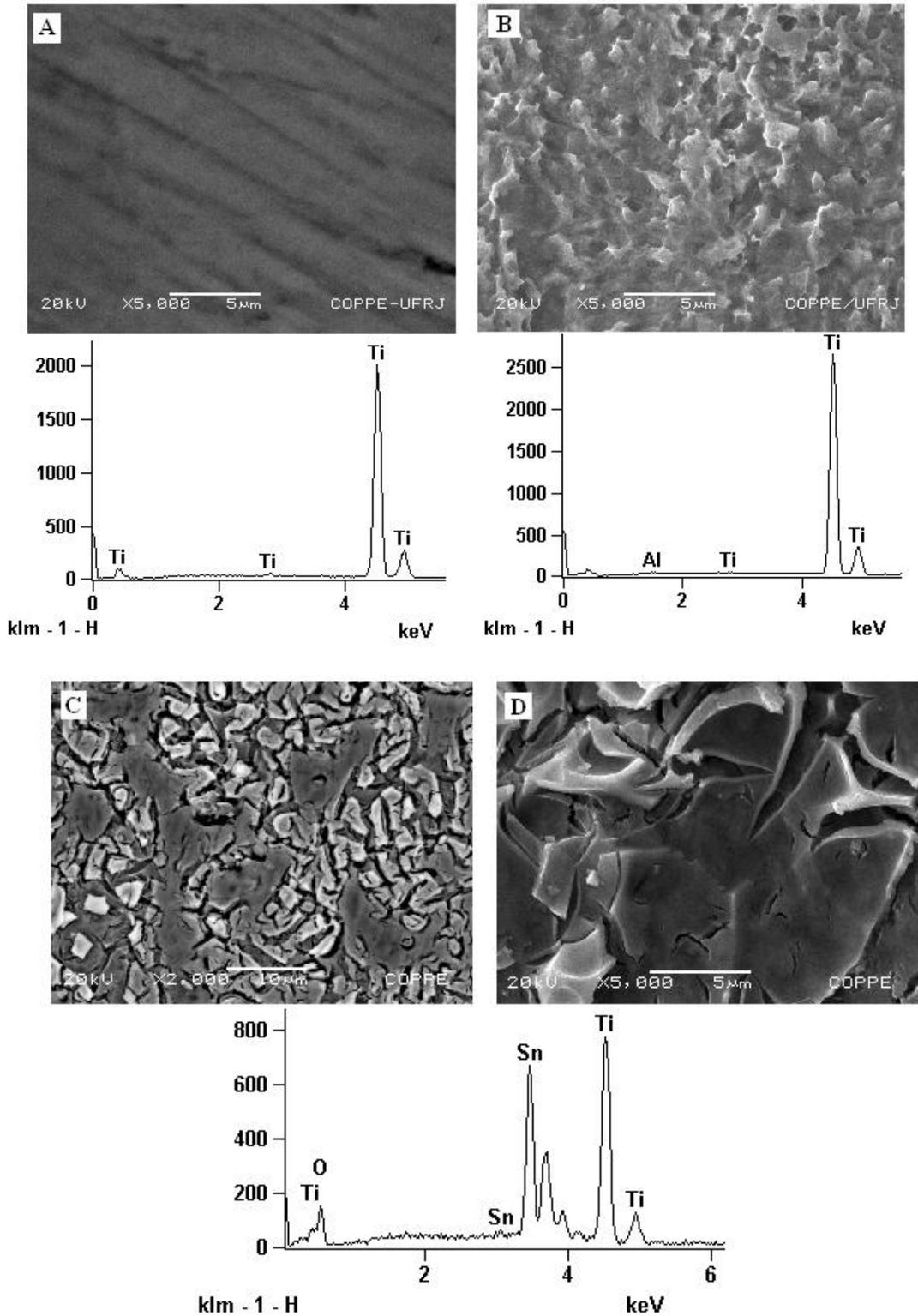


Fig.IV.1: Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS do eletrodo de Ti/SnO₂ dopado com 7% m/m de antimônio. A) placa de titânio após lixar, B) após tratamento químico com ácido oxálico, C) e D) após revestimento com filme de SnO₂-Sb e calcinado a 400°C/2h.

Do ponto de vista eletroquímico, superfícies rugosas contribuem para o aumento da eficiência eletrocatalítica do material, uma vez que a rugosidade favorece a adsorção de radicais hidroxila na superfície do eletrodo, importante na eletrooxidação direta de compostos orgânicos (Rodrigues e Olivi, 2003; Andrade *et al.*, 2004; Kong *et al.*, 2007). Porém, a presença de rachaduras pode levar à formação de uma estrutura porosa (Kong *et al.*, 2007; Panic *et al.*, 2005). As rachaduras no filme podem se tornar pontos favoráveis para a oxidação do titânio (formação de TiO_2) com redução da atividade eletrocatalítica e, conseqüentemente perda do filme por diminuição da resistência mecânica (Panic *et al.*, 2005; Panic *et al.*, 2000, Ding *et al.*, 2007). A morfologia e as propriedades eletrocatalíticas do filme dependem da temperatura de calcinação e da quantidade de dopante, etc, conforme observado em alguns trabalhos na literatura (Rodrigues e Olivi, 2003; Kong *et al.*, 2007; Correa-Lozano *et al.*, 1997; Ding *et al.*, 2007; Bernardi *et al.*, 2002; Andrade *et al.*, 2004; Elangovan *et al.*, 2005).

IV.1.1 – Influência da temperatura de calcinação do eletrodo de Ti/SnO_2-Sb

A Figura IV.2 mostra as micrografias obtidas por MEV e seus respectivos espectros de EDS do eletrodo de Ti/SnO_2 dopado com 7% m/m de Sb calcinado a 400, 500 e 600°C. Observa-se pelas Figuras IV.2A, IV.2B e IV.2C que, a morfologia do filme diferiu consideravelmente com o aumento da temperatura. Essa diferença pode ser conseqüência do baixo ponto de fusão do óxido de estanho (231,93°C) e da remoção da matéria orgânica. O SnO_2 não sofre perda nas condições analisadas, uma vez que seu ponto de ebulição é 2602°C. No entanto, o ponto de fusão do Sb_2O_3 é 630°C, sendo que o pentóxido de antimônio, Sb_2O_5 , sofre decomposição a 340°C, formando o trióxido de antimônio, Sb_2O_3 , (Kubaschewski e Alcock, 1977).

A 400 e 500°C as morfologias se apresentam com muitas rachaduras distribuídas de forma irregular, sendo que, na calcinação realizada a 500°C a morfologia apresenta regiões onde a camada do filme aparentemente apresenta baixa resistência mecânica,

provavelmente devido à sobreposição de camadas. A 600°C, a morfologia do eletrodo se mostra com muitas rachaduras, porém, distribuídas de forma mais homogênea, uma vez que os espectros de EDS mostram que a distribuição do Sn no filme é aproximadamente a mesma independente da região do eletrodo. A 400°C os resultados de EDS mostraram que há regiões onde a presença de estanho é muito baixa, indicando uma distribuição heterogênea. Comportamento semelhante foi observado para o eletrodo calcinado a 500°C. Ding *et al.* (2007) também observaram que a morfologia do anodo de Ti/SnO₂-Sb preparado por eletrodeposição variou com o aumento da temperatura de calcinação.

As rachaduras observadas nos eletrodos podem ser atribuídas à tensão mecânica causada pela plasticidade do revestimento, e à diferença do coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme, principalmente no caso específico do eletrodo calcinado a 500°C (Comninellis e Vercesi, 1991; Kong *et al.*, 2007). A presença de grandes rachaduras pode ter influenciado na distribuição do óxido de Sn, levando à sua não homogeneidade na superfície. Essa condição gera redução da eficiência catalítica do eletrodo, uma vez que os óxidos são centros ativos para geração de radicais hidroxila e adsorção de reagentes (Comninellis e Pulgarin, 1991). O acúmulo de óxidos em determinadas regiões e a presença de grandes rachaduras favorecem ainda a concentração de corrente e a penetração de eletrólitos, condições propícias para perda do filme (Comninellis e Vercesi, 1991). Visualmente, o eletrodo calcinado a 600°C apresentou maior área superficial em relação aos eletrodos calcinados a 400 e 500°C. Observa-se pelos espectros de EDS que, a presença do Sn e a ausência do Sb foram independentes da temperatura de calcinação.

A presença do titânio, observada nos espectros de EDS das Figuras IV.2A, IV.2B e IV.2C se deve às rachaduras observadas no filme e, provavelmente, à alta intensidade do feixe de elétrons aplicada para tentar identificar a presença do Sb. Essa condição de alta intensidade (20 KeV) e rachaduras no filme favoreceram a obtenção de um pico intenso de titânio observado nos espectros (Ding *et al.*, 2007).

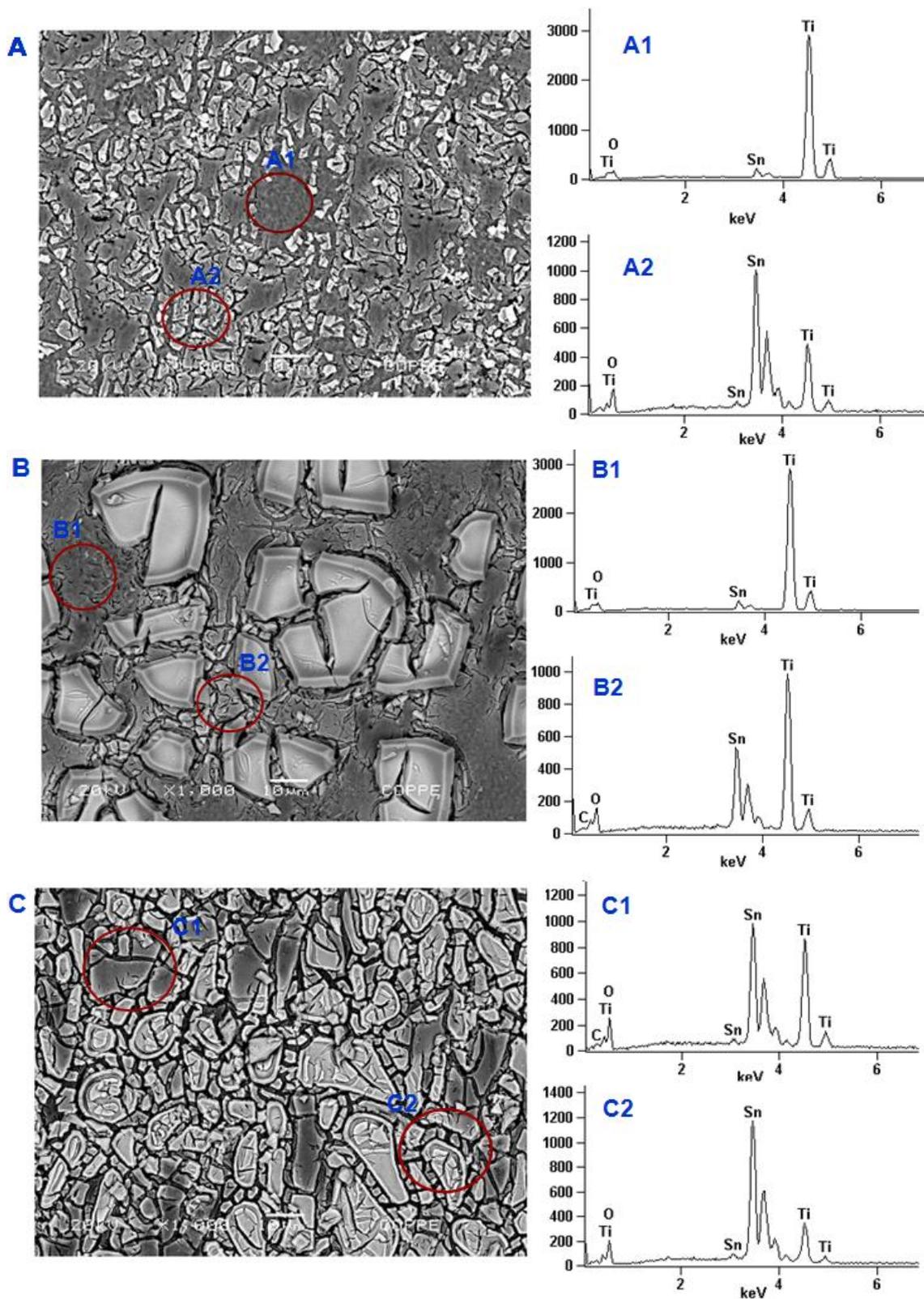
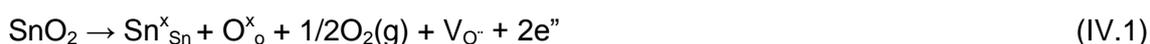


Fig.IV.2: Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado por 2 h em diferentes temperaturas de calcinação. A) 400°C, B) 500°C e C) 600°C.

A ausência de antimônio pode estar relacionada à sua baixa concentração (7% m/m de Sb) no filme. Outra possibilidade estaria relacionada ao fato das energias de ionização do estanho e do antimônio serem próximas (3,4 KeV para Sn e 3,6 KeV para Sb), sendo assim, o estanho se sobressai por estar em maior concentração (93% m/m de SnO₂) no material (Rodrigues e Olivi, 2003).

A identificação da presença de antimônio é importante devido ao aumento da condutividade do filme de SnO₂. Durante o processo de calcinação do filme de SnO₂, “sítios ativos” são gerados (reação IV.1) e com a adição de Sb³⁺ e Sb⁵⁺ ao material, a condutividade do filme aumenta significativamente devido ao aumento do número de “sítios ativos” para adsorção do radical hidroxila, e de elétrons livres (reação IV.2 e IV.3) (Rodrigues e Olivi, 2003; Comninellis, 1994).



onde V_O⁻ é “sítio ativo” com 2 cargas positivas, Sn_{Sn}^x + O_O^x são elementos sem carga e Sb'_{Sn} = Sb ocupando uma posição do estanho.

A presença do antimônio (Sb³⁺ e Sb⁵⁺) foi identificada através de testes analíticos seguindo os procedimentos descritos por Vogel (1981). Após reação das amostras com KI, observou-se que, a intensidade da coloração amarela, característica do Sb³⁺ aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, a concentração de antimônio trivalente nos eletrodos segue a seguinte ordem: 600°C > 500°C > 400°C. O surgimento da coloração amarela é devido à formação de um ânion complexo (reação IV.4) característico da presença de Sb³⁺, uma vez que o complexo de Sn, SnI₆²⁻, é incolor.



Na identificação do Sb⁵⁺ observou-se que, após a reação da amostra com rodamina B, surgiu uma coloração violeta, característica do Sb⁵⁺, (o Sb³⁺ não responde a este teste) que diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, o

eletrodo calcinado a 400°C apresentou maior concentração de antimônio pentavalente que os eletrodos calcinados a 500 e 600°C. Isso ocorre porque o Sb_2O_5 sofre decomposição para formação do Sb_2O_3 (Sb^{3+}) a partir de 340°C (Kubaschewski e Alcock, 1977), indicando que, as concentrações de Sb^{3+} e Sb^{5+} são responsáveis pelo comportamento morfológico do filme calcinado a 600°C.

A Tabela IV.1 mostra os resultados de fluorescência de raio X obtidos a partir de filmes de SnO_2 dopados com 7% m/m de antimônio e calcinados a 400, 500 e 600°C.

Tabela IV.1: Análise semi-quantitativa obtida por fluorescência de raio x dos óxidos de estanho e antimônio presentes no filme de SnO_2 dopado com 7% m/m de antimônio e calcinados em diferentes temperaturas.

$T_{\text{Calcinação}}$ (°C)	SnO_2^* (%)	Sb_2O_3^* (%)	Sb_2O_5 (%)
400	92,974	2,691	-
500	93,012	2,804	-
600	94,181	2,868	-

* valores médio obtidos a partir de 2 amostras;

- não detectado.

Observa-se na Tabela IV.1 que, a percentagem de SnO_2 obtida após calcinação está coerente com os valores teóricos, indicando que não ocorreu perda do estanho por volatilização do SnCl_4 durante a etapa de calcinação (Profeti *et al.*, 2006). Entretanto, a percentagem de Sb está abaixo do valor esperado, provavelmente devido à formação de solução sólida, onde ocorre deposição do SnO_2 sobre o antimônio (Kong *et al.*, 2007; Seo *et al.*, 2007; Rodrigues e Olivi, 2003).

Esta discrepância de valores pode ainda ser explicada pela estreita faixa de separação das linhas de energia do estanho e antimônio, conforme discutido

anteriormente para a Figura IV.2 (Rodrigues e Olivi, 2003). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Kong *et al.*, (2007) que prepararam eletrodo de Ti/SnO₂-Sb com 10% de antimônio por decomposição térmica e obtiveram um valor prático de 1,2% de antimônio após calcinação a 500°C durante 1h. Observa-se na Tabela IV.1 que, à medida que a temperatura de calcinação aumenta há um leve acréscimo na percentagem de Sb₂O₃ devido à decomposição do Sb₂O₅ a Sb₂O₃.

A Figura IV.3 apresenta os espectros de infravermelho obtidos a partir do filme de SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C.

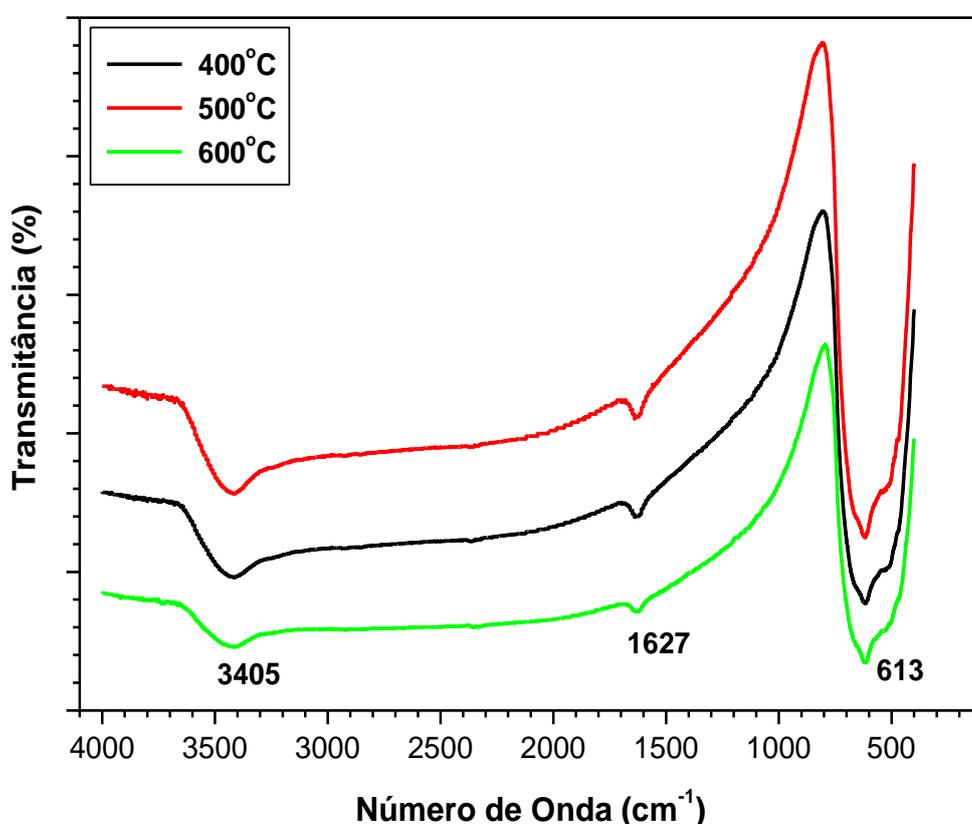


Fig.IV.3: Espectros de absorção na região do infravermelho do filme de SnO₂-Sb após calcinação por 2 h a 400, 500 e 600°C.

As bandas nas regiões de 3405 e 1600 cm⁻¹ são características de estiramento e deformações O-H que podem ser provenientes do etilenoglicol (HO-CH₂-CH₂-OH) e do ácido cítrico (HOOC-CH₂-C(COOH)OH-CH₂-COOH) que contém, respectivamente duas e quatro ligações O-H na molécula. Sua baixa intensidade pode estar relacionada aos pontos de decomposição do etilenoglicol e do ácido cítrico que se

decompõem respectivamente a 197,3 e 175°C. Por outro lado, a permanência destas bandas em toda a faixa de temperatura estudada pode ser atribuída a reações poliméricas decorrentes da solução precursora durante o processo de calcinação ou indicam que elas podem ser provenientes do citrato de estanho utilizado para obtenção do filme e não devido a presença de matéria orgânica, uma vez que ele possui ligações O-H, C-C, O-Sn-O que apresentam absorção na região do infravermelho com bandas nas regiões apresentadas nos espectros da Figura IV.3 (Antunes *et al.*, 2000). A banda na região de 613 cm^{-1} é característica de estiramento e deformações das ligações O-Sn-O (Antunes *et al.*, 2000).

A Figura IV.4 mostra os espectros de DRX obtidos a partir do filme de SnO_2 dopado com 7% m/m de antimônio e calcinado a 400, 500 e 600°C.

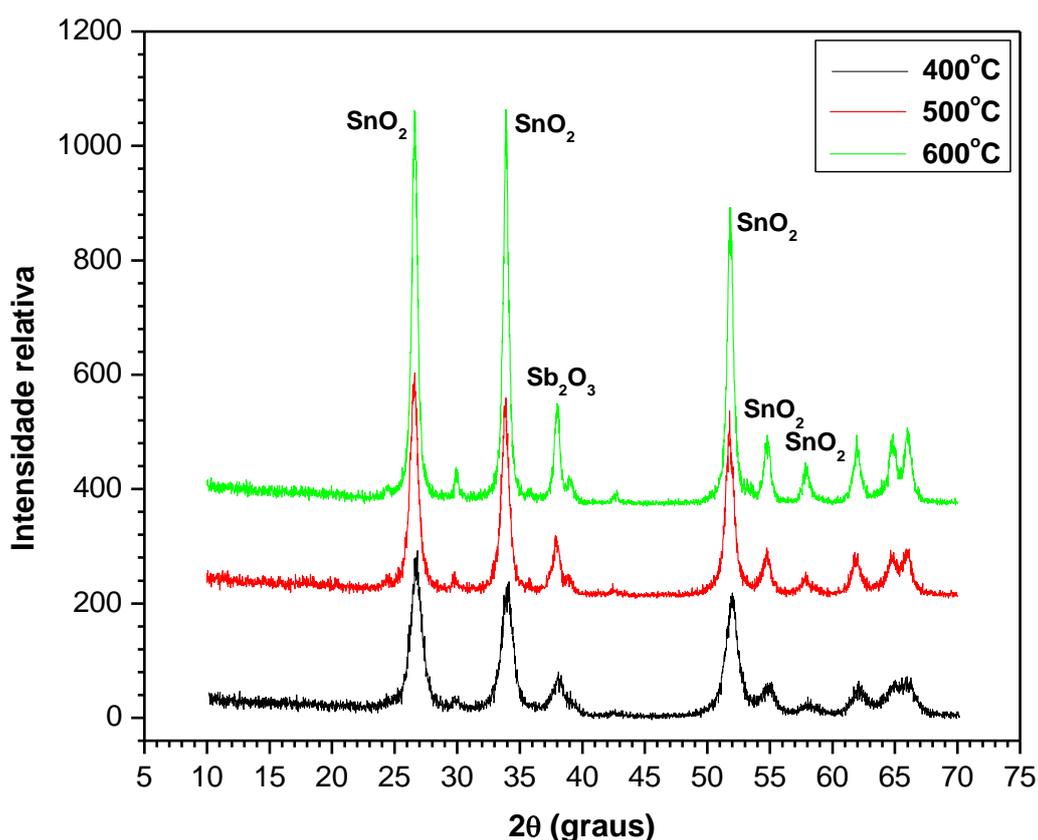


Fig.IV.4: Espectros de DRX obtidos a partir do filme de SnO_2 dopado com 7% m/m de antimônio e calcinado a: A) 400°C, B) 500°C e C) 600°C.

Os espectros apresentaram o mesmo perfil para todas as temperaturas de calcinação utilizadas, porém, ocorreu aumento da intensidade dos picos com o

aumento da temperatura de calcinação indicando uma melhor formação e crescimento mais definido dos cristais de SnO₂. Para maiores temperaturas, resultados semelhantes foram obtidos por Ding *et al.* (2007) com eletrodos preparados por eletrodeposição. O pico em 2θ = 37,8°, referente ao Sb₂O₃ (Yang *et al.*, 2009) aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Este comportamento, provavelmente, se deve à decomposição do Sb₂O₅ a Sb₂O₃, indicando que a presença do Sb₂O₃ pode ser o responsável pela morfologia observada para o eletrodo calcinado a 600°C, conforme mostrado na Figura IV.2C. Os picos em 2θ = 26,6°; 33,8°; 51,7°; 54,8° e 57,9° pode ser atribuídos ao óxido de estanho (IV) com estrutura cristalina do tipo cassiterita tetragonal (Yang *et al.*, 2009; Rodrigues e Olivi, 2003; Andrade *et al.*, 2004; Bernardi *et al.*, 2002; Ding *et al.*, 2007). O leve deslocamento dos picos em relação aos valores de 2θ característicos do SnO₂ puro pode ter sido provocado pela formação de solução sólida devido à presença do antimônio (Yang *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2007).

O comportamento voltamétrico do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C em solução de NaCl 20 g.L⁻¹ é apresentado na Figura IV.5. Pode ser observado que, com o eletrodo calcinado a 600°C obtém-se maior densidade de corrente na região de geração de oxigênio e cloro que com os eletrodos calcinados a 400 e 500°C, provavelmente devido à sua maior área superficial, visualizada na Figura IV.2.

O potencial de geração de oxigênio e cloro variou com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores de potenciais foram de 1,58; 1,71 e 1,73 V para o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C, respectivamente. O pico catódico detectado na região de 0,08 V (vs. Ag/AgCl) nos voltamogramas obtidos com os eletrodos calcinados a 500 e 600°C pode ser devido ao par redox Sn(IV)/Sn(II) de acordo com a reação IV.5 (Bard *et al.*, 1985; Pourbaix, 1974).



