



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologias
Química e Biológica

TRATAMENTO DE CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO
MEDIANTE ELETRÓLISE COM ÂNODOS DE DIAMANTE
DOPADO COM BORO

SUZANA MARIA LOURES DE OLIVEIRA MARCIONILIO

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Joaquin Linares León

LINHA DE PESQUISA: Monitoramento, Controle e Remediação
Ambiental

TESE DE DOUTORADO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA

BRASÍLIA/DF: 30 de novembro de 2017

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionilio**, matrícula nº **15/0113820**, intitulada “***Tratamento de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio mediante eletrólise com ânodos de diamante dopado com boro***”, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 30 de novembro de 2017.

Prof. Dr. José Joaquín Linares León
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo
Membro Titular (UEG)

Prof. Dr. Marcus Bruno Soares Forte
Membro Titular (Unicamp)

Prof. Dr. Flávio Colmati Jr.
Membro Suplente (UFG)

Em 30 de novembro de 2017.

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Alexander e nossos filhos Thiago José e Murilo pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza, muito comuns para quem tenta trilhar novos caminhos.

Sem vocês nenhuma conquista valeria a pena.

Aos meus pais José e Doraci, que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.

E também aos meus irmãos, sobrinhos e amigos que de certa forma participaram e conviveram, em algum momento, com as expectativas de fazer ciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me presentear com o dom da vida e permitir que trilhasse essa caminhada com muita fé, saúde e persistência.

Ao Prof. José Joaquin Linares Léon, o meu reconhecimento pela oportunidade de realizar este trabalho ao lado de alguém que não mede esforços para orientar e dedicar a alunos que até então não o conhecia; Em Quatro anos de dedicação, divididos em tarefas semanais, me auxiliando e orientando para que cada etapa fosse concretizada da melhor forma e eficiência possível; meu respeito e admiração pela sua determinação e convicção de que todo nosso trabalho estava no caminho certo; Mesmo quando precisou não hesitou em chamar-me à atenção, no intuito de estar assim contribuindo para uma formação humana e profissional de mais alto nível; capacidade de análise do perfil de seus alunos, e pelo seu Dom no ensino da Ciência, inibindo sempre a vaidade em prol da simplicidade e eficiência. Meu muito obrigada, José Joaquin!!!

Ao Prof.Dr. Brenno e também sua aluna de Doutorado Gisele do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica- IQ-UnB, pela concessão de insumo para realizar nossos experimentos. Consolidando a importância de parcerias no campo da pesquisa, muito obrigada!!

À minha família, em especial meu esposo, filhos, irmãos, cunhados, sogro e sobrinhos pela inspiração e descontração quando não tinha mais ânimo.

*Aos Amigos da UnB, em especial as meninas **Weslany, Taynara, Amanda, Carla e Fernanda**. Somos todas amigas de estrada e também de moradia durante todo o meu curso de Doutorado. E sem falar nos meninos **Rogério, Breityner, Gabriel, Túlio, Júnior e Ídio** que dividíamos a viagem de carro ora indo ora vindo da UnB. A todos vocês muito obrigada pela oportunidade de conhecer pessoas tão integras e guerreiras, me animando e descontraindo em momentos de saudade da família e dificuldades com o curso.*

*A realização de um projeto de pesquisa como este só foi possível com o apoio de vários colaboradores. **Aos membros do Laboratório de Engenharia Eletroquímica, IQ-UnB** em especial aos **Professores Marcelo, Fábio e Rudy; E aos Técnicos de Laboratório Betânia, Júlio, Yuri, Allan e Bruno** que direta*

ou indiretamente contribuíram de alguma forma, o meu reconhecimento e gratidão.

Aos colegas **Vanine Vanila, Elson, João Bruno, Brenda, Carol, Rudy e Daniel** pela solicitude, prontidão e suporte em alguns experimentos. Sem vocês o laboratório era um vazio, mesmo alguns nos deixando, ficou o carinho e certeza de que poderei sempre contar com vocês. Muito obrigada!!!