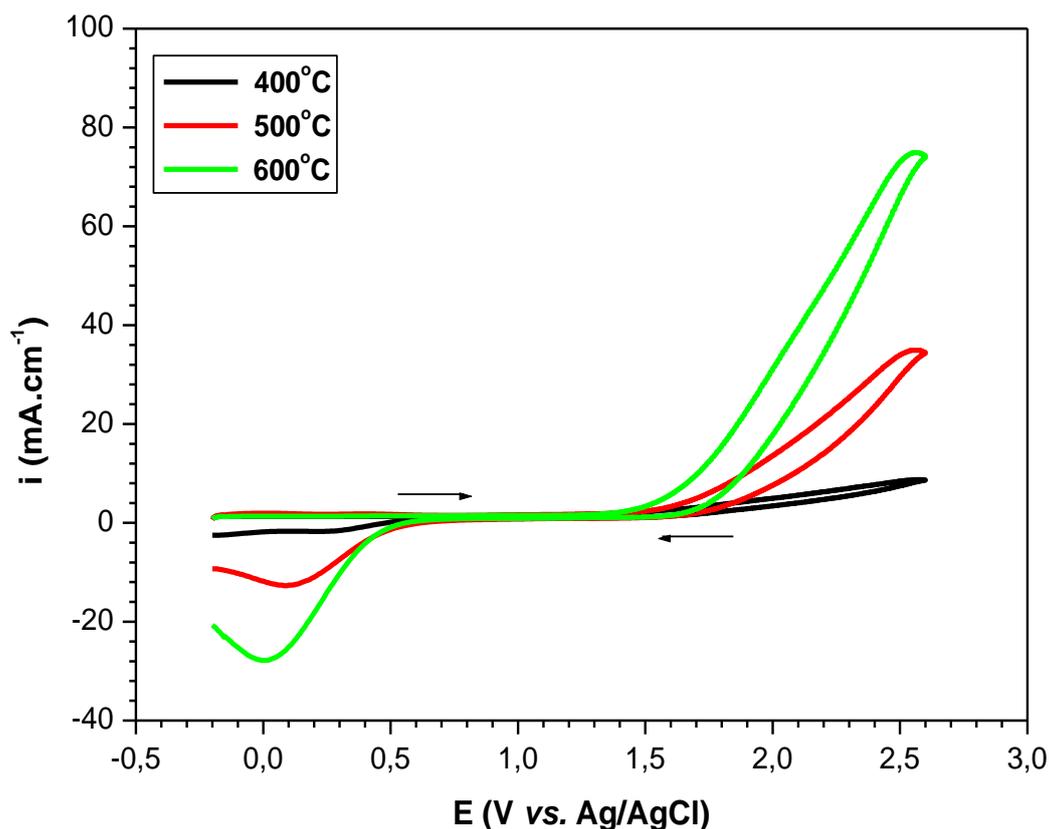


Fig.IV.5: Voltamogramas cíclicos de 20 g.L⁻¹ de NaCl em eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C. Área = 4,5 cm², $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C.

A eletrooxidação de substâncias orgânicas em materiais eletródicos ocorre simultaneamente com a reação de geração de oxigênio e cloro (Comninellis, 1994). O comportamento voltamétrico do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl e 10 mg.L⁻¹ de fenol é mostrado na Figura IV.6. Na varredura direta, a presença do fenol levou à redução da densidade de corrente, em todos os eletrodos analisados. Enquanto que, na varredura reversa a redução da densidade de corrente ocorreu em potenciais inferiores a 0,5 V. Este comportamento pode ser atribuído a um bloqueio parcial da superfície do eletrodo pelo fenol e seus subprodutos formados durante a varredura direta (Ferreira, *et al.*, 2006; Zareie e Korbahti, 2001; Rodgers *et al.*, 1999; Iniesta *et al.*, 2001; Pletcher e Wash, 1984; Tahar *et al.*, 2009). A remoção de matéria orgânica adsorvida na superfície do eletrodo pode ser obtida através do Cl₂, HClO e ClO⁻ gerados em solução, conforme as reações IV.6, IV.7 e IV.8, respectivamente (Bard *et al.*, 1985).

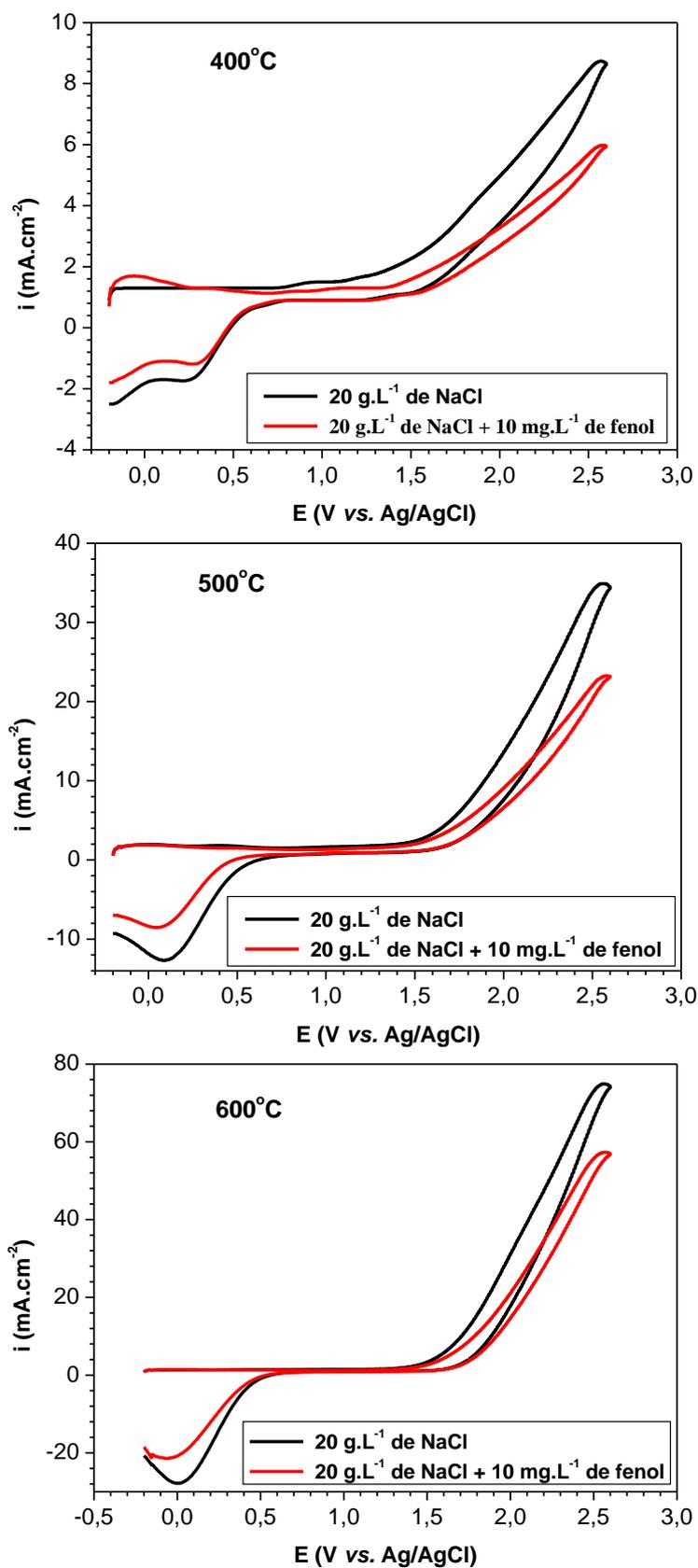


Fig. IV.6: Voltamogramas cíclicos de solução de NaCl 20 g.L⁻¹ na ausência e na presença de 10 mg.L⁻¹ de fenol em eletrodo de Ti/SnO₂-Sb obtidos em diferentes temperaturas de calcinação. Área = 4,5 cm², ν = 100 mV.s⁻¹, temperatura: 25°C.



Uma maior redução da densidade de corrente ocorreu no eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400 e 500°C, enquanto que no eletrodo calcinado a 600°C a redução foi pouco significativa, principalmente na região de geração de oxigênio e cloro. Provavelmente, este comportamento se deve às propriedades eletrocatalíticas e à morfologia do eletrodo, em função do maior sobrepotencial para geração de oxigênio e cloro, características importantes para oxidação de matéria orgânica em materiais de eletrodo. A geração de O₂ e Cl₂ contribui para remoção de matéria orgânica aderida à superfície do eletrodo (Tahar *et al.*, 2009).

A Figura IV.7 apresenta os espectros de absorvância UV/Vis obtidos das eletrólises para avaliação da resistência à corrosão e da eficiência do eletrodo Ti/SnO₂-antimônio calcinado a 400, 500 e 600°C para oxidação de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de NaCl 20 g.L⁻¹. Utilizando o eletrodo calcinado a 400°C, após 30 min de eletrólise e posterior redução do hipoclorito gerado com NaHSO₃, a redução da absorvância do fenol (269,5 nm) foi insignificante. Com o eletrodo calcinado a 500°C observa-se um aumento da absorvância em toda faixa de comprimento analisada, indicando que o fenol foi oxidado a outros subprodutos.

Uma redução de 70% da absorvância do fenol foi obtida usando o eletrodo calcinado a 600°C, provavelmente devido à maior área superficial em relação aos eletrodos calcinados a 400 e 500°C. Durante os ensaios de eletrólise usando o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400 e a 500°C, o seu potencial aumentou consideravelmente com o tempo de eletrólise, tendo variado de um valor inicial de aproximadamente 2,0 V para respectivamente 9,78 e 12,82 V após 30 min, caracterizando a perda do revestimento e a conseqüente passivação do substrato de titânio. Por outro lado, utilizando o eletrodo calcinado a 600°C o potencial se alterou apenas de 2,00 V para 2,39 V.

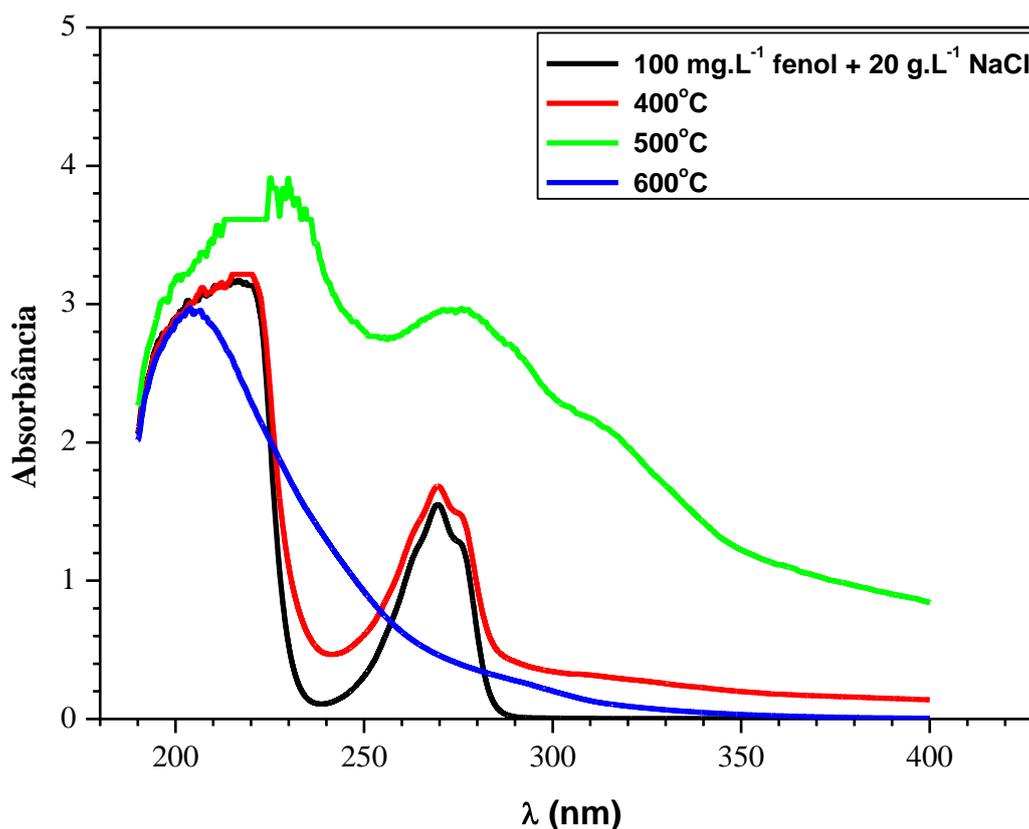


Fig. IV.7: Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl após 30 min de eletrólise e redução do hipoclorito com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaHSO_3 . Eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado a 400, 500 e 600°C . Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

A Figura IV.8 apresenta micrografias obtidas por MEV do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado a 400, 500 e 600°C após 30 minutos de eletrólise em solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de NaCl 20 g.L^{-1} . Observa-se que o eletrodo calcinado a 400°C apresentou algumas regiões onde o revestimento foi totalmente removido, conforme indicado pelas setas. A corrosão foi ainda mais severa no eletrodo calcinado a 500°C , como mostra a Figura IV.8B, onde praticamente toda a região analisada foi corroída, provavelmente devido ao tipo de rachadura (mais espessa) observada na superfície do eletrodo, facilitando desta forma a penetração do eletrólito e a oxidação do titânio.

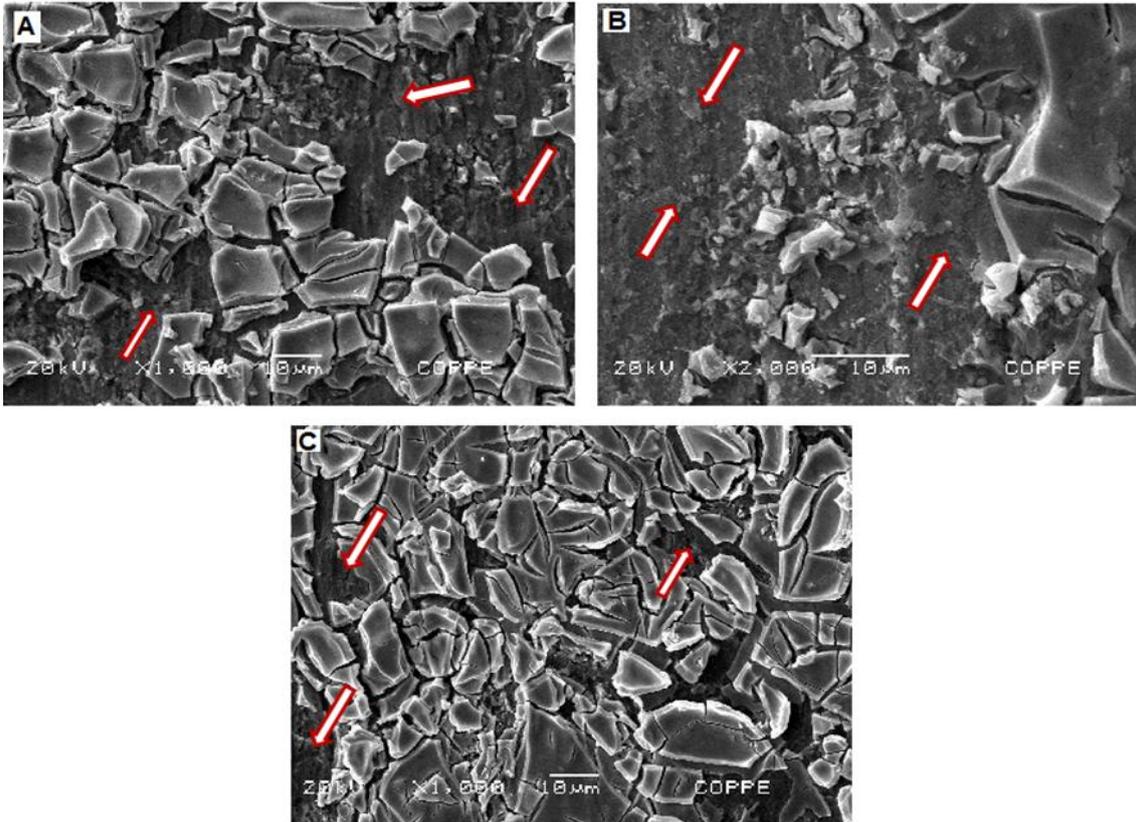


Fig. IV.8: Micrografias obtidas por MEV do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado em diferentes temperaturas após 30 min de eletrólise em solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de NaCl 20 g.L⁻¹: A) 400°C, B) 500°C e C) 600°C após 60 min. Área anódica: 27 cm², temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Composição do filme: 93% m/m de SnO₂ e 7% m/m de antimônio. As setas indicam regiões com perdas do revestimento.

Com o eletrodo calcinado a 600°C, a estrutura morfológica mostrou-se mais resistente à corrosão, foram observadas apenas pequenas perdas do revestimento após 60 min de eletrólise (Figura IV.8C) nas mesmas condições de eletrólise usadas com os eletrodos calcinados a temperaturas mais baixas. Com os eletrodos calcinados a 400 e 500°C, o pH aumentou de 5,60 para 11,50 após 30 min de eletrólise. No caso do eletrodo calcinado a 600°C o pH aumentou de 5,6 para 8,3 nas mesmas condições de eletrólise. De acordo com o diagrama Eh-pH (Figura IV.9) acima de pH 12 o SnO₂ entra na região de corrosão (Pourbaix,1974) indicando que a perda do revestimento, visualizada pelas micrografias de MEV, se deve ao aumento do pH da solução e ao tipo de morfologia, uma vez que o SnO₂ representa 93% m/m da mistura de óxido

usado na obtenção do filme. Observa-se ainda na Figura IV.9 que, a corrosão do antimônio pode ter favorecido a perda do revestimento, apesar da sua baixa concentração no filme. A geração de oxigênio em meio ácido e alcalino e a presença de agentes oxidantes podem ter contribuído para a corrosão do eletrodo por mecanismo de erosão (Pourbaix,1974; Profeti *et al.*, 2006).

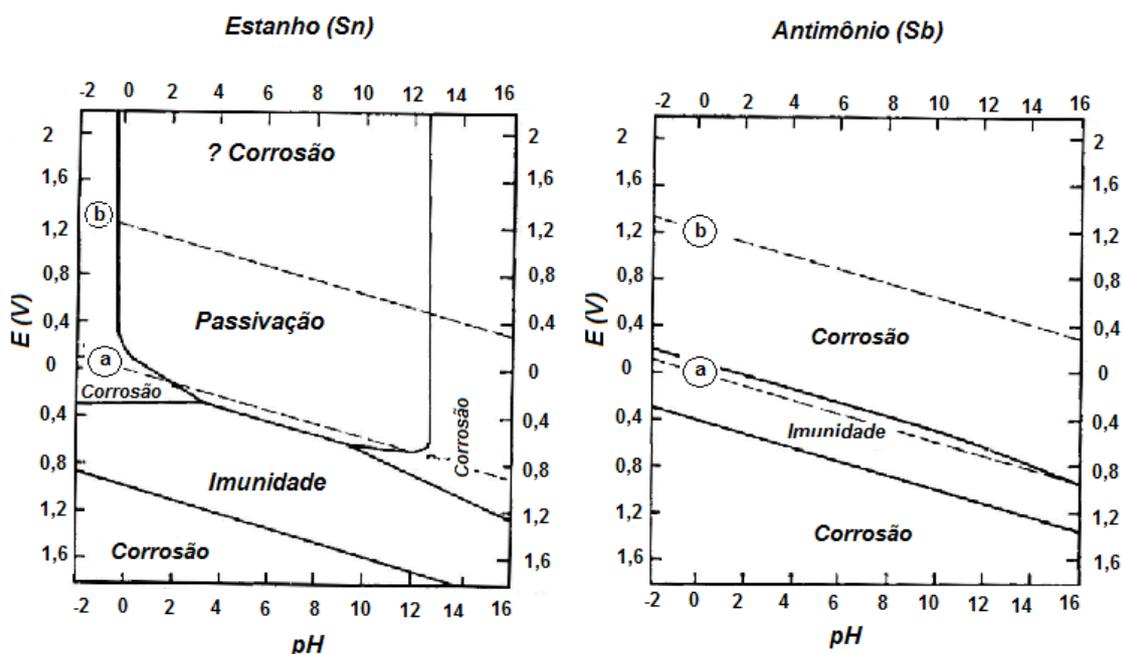


Fig. IV.9: Diagrama Eh-pH do estanho e antimônio (Pourbaix,1974).

A Figura IV.10 apresenta as micrografias obtidas por MEV do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 400, 500 e 600°C após 60 min de eletrólise em solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl com o pH da solução mantido entre 7 e 9 (região de estabilidade do Sn (Pourbaix,1974)). Observa-se na Figura IV.10A que o eletrodo calcinado a 400°C continuou sendo corroído, apesar do controle do pH da solução. Comportamento semelhante foi observado com o eletrodo calcinado a 500°C, conforme Figura IV.10B onde parte do substrato foi oxidado. Por outro lado, o eletrodo calcinado a 600°C, Figura IV.10C, não apresentou sinais de corrosão nas mesmas condições de eletrólises usadas com os eletrodos calcinados a 400 e 500°C. Isto indica que a corrosão nos eletrodos calcinados a 400 e 500°C é independente do pH da solução e que o processo corrosivo, provavelmente, está associado ao aspecto

morfológico do revestimento, uma vez que foram observadas rachaduras bastante espessas na superfície desses eletrodos. Essas rachaduras favorecem o crescimento de TiO_2 na interface $\text{Ti}/\text{revestimento}$ causando a perda do revestimento de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ devido a esforço mecânico, sugerindo que este comportamento seja um dos principais mecanismos envolvidos na corrosão do eletrodo (Comninellis, 1994; Correa-Lozano *et al.*, 1996; Seo *et al.*, 2007; Correa-Lozano *et al.*, 1997; Profeti *et al.*, 2006). Este comportamento indica que a temperatura de calcinação representa um papel importante na resistência à corrosão de eletrodo de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ para uso em meio de cloreto.

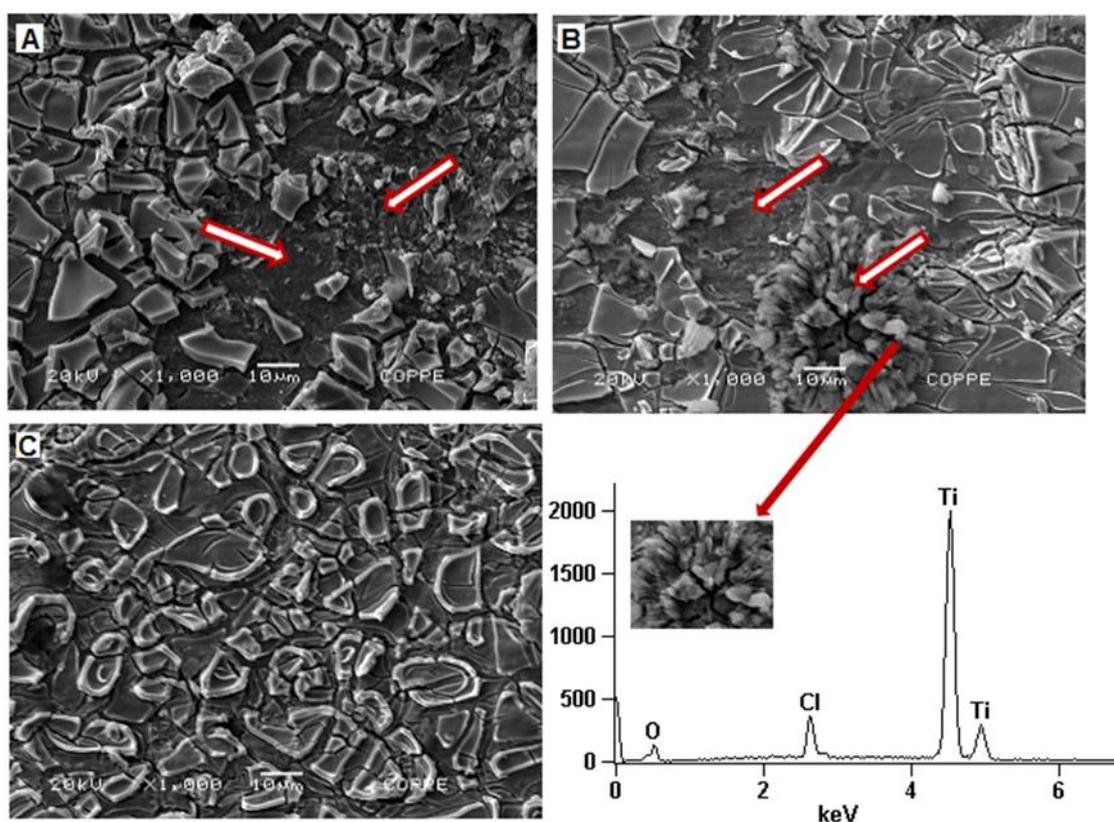


Fig. IV.10: Micrografias, obtidas por MEV, do eletrodo de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado em diferentes temperaturas após 60 min de eletrólise em solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de $\text{NaCl } 20 \text{ g.L}^{-1}$ com pH mantido entre 7 e 9. A) 400°C , B) 500°C e C) 600°C . Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Composição do filme: 93% m/m de SnO_2 e 7% m/m de antimônio. As setas indicam regiões com perdas do revestimento e oxidação do substrato.

A perda do revestimento foi observada também ao final da eletrólise através da visualização de partículas dispersas na solução. Resultados semelhantes foram obtidos por Correa-Lozano *et al.* (1997) usando eletrodo de Ti/SnO₂-Sb em meio de sulfato a uma densidade de corrente de 100 mA.cm⁻², após 12 h de eletrólise o eletrodo foi corroído.

IV.2 – Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂

Os resultados seguintes serão apresentados comparando-se o eletrodo de Ti/RuO₂ com o Ti/SnO₂-Sb calcinado a 600°C. O eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado a 600°C, foi selecionado devido ao seu bom desempenho e resistência à corrosão para oxidação de fenol em meio de cloreto.

A Figura IV.11 apresenta o comportamento voltamétrico dos eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ em solução de 20 g.L⁻¹ de NaCl na ausência e na presença de 30 mg.L⁻¹ de fenol.