Ao Professor do Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Dr. Carlos A. Martinez-Huitle e a Professora Dr. Danyele Medeiros pela receptividade e orientação durante uma visita técnica de 30 dias. Com vocês aprendi ainda mais a acreditar na ciência e perseverar por grandes resultados. Foi uma experiência ímpar e que o Prof. José Joaquin jamais abriria mão, pois sabia do tão importante para minha formação.

Aos amigos que pude fazer durante essa visita **Danyele, Cristiane, Mayara, Patricia, Elisama e outros** que constituem esse grupo e não hesitaram em me ajudar, no decorrer dos trintas dias. Valeu pela dedicação e o aprimoramento contínuo, pelo incentivo e oportunidade de convívio.

A toda equipe da Central Analítica –IQ-UnB; Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geologia- UnB pela colaboração nas análises concedidas .

A Prof. Ingrid Távora Weber pela oportunidade em utilizar o equipamento de Carbono orgânico total durante a execução de todo o projeto de Doutorado.

A essa Instituição de ensino UnB pela oportunidade em concluir um curso de mais alto nível e importância para formação de recursos humanos para a região Centro –Oeste, agradeço em nome do coordenador do Programa de Pós Graduação da Tecnologias Química e Biológica o **Prof.Dr. Fabricio Machado Silva**.

RESUMO

TRATAMENTO DE CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO MEDIANTE ELETRÓLISE COM ÂNODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Autor: Suzana Loures de Oliveira Marcionilio

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León

Programa de pós-graduação em Tecnologias Químicas e Biológica

Brasília, 30 de novembro de 2017

O presente trabalho de doutorado apresenta os resultados do estudo do processo de degradação do líquido iônico (LI) cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImCl) mediante a eletroxidação em um ânodo de diamante dopado com boro (DDB). Estudou-se a influência da densidade de corrente e a vazão de alimentação ao reator eletroquímico. Verificou-se a capacidade de remoção do DDB, mais rapidamente para densidades de corrente e vazões mais elevadas, conduzindo à quase completa mineralização (CO_2 e NO_3^-). No entanto, as operações em altas densidades de corrente favorecem o desenvolvimento de reações secundárias, que tornam o processo ineficaz. Dentre elas, encontra-se a indesejável produção de percloratos derivado da combinação em etapas subsequentes do cloro com os radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) formados na superfície do DDB. Analisou-se a influência da composição do DDB através da razão $C_{\text{sp}^3/\text{sp}^2}$. Uma taxa elevada resulta favorável à degradação mais eficiente do LI. Finalmente, avaliou-se a possibilidade de degradação mediante o uso de um ânodo dimensionalmente estável (ADE, $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pt@Ti}$), cuja capacidade de remoção foi mais limitada. No entanto, quando se combinou com DDB, observou-se que, apesar do DDB dominar o processo de degradação, houve uma melhora importante deste, especialmente no caso do arranjo ADE + DDB. Em função dos resultados obtidos, recomenda-se o uso de baixas densidades de corrente com vazões elevadas com o ânodo mais eficiente de DDB, com o intuito de favorecer a remoção do LI e uma geração mais reduzida de clorato e perclorato. Além disto, o processo se torna menos oneroso e o efluente final com um menor nível de fitotoxicidade.

Palavras-chave: Diamante dopado com boro; Eletroquímica; Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, Ânodo Dimensionalmente Estável; Remoção; Eficiência.