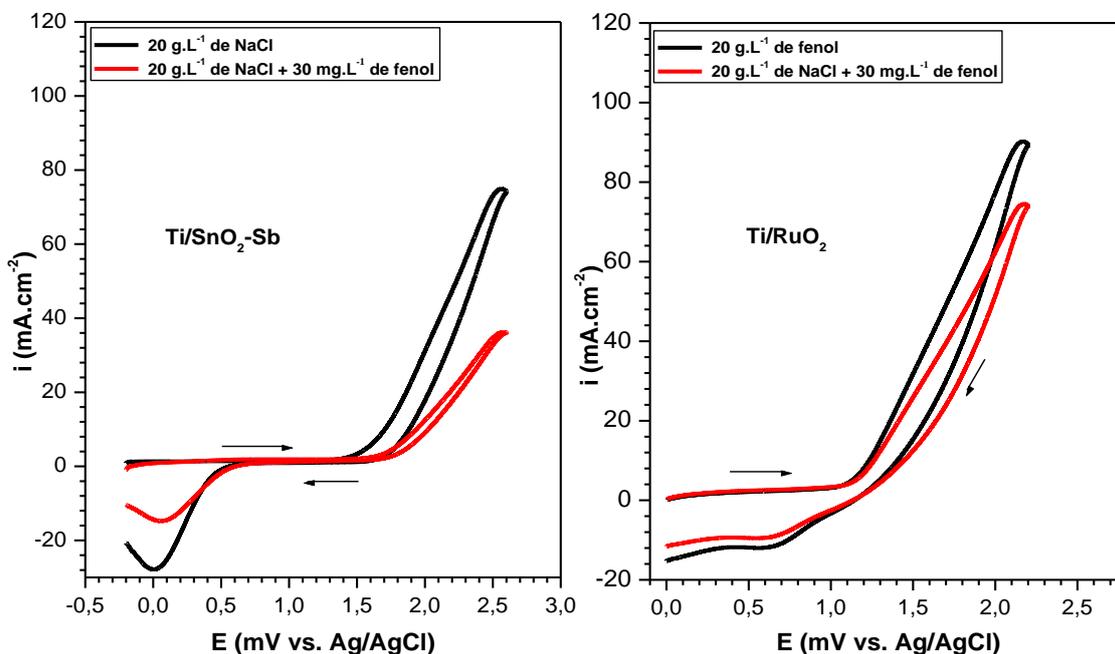
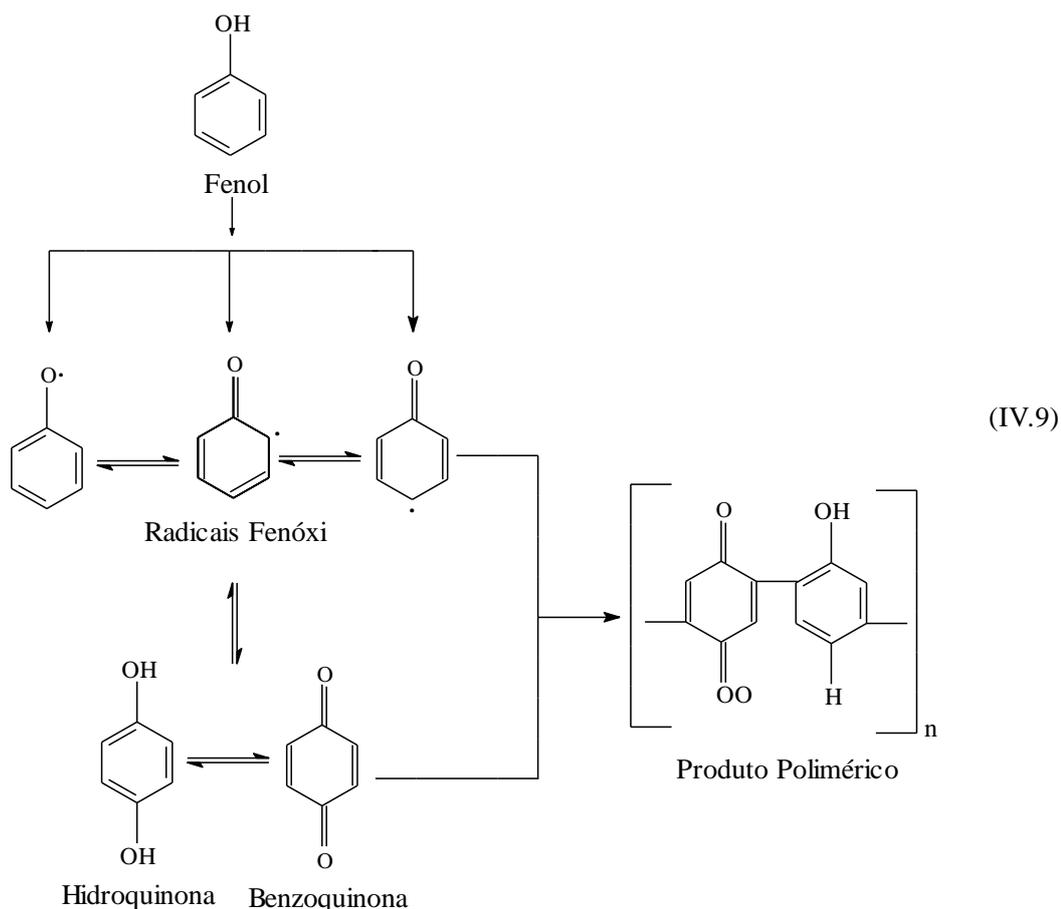


Fig. IV.11: Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ em solução de 20 g.L⁻¹ de NaCl na ausência e na presença de 30 mg.L⁻¹ de fenol. Área anódica = 4,5 cm², $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C.

Observa-se nos dois eletrodos que a presença do fenol acarreta redução da densidade de corrente na região de geração de oxigênio. A redução é mais expressiva no eletrodo de Ti/SnO₂-Sb. Este comportamento pode ser atribuído às propriedades electrocatalíticas do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb, uma vez que, segundo Li *et al.* (2005), ele apresenta maior eficiência na degradação de fenol que o eletrodo de Ti/RuO₂. Desta forma, durante a oxidação de fenol em eletrodo de Ti/SnO₂-Sb ocorre rápida formação de produtos intermediários, tais como clorofenóis, que podem ser os responsáveis pela maior diminuição da densidade de corrente devido à adsorção de matéria orgânica na superfície do eletrodo (Zareie *et al.*, 2001; Rodgers *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 2006; Coteiro e Andrade, 2007). O bloqueio da superfície do eletrodo pode reduzir drasticamente a eficiência do processo em função da desativação do material. Para alguns pesquisadores (Pletcher e Wash, 1984; Tahar *et al.*, 2009; Korbahti e Tanyolac, 2003; Gattrell e Kirk, 1993; Korbahti e Tanyolac, 2009; Comninellis e Pulgarin, 1991; Yavuz e Koparal, 2006) a adsorção de matéria orgânica na superfície do eletrodo depende das condições de eletrólise, tais como concentração de fenol, pH, eletrólito de suporte, material e potencial de eletrodo (densidade de cargas na superfície). Em solução alcalina, pH > 9,89, o fenol é oxidado a radicais fenóxi que podem ser oxidados à quinonas ou reagir com o fenol para formar espécies polimerizadas (reação IV.9). Provavelmente, o filme polimérico é o responsável pelo bloqueio da superfície do anodo, uma vez que as quinonas podem ser oxidadas a produtos solúveis, tais como ácido oxálico, CO₂ e H₂O (Gattrell e Kirk, 1993; Tahar *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2005). Entretanto, de acordo com Zareie *et al.* (2001) a oxidação de fenol em meio de elevada concentração de cloreto não causa desativação do eletrodo devido à formação de agentes oxidantes (Cl₂ e ClO⁻) durante a eletrólise, que atuam na oxidação indireta do fenol, evitando o acúmulo deste e de seus subprodutos em solução (Al-Maznai e Conway, 2001).



Não foi observado nos voltamogramas, o pico de oxidação do fenol, que de acordo com Grimm *et al.*, (1998) deveria aparecer em torno de 1,5 V vs. NHE. A sua ausência pode estar relacionada à baixa concentração de fenol utilizada e ao desprendimento de O₂ e Cl₂. Verifica-se ainda que o eletrodo de Ti/RuO₂ apresenta menor potencial (1,1 V vs. Ag/AgCl) para geração de oxigênio que o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb (1,7 V vs. Ag/AgCl). Espera-se com isso que o eletrodo Ti/SnO₂-Sb apresente melhores resultados para eletrooxidação do fenol, uma vez que um dos pré-requisitos dos materiais para eletrooxidação de compostos orgânicos é que eles apresentem um alto sobrepotencial para geração de oxigênio (Li *et al.*, 2005).

A influência da concentração de fenol na polarização anódica utilizando eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ na presença de 0,6 g.L⁻¹ de NaCl é apresentada na Figura IV.12. Para baixas concentrações de NaCl, a densidade de corrente aumentou com o aumento da concentração de fenol em solução, comportamento contrário ao

observado na Figura IV.11. O aumento da densidade de corrente deve indicar a oxidação de matéria orgânica. Este comportamento pode ainda ser atribuído à baixa concentração de NaCl, pois nesta condição a geração de Cl_2 e ClO^- é menos significativa que em altas concentrações de NaCl. Desta forma, a formação de clorofenóis e produtos poliméricos é menos provável. Considerando que os clorofenóis e produtos poliméricos requerem um maior tempo de tratamento para serem oxidados que o fenol, quando sua concentração é alta na superfície do eletrodo, que é favorecida pela elevada concentração de NaCl, o bloqueio do eletrodo aumenta e consequentemente a densidade de corrente diminui. Nos voltamogramas referentes às concentrações de 200 mg.L^{-1} de fenol utilizando o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, podem ser observadas duas ondas de oxidação em torno de 0,69 e 1,5 V que provavelmente se devem à oxidação de produtos intermediários gerados durante a oxidação do fenol, tais como clorofenóis.

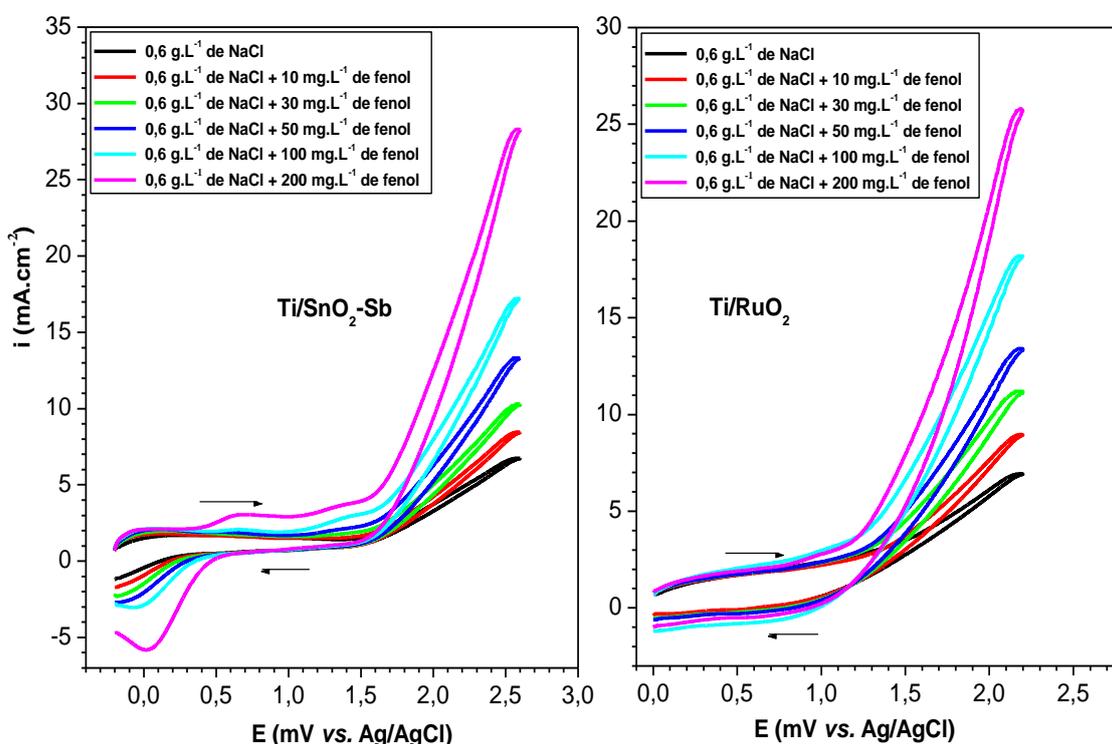


Fig. IV.12: Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ e Ti/RuO_2 em solução de NaCl $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ na presença de diferentes concentrações de fenol. Área = $4,5 \text{ cm}^2$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C .

A remoção de filme polimérico adsorvido na superfície do eletrodo pode ser feita mantendo o potencial em 3,0 V para o Ti/RuO₂ e 3,5 V para o Ti/SnO₂-Sb por 60 s, conforme mostra a Figura IV.13. Observa-se nos voltamogramas cíclicos que, após a reativação, os eletrodos apresentaram comportamento similar ao obtido na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl, indicando que as propriedades eletrocatalíticas foram recuperadas devido à oxidação do filme polimérico adsorvido na superfície do eletrodo pelos radicais hidroxila produzidos em potenciais elevados e pelo Cl₂ e OCl⁻ gerados durante a eletrólise. Além disso, a geração anódica de gases (reação IV.10) pode remover mecanicamente o filme polimérico aderido no eletrodo (Iniesta *et al.*, 2001; Tahar *et al.*, 2009; Gattrell e Kirk, 1993).

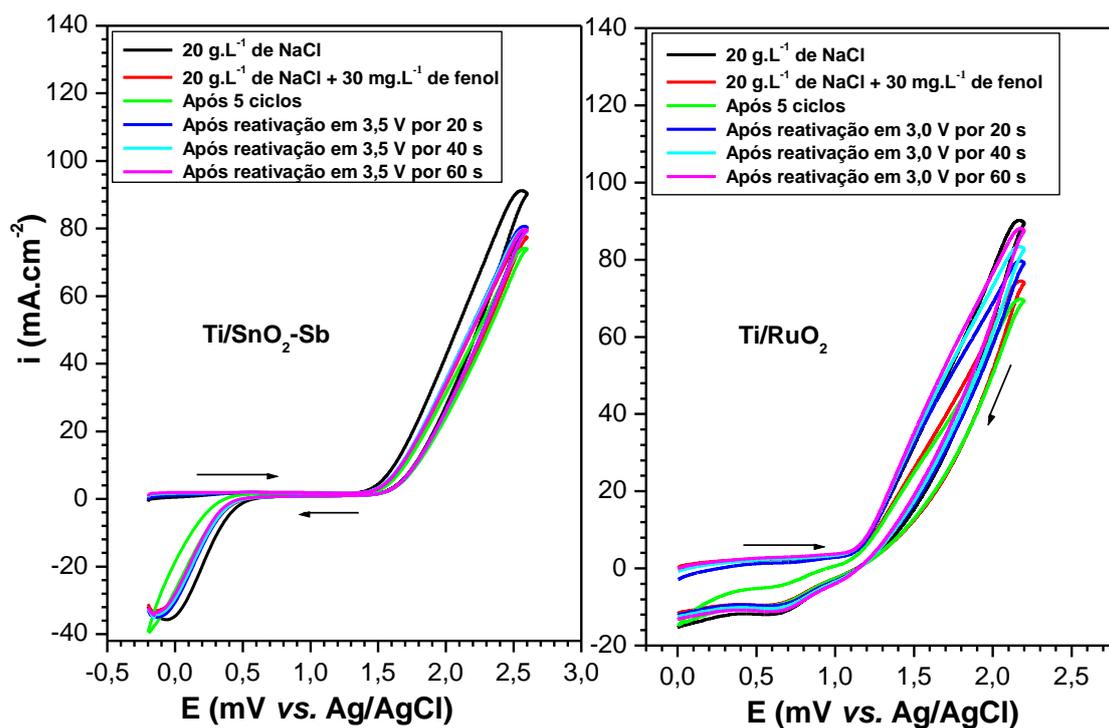


Fig. IV.13: Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ em solução de NaCl 20 g.L⁻¹ na presença de 10 mg.L⁻¹ de fenol após primeiro e 5 ciclo,e reativação. Área = 4,5 cm², $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C.

IV. 3 – Eletrooxidação de fenol em batelada

IV.3.1 – Influência do tempo de eletrólise

A Figura IV.14 apresenta espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl após diferentes tempos de eletrólise usando os eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ (Figura IV.14A) e Ti/RuO_2 (Figura IV.14B). Com os dois eletrodos, a absorvância após 5 min de eletrólise foi maior que a observada para a solução inicial em toda faixa de comprimento de onda analisada, provavelmente devido à rápida formação de produtos intermediários clorados no início da eletrólise em meio de cloreto.

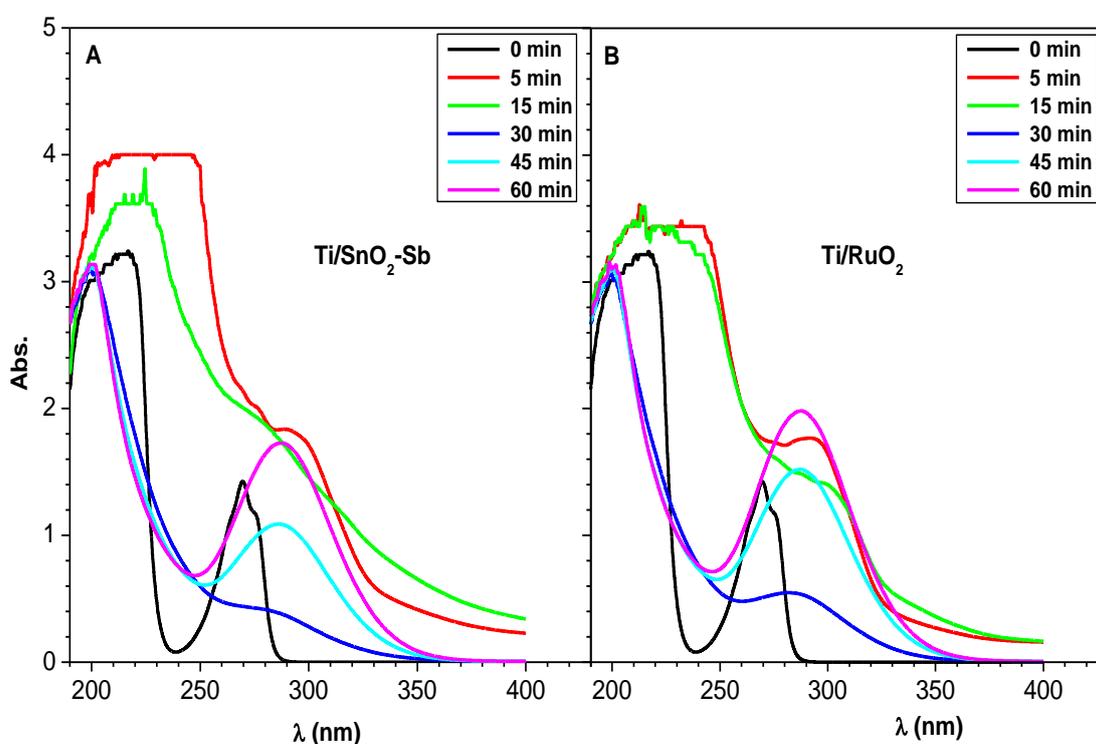


Fig. IV.14: Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl após diferentes tempos de eletrólise. Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

A oxidação inicial do fenol foi caracterizada pela mudança de coloração da solução, de incolor para marrom, sendo que usando o eletrodo de Ti/RuO_2 a coloração marrom permaneceu por mais tempo devido à baixa atividade electrocatalítica do eletrodo, sendo necessário um maior tempo de eletrólise para desaparecimento da cor

em relação ao eletrodo de Ti/SnO₂-Sb, que apresenta maior atividade eletrocatalítica para oxidação direta. Isso indica que, no caso do eletrodo de Ti/RuO₂, a oxidação deve ocorrer preferencialmente por oxidação indireta. Para alguns pesquisadores (Li *et al.*, 2005; Comninellis e Pulgarin, 1991), a mudança de coloração indica a presença de benzoquinona em solução durante a eletrólise em meio de sulfato. Entretanto, de acordo com Zareie *et al.*, (2001), em meio de cloreto, a rápida reação entre o cloreto e o anel benzênico do fenol evita a formação de benzoquinona, hidroquinona, etc., indicando que, na presença de cloreto, a coloração é devido à presença de clorofenóis. Ao final da eletrólise, a solução ficou levemente amarelada, provavelmente devido à presença do Cl₂ e ClO⁻ gerados eletroquimicamente. Nas condições estudadas, foi obtida uma redução de 69,2% e 65,3% da banda de absorção do fenol (269,5 nm) após 30 minutos de eletrólise usando os eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂, respectivamente. Para tempos superiores a 30 min de eletrólise, a banda de absorção do fenol é claramente deslocada para 290 nm. Este comportamento pode ser atribuído à presença de compostos clorofenólicos e hipoclorito que absorvem na faixa entre 269,5 e 295 nm, conforme mostra a tabela IV.2 e a Figura IV.15.

A Figura IV.15 apresenta os espectros de absorbância do NaOCl, bissulfito de sódio (NaHSO₃), NaCl (Figura IV.15A). Fenol, hidroquinona e *p*-clorofenol (Figura IV.15C). Observa-se que o hipoclorito de sódio, a hidroquinona e o *p*-clorofenol apresentam bandas de absorbância na região entre 250 e 350 nm com pico em aproximadamente 291,8; 288,9 e 279,8 nm, respectivamente. O comportamento observado na Figura IV.14, sugere a formação de clorofenóis e hipoclorito durante a eletrólise, uma vez que, na presença de cloreto, é pouco provável que ocorra a formação de hidroquinona, devido à rápida reação do anel benzênico com os íons hipoclorito (Zareie *et al.*, 2001). A Figura IV.15B mostra que a intensidade da banda de absorbância do NaOCl aumenta seguindo a elevação de sua concentração em solução.

Tabela IV.2 - Comprimento de onda de alguns compostos clorofenólicos e hipoclorito de sódio.

Compostos	Comprimento de Onda (nm) ^a
Fenol	269,5 ^b
Pentaclorofenol (C ₆ Cl ₅ OH)	272,0
3,4-diclorofenol (C ₆ H ₃ Cl ₂ OH)	285,0
3-etil-5-metil-2,4,6-triclorofenol (C ₉ H ₉ Cl ₃ O)	295,0
2-clorofenol	274,0
2,4,5 triclorofenol	289,0
<i>p</i> -clorofenol	279,8 ^b
Hidroquinona	288,9 ^b
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	291,8 ^b

a - Ref. (Simons, 1936);
b - Obtido neste trabalho.

A presença de hipoclorito de sódio, gerado durante a eletrólise, foi suprimida pela adição de bissulfito de sódio, de acordo com a reação (IV.10), para permitir a visualização apenas das bandas dos fenóis, já que a do hipoclorito ocorre na mesma faixa de comprimento de onda. A Figura IV.16 apresenta os espectros de absorvância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl após redução do OCl⁻ com NaHSO₃ usando eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂.



Observa-se nos espectros que a banda visualizada na Figura IV.14 é basicamente proveniente do OCl⁻ gerado durante a eletrólise. Após eliminação do OCl⁻ da solução eletrolisada, foi obtida uma redução da ordem de 95% da banda de absorvância na região de 269,5 e 350 nm usando eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂. A Figura IV.16B mostra que, a presença do NaHSO₃ não modificou significativamente a banda de absorvância do fenol, sugerindo que após 5 min de eletrólise a banda

observada se deve à formação de clorofenóis, uma vez que neste tempo de eletrólise a concentração de OCl^- formada é muito baixa para atuar na oxidação indireta. O comportamento da Figura IV.14 sugere que, o aumento da banda de absorvância para tempos superiores a 30 min pode ser atribuído a um excesso de hipoclorito em solução, conforme mostra a Figura IV.16A, sendo pouco relevante a presença de matéria orgânica.

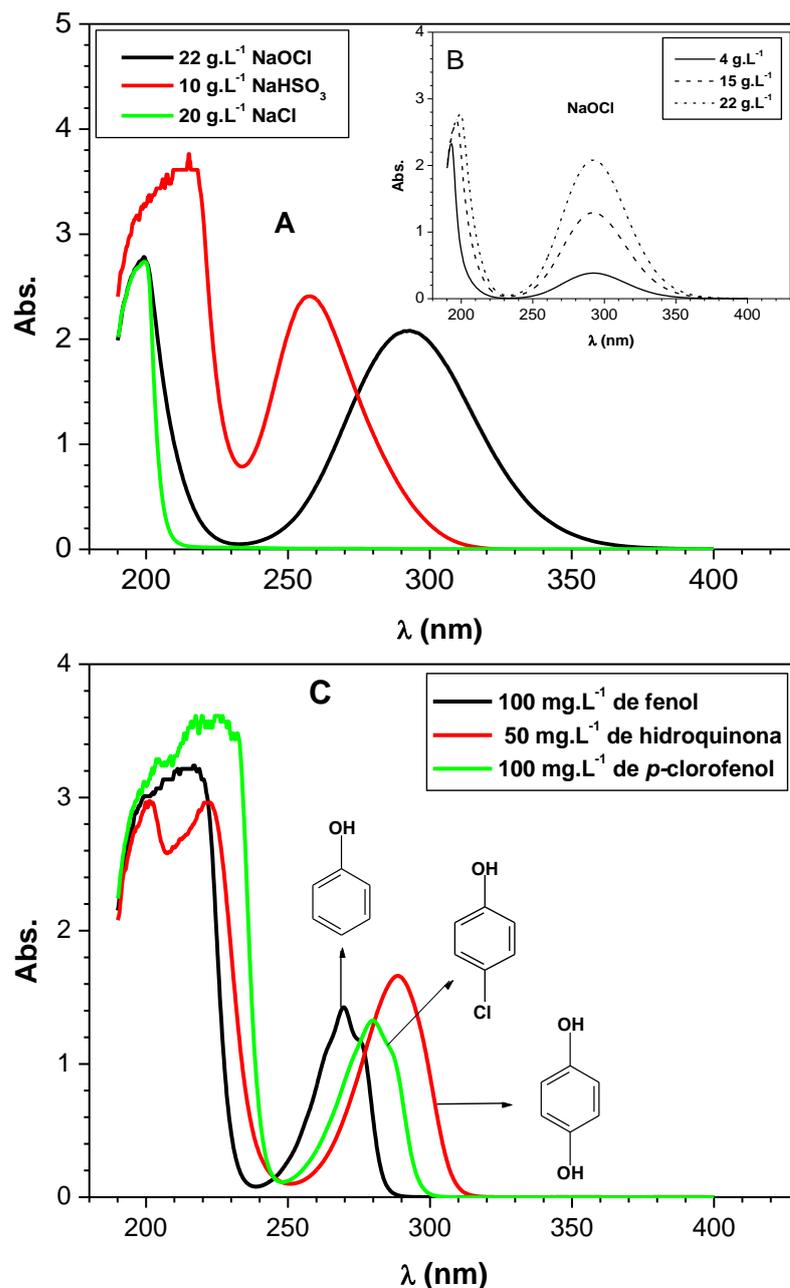


Fig.IV.15: Espectros de absorvância. A) hipoclorito de sódio (NaOCl), bissulfito de sódio (NaHSO_3) e NaCl ; B) Diferentes concentrações de NaOCl^- e C) Fenol, hidroquinona e *p*-clorofenol.

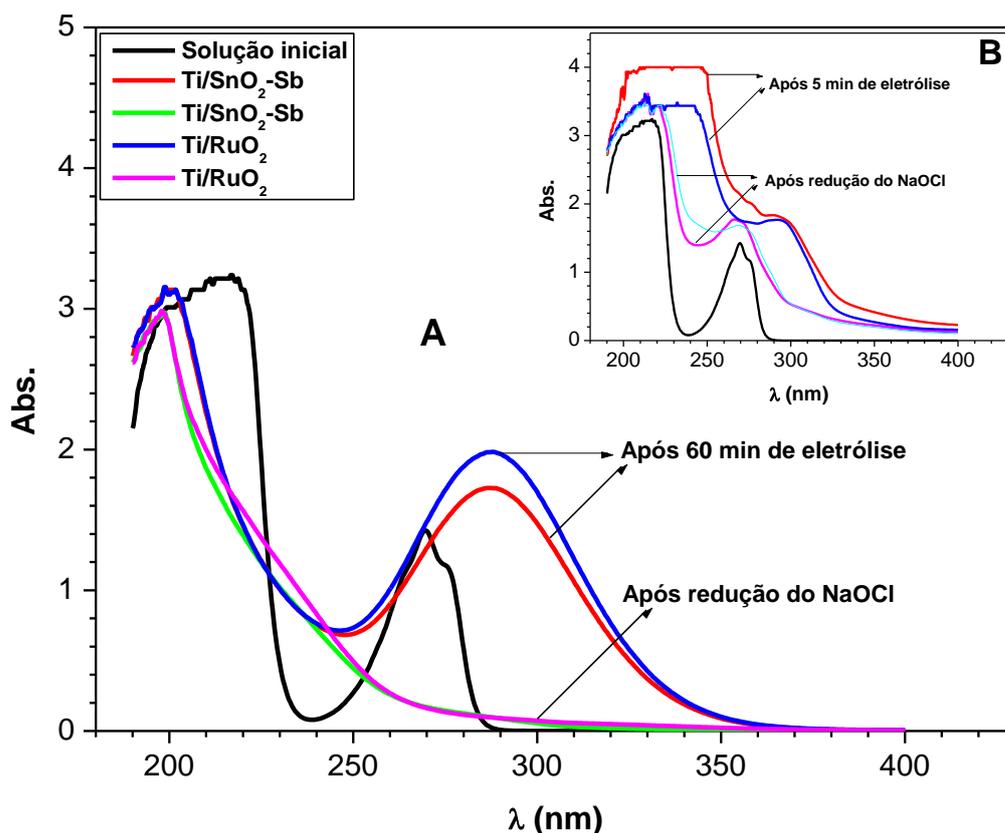


Fig.IV.16: Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl após eletrólise e redução do OCl^- com 10 g.L^{-1} NaHSO_3 . A) Após 60 min de eletrólise e B) Após 5 min de eletrólise. Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 26°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Uma comparação da oxidação do fenol por eletrólise e por solução de hipoclorito de sódio comercial (4 g.L^{-1} , concentração obtida após 1 h de eletrólise a uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}) é mostrada na Figura IV.17. Após 60 min de eletrólise de uma solução contendo 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm^{-2} , foi obtida uma redução de 90% da banda de absorvância do fenol. Por outro lado, a oxidação do fenol através da ação exclusiva do hipoclorito de sódio comercial, durante 60 min sob agitação e com a mesma concentração de fenol, sem eletrólise, se mostrou ineficiente, uma vez que as bandas de absorvância do fenol da solução inicial e da obtida após contato com o hipoclorito comercial apresentaram basicamente o mesmo perfil. Isto indica que, a combinação dos mecanismos da oxidação direta e indireta é mais eficiente para

degradação de fenol que apenas a oxidação indireta através do OCl^- comercial. Resultado semelhante foi encontrado por Silva (2006) durante o tratamento de água de lastro por eletrólise.

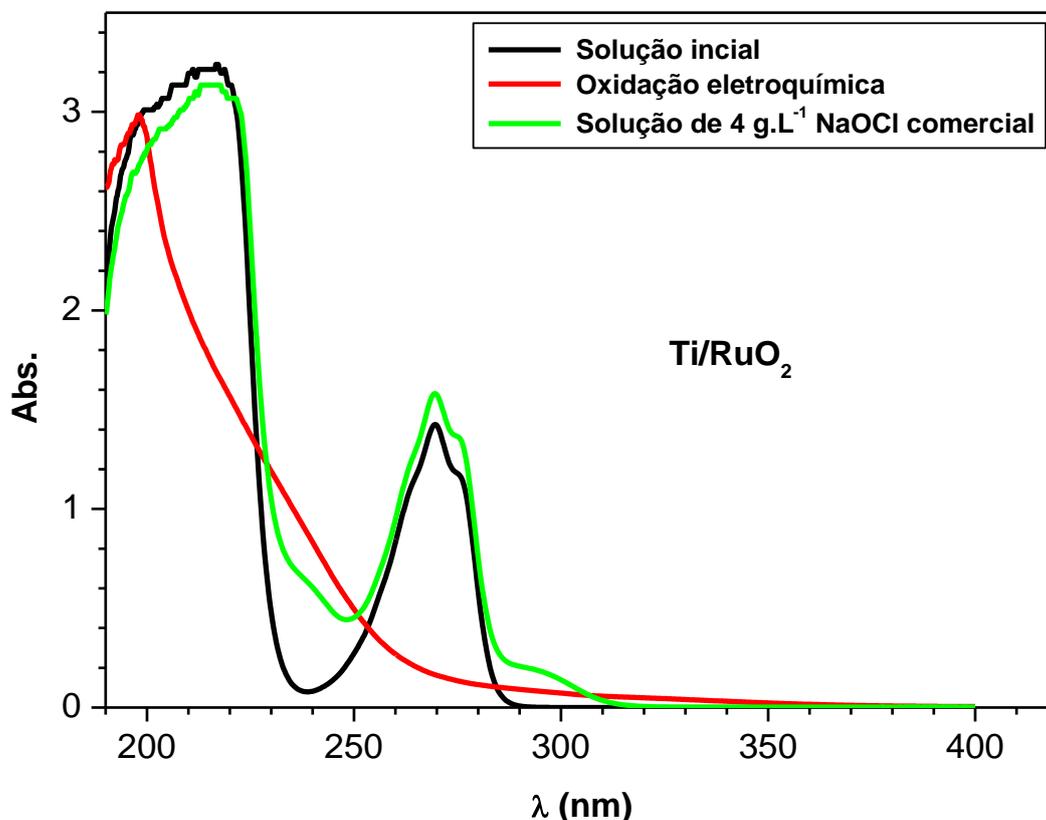


Fig.IV.17: Influência do hipoclorito gerado eletroquimicamente e comercial para oxidação de 100 mg.L^{-1} de fenol após 60 min de eletrólise. Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, NaCl : 20 g.L^{-1} e OCl^- comercial: 4 g.L^{-1} .

Durante a oxidação de fenol em meio de cloreto, clorofenóis, tais como o 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol podem ser formados devido à rápida reação do OCl^- com o fenol (Zareie *et al.*, 2001; Comninellis e Negrini, 1995; Busca *et al.*, 2008), conforme mostra a Figura IV.18.

A redução da banda de absorvância de *p*-clorofenol e de fenol usando o eletrodo de Ti/RuO_2 é mostrada na Figura IV.19. Observa-se que, após 270 min de eletrólise de 100 mg.L^{-1} de *p*-clorofenol e 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl (soluções individuais), foi obtida uma redução de 96,1 e 95,1% da intensidade das bandas do *p*-clorofenol e fenol, respectivamente, indicando que os

clorofenóis gerados durante a oxidação do fenol em meio de cloreto podem ser completamente oxidados com o aumento do tempo de eletrólise, uma vez que os compostos clorados requerem um tempo maior de tratamento para total degradação (Wang e Wang, 2008; Coteiro e Andrade, 2007) .

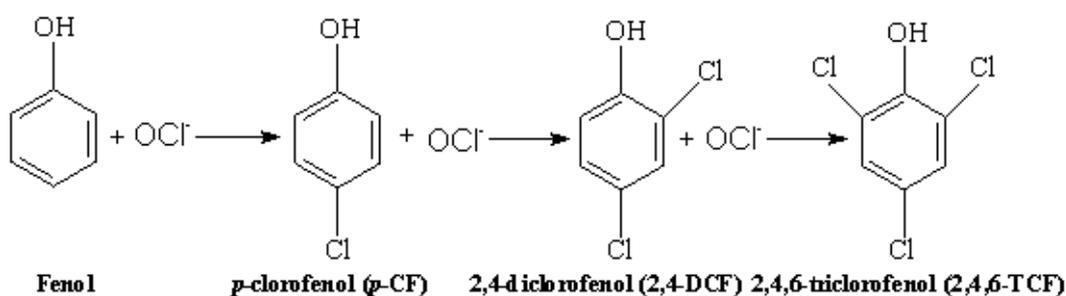


Fig.18: Esquema da reação de formação do 2,4,6-TCF durante a eletrooxidação de fenol em meio de cloreto.

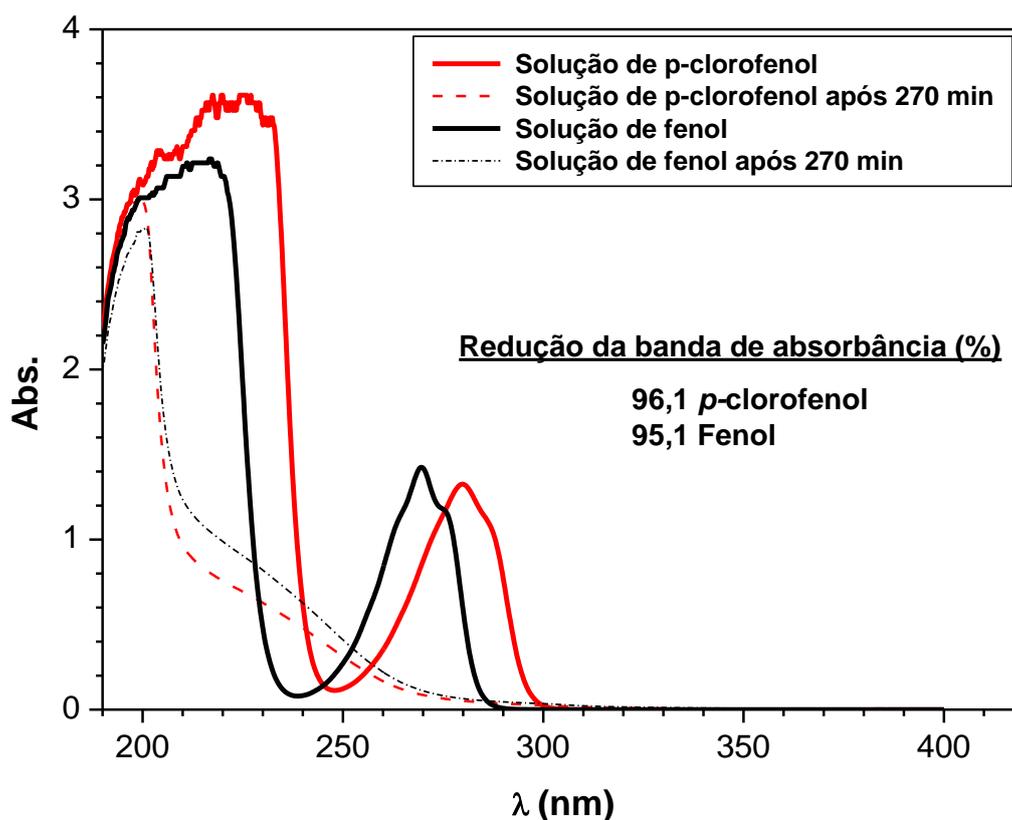


Fig.IV.19: Espectros de absorvância de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ fenol e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de p-clorofenol na presença de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl antes e após 270 min de eletrólise. Área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A Figura IV.20 apresenta os espectros de absorvância do fenol na presença de diferentes eletrólitos de suporte usando eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ (Figura IV.20A) e Ti/RuO_2 (Figura IV.20B).

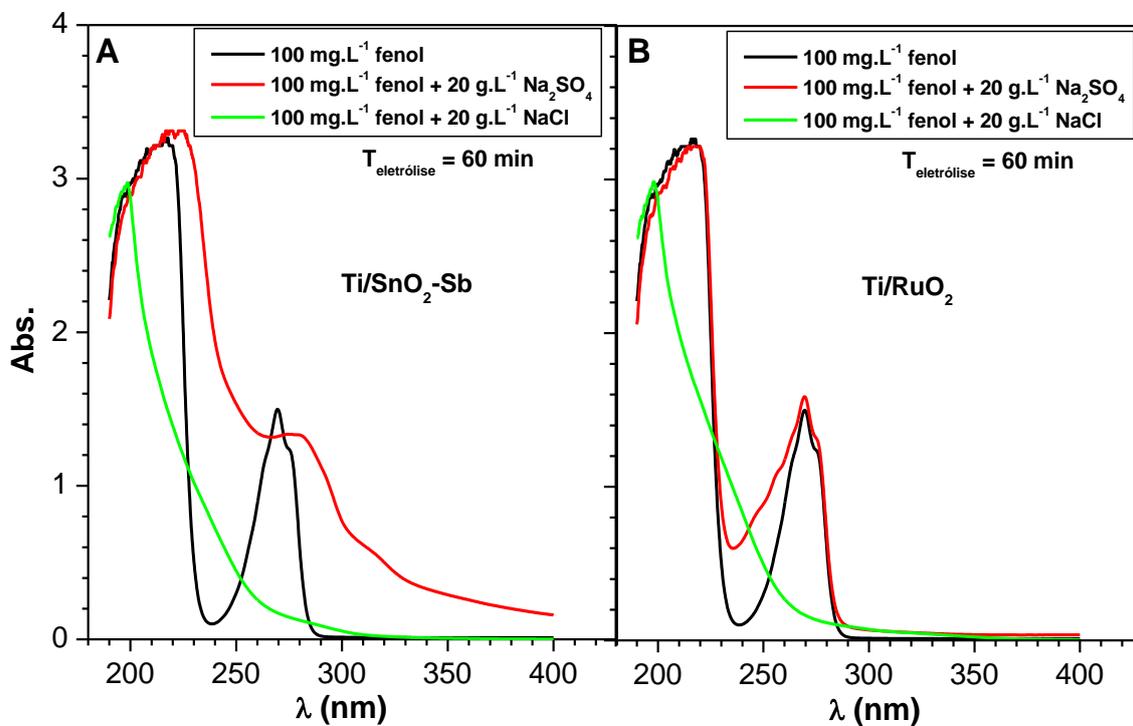
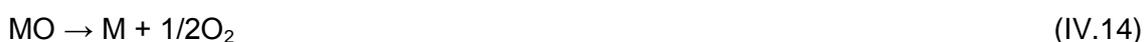


Fig.IV.20: Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol após 60 min de eletrólise usando diferentes eletrólitos de suporte. Eletrodos: $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ e Ti/RuO_2 , eletrólitos: NaCl e Na_2SO_4 , área anódica: 27 cm^2 , temperatura: 25°C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Observa-se na Figura IV.20A usando o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ que, na presença de sulfato, ocorreu alteração no perfil do espectro, indicando que houve oxidação do fenol a produtos intermediários, tais como quinonas, produtos poliméricos e ácidos de baixo peso molecular (Feng e Li, 2003; Comninellis e Pulgarin, 1991; Feng *et al.*, 2008). Usando o eletrodo de Ti/RuO_2 (Figura IV.20B), a banda de absorvância do fenol permaneceu praticamente inalterada. Isto sugere que, na presença de sulfato a oxidação do fenol ocorre diretamente na superfície do eletrodo (Costa e Olivi, 2009). Por isso, que usando o eletrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ se observa, pelo espectro que ocorreu oxidação do fenol a outros intermediários, uma vez que o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ apresenta melhores propriedades eletrocatalíticas para oxidação direta que o eletrodo

de Ti/RuO₂. Resultados semelhantes foram obtidos por Li *et al.* (2005). Os autores mostraram que, a oxidação completa do fenol foi obtida após 5 e 36 h de eletrólise usando eletrodo de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂, respectivamente.

Para Fierro *et al.* (2009) a rápida degradação do fenol em eletrodo de Ti/SnO₂-Sb se deve ao fato dele não ser um anodo do tipo “não ativo”, e neste tipo de material ocorre uma fraca interação entre o metal e o radical hidroxila. Nesta condição, a geração de O₂ não interfere no processo de degradação, e a completa oxidação do fenol a CO₂ ocorre através do radical hidroxila, reação (IV.11). No caso do eletrodo de Ti/RuO₂, caracterizado como eletrodo do tipo “ativo”, ocorre forte interação entre o metal e o radical hidroxila e a geração de oxigênio interfere na eficiência de oxidação do fenol, conforme às reações (IV.12) a (IV.14); entretanto, os eletrodos ativos são excelentes materiais para geração de cloro (Costa e Olivi, 2009). Por outro lado, na presença de cloreto, a banda de absorbância do fenol rapidamente desaparece. Este comportamento pode ser atribuído à oxidação indireta através do Cl₂/ OCl⁻ formado pela oxidação anódica dos íons cloreto (Rao, *et al.*, 2009; Panizza *et al.*, 2000; Comninellis, 1994; Costa e Olivi, 2009).



Observou-se na Figura IV.20 que a redução da banda de absorbância do fenol foi a mesma, independente do tipo de eletrodo utilizado, quando foi usado NaCl como eletrólito de suporte. Uma redução de 90% na banda de absorbância do fenol foi obtida após 60 min de eletrólise com uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻².

A Figura IV.20 mostrou ainda que os eletrodos de Ti/SnO₂-Sb e Ti/RuO₂ apresentaram a mesma eficiência para oxidação de fenol em meio de cloreto. Desta forma, considerando que o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb apresentou problemas de corrosão, sendo necessário o controle da temperatura de calcinação e do pH durante a eletrólise

para manter a integridade física e eletrocatalítica do material, o eletrodo de Ti/RuO₂ foi selecionado para realização dos próximos ensaios, por ser um material resistente à corrosão, por apresentar alta eficiência para oxidação de fenol e seus subprodutos em meio de cloreto e por ser um material disponível comercialmente, bastante utilizado em processos industriais, tais como na indústria cloro-soda (Pletcher e Wash, 1982).

IV.3.2 – Influência da área anódica e da densidade de corrente

A influência da área anódica e do tempo de eletrólise em regime de batelada para oxidação de fenol, é mostrada na Figura IV.21. Observa-se na Figura IV.21A que, a absorvância do fenol (269,5 nm) diminuiu drasticamente, após 60 min de eletrólise com uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻², quando a área aumentou de 5,6 para 27,0 cm²; entretanto, com o aumento da área anódica de 27 para 98 cm² a redução foi pouco significativa.

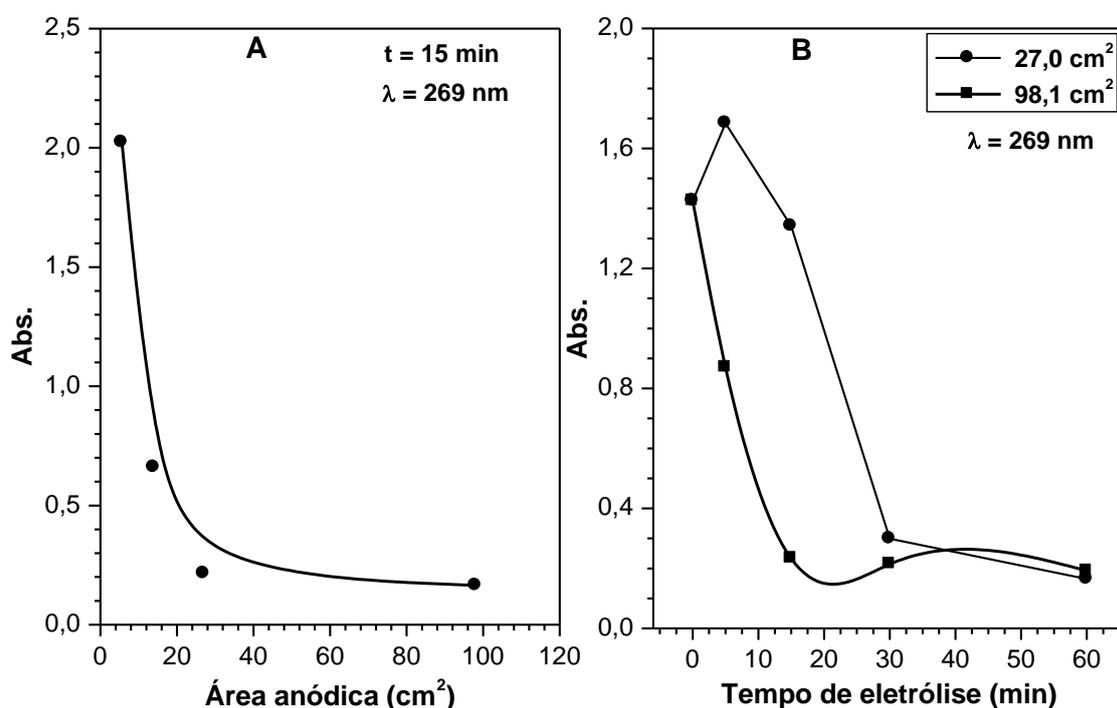


Fig.IV.21: Influência da área anódica na redução da absorvância do fenol após 60 min de eletrólise (A) e do tempo de eletrólise (B). Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl. Área anódica: 27 cm², temperatura: 25°C, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 190 \text{ mL}$.

Na Figura IV.21B observa-se que o aumento da área anódica de 27 para 98 cm² causou uma redução do tempo de eletrólise, tendo sido necessários apenas 15 min para reduzir 90% da absorvância do fenol com uma área de 98 cm². Enquanto que, com uma área de 27 cm² foram precisos 60 min de eletrólise para se obter a mesma percentagem de redução da absorvância do fenol. Com uma área de 98 cm², a absorvância do fenol permaneceu constante para tempos superiores a 15 min de eletrólise, indicando que provavelmente é necessário aumentar a densidade de corrente para se obter uma completa oxidação do fenol e de seus intermediários clorados formados durante a oxidação do fenol em meio de cloreto.

A influência da densidade de corrente e do tempo de eletrólise na redução da absorvância do fenol é apresentado na Figura IV.22. Observa-se nesta figura que, após 15 min de eletrólise, o aumento da densidade de corrente levou à redução da absorvância do fenol. Este comportamento ficou mais evidente para densidades de corrente acima de 20 mA.cm⁻². Isto ocorre devido ao aumento da concentração de agentes oxidantes gerados com o aumento da densidade de corrente aplicada. A absorvância do fenol foi reduzida de 1,425 para 0,471 e 0,289, após 15 min de eletrólise aplicando-se 20 e 40 mA.cm⁻², respectivamente. Isto indica que 80% do fenol foi oxidado a produtos intermediários após 15 min de eletrólises a uma densidade de corrente de 40 mA.cm⁻².

Aplicando-se uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻², Figura IV.22B, a redução da banda de absorvância do fenol foi reduzida em 90 e 93% após 60 e 270 min de eletrólise, respectivamente, indicando que é necessário um tempo de eletrólise longo para obter uma completa oxidação dos clorofenóis gerados durante a degradação do fenol. Este comportamento é atribuído ao fato de compostos orgânicos clorados serem recalcitrantes, demandando um maior tempo de tratamento para completa degradação. Feng e Li (2003) observaram que o aumento da densidade de corrente praticamente não influenciou a remoção de COT (carbono orgânico total)

usando anodo de Ti/RuO₂ em meio de sulfato. Resultados semelhantes foram obtidos por Chen e Chen (2006) usando anodo de Ti/BDD para remoção de DQO.

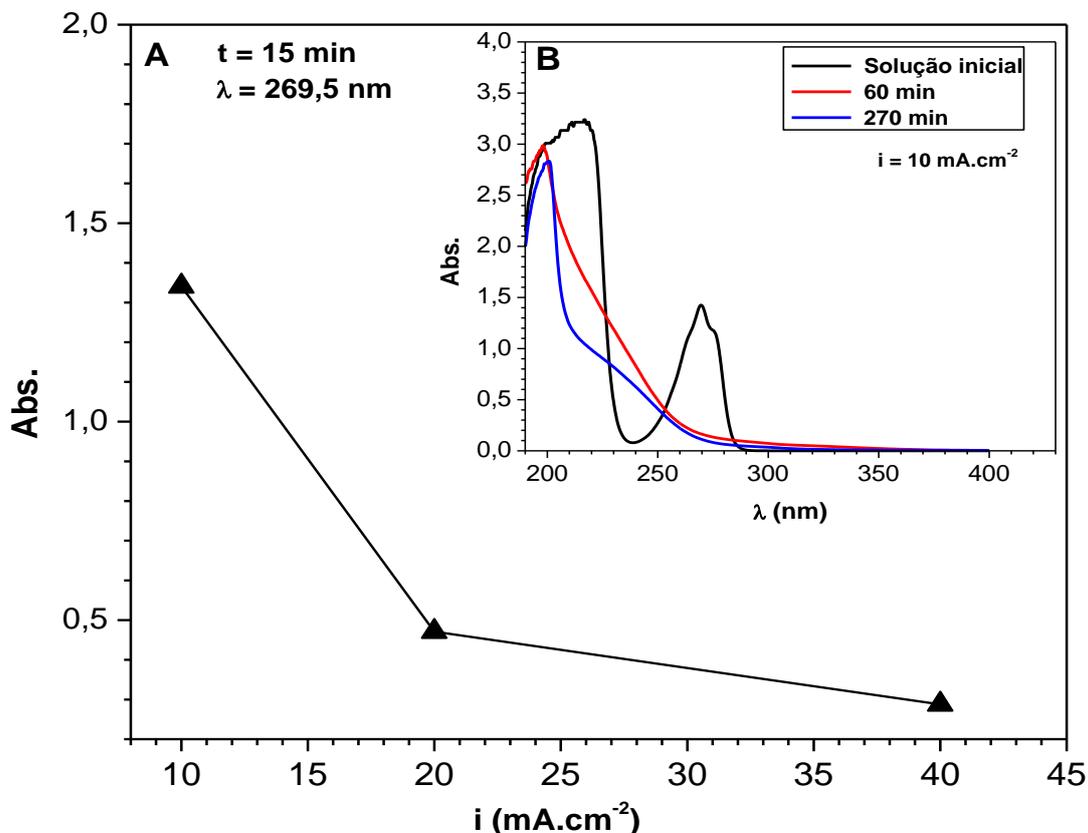


Fig.IV.22: Influência da densidade de corrente (A) e do tempo de eletrólise (B) na redução da absorbância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl. Área anódica: 27 cm², temperatura: 25°C, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 190 \text{ mL}$.

IV.4 – Eletrooxidação de fenol em reator de fluxo pistonado com reciclo contínuo

A influência do tempo de eletrólise na redução da DQO, normalizada para diferentes concentrações de NaCl, é apresentada na Figura IV.23. Observa-se que, a DQO diminuiu com o aumento do tempo de eletrólise, apresentando duas regiões distintas (região I e II), para todas as concentrações de NaCl testadas.

Após 30 min de eletrólise na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl, a DQO foi completamente removida, enquanto que para concentrações de NaCl inferiores, a DQO foi gradualmente reduzida, em torno de 91% após 60 min de eletrólise. A rápida remoção da DQO na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl pode ser atribuída a maior

concentração de íon OCl^- gerado durante a eletrólise, favorecendo a oxidação indireta dos subprodutos clorados em solução (Rao, *et al.*, 2009; Comninellis e Pulgarin, 1991; Costa e Olivi, 2009; Yoshihara e Muruganathan, 2009).

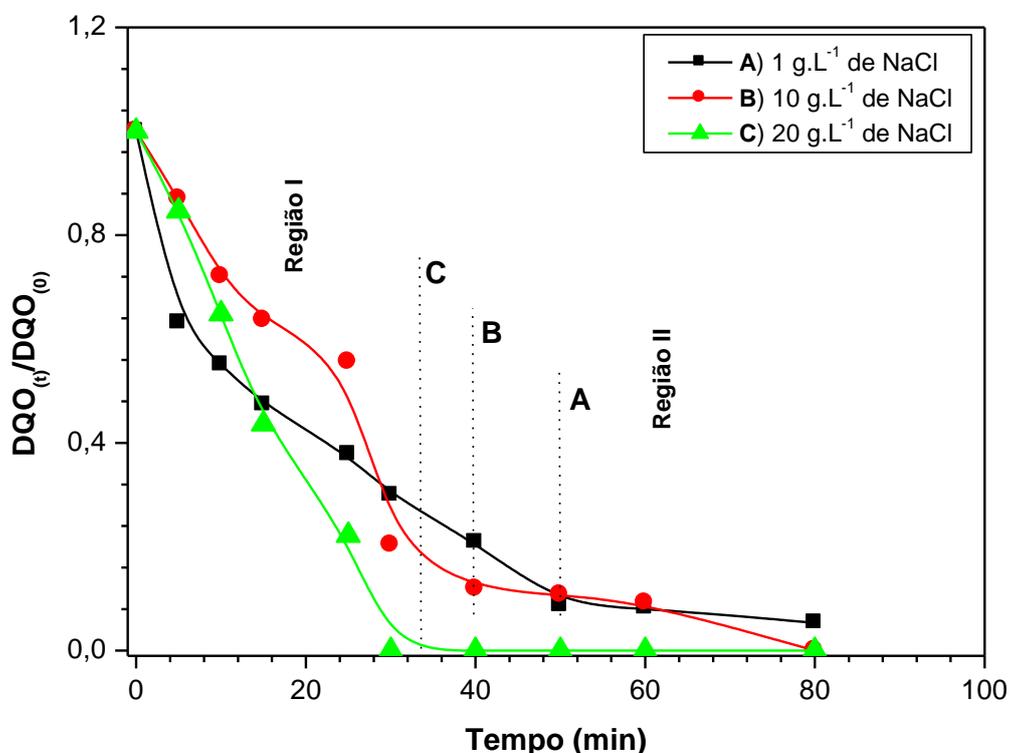


Fig.IV.23: Influência do tempo de eletrólise na redução da DQO de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de diferentes concentrações de NaCl. Área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C , vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

A equação (IV.1) para conversão fracional de matéria orgânica em um reator de fluxo pistonado em batelada com reciclo (Wash, 1993), modelo utilizado no presente trabalho. Esta equação foi utilizada para calcular o coeficiente de transporte de massa (k_m), para analisar a cinética de eletrooxidação de fenol e seus subprodutos em meio de cloreto. Para tal, foram utilizados dados da Figura IV. 23, por se tratar de um processo complexo que envolve várias reações, tais como a oxidação de fenol a CO_2 e H_2O e formação de clorofenóis, geração de OCl^- , Cl_2 e O_2 . Uma das razões de se obter o coeficiente de transporte de massa se deve ao comportamento observado na Figura IV.22B, onde o aumento da redução da banda de absorvância do fenol foi

insignificante quando o tempo de eletrólise aumentou de 60 para 270 min, indicando que este comportamento pode ser atribuído à baixa taxa de difusão em função da baixa concentração de compostos orgânicos em solução após longo tempo de eletrólise.

$$X_{DQO}^{PFR} = 1 - \frac{DQO(t)}{DQO(0)} = 1 - \left\{ \exp - \frac{t}{\tau} \left[1 - \exp - \left(\frac{k_m A}{Q} \right) \right] \right\} \quad (IV.1)$$

$$\frac{DQO(t)}{DQO(0)} = \left\{ \exp - \frac{t}{\tau} \left[1 - \exp - \left(\frac{k_m A}{Q} \right) \right] \right\}, \text{ aplicando logaritmo nos dois lados da}$$

equação, temos que:

$$\ln \left(\frac{DQO(t)}{DQO(0)} \right) = \frac{-t}{\tau} \left[1 - \exp \left(\frac{-k_m A}{Q} \right) \right],$$

$$-\ln \left(\frac{DQO(t)}{DQO(0)} \right) = t \left(\frac{z}{\tau} \right), \text{ onde} \quad (IV.2)$$

$$Z = 1 - \exp \left(\frac{-k_m A}{Q} \right)$$

A partir da equação (IV.2), foi construído o gráfico de $-\ln(DQO(t)/DQO(0))$ vs. tempo referente à região I para todas as concentrações de NaCl testadas, conforme Figura IV.24. Não foi elaborado gráfico em relação à região II devido à completa remoção da DQO na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl.

Utilizando a equação (IV.2), tem-se que, o coeficiente de transporte de massa (k_m) pode ser obtido a partir da equação (IV.3).

$$k_m = -\frac{Q}{A} \cdot \ln(1 - a \cdot \tau) \quad (IV.3)$$

Onde, a é o coeficiente angular da reta obtido na Figura IV.24, Q é a vazão utilizada no experimento (0,23 mL.s⁻¹), A é a área anódica (107 cm²), τ é o tempo de residência (volume do reator/vazão da solução).

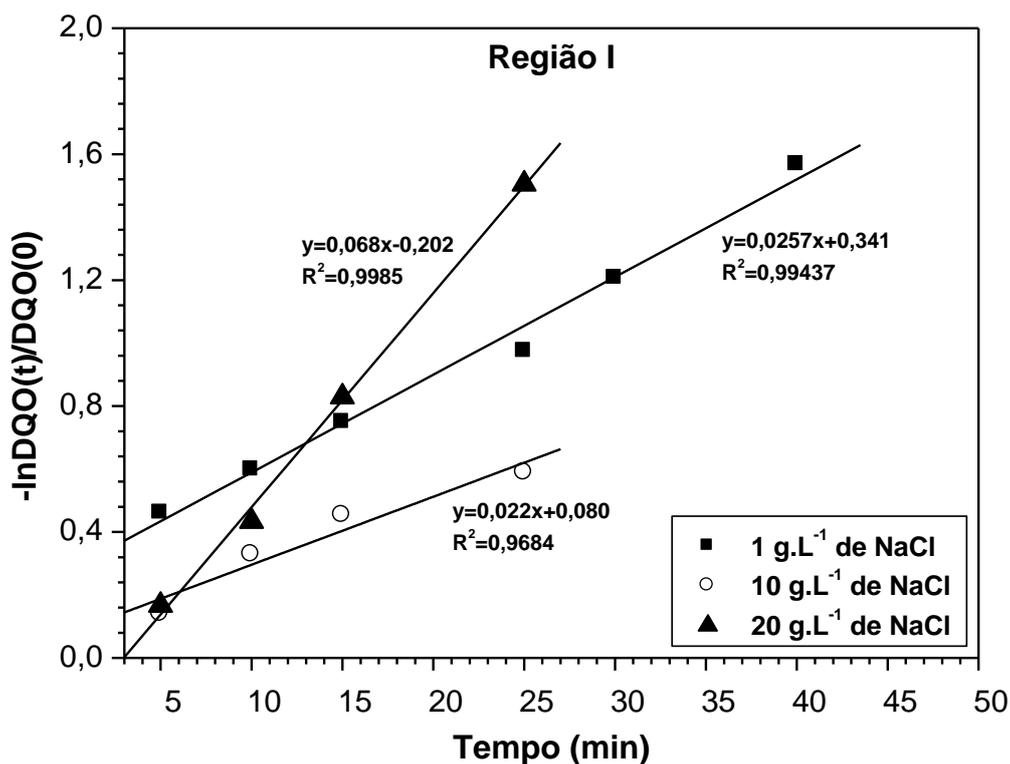


Fig.IV.24: Variação de $-\ln DQO(t)/DQO(0)$ em função do tempo de eletrólise usando dados da Figura IV.23.

Os resultados obtidos na Figura IV.23 indicam que as reações envolvidas são de primeira ordem devido ao perfil de decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise (Andrade *et al.*, 2008). Os valores dos coeficientes de regressão superiores a $>0,92$ apresentados na Figura IV.24, também sugerem que as reações eletroquímicas envolvidas na remoção de DQO seguem a cinética de pseudo primeira ordem (Rao *et al.*, 2009).

A Figura IV.24 mostra que, $-\ln(DQO(t)/DQO(0))$ varia linearmente com o tempo de eletrólise. Conforme dados da Figura IV.24, os coeficientes de transporte de massa encontrados foram $4,52 \times 10^{-7}$; $3,80 \times 10^{-7}$ e $1,17 \times 10^{-6}$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ na presença de 1, 10 e 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl, respectivamente. Observa-se que o valor de k_m aumenta com o aumento da concentração de NaCl, indicando a participação de várias reações durante a eletrólise, tais como a eletrooxidação direta e indireta de compostos orgânicos (Costa e Olivi, 2009). Na presença de 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl, nota-se que o transporte de massa da solução para a superfície do eletrodo é maior que em relação às menores

concentrações de NaCl. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que, na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl ocorre rápida formação de compostos clorados levando a uma maior concentração de compostos orgânicos refratários em solução durante a eletrólise. Compostos estes que requerem maior tempo para degradação. Já na presença de concentrações inferiores de NaCl, a formação, e consequente concentração de compostos clorados é menor.

A Tabela IV.3 apresenta os compostos orgânicos identificados por CG/MS após diferentes tempos de eletrólise de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 1, 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl. Observa-se que a oxidação do fenol em meio de cloreto levou à formação de vários clorofenóis. Estes compostos foram identificados em solução, independentemente da concentração de NaCl utilizada. Porém, suas concentrações variaram em função do tempo de eletrólise e da concentração de cloreto.

A influência da concentração de cloreto na degradação de fenol e clorofenóis (subprodutos da oxidação do fenol) usando eletrodo de Ti/RuO₂ é apresentada na Figura IV.25. Pode ser observado que a concentração de fenol e clorofenóis em solução diminuíram com o aumento da concentração de cloreto. Este comportamento pode ser atribuído à maior concentração de hipoclorito formado durante a eletrólise com o aumento da quantidade de cloreto em solução. Efeito semelhante foi observado por vários Costa e Olivi (2009) durante o tratamento de efluente sintético da indústria de couro contendo compostos fenólicos.

Vários trabalhos na literatura (Li *et al.*, 2009; Costa e Olivi, 2009; Abdelwahab *et al.*, 2009; Comninellis e Pulgarin, 1993; Malpass *et al.*, 2006; Rajkumar *et al.*, 2004; Panizza *et al.*, 2000; Iniesta *et al.*, 2001; Bejankiwar *et al.*, 2005) mostram que a eficiência eletroquímica para remoção de compostos orgânicos aumenta quando se usa NaCl como eletrólito de suporte. Entretanto, são poucos (Busca *et al.*, 2008; Aquino Neto e Andrade, 2009; Polcaro *et al.*, 1999; Zareie *et al.*, 2001; Patel e Suresh, 2008; Korbahiti e Tanyolac, 2003) os trabalhos que citam a possível presença de compostos clorados ao final do processo, uma vez que, inevitavelmente processos

oxidativos em meio de cloreto favorecem a formação de compostos clorados, que são substâncias mais tóxicas que o fenol.

Tabela IV.3 - Compostos orgânicos identificados por CG/MS após diferentes tempos de eletrólise de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 1, 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl e suas respectivas siglas.

Compostos	Sigla
Fenol	F
2,3,4,6-tetraclorofenol	2,3,4,6-TCF
2,4,5-triclorofenol	2,4,5-TCF
2,4,6-triclorofenol	2,4,6-TCF
2,4-diclorofenol	2,4-DCF
2,6-diclorofenol	2,6-DCF
2-clorofenol	2-CF
Pentaclorofenol	PCF
4-metilfenol	4-MF
2-metilfenol	2-MF

Na oxidação do fenol, pouca diferença foi observada na redução de sua concentração em função da concentração (10 ou 20 g.L⁻¹) de NaCl. Porém, na degradação de clorofenóis, o aumento da concentração de NaCl foi muito importante. A degradação foi maior com 20 g.L⁻¹ de NaCl que para as demais concentrações de cloreto testadas. Este comportamento, para elevada concentração de cloreto, se deve à maior contribuição dos íons OCl⁻ na oxidação indireta, indicando que eles desempenham um papel importante na degradação de clorofenóis sob as condições estudadas. Na Figura IV.25B pode ser verificado que o aumento da concentração de cloreto leva a uma rápida degradação do fenol. Após 30 min de eletrólise, 99,99% do fenol foi oxidado, independente da concentração de cloreto utilizada.

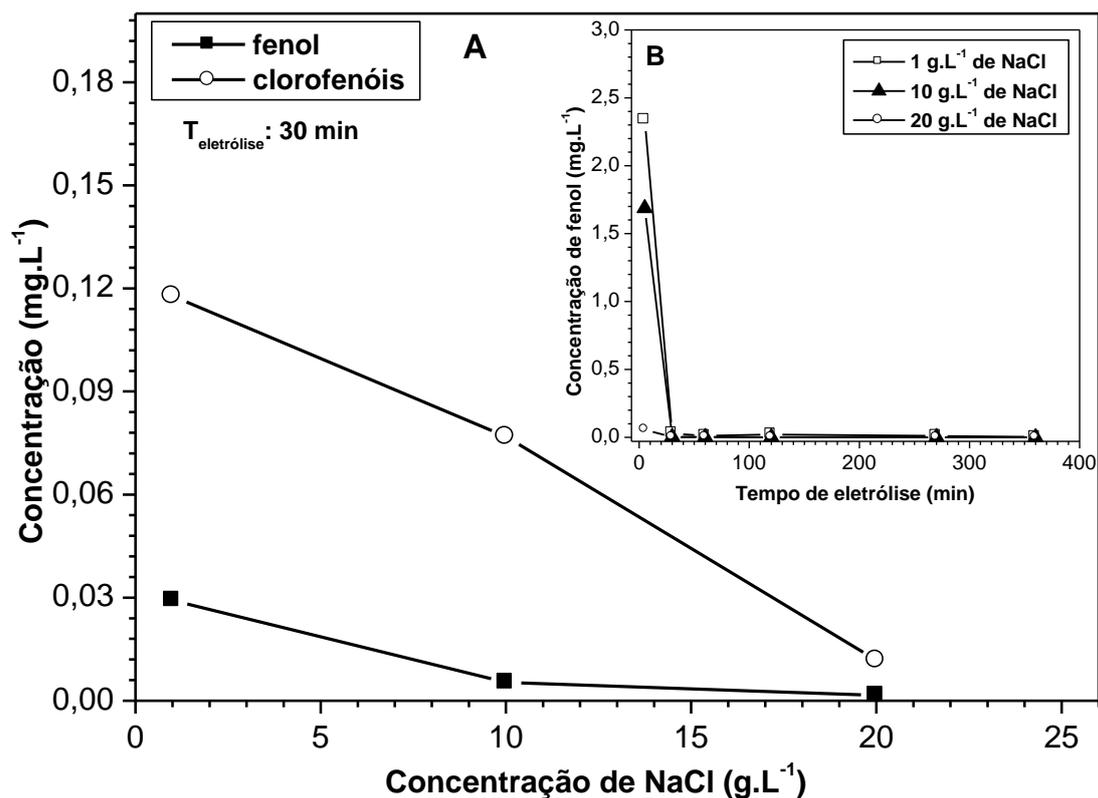


Fig.IV.25: Influência da concentração de NaCl na degradação de fenol e clorofenóis (A) e do tempo de eletrólise na oxidação do fenol (B). Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

A influência do tempo de eletrólise na degradação de clorofenóis usando 20 g.L⁻¹ de NaCl como eletrólito de suporte e 100 mg.L⁻¹ de fenol é apresentada na Figura IV.26. Observa-se que, maiores concentrações de NaCl levam a uma maior concentração de clorofenóis. Para uma concentração de 20 g.L⁻¹ de NaCl, após 5 min de eletrólise, 98,6% do fenol foi oxidado a clorofenóis. Posteriormente, uma elevada concentração de hipoclorito, produto da oxidação anódica do íon cloreto, leva à completa oxidação dos clorofenóis. Após 30 min de eletrólise 99,99% dos clorofenóis foram removidos da solução independentemente da concentração de NaCl utilizada. Para tempos superiores a 30 min, praticamente, todos os compostos foram completamente degradados, uma vez que as concentrações encontradas se aproximaram de zero. O tempo para total degradação dos clorofenóis diminuiu com o

aumento da concentração de NaCl devido à atuação do hipoclorito na oxidação indireta destes compostos.

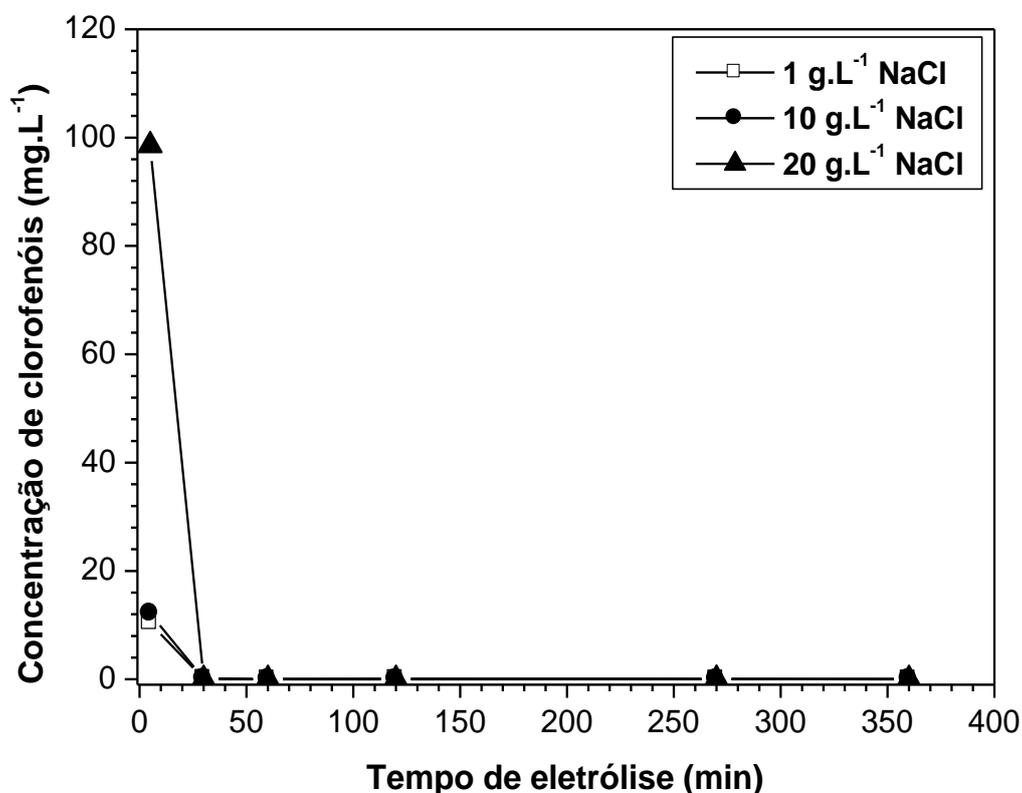


Fig.IV.26: Influência do tempo de eletrólise na degradação de clorofenóis, para diferentes concentrações de NaCl. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

A Tabela IV.4 apresenta as substâncias orgânicas detectadas por CG/MS após 5, 30, 60, 270 e 360 min de eletrólise. As amostras foram obtidas a partir de eletrólises de soluções contendo 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 1, 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl. Para cada tempo, foi preparada uma nova solução com a mesma composição, por isso, existem resultados na Tabela IV.4 (entre parêntesis) onde a concentração obtida em tempos mais elevados apresentou maior concentração para alguns compostos clorados. Possivelmente, este comportamento pode ser atribuído à pequena variação da concentração de fenol durante o preparo das soluções.

Tabela IV.4 - Concentração de compostos fenólicos obtida após diferentes tempos de eletrólise e concentração de NaCl. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 26°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, i = 10 mA.cm⁻² e V = 400 mL.

NaCl (g.L ⁻¹)	Composto	Concentração Residual (mg.L ⁻¹)/tempo (min)				
		5	30	60	270	360
1	F	2,336	0,029	0,010	0,010	0,003
1	2,3,4,6-TCF	-	0,002	0,001	-	-
1	2,4,5-TCF	2,151	0,032	0,012	0,010	0,003
1	2,4,6-TCF	1,982	0,029	0,013	0,008	0,003
1	2,4-DCF	1,637	0,026	0,003	0,004	0,001
1	2,6-DCF	0,884	0,004	0,002	0,002	0,001
1	2-CF	3,674	0,019	0,009	0,016	0,009
1	4-MF	0,002	0,002	-	-	-
1	2-MF	0,001	-	-	-	-
1	PCF	-	-	-	-	-
10	F	1,687	0,005	0,002	0,001	-
10	2,3,4,6-TCF	-	0,002	-	-	0,0002
10	2,4,5-TCF	3,264	0,026	0,005	-	0,01
10	2,4,6-TCF	3,009	0,024	0,006	-	(0,011)
10	2,4-DCF	2,371	0,006	0,002	-	(0,013)
10	2,6-DCF	0,720	0,002	0,001	-	(0,018)
10	2-CF	2,791	0,014	0,006	0,008	-
10	PCF	-	-	-	-	-
20	F	0,056	0,001	0,003	0,0005	0,0007
20	2,3,4,6-TCF	<0,001	0,002	0,002	-	-
20	2,4,5-TCF	6,190	-	-	0,010	-
20	2,4,6-TCF	16,531	-	0,014	0,009	-
20	2,4-DCF	26,877	-	0,004	(0,008)	-
20	2,6-DCF	43,325	-	0,003	(0,016)	-
20	2-CF	5,651	0,0084	-	-	-
20	PCF	-	-	-	-	-

- concentração abaixo do limite de detecção.

Observa-se na Tabela IV.4 que, inicialmente, as maiores concentrações de clorofenóis foram obtidas na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl que, nas demais concentrações de NaCl testadas, devido à rápida formação de clorofenóis em função da maior quantidade de íons cloreto em solução.

Por outro lado, a maior concentração de íons cloreto favorece a degradação total dos clorofenóis, uma vez que, após 360 min não foi detectado nenhum traço de clorofenóis na solução eletrolisada utilizando 20 g.L⁻¹ de NaCl. Para menores concentrações de NaCl, apesar da baixa formação de clorofenóis nos 5 primeiros min, se observa que, após 360 min ainda foi possível identificar a presença de clorofenóis em solução. Este comportamento pode ser atribuído à baixa concentração de Cl₂/OCl⁻ em solução para atuar na oxidação indireta dos clorofenóis. Após 5 min de eletrólise de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 1, 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl a concentração de fenol foi reduzida em 97,66; 98,3 e 99,94%, respectivamente a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻².

A Tabela IV.5 apresenta os compostos orgânicos detectados após 5 e 360 min de eletrólise com suas respectivas concentrações e os limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1. Observa-se que, após 360 min de eletrólise a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻², a concentração de fenol se encontra aproximadamente 90 vezes abaixo do limite estabelecido pela resolução 357/2005 do CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1. Os demais compostos regulamentados pelo CONAMA e apresentados na Tabela IV.5 foram totalmente degradados após 360 min de eletrólise. A ausência de outros produtos afora os clorofenóis sugere a conversão dos clorofenóis a CO₂ e H₂O. Os compostos alifáticos de baixo peso molecular, tais como os ácidos carboxílicos não foram quantificados devido a seu baixo potencial de poluição. O limite de concentração do 2,4,5-triclorofenol não é estabelecido na resolução 357/2005 do CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1.

Tabela IV.5 - Concentração dos compostos orgânicos detectados após 5 e 360 min de eletrólise e limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA^a para qualidade de águas salinas classe 1. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, i = 10 mA.cm⁻² e V = 400 mL.

Composto	5 min (mg.L⁻¹)	360 min (mg.L⁻¹)	Limites (mg.L⁻¹)^b
Fenol	0,0563	0,0007	0,0600
2,3,4,6-tetraclorofenol	0,0006	-	- ^c
2,4,5-triclorofenol	6,1905	0,0108	- ^c
2,4,6-triclorofenol	16,5314	-	0,0024
2,4-diclorofenol	26,8775	-	0,2900
2,6-diclorofenol	43,3248	-	- ^c
2-clorofenol	5,6510	-	0,1500
Pentaclorofenol	-	-	0,003

- concentração abaixo do limite de detecção.

a: Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA/BR;

b: padrão de qualidade estabelecida pela resolução CONAMA para condições de qualidade de águas salinas classe 1;

c: limite não estabelecido na resolução 357/2005 do CONAMA para condições de qualidade de águas salinas classe 1.

A variação do pH em função do tempo de eletrólise durante a degradação de fenol e clorofenóis é apresentada na Figura IV.27. Observa-se que, nos primeiros 5 min de eletrólise ocorreu aumento do pH para todas as concentrações de NaCl testadas. Este comportamento pode ser atribuído à produção de íons hidroxila no catodo (Korbahti e Tanyolac, 2003; Li *et al.*, 2009). Para tempos superiores a 30 min, na presença de 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl, ocorreu uma leve diminuição do pH, se mantendo constante (aproximadamente 9,0) após 60 min de eletrólise. Possivelmente, isto se deve ao consumo dos ânions hidroxila e a produção de íons H⁺ durante as reações de dissociação de HOCl para formação de OCl⁻, bem como devido à formação de ácidos orgânicos decorrente da oxidação de fenol e seus subprodutos. Para 1 g.L⁻¹ de NaCl, se observa um aumento do pH após 270 min de eletrólise, provavelmente devido a

maior concentração de compostos orgânicos presente na solução devido à baixa concentração de OCl^- para atuar no processo de oxidação indireta.

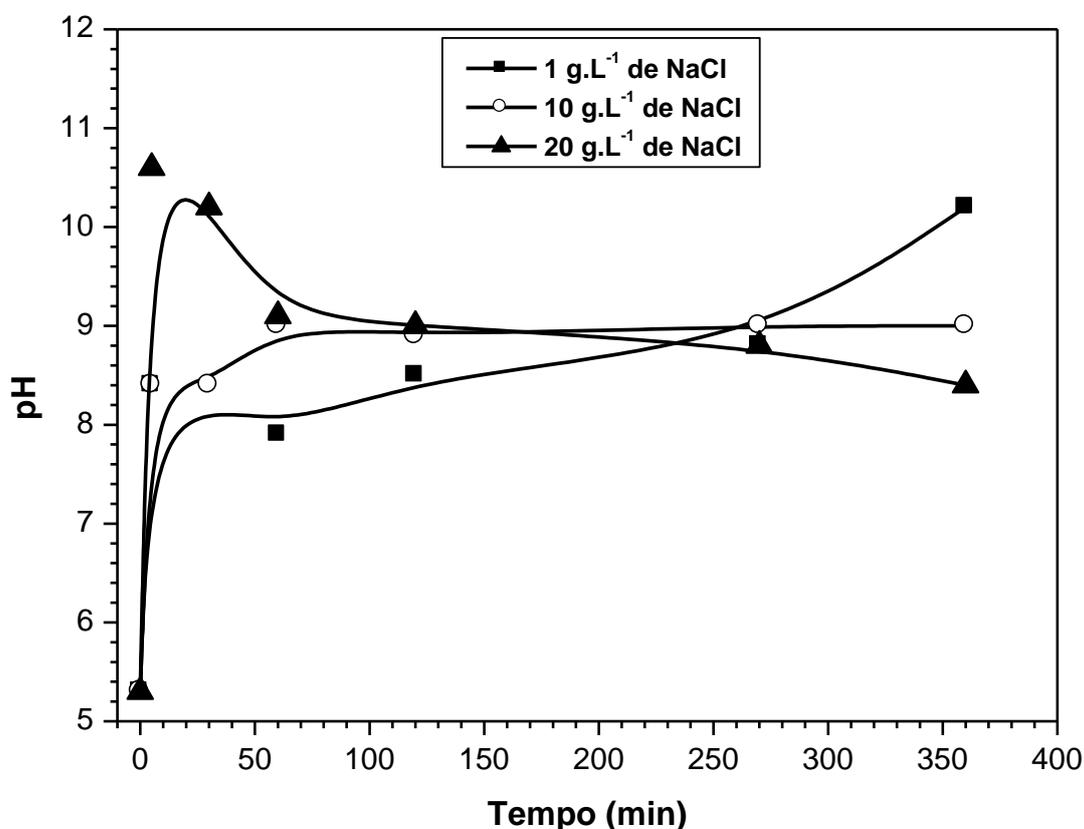


Fig.IV.27: Variação do pH em função do tempo de eletrólise na degradação de fenol e clorofenóis. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

A influência do tempo de eletrólise na eficiência de corrente instantânea para remoção de DQO (que pode estar associado à oxidação do fenol e outros produtos intermediários gerados durante a eletrólise), em solução contendo 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de diferentes concentrações de NaCl é apresentada na Figura IV.28. Observa-se que após 20 min de eletrólise a eficiência de corrente diminuiu com o aumento do tempo de eletrólise para todas as concentrações de NaCl testadas. Uma drástica redução da eficiência de corrente foi observada durante os primeiros 20 min de eletrólise na presença de 1 g.L⁻¹ de NaCl. Para Cominellis e Pulgarin (1991) a elevada eficiência de corrente no início da eletrólise indica que a principal reação pode ser atribuída à oxidação do fenol, e a redução da eficiência de corrente com o

aumento do tempo de eletrólise indica a oxidação de produtos intermediários (Feng e Li, 2003), tais como o 2,4-diclorofenol, gerado durante a oxidação do fenol.

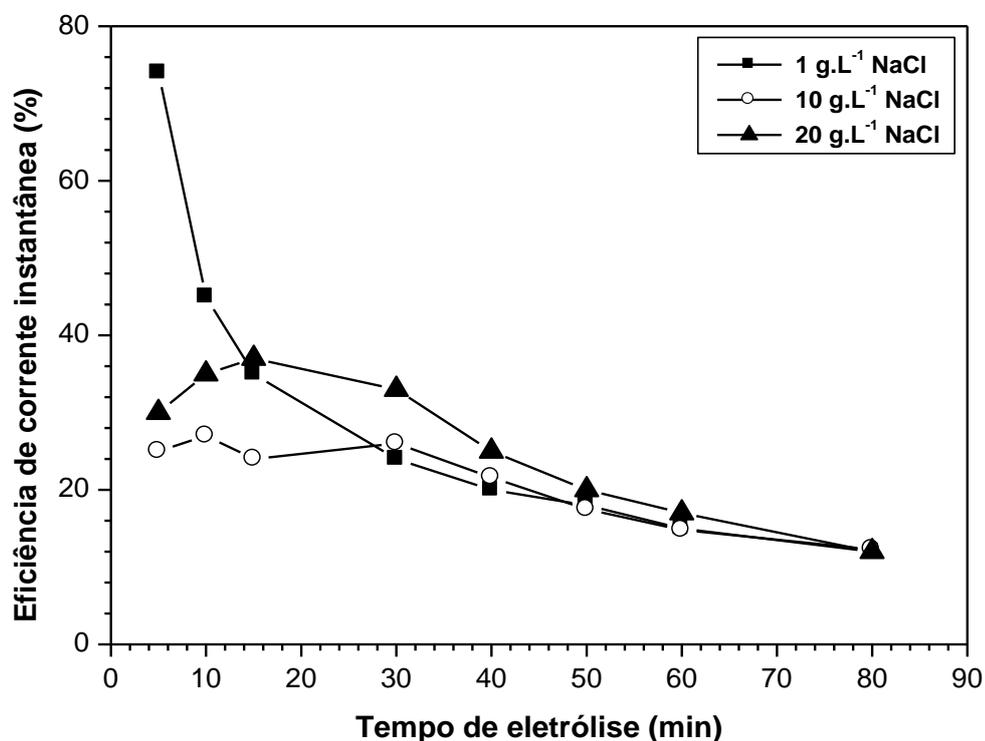


Fig.IV.28: Influência do tempo de eletrólise na eficiência de corrente instantânea (ECI) para remoção de DQO na presença de diferentes concentrações de NaCl. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Na presença de 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl, foi observado um comportamento similar: a eficiência de corrente diminuiu gradualmente após 30 min de eletrólise. A 20 g.L⁻¹ de NaCl, a eficiência de corrente aumentou de 30 para 37% e em seguida foi reduzida para 12% após 80 min de eletrólise. A baixa eficiência de corrente inicial pode ser atribuída à rápida formação de hipoclorito, que atua na degradação de compostos orgânicos por mecanismo indireto; conseqüentemente, quando sua concentração diminui, a eficiência de corrente também é reduzida. A baixa eficiência de corrente instantânea observada para as diferentes concentrações de íon cloreto se deve ainda à reação de geração de oxigênio, especialmente na presença de baixa concentração de compostos orgânicos, uma vez que a densidade de corrente aplicada

leva o anodo a um potencial que favorece a sua ocorrência (Aquino Neto e Andrade, 2009; Li *et al.*, 2009; Comninellis e Pulgarin, 1991). Outro fator importante que influencia a eficiência de corrente é a geração de hipoclorito/cloro, que consome parte da corrente elétrica, porém atua na oxidação indireta do fenol e clorofenóis.

O consumo energético específico para remoção de DQO usando diferentes concentrações de NaCl e tempo de eletrólise é apresentada na Figura IV.29.

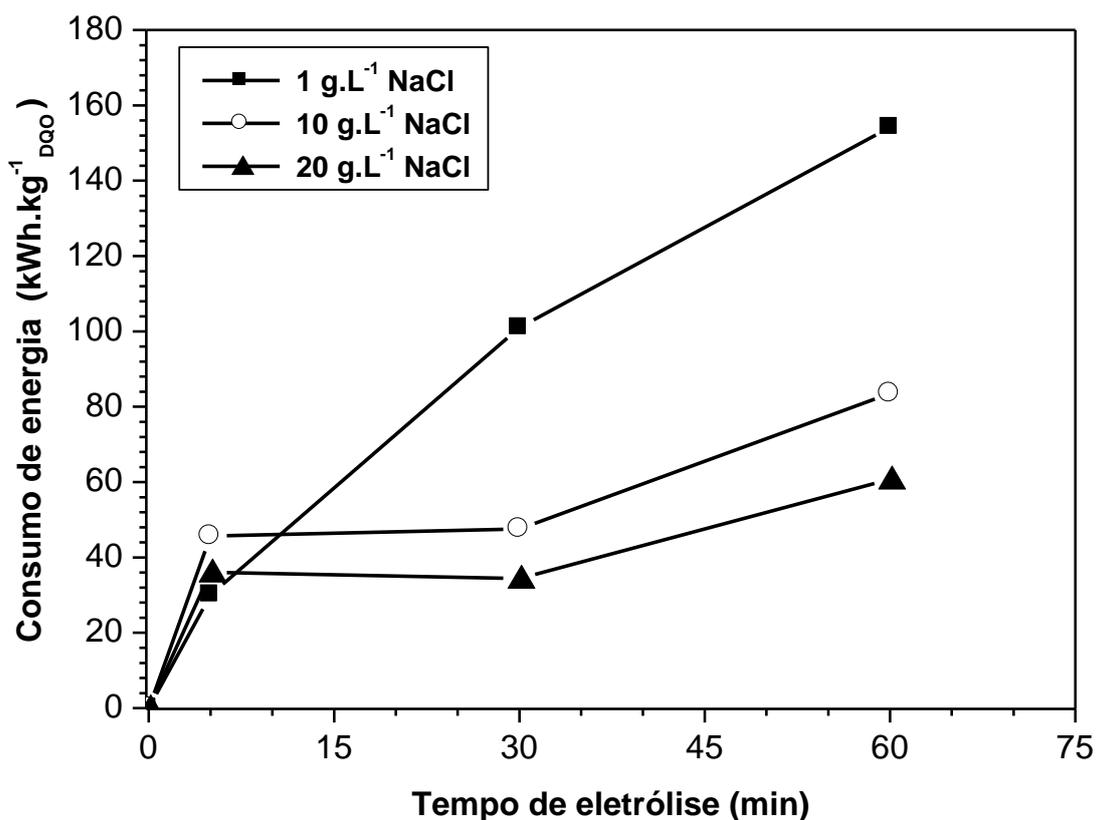


Fig.IV.29: Consumo de energia (CE) para remoção de DQO em função do tempo de eletrólise na presença de diferentes concentrações de NaCl. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Observa-se que, para tempos de eletrólise superiores a 5 min, a maior concentração de NaCl testada leva a um menor consumo energético. Este comportamento pode ser atribuído à maior condutividade da solução, para concentrações de NaCl mais elevadas, e à formação de hipoclorito que atua na oxidação indireta do fenol e seus subprodutos clorados gerados durante a eletrólise

(Abdelwahad *et al.*, 2009; Costa e Olivi, 2009). Nos primeiros 5 min de eletrólise, o consumo de energia, para o sistema na presença de 1 g.L⁻¹ de NaCl, aumentou continuamente com o tempo de eletrólise devido ao mecanismo de oxidação indireta não ser relevante em relação aos sistemas na presença de 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl. Conforme o esperado, verifica-se na Figura IV.25 e IV.26 que, quando a concentração de compostos orgânicos é muito baixa, a eficiência de corrente instantânea é baixa e o consumo energético é alto.

O consumo de energia específico (calculado a partir da equação III.4) para remoção de DQO e fenol na presença de diferentes concentrações de NaCl é apresentado na Tabela IV.6.

Tabela IV.6 - Consumo de energia específico para remoção de DQO e fenol na presença de diferentes concentrações de NaCl. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

NaCl (g.L ⁻¹)	Tempo (min)	E _{cél} (V)	DQO _{removida} (%)	CE (kWh.kg ⁻¹ _{DQO})	Fenol _{removido} (%)	CE (kWh.kg ⁻¹ _{fenol})
1	5	6,7	37	30,05	98,00	15,23
1	30	7,1	70	101,02	99,97	94,99
1	60	7,1	92	154,20	99,99	-
10	5	3,5	13	45,71	98,30	7,90
10	30	3,7	80	47,58	99,99	(49,49)
10	60	3,7	91	83,52	99,99	-
20	5	3,3	15	36,06	99,94	7,33
20	30	3,4	100	34,41	99,99	(45,47)
20	60	3,0	100	60,73	100,00	(80,25)

Observa-se que a maior concentração de NaCl favorece a remoção de DQO e fenol, apesar do consumo energético para remoção da DQO ser maior que para remoção de fenol, uma vez que a remoção de DQO inclui o fenol e seus subprodutos

gerados durante a eletrólise. Após 30 min de eletrólise na presença de 10 e 20 g.L⁻¹ de NaCl, o consumo energético para remoção de fenol foi maior (valores entre parênteses) do que o consumido para remoção da DQO. Isto indica que todo o fenol foi oxidado e a energia gasta foi usada para outras reações, tais como a oxidação dos clorofenóis. Foram necessários 34.41 kWh.kg⁻¹ para remoção total da DQO em solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl.

IV.5. Teste de degradação acelerada do eletrodo de Ti/RuO₂

A durabilidade de materiais de eletrodo em meio de cloreto é um parâmetro de grande importância em estudos eletroquímicos devido aos processos corrosivos. No caso dos eletrodos revestidos, tais como o Ti/RuO₂, a corrosão acarreta na perda do revestimento e conseqüentemente, perda das propriedades eletrocatalíticas do material. A Figura IV.30 apresenta os resultados de degradação acelerada do eletrodo de Ti/RuO₂ em função do tempo em condições severas de salinidade e densidade de corrente. Os ensaios foram realizados em solução de 117 g.L⁻¹ de NaCl na ausência e na presença de 30 mg.L⁻¹ de fenol em uma densidade de corrente de 800 mA.cm⁻². Os resultados mostraram pequena variação do comportamento do eletrodo nos meios estudados. O potencial anódico em ambos os meios atingiu 6 V após aproximadamente 430 h de eletrólise.

A Figura 31 mostra as micrografias obtidas por MEV e os espectros de EDS do eletrodo Ti/RuO₂ após ensaio de degradação acelerada nas condições citadas na Figura IV.30. A Figura IV.31A mostra o aspecto morfológico do eletrodo antes do ensaio. A presença do Fe e Ni na superfície do eletrodo também foi identificada por Silva (2006) e Pombo (2006), indicando que provavelmente estes elementos fazem parte do processo de fabricação do material. As Figuras IV.31B e IV.31C mostram micrografias da superfície do eletrodo após os ensaios de degradação acelerada em solução de 117 g.L⁻¹ de NaCl na ausência e na presença de 30 mg.L⁻¹ fenol, respectivamente. Observam-se na Figura IV.31B regiões onde o revestimento de RuO₂

foi removido. Esta leve corrosão do material pode estar relacionada à cavitação provocada pela geração de oxigênio e Cl_2 ou devido à presença de OCl^- gerado eletroquimicamente, uma vez que os óxidos de rutênio são corroídos por soluções oxidantes alcalinas (Pourbaix, 1974, Gemelli, 2001). A imagem B1 foi obtida de uma das regiões da imagem B onde o revestimento foi removido. Observa-se pela imagem que a morfologia não mudou com a esfoliação. Isso significa que a corrosão provocou apenas perda da camada superficial do eletrodo.

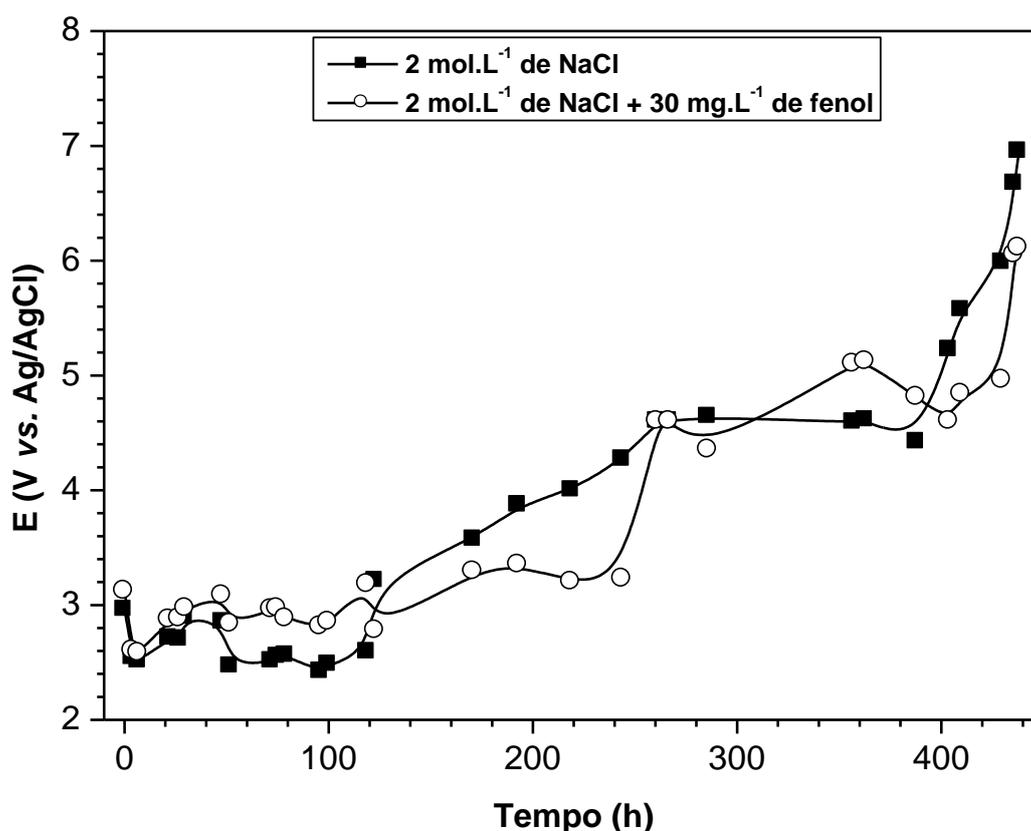


Fig. IV.30: Teste de degradação acelerada do eletrodo de Ti/RuO_2 na presença e na ausência de fenol. $[\text{NaCl}]$: 117 g.L^{-1} , $[\text{fenol}]$: 30 mg.L^{-1} , $i = 800 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Observa-se na Figura IV.31C que o eletrodo em solução contendo 117 g.L^{-1} de NaCl e 30 mg.L^{-1} de fenol não apresentou regiões esfoliadas, caracterizadas como regiões corroídas. Isso indica que o Cl_2 , OCl^- , e O_2 são os responsáveis pela corrosão do revestimento nas regiões esfoliadas visualizadas na Figura IV.31B. Verifica-se ainda nas Figuras IV.31B e IV.31C regiões com coloração esbranquiçada na superfície

do eletrodo, identificadas pelo espectro de EDS como sendo cloreto devido ao NaCl presente em solução.

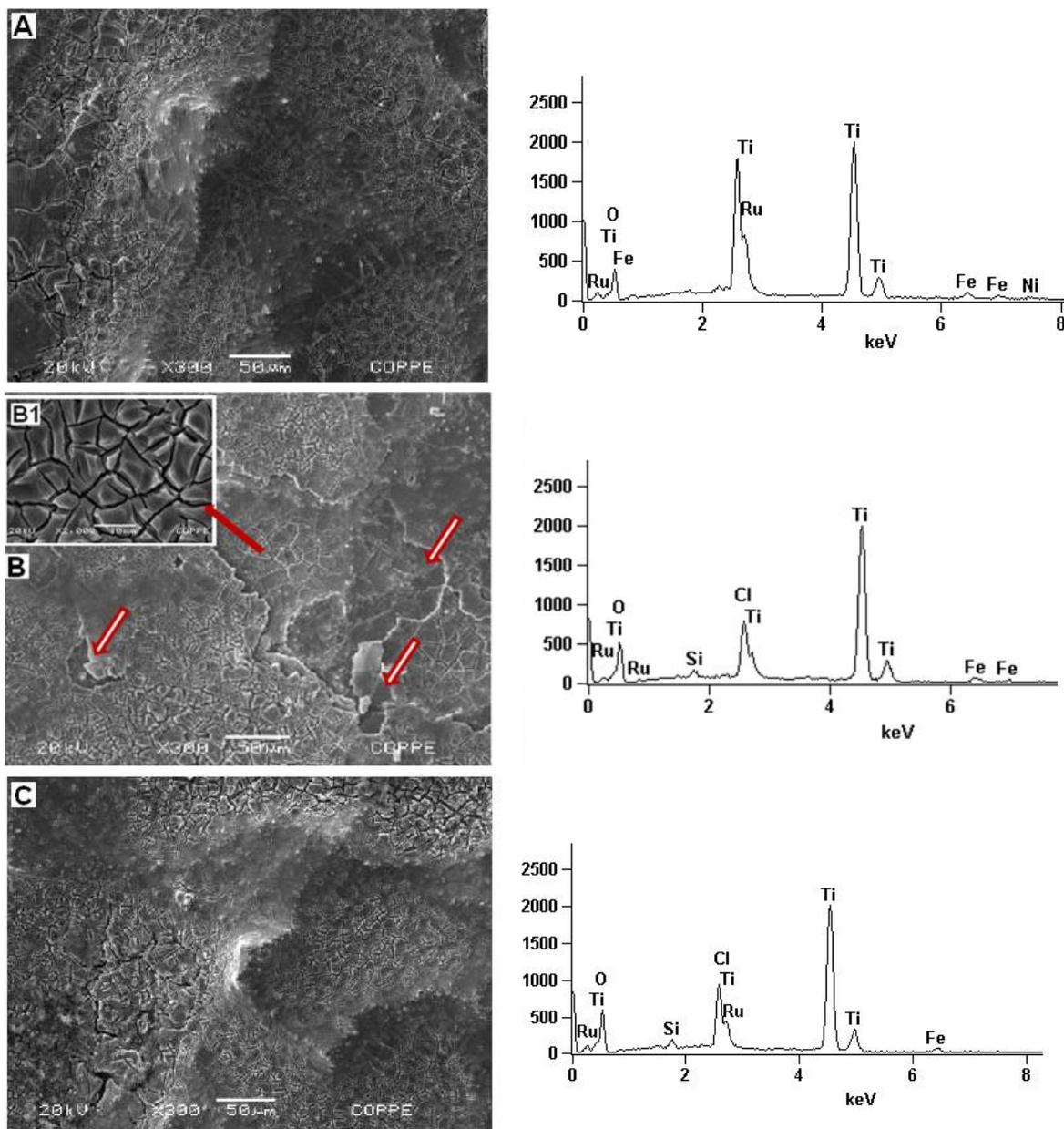


Fig.IV.31: Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS da superfície do eletrodo de Ti/RuO₂ utilizado nos ensaios de degradação acelerada: A) antes do ensaio; B) após 436 h na presença de 117 g.L⁻¹ de NaCl; B1) aumento de 1000X da região esfoliada da Figura B; C) após 437 h na presença de 117 g.L⁻¹ de NaCl e 30 mg.L⁻¹ de fenol.

Em geral, os resultados de MEV e EDS mostraram que o eletrodo Ti/RuO₂ é levemente corroído na ausência de fenol. Por outro lado, na presença de fenol não foram observados sinais de corrosão. Isso significa que o fenol pode ter atuado como

inibidor de corrosão. Outra possibilidade é o fato do OCI^- em solução na presença de fenol ser utilizada para oxidação de fenóis. Aksüt e Önal (1996) estudaram a influência do fenol na corrosão de Fe, Cr e ligas de Fe-Cr em soluções de H_2SO_4 e HCl e observaram que, o fenol é um inibidor de corrosão eficiente para Fe e ligas de Fe-Cr contendo até 6% de Cr. Para os autores o mecanismo de inibição da corrosão é a adsorção de filme de fenol na superfície do metal evitando o processo corrosivo do material.

O desempenho do eletrodo de Ti/RuO_2 após teste de degradação acelerada foi avaliado por voltametria cíclica em solução de 20 g.L^{-1} de NaCl na presença de 30 mg.L^{-1} de fenol e por eletrólise em solução de 20 g.L^{-1} de NaCl contendo 100 mg.L^{-1} de fenol, conforme mostra a Figura IV.32.

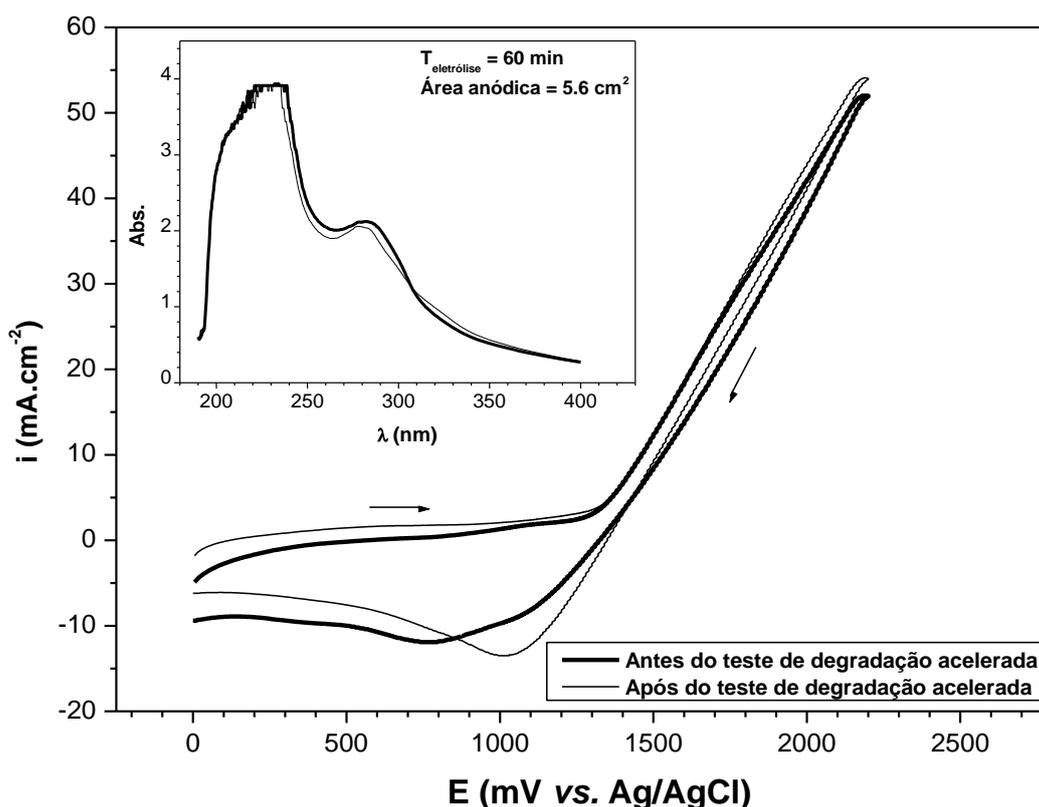


Fig.IV.32: Voltamogramas cíclicos (A) de solução de 20 g.L^{-1} de NaCl na presença de 30 mg.L^{-1} de fenol. E espectros de UV/Vis (B) obtidos após 60 min de eletrólise de solução de NaCl 20 g.L^{-1} na presença de 30 mg.L^{-1} de fenol em eletrodo de Ti/RuO_2 antes e após teste de degradação acelerada. Área anódica = $1,0 \text{ cm}^2$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, temperatura: 25°C .

Observa-se na Figura IV.32 que o comportamento foi similar antes e após os teste de degradação acelerada, indicando que o eletrodo não perdeu suas propriedades electrocatalíticas, após 436 h de eletrólise em condições severas de salinidade e densidade de corrente.

A variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise durante a degradação de fenol e clorofenóis é apresenta na Figura IV.33. Observa-se que, o potencial do eletrodo diminuiu com o aumento da concentração de NaCl. Este comportamento é atribuído ao aumento da condutividade da solução com o aumento da concentração de cloreto em solução, condição que diminui o consumo energético do processo (Li *et al.*, 2009; Abdelwahad *et al.*, 2009).

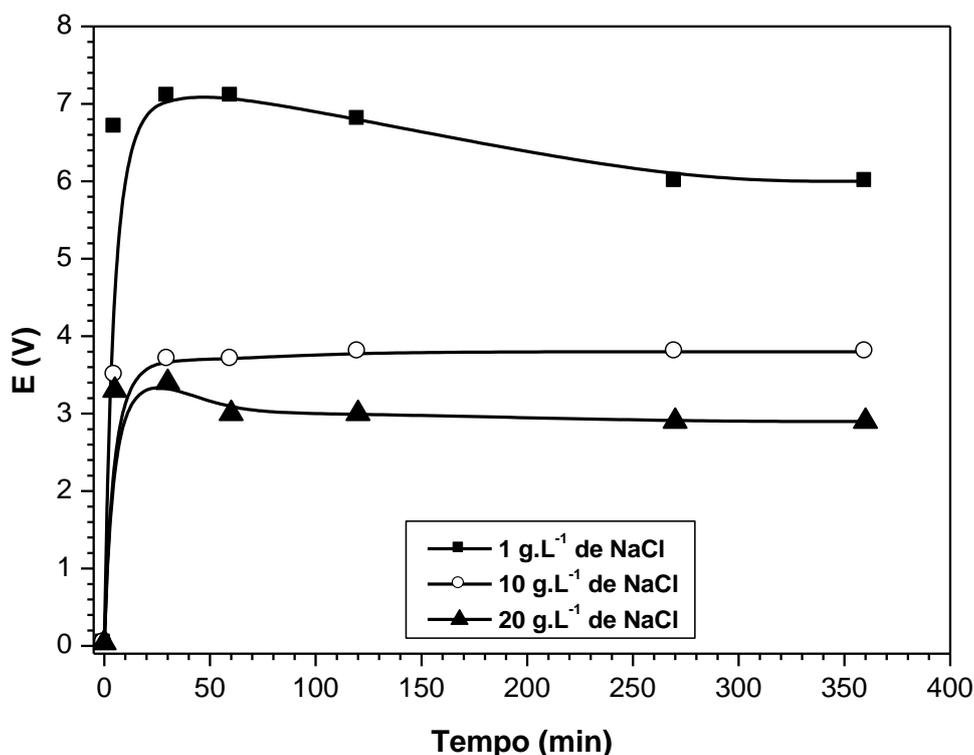


Fig.IV.33: Variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise na degradação de fenol e clorofenóis. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Após 50 min de eletrólise, o potencial anódico praticamente se mantém constante com o aumento do tempo de eletrólise para todas as concentrações de NaCl testadas. A permanência do potencial em um patamar constante é importante em

processos eletroquímicos, uma vez que, quanto maior o potencial, maiores são os riscos de ocorrer degradação do material anódico e, conseqüentemente, maior será o consumo energético.

IV.6 – Influência do eletrólito de suporte: NaCl e Na₂SO₄

Foi observado na Figura IV.20 que, a banda de absorvância do fenol foi rapidamente reduzida na presença de NaCl, enquanto que quando foi usado Na₂SO₄ como eletrólito de suporte esta redução foi insignificante.

A Figura IV.34 mostra a influência da adição de NaCl na oxidação de fenol e seus subprodutos gerados durante a eletrólise de 100 mg.L⁻¹ de fenol contendo 20 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ usando eletrodo de Ti/RuO₂.

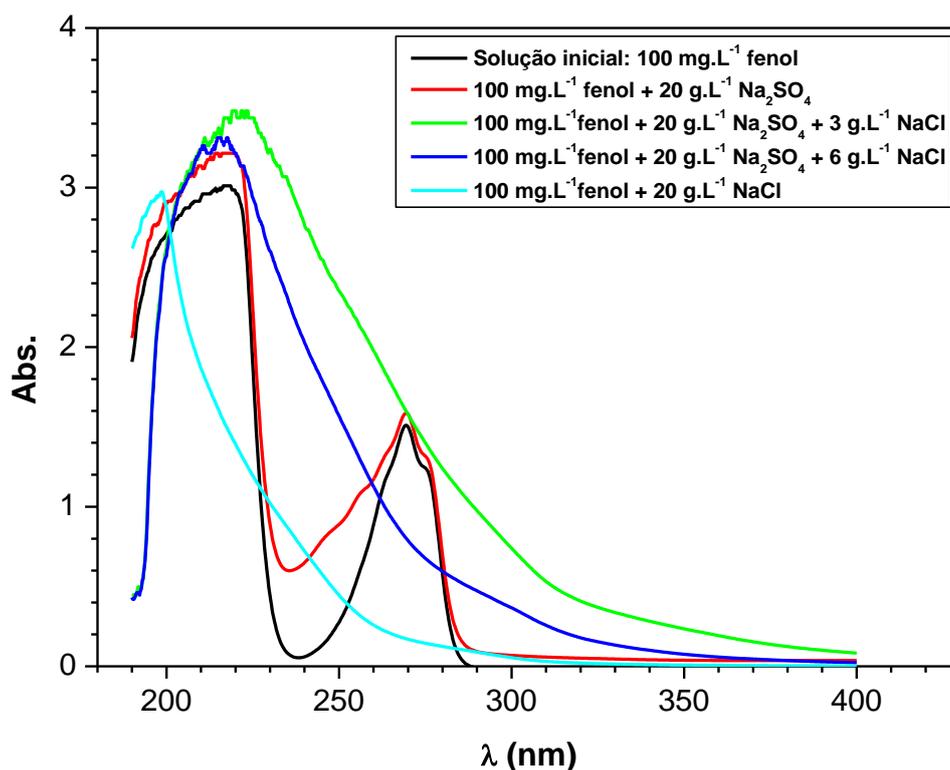


Fig.IV.34: Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol após 60 minutos de eletrólise usando Na₂SO₄ e NaCl em diferentes concentrações. Eletrodo: Ti/RuO₂, área anódica: 27 cm², temperatura: 25°C, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Observa-se que a eficiência do eletrodo de Ti/RuO₂ para oxidação de fenol em meio de sulfato melhorou significativamente com a adição de NaCl ao sistema. Esse

aumento pode ser atribuído à geração de Cl_2/OCl^- , a partir da oxidação de íons cloreto durante a eletrólise, que atuam na oxidação indireta do fenol e seus subprodutos (Chen, 2004; Costa e Olivi, 2009; Aquino Neto e Andrade, 2009; Malpass *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009).

A variação da DQO em função do tempo de eletrólise usando Na_2SO_4 e NaCl como eletrólito de suporte é apresentada na Figura IV.35. Observa-se que o tipo de eletrólito de suporte representa um papel importante na remoção da DQO. Na presença de NaCl , a remoção da DQO aumentou gradualmente com o aumento do tempo de eletrólise.

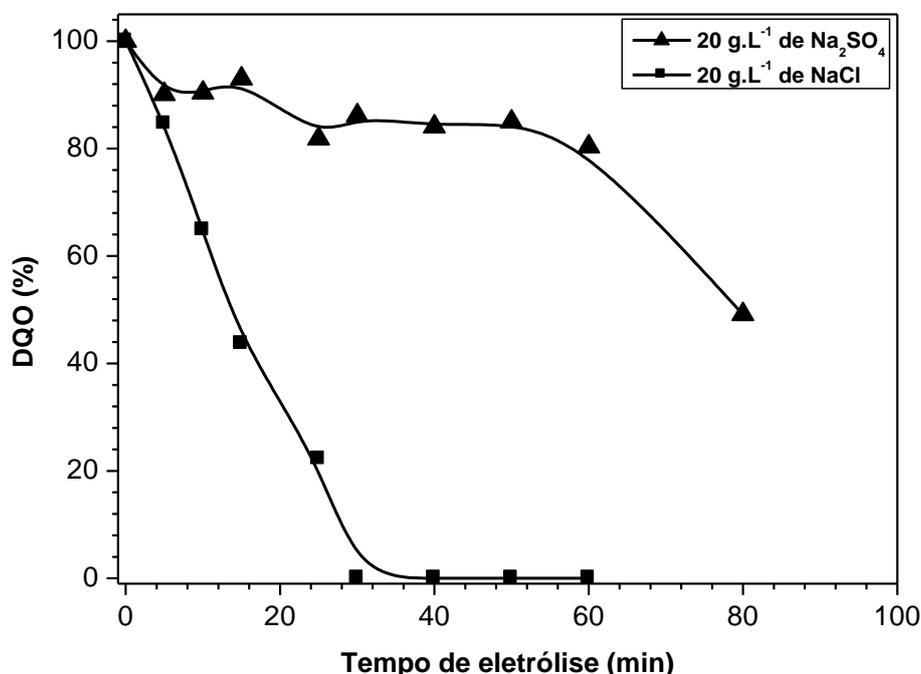


Fig.IV.35: Influência do eletrólito de suporte na remoção da DQO em função do tempo de eletrólise. Solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, eletrólito de suporte: NaCl e Na_2SO_4 , área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C , vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

A Figura IV.35 mostra ainda que em meio de sulfato, a remoção foi lenta, permanecendo praticamente constante na faixa entre 5 e 50 min. Após 30 min de eletrólise, usando NaCl , a percentagem de DQO em solução atingiu praticamente zero, enquanto que na presença de Na_2SO_4 apenas 15% da DQO tinha sido removida da solução nas mesmas condições experimentais. A rápida remoção da DQO na

presença de cloreto, da mesma forma que o fenol, pode ser atribuída à oxidação indireta através do OCl^- gerado durante a eletrólise (Chen, 2004; Comninellis e Nerini, 1995; Malpass *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009; Iniesta *et al.*, 2001).

A redução da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise na presença de diferentes eletrólito de suporte é apresentada na Figura IV.36. A concentração de fenol, na presença de Na_2SO_4 , é reduzida gradualmente com o aumento do tempo de eletrólise.

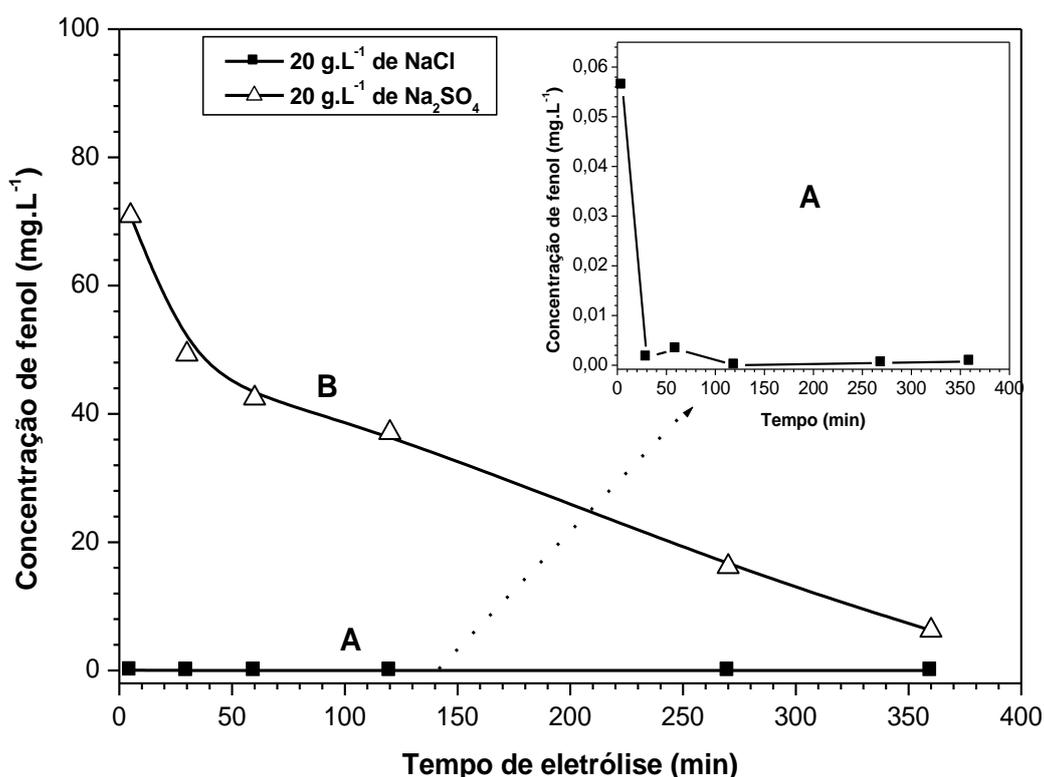


Fig.IV.36: Influência do eletrólito de suporte na degradação de fenol em função do tempo de eletrólise. Solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, eletrólito de suporte: NaCl e Na_2SO_4 , área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C , vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Após 5 min de eletrólise, observa-se que 30% do fenol inicial foi oxidado a produtos intermediários (Feng e Li, 2003; Li *et al.*, 2005). Na presença de cloreto, praticamente todo o fenol inicial foi oxidado a outros produtos intermediários, tais como os clorofenóis, conforme foi observado na Figura IV.26. Após 360 min de eletrólise na presença de sulfato, a solução ainda continha 6 mg.L^{-1} de fenol, enquanto que na

presença de cloreto foram necessários apenas 30 min de eletrólise para total degradação do fenol, nas mesmas condições de eletrólise.

A Figura IV.37 mostra que a variação do pH e do potencial anódico em função do tempo de eletrólise foi independente do tipo de eletrólito utilizado. Inicialmente, Figura IV.37A, ocorre aumento do pH, de 5,3 para 8,7 e 10,6 na presença de Na_2SO_4 e NaCl , respectivamente.

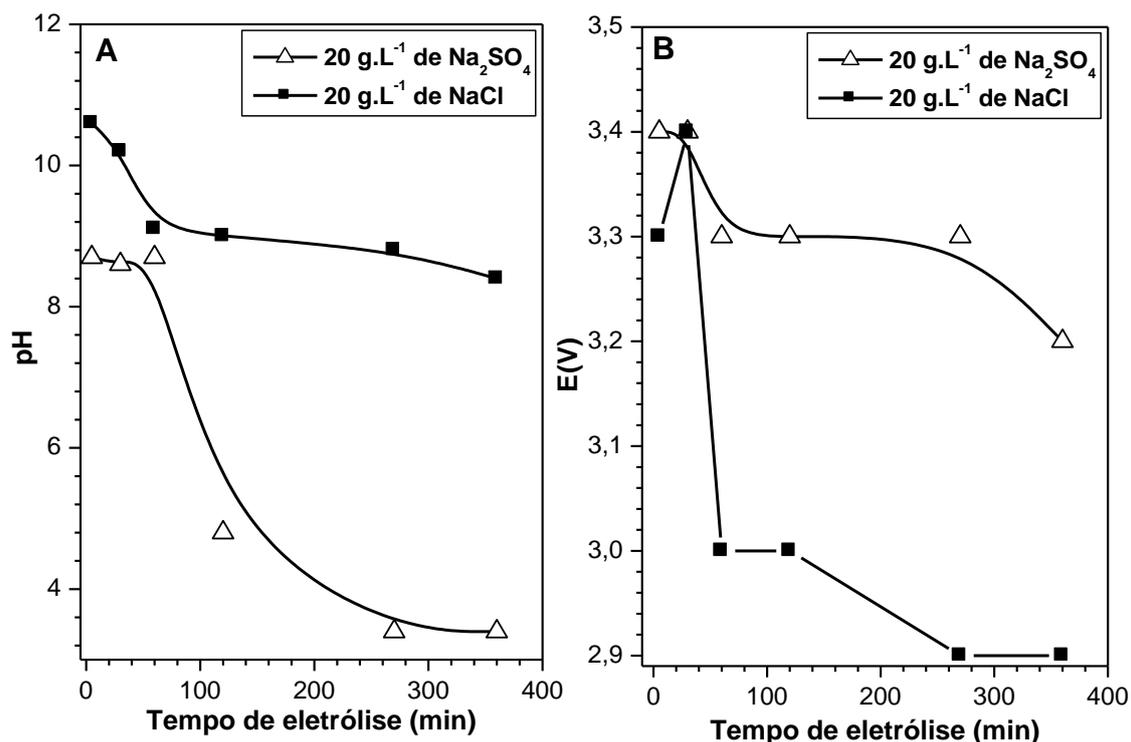


Fig.IV.37. Variação do pH e do potencial anódico em função do tempo de eletrólise na degradação de fenol e seus subprodutos. Solução de 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C , vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,3$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Após 60 min de eletrólise, na presença de cloreto, o pH foi levemente reduzido, atingindo 8,4 após 360 min de eletrólise, o que favorece a geração anódica de hipoclorito em relação ao cloro. Na presença de sulfato, o pH atingiu valores na região ácida, em torno de 3,5 após 360 min de eletrólise. Este comportamento indica que, em meio de sulfato, o fenol é oxidado a ácidos de baixo peso molecular, tais como o ácido oxálico, por isso, a solução ao final da eletrólise atingiu baixo valor de pH (Li *et al.*, 2005). Na Figura IV.37B observa-se que menores valores de potencial foram obtidos

na presença de NaCl, enquanto que, em meio de sulfato o potencial permaneceu praticamente constante (3,3 V) na região entre 60 e 270 min eletrólise, apresentando um leve decréscimo após esse tempo. Os maiores valores de potencial observado na presença de sulfato se devem, provavelmente, a um leve bloqueio da superfície do eletrodo devido à formação de produtos poliméricos decorrente da oxidação do fenol. Além do mais, a oxidação em meio de sulfato é lenta, dificultando a remoção do filme polimérico aderido à superfície do eletrodo.

Observa-se na Figura IV.38 que a eficiência de corrente para remoção de DQO variou significativamente em função do tipo de eletrólito utilizado. Na presença de sulfato, a eficiência de corrente diminuiu gradualmente com o tempo de eletrólise na faixa entre 5 e 30 min se mantendo, praticamente, constante após 40 min de eletrólise. Após 60 min de eletrólise, a eficiência de corrente atingiu 3,15%.

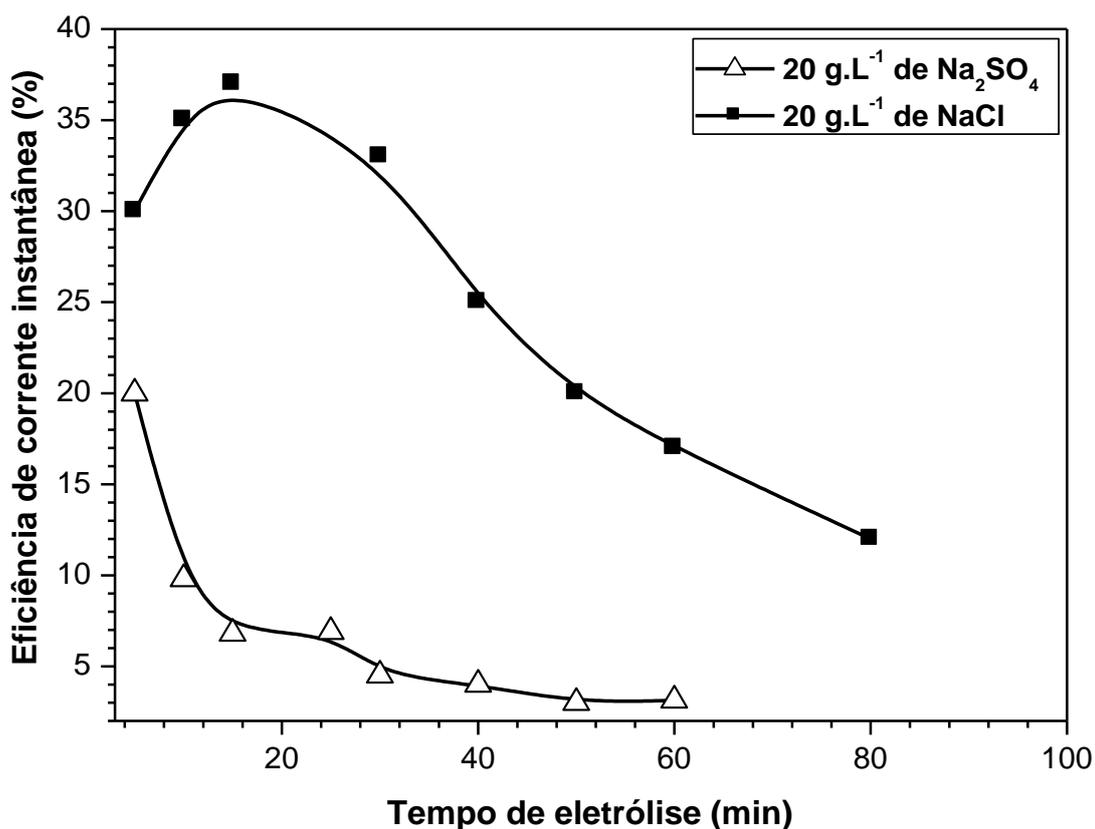


Fig.IV.38: Influência do eletrólito de suporte na eficiência de corrente instantânea para remoção de DQO. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Observa-se ainda na Figura IV.38 que na presença de cloreto, a eficiência de corrente apresentou um leve aumento nos primeiros 20 min de eletrólise. Para tempos superiores, a eficiência de corrente foi reduzida gradualmente com o aumento do tempo de eletrólise. Após 80 min de eletrólise foi obtida uma eficiência de corrente de 12,15%, nas mesmas condições experimentais adotadas na eletrólise em meio de sulfato. A baixa eficiência de corrente em meio de sulfato é atribuída à geração de produtos poliméricos que são mais difíceis de serem degradados que o fenol ou os clorofenóis em presença de cloreto (Feng e Li, 2003; Comninellis e Nerini, 1995).

A Figura IV.39 mostra a variação do consumo energético na remoção de DQO em função do tempo de eletrólise na presença de diferentes eletrólitos de suporte. Observa-se que existe uma grande diferença no consumo energético para remoção de DQO dependendo do tipo de eletrólito utilizado.

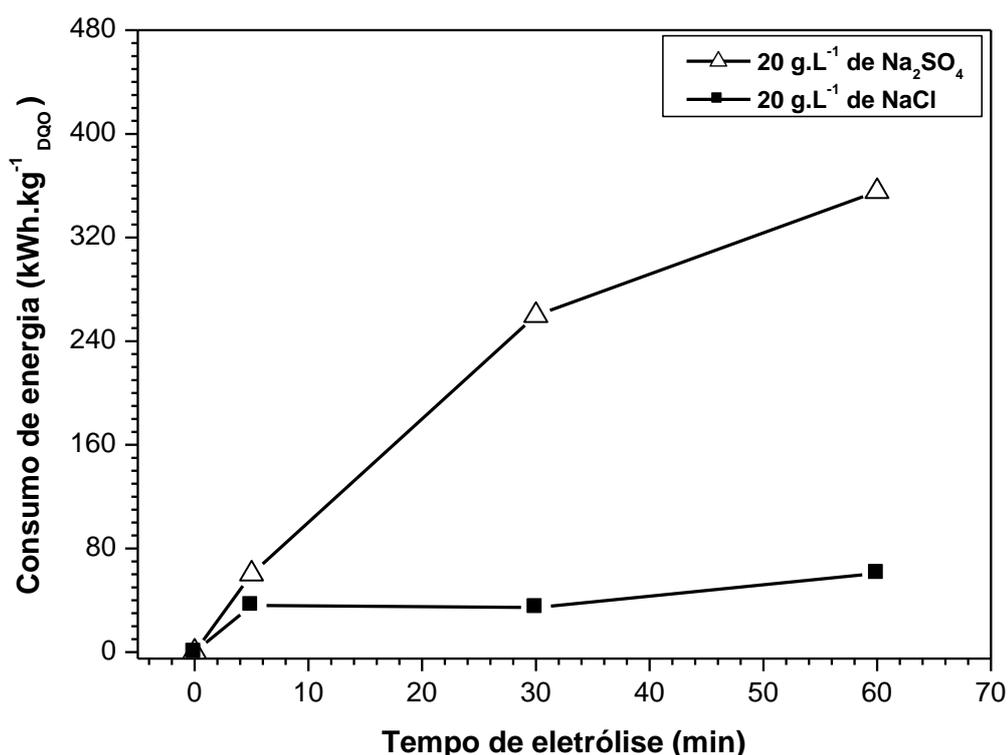


Fig.IV.39. Variação do consumo de energia (CE) para remoção de DQO em função do tempo de eletrólise usando diferentes eletrólitos de suporte. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Na presença de sulfato (Figura IV.39), o consumo energético aumentou com o aumento do tempo de eletrólise devido à formação de produtos poliméricos que requerem um maior consumo energético para degradação (Feng e Li, 2003; Comninellis e Nerini, 1995). Por outro lado, na presença de cloreto, após 5 min de eletrólise, o consumo energético se mantém constante em toda faixa de tempo estudada. Este comportamento é atribuído à participação do OCl^- no processo de oxidação indireta (Costa e Olivi, 2009; Malpass *et al.*, 2006; Abdelwahad *et al.*, 2009). Após 60 min de eletrólise, foram necessários, respectivamente 355,52 e 60,73 kWh para remover 1 kg de DQO usando 20 g.L^{-1} de Na_2SO_4 e 20 g.L^{-1} de NaCl .

A Tabela IV.7 mostra a concentração de fenol obtida por CG/MS após diferentes tempos de eletrólise usando Na_2SO_4 e NaCl como eletrólito de suporte, além do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 para qualidade de águas salinas classe 1. Pode ser observado que, apenas a solução tratada na presença de NaCl se encontra dentro dos limites estabelecidos para descarte.

Tabela IV.7 - Concentração de fenol com sua respectiva concentração e o limite estabelecido pela resolução 357/2005 do CONAMA^a para qualidade de águas salinas classe 1 na presença de diferentes eletrólitos de suporte. Solução: 100 mg.L^{-1} de fenol, área anódica: 107 cm^2 , temperatura: 25°C , vazão: $0,23 \text{ mL.s}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $V = 400 \text{ mL}$.

Composto	Eletrólito	5 min (mg.L^{-1})	360 min (mg.L^{-1})	Limites (mg.L^{-1}) ^b
Fenol	$20 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	70,0538	6,2447	0,0600
Fenol	$20 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$	0,0563	0,0007	0,0600

a: Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA/BR;

b: padrão de qualidade estabelecida pela resolução CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1;

c: limite não estabelecido na resolução 357/2005 do CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1.

A concentração detectada ao final de 5h de eletrólise foi aproximadamente 90 vezes menor que o limite estabelecido pela resolução. No caso da solução de sulfato,

será necessário um maior tempo de eletrólise para enquadrar o efluente dentro das normas estabelecidas.

IV.7 – Custo específico de energia

A Tabela IV.8 apresenta uma estimativa do custo energético do processo (CEP), levando em consideração apenas a energia consumida para remover 1 kg de DQO em meio de cloreto e sulfato. O cálculo foi realizado utilizando a equação III.5 e o preço (0,44942 R\$/kWh) do kWh fornecido pela Light S.A. no Estado do Rio de Janeiro/RJ no mês de julho de 2009 para estabelecimentos industriais com consumo superior a 300 kWh.

Observa-se que, em geral, o custo energético aumenta com o aumento do tempo de eletrólise, para todas as concentrações de NaCl testadas. Este comportamento pode ser atribuído ao consumo energético para formação de Cloro/hipoclorito após remoção total da DQO. Por outro lado, o custo diminuiu com o aumento da concentração de NaCl. Após 60 min de eletrólise o custo para remover 1 kg de DQO na presença de 1, 10 e 20 g.L⁻¹ foi R\$ 69,30; 37,53 e 27,29, respectivamente. Isto indica que, na presença de elevada concentração de cloreto, 20 g.L⁻¹ de NaCl, o menor custo observado se deve à atuação do Cl₂/OCl⁻ na oxidação indireta do fenol e seus subprodutos clorados, conseqüentemente reduzindo o consumo e o custo energético para remoção de DQO.

Na presença de sulfato, o custo energético foi elevado, após 60 min de eletrólise na presença de 20 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ o custo para remover 1 kg de DQO nas mesmas condições experimentais usadas em meio de cloreto foi de R\$ 159,78. Este elevado custo se deve ao fato de que, nesta condição, a matéria orgânica é degradada apenas por mecanismo direto, ou seja, na superfície do eletrodo, acarretando em um elevado consumo e custo energético em função da formação de subprodutos que requerem um maior tempo para serem oxidados.

Tabela IV.8 - Custo energético para remover 1 kg de DQO na presença de diferentes concentração de NaCl e na presença de 20 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ após diferentes tempos de eletrólise. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol, área anódica: 107 cm², temperatura: 25°C, vazão: 0,23 mL.s⁻¹, i = 10 mA.cm⁻² e V = 400 mL..

Eletrólito de suporte	Tempo (min)	CE (kWh/kg)	Custo (R\$/kg)
1 g.L ⁻¹ NaCl	5	30,05	13,50
1 g.L ⁻¹ NaCl	30	101,02	45,40
1 g.L ⁻¹ NaCl	60	154,20	69,30
10 g.L ⁻¹ NaCl	5	45,71	20,54
10 g.L ⁻¹ NaCl	30	47,58	21,38
10 g.L ⁻¹ NaCl	60	83,52	37,53
20 g.L ⁻¹ NaCl	5	36,06	16,21
20 g.L ⁻¹ NaCl	30	34,41	15,46
20 g.L ⁻¹ NaCl	60	60,73	27,29
20 g.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	60	355,52	159,78

V – CONCLUSÕES

1 – A resistência à corrosão e a eficiência do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para oxidação de fenóis em meio de cloreto dependem da temperatura de calcinação e do controle do pH da solução durante a eletrólise.

2 - Os resultados de eletrólise mostraram que, na presença de Na₂SO₄, o eletrodo de Ti/SnO₂-Sb apresentou melhor desempenho para oxidação de fenóis que o eletrodo de Ti/RuO₂. Entretanto, em meio de cloreto, a eficiência foi à mesma para ambos os eletrodos.

3 – Resultados de DQO mostraram que após 30 min de eletrólise na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl, 99,99% da DQO foi removida da solução. Enquanto que na presença de sulfato, apenas 15% da DQO tinha sido removida da solução nas mesmas condições experimentais.

4 – Os resultados de CG/MS mostraram que a presença de cloro e hipoclorito em solução leva à formação de clorofenóis, entretanto eles posteriormente atuam na degradação dos clorofenóis através da oxidação indireta.

5 – A concentração limite estabelecida pela resolução 357/05 do CONAMA para descarte de fenol foi obtida após 30 min de eletrólise de 100 mg.L⁻¹ de fenol a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻², independentemente da concentração de cloreto utilizada.

6 – Após 360 min de eletrólise a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻², a concentração de todos os clorofenóis ficou abaixo dos limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA para águas salinas classe 1.

7 – Os resultados de voltametria cíclica e eletrólise mostraram que o eletrodo de Ti/RuO₂ não perdeu suas propriedades eletrocatalíticas e eficiência para degradação

de fenóis após 436 h de eletrólise em condições severas de salinidade (117 g.L^{-1} de NaCl) e densidade de corrente ($i = 800 \text{ mA.cm}^{-2}$).

8 – O aumento da concentração de cloreto leva a uma redução do consumo energético específico para remoção de fenol e DQO da solução. O consumo energético foi reduzido de $101,02$ para $34,41 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{DQO}}$ quando a concentração de cloreto aumentou de 1 para 20 g.L^{-1} .

9 – Após 60 min de eletrólise, o custo para remover 1 kg de DQO na presença de 1 , 10 e 20 g.L^{-1} foi de R\$ $69,30$; R\$ $37,53$ e R\$ $27,29$, respectivamente. Enquanto que, usando sulfato como eletrólito de suporte, o custo específico de energia foi de R\$ $159,78$ nas mesmas condições experimentais.

VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar ensaios de eletrólise com água produzida e analisar o nível de toxicidade do efluente após tratamento;
- ✓ Testar a resistência à corrosão de eletrodos de Ti/SnO₂-Sb obtidos por outros métodos de preparação para oxidação de poluentes orgânicos em meio de cloreto;
- ✓ Avaliar a eficiência para oxidação de poluentes orgânicos e resistência à corrosão de outros materiais de eletrodo disponíveis comercialmente para tratamento de efluentes em meio de elevada salinidade.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABACI, S., TAMER, U., PEKMEZ, K., *et al.*, “Performance of different crystal structures of PbO₂ on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution”, *Applied Surface Science*, v. 240, pp.112-119, 2005.

ABDELWAHAD O., AMIN, N.K., EL-ASHTOUKHY, E. S. Z., “Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, pp. 711-716, 2009.

AKSUT, A.A., ONAL, A.N., “The effect of some organic compounds on the corrosion of pure Fe, pure Cr and Fe-Cr alloys in acid solutions”, *Corrosion Science*, v. 39, n. 4, pp. 761-774, 1997.

AL-MAZNAI, H., CONWAY, B. E., “Auto-inhibition effects in anodic oxidation of phenols for electrochemical waste-water purification”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 66, pp. 765-784, 2001.

AMLATHE, S., UPADHYAY, S., GUPTA, V.K., “Spectrophotometric determination of trace amounts of phenol in waste water and biological fluids”, *Analyst*, v. 112, pp. 1463-1465, 1987.

ANDRADE, L.S., ROCHA-FILHO, R.C., BOCCHI, N., “Degradation of phenol using Co and Co, F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, pp. 252-260, 2008.

ANDRADE, L.S., ROCHA-FILHO, R.C., BOCCHI, N., *et al.*, “Estudo do efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica”, *Química Nova*, v. 27, n. 6, pp. 866-872, 2004.

ANDREESCU, S., ANDREESCU, D., SADIK, O.A., "A new electrocatalytic mechanism for the oxidation of phenols at platinum electrodes", *Electrochemistry Communications*, v. 5, pp.681-688, 2003.

ANTUNES, A.C., ANTUNES, S.M., PIANARO, S., *et al.*, "Preparação de dióxido de estanho via decomposição de organometálicos", *Publicatio/UEPG*, v.6, pp.91-101, 2000.

AQUINO NETO, S., DE ANDRADE, A.R., "Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA[®] anodes in chloride medium: an AOX formation study", *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, online first.

AQUINO NETO, S., DE ANDRADE, A.R., "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2039-2045, 2009.

ARSLAN, G., YAZICI, B., ERBIL, M., "The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol", *Journal of Hazardous Materials*, v. B124, pp. 37-43, 2005.

AWAD, H.S., GALWA, N.A., "Electrochemical degradation of acid blue and basic brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors", *Chemosphere*, v. 61, pp.1327-1335, 2005.

AWAD, Y.M., ABUZAIID, N.S., "The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol", *Separation and Purification Technology*, v. 18, pp.227-236, 2000.

BADER, M.S.H., "Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations", *Desalination*, v. 208, pp.159-168, 2007.

BARD, A.J., PARSONS, R., JORDAN, J., "Standard Potentials in Aqueous Solutions", New York, IUPAC, 1985.

BASHIR, M.J.K., ISA, M.H., KUTTY, S.R. M., *et al.*, "Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation", *Waste Management*, v. 29, pp. 2534-2541, 2009.

BEJANKIWAR, R., LALMAN, J.A., SETH, R., *et al.*, "Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes", *Water Research*, v. 39, pp.4715-4724, 2005.

BERNARDI, M.I.B. SOLEDADE, L.E., SANTOS, I.A., *et al.*, "Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method", *Thin Solid Films*, v. 405, pp. 228-233, 2002.

BESSA, E., SANT'ANNA Jr., G.L., DEZOTTI, M., "Photocatalytic/ H_2O_2 treatment of oil field produced waters", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29, pp.125-134, 2001.

BESSO, M. M., Patente americana 3.213.120, 1965.

BORRAS, C., BERZOY, C., MOSTANY, J. *et al.*, "A comparison of the electrooxidation kinetics of *p*-methoxyphenol and *p*-nitrophenol on Sb-doped SnO_2 surfaces: concentration and temperature effects", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 98-104, 2007.

BUSCA *et al.*, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments", *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, pp. 265-288, 2008.

CAÑIZARES, P., LOBATO, J., PAZ, R., *et al.*, "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes", *Water Research*, v. 39, pp. 2687-2703, 2005.

CHEN, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, v. 38, pp.11-41, 2004.

CHEN, G., CHEN, X., YUE, P. L., "Electrochemical behavior of novel Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ anodes", *The Journal of physical chemistry B*, v. 106, pp. 4364-4369, 2002.

CHEN, X., CHEN, G., "Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects", *Separation and Purification Technology*, v. 48, pp. 45-49, 2006.

CLERICI, M.G., INGALINA, P., "Oxidation reactions with *in situ* generated oxidants", *Catalysis Today*, v. 41, pp. 351-364, 1998.

COMNINELLIS, C., "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, v. 39, n.11/12, pp.1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C., "Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment", In: *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier, pp.77-102, 1994.

COMNINELLIS, C., NERINI, A., "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, pp. 23-28, 1995.

COMNINELLIS, C., PULGARIN, C., "Anodic oxidation of phenol for waste water treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, pp. 703-708, 1991.

COMNINELLIS, C., PULGARIN, C., "Electrochemical oxidation of phenol for waste treatment using SnO₂ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 23, pp.108-112, 1993.

COMNINELLIS, C., VERCESI, G. P., "Characterization of DSA[®]-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, pp. 335-345, 1991.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, *Ministério do Meio Ambiente*, Resolução 357/2005, Diário Oficial da União:Brasília/DF, 18/03/2005.

CORREA-LOZANO, B., COMNINELLIS, C., BATTISTI, A., "Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 26, pp. 683-688, 1996a.

CORREA-LOZANO, B., COMNINELLIS, C., BATTISTI, A., "Preparation of Electrochemical of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 26, pp. 83-89, 1996b.

CORREA-LOZANO, B., COMNINELLIS, C., BATTISTI, A., "Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, pp. 970-974, 1997.

COSTA, C.R., BOTTA, C.M.R., ESPINDOLA, E.L.G., *et al.*, "Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, pp. 616-624, 2008.

COSTA, C.R., OLIVI, P., "Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2046-2052, 2009.

COTEIRO, R.D., DE ANDRADE, A.R., "Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru_{0,3}M_{0,7}O₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, pp. 691-698, 2007.

DE OLIVEIRA-SOUSA, A., DA SILVA, M.A.S., MACHADO, S.A.S., *et al.*, "Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes", *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 4467-4473, 2000.

DING, H., FENG, Y., LIU, J., "Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition" *Materials Letters*, v. 61, pp. 4920-4923, 2007.

DO, J.S., YEH, W.C., "Paired eletrooxidative degradation of phenol with *in situ* electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 26, pp. 673-678, 1996.

ELANGOVAN, E., SHIVASHANKAR, S.A., RAMAMURTHI, K., "Studies on structural electrical properties of sprayed SnO₂:Sb films", *Journal of Cristal Growth*, n. 276, pp. 215-221, 2005.

FENG, Y., LI, X., "Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution", *Water Research*, v. 37, pp.2399-2407, 2003.

FENG, Y.J., CUI, Y., LOGAN, B. *et al.*, "Perfomance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol", *Chemosphere*, 70, pp.1629-1639, 2008.

FERNANDES Jr., W. E., "*Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo*", Dissertação de M.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil, 2002.

FERREIRA, M., VARELA, H., TORRESI, R.M., *et al.*, "Electrodes passivation caused by polymerization of different phenolic compounds", *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 434-442, 2006.

FIERRO, S., OUATTARA, L., CALDERON, E.H. *et al.*, "Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2053-2061, 2009.

FORTI, J. C., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R., "Characterization of DSA[®]-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor", *Electrochimica Acta*, v. 47, pp.913-920, 2001.

FORTI, J.C., OLIVI, P., DE ANDRADE, A.R., "Characterization of DSA[®]-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{SnO}_2$ prepared via a polymeric precursor", *Electrochimica Acta*, v.47, 913-920, 2001.

FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, C., *et al.*, "Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO_2 and synthetic diamond anodes", *Electrochemical and Solid-States Letters*, v. 2, pp. 228-230, 1999.

FÓTI, G., MOUSTY, C., REIDI, V., *et al.*, "Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor", *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 813-818, 1998.

FREITAS, R.G., OLIVEIRA, R.T.S., SANTOS, M.C., *et al.*, "Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method", *Materials Letters*, v. 60, pp. 1906-1910, 2006.

GATTRELL, M., KIRK, D.W., "A study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 140, n. 4, pp. 903-911, 1993.

GE, F., ZHU, L., CHEN, H., "Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water", *Journal of Hazardous Materials*, v. B133, pp. 99-105, 2006.

GEMELLI, E., "*Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*", Rio de Janeiro, LTC, 2001.

GOMES, L., FREITAS, R.G., MALPASS, G.R.P., *et al.*, "Pt film electrodes prepared by the Pechini method for electrochemical decolourisation of reactive orange 16", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 39, pp. 117-121, 2009.

GRIMM, J., BESSARABOV, D., MAIER, W., *et al.*, "Sol-gel film-preparation de novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water", *Desalination*, v. 115, pp. 295-302, 1998.

HARMANKAYA, M., GÜNDÜZ, G., "Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution", *Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 22, pp. 9-15, 1998.

HE, D., MHO, S., "Electrocatalytic reactions of phenolic compounds at ferric ion co-doped SnO₂:Sb⁵⁺ electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 568, pp. 19-27, 2004.

HU, J., SUN, X., HOU, Y., *et al.*, "Degradation characteristics of IrO₂-type DSA[®] in methanol aqueous solutions", *Electrochimica Acta*, v. 53, pp. 3127-3138, 2008.

HU, J-M., ZHANG, J-Q., MENG, H-M., *et al.*, "Electrochemical activity, stability and degradation characteristics of IrO₂-based electrodes in aqueous solutions containing C₁ compounds", *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 5370-5378, 2005.

INIESTA, J., GONZALEZ-GARCIA, J., EXPÓSITO, E., *et al.*, "Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes", *Water Research*, v.35, n.14, pp. 3291-3300, 2001.

INIESTA, J., MICHAUD, P.A., PANIZZA, M., *et al.*, "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode", *Electrochimica Acta*, v. 46, pp. 3573-3578, 2001.

JEDRAL, W., MERICA, S.G., BUNCE, N.J., "Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes", *Electrochemistry Communications*, v. 1, pp. 108-110, 1999.

KIM, K., LEE, E., KIM, J., *et al.*, "A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction", *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 2525-2531, 2002.

KONG, J., SHI, S., ZHU, X., *et al.*, "Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol", *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, 1380-1386, 2007.

KORBAHTI, B.K., TANYOLAC, A., "Electrochemical treatment of simulated industrial paint wastewater in a continuous tubular reactor", *Chemical Engineering Journal*, v. 148, pp. 444-451, 2009.

KORBAHTI, B.K., TONYOLAC, A., "Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor", *Water Research*, 37, pp. 1505-1514, 2003.

KUBASCHEWSKI, O., ALCOCK C.B., *Metalurgical Thermochemistry*, vol. 24, Great Britain, Pergamon Press, 1977.

LAINE, D.F., CHENG, I.F., "The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review", *Microchemical Journal*, v. 85, pp. 183-193, 2007.

LASSALI, T.A.F., BOODTS, J.F.C., BULHÕES, L.O.S, "Effects of Sn-precursor on the morphology and composition of $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ oxide films prepared by sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, pp. 129-134, 2000.

LI, G. TAICHENG, A., CHEN, J., *et al.*, " Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced water containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions", *Journal of Hazardous Materials*, v. B138, pp. 392-400, 2006.

LI, M., FENG, C., HU, W., *et al.*, "Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt", *Journal of Hazardous Materials*, v.162, pp.455-462, 2009.

LI, X., CUI, Y., FENG, Y., *et al.*, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes", *Water Research*, v. 39, pp. 1972-1981, 2005.

LIGHT S.A., Rio de Janeiro, RJ, BR, informação obtida em 07/08/2009, protocolo: 17724223.

LIMA, R. M. G., “Remoção de amônia em águas produzidas na exploração do petróleo offshore”. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

LIN, S.H., SHYU, C.T., SUN, M.,C., “Saline wastewater treatment by electrochemical methods”, *Water Research*, v. 32, n. 4, pp. 1059-1066, 1998.

MA, H., WANG, B., “Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection”, *Journal of Hazardous Materials*, v. B132, pp. 237-243, 2006.

MALPASS, G.R.P., MIWA, D.W., MACHADO, S.A.S., *et al.*, “Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, pp. 565-572, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., QUIROZ, M.A., COMNINELLIS, C., *et al.*, “Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 949-956, 2004.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., QUIROZ, M.A., COMNINELLIS, C., *et al.*, “Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 949-956, 2004.

MONTILLA, F., MICHAUD, P.A., MORALLÓN, *et al.*, “Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 3509-3513, 2002.

MOUSTY, C., FÓTI, G., COMNINELLIS, C., *et al.*, “Electrochemical behavior of DSA type electrodes prepared by induction heating”, *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 451-456, 1999.

OLIVEIRA, R.T.S., SALAZAR-BANDA, G.R., SANTOS, M.C., *et al.*, "Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes", *Chemosphere*, v. 66, pp. 2152-2158, 2007.

OTURAN, M.A., BRILLAS, E., "Electrochemical advanced oxidation process (EAOPs) for environmental application", *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 25, pp. 1-18, 2007.

PANIC, V., DEKANSKI, A., MILONJIC, S., *et al.*, "The influence of the aging time of RuO₂ and TiO₂ sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure", *Electrochimica Acta*, v.46, 415-421, 2000.

PANIC, V., DEKANSKI, A., MISKOVIC-STANKOVIC, V.B., *et al.*, "On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 579, pp. 67-76, 2005.

PANIC, V.V., DEKANSKI, A., MILONJIC, S.K., *et al.*, "RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behavior in the chlorine evolution reaction", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 157, pp. 269-274, 1999.

PANIZZA, M., BOCCA, C., CERISOLA, G., "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants", *Water Research*, v. 34, n°.9, pp. 2601-2605, 2000.

PANIZZA, M., CERISOLA, G., "Application of diamond electrodes to electrochemical processes", *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 191-199, 2005.

PATEL, U.D., SURESH, S., "Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent", *Separation and Purification Technology*, v. 61, pp.115-122, 2008.

PECHINI, M.P., Patente Americana 3.330.697, 1967.

PELEGRINO, R.R.L., VICENTIN, L.C., DE ANDRADE, A.R., *et al.*, "Thirty minutes laser calcinations method for the preparation of DSA[®] type oxide electrodes", *Electrochemistry Communications*, v. 4, pp. 139-142, 2002.

PETROBRAS/CENPES, "*Poluição Ambiental – Reuso da água produzida na indústria do petróleo*", Palestra apresentada por Oswaldo de Aquino P. Júnior no PPE/COPPE/UFRJ, Julho, 2006.

PIANARO, S.A., BUENO, P.R., LONGO, E., *et al.*, "A new SnO₂-based varistor system", *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, pp. 692-694, 1995.

PLETCHER, D., WASH, F.C., "*Industrial Electrochemistry*", 2 ed., London, Chapman and Hall, 1982.

POLCARO, A. M., PALMAS, S., RENOLDI, F., *et al.*, "Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants", *Electrochimica Acta*, v. 46, pp. 389-394, 2000.

POLCARO, A.M., PALMAS, S., RENOLDI, F., *et al.*, "On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, pp. 147-151, 1999.

POMBO, F. R., "*Eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos*". Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, 2 ed., New York, Pergamon, 1966.

PROFETI, D., LASSALI, T.A.F., OLIVI, P., "Preparation of $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{(0,7-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and study lifetime", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, pp. 883-888, 2006.

PROFETI, L. P. R., PROFETI, D., OLIVI, P., "Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO_2 e SnO_2 para eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico", *Eclética Química*, v. 30, n. 1, pp. 75-83, 2005.

R.D. COTEIRO, "Preparação, caracterização e aplicação de anodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{(1-y-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ na degradação eletroquímica de clorofenóis", Tese de D.Sc., USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2006.

RAJKUMAR,D.,PALANIVELU, K., "Electrochemical treatment of industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, v. B113, pp. 123-129, 2004.

RAO, N.N., ROHIT, M., NITIN, G., *et al.*, "Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor", *Chemosphere*, v. 76, pp. 1206-1212, 2009.

RIBEIRO, J., MOATS, M.S., DE ANDRADE, A.R., "Morphological and electrochemical investigation of $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ oxide films prepared by the Pechini-Adams method", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, pp. 767-775, 2008.

RODGERS, J.D., JEDRAL, W., BUNCE, N.J., "Electrochemical oxidation of chlorinated phenols", *Environmental Science Technology*, v. 33, pp. 1453-1457, 1999.

RODRIGUES, E.C.P.E., OLIVI, P., "Preparation and characterization of Sb-doped SnO_2 films with controlled stoichiometry from polymeric precursors", *Journal of Physics and Chemistry of solids*, v. 64, pp. 1105-1112, 2003.

SANTOS, A.C., GOULART, M.O.F., TONHOLO, J., *et al.*, “Tratamento de água produzida de petróleo através da tecnologia eletroquímica”, 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, BA, outubro 2005.

SANTOS, I.D., AFONSO, J.C., DUTRA, A.J.B., “Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto”, *Revista Matéria*, artigo no prelo.

SANTOS, M.R.G., GOULART, M.O.F., TONHOLO, J., *et al.*, “The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater”, *Chemosphere*, v. 64, pp. 393-399, 2006.

SEO, M., AKUTSU, Y., KAGEMOTO, “Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating”, *Ceramics International*, v. 33, pp. 625-629, 2007.

SILVA, A.L.C., “*Tratamento eletroquímico de águas de lastro*”, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

SILVA, S.R., TONHOLO, J., ZANTA, C.L.P.S., “Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo”, 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, BA, outubro 2005.

SILVERSTAIEN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1994.

SIMOND, O., SCHALLER, V., COMNINELLIS, C., “Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 42, pp. 2009-2012, 1997.

SIMONS, W.W., “The Sadtler handbook of ultraviolet spectra”, Philadelphia, USA, 1936.

SIMONSSON, D., "Electrochemistry for cleaner environment", *Chemical Society Reviews*, v. 26, pp. 181-189, 1997.

SINHA, A., BOSE, P., "Interaction of 2,4,6-trichlorophenol with high carbon iron filings: reaction and sorption mechanism", *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, pp. 301-309, 2009.

SUGIYAMA, M., SAIKI, K., SAKATA, A., *et al.*, "Accelerated degradation testing of gas diffusion electrodes for the chlor-alkali process", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 33, pp. 929-932, 2003.

TAHAR, N.B., ABDELHÉDI, R., SAVALL, A., "Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode", *Journal of Applied Electrochemistry*, v.39, pp. 663-669, 2009.

TAKEUCHI, M., MIWADA, K., NAGASAKA, H., "Electrical properties of sputtered RuO₂ films ", *Applications of Surface Science*, v.11/12, pp. 298-307, 1982.

TORRES, R.A., TORRES, W., PERINGER, P., *et al.*, "Electrochemical degradation of *p*-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment", *Chemosphere*, v. 50, pp. 97-104, 2003.

TRASSATI, S., "Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]", *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 2377-2385, 2000.

UGURLU, M., GURSES, A., DOGAR, C., *et al.*, "The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation", *Journal of Environmental Management*, v.87, pp. 420-428, 2008.

UTVIK, T.I.R., "Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the north sea", *Chemosphere*, v. 39, n. 15, pp. 2593-2606, 1999.

- VOGEL, A., *Química Analítica Qualitativa*, 5 ed., São Paulo, Mestre Jou, 1981.
- WANG, H., WANG, J., “Electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenol on a palladium modified gas-diffusion electrode”, *Electrochimica Acta*, v. 53, pp. 6402-6409, 2008.
- WANG, Y.H., CHAN, K.Y., LI, X.Y., *et al.*, “Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode”, *Chemosphere*, v. 65, pp. 1087-1093, 2006.
- WASH, F.C., “*A First Course in Electrochemical Engineering*”, London, The Electrochemistry Consultancy, 1993.
- WU, D., LIU, M., DONG, D., *et al.*, “Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals”, *Microchemical Journal*, v. 85, pp. 250-256, 2007.
- YANG, X., ZOU, R., HUO, F., *et al.*, “Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, pp. 367-373, 2009.
- YAVUZ, Y., KOPARAL, A.S., “Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode”, *Journal Hazardous Materials*, v. B136, pp. 296-302, 2006.
- YOSHIHARA, S., MURUGANANTHAN, M., “Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode”, *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2031-2038, 2009.
- ZAREIE, M.H., KORBAHTI, B.K., TANYOLAC, A., “Non-passivation polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl”, *Journal of Hazardous Materials*, B87, pp. 199-212, 2001.

ZAZO, J. A., CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F., *et al.*, "Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent", *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, pp. 9295-9302, 2005.

TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE

Participações em congressos

Santos, I. D., Afonso, J. C., Dutra, A. J. B., “Estudo da resistência à corrosão do anodo de Ti/SnO₂-Sb usado para oxidação de fenol em meio de cloreto”. In: **XVII Simpósio de Eletroquímica e Eletroanalítica**, Fortaleza, CE, Abril/2009.

Santos, I. D., Afonso, J. C., Dutra, A. J. B., “Avaliação de parâmetros para oxidação eletrolítica de poluentes orgânicos presentes em águas produzidas na exploração de petróleo”. In: **XV Encontro da Sociedade Portuguesa de Eletroquímica**, Lisboa, Portugal, Sociedade Portuguesa de Eletroquímica, Setembro/2008.

Santos, I. D., Afonso, J. C., Dutra, A. J. B., “The influence of calcination temperature of a Ti/SnO₂-Sb electrode manufactured by Pechini’s method on phenol electrooxidation”. In: **59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Seville, Espanha, International Society of Electrochemistry, Setembro/2008.

Artigos Escritos

Santos, I. D., Afonso, J. C., Dutra, A. J. B., “Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio cloreto”, **Revista Matéria**, Outubro/2009. (*Aceito – no prelo*).

Santos, I. D., Afonso, J. C., Dutra, A. J. B., “Evaluation of parameters for electrochemical phenol oxidation in produced waters during petroleum offshore exploitation”, **Journal of Applied Electrochemistry**. (*Submetido*).

Santos, I. D., Afonso, J. C., Dutra, A. J. B., “Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation”, **Separation and Purification Technology**. (*Submetido*)