ABSTRACT

TREATMENT OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE BY ELECTROLYSIS WITH BORON DOPED DIAMOND ANODES

Author: Suzana Loures de Oliveira Marcionilio

Supervisor: Prof.Dr. José Joaquín Linares León

Post-graduation program in Biological and Chemical Technologies

Brasília, November 30th, 2017

The present doctorate thesis displays the results of the study of the degradation process of the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMImCl) by electrooxidation on a boron doped diamond (BDD) anode. The influence of the current density and the feed flow rate to the electrochemical reactor was studied. It was corroborated the removal capacity of BDD, more rapidly at high current densities and flow rate, leading to the almost complete mineralization (CO_2 and NO_3^-). However, the operation at higher current densities favors the evolution of inefficient secondary reactions. Among them, perchlorate is formed from the subsequent combination of chloride with hydroxyl radical ($\text{OH}\bullet$) formed on the BDD surface. It was analyzed the influence of the BDD composition by the sp^3/sp^2 C ratio. A high ratio is favorable for a more efficient IL degradation. Finally, it was evaluated the possibility of degradation by the use of a dimensionally stable anode (DSA, $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pt@Ti}$), whose removal capacity was more limited. Nevertheless, when combined with BDD, there was, in spite of BDD controls the degradation process, there was a significant enhancement in the removal capacity, especially in the DSA + BDD arrangement. According to the results, it is recommended the use of low current densities with high flow rates, using the more efficient BDD anode, with the purpose of favoring the ionic liquid removal and a more reduced chlorate and perchlorate generation. Furthermore, the process becomes less onerous and the final effluent less phytotoxic.

Keywords: Boron doped Diamond; Electrochemistry; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; Dimensionally Stable Anode; Removal; Efficiency.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo geral	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. A Necessidade e o Tratamento de efluentes na atualidade	6
3.2. Processos oxidativos avançados	9
3.2.2. Síntese de eletrodos e suas características eletroquímicas	13
3.2.2.1. O diamante dopado com boro (DDB)	13
3.2.2.2. Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). O eletrodo de Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ depositado sobre titânio.	17
3.3. Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos nos ânodos	19
3.4. Fatores que influenciam na ação degradativa do sistema	21
3.4.1. Arranjo do reator eletroquímico	21
3.4.2. Parâmetros de operação	22
3.4.3. Disposição especial de reatores	24
3.5. Os líquidos iônicos	27
3.6. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	29
3.7. Aplicação dos processos de oxidação avançada à remoção de BMImCl	31
3.7.1. Histórico dos tratamentos	31
3.7.2. O produto final tratado. Toxicidade	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Reagentes utilizados	34
4.2. Unidade de oxidação eletroquímica escala de bancada	34
4.2.1. Ânodo de DDB/Si e cátodo de aço inox 304	34

4.2.2. Eletrólise em batelada com ânodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2	36
4.2.3. Eletrólise com arranjo de reatores em série	36
4.3. Técnicas analíticas.....	37
4.3.1. Demanda Biológica de Oxigênio (DBO_5)	37
4.3.2 Demanda química de oxigênio	38
4.3.3. Carbono orgânico total.....	38
4.3.4. Cromatografia Líquida de alta eficiência.....	38
4.3.5. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas ...	38
4.3.6. Cromatografia iônica.....	39
4.3.7. Medida de pH, condutividade, amônia, nitrato, nitrito, sulfato, cloro livre e cloro combinado	39
4.3.8. Oxidantes totais	40
4.3.9. Medida da concentração de água oxigenada	40
4.3.10. Análise de persulfatos.....	40
4.3.12. Testes de ecotoxicidade	41
4.4 Processo de eletrólise	41
4.4.1. Eletrólise com ânodo de DDB@Si	41
4.4.2. Eletrólise em ânodos de DDB@Si com diferentes taxas sp^3/sp^2	41
4.4.3. Eletrólise com ânodos de DDB@Nb e cátodo de Ti	42
4.4.4. Eletrólise em reatores em série	42
4.5. Cálculos dos parâmetros do processo	43
4.5.1. Voltametria e curvas de polarização linear	43
4.5.2. Cálculo da eficiência de corrente	43
4.5.3. Cálculo da carga específica.....	43
4.5.4. Consumo energético do reator	44
4.5.5. Esquema de coleta	44

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO. INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE SOBRE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO BMImCl	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS NO REATOR SOBRE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO BMImCl	59
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO. INFLUÊNCIA DA TAXA SP^3/SP^2 NO ÂNODO.....	72
7.1. Análises de voltametria cíclica e de varredura linear	72
7.2. Estudo de degradação no sistema em batelada	74
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO COM DIFERENTES MATERIAIS ANÓDICOS	79
8.1. Análises de voltametria de varredura linear	79
8.2. Estudo de degradação no reator eletroquímico	80
9. RESULTADOS E DISCUSSÃO. COMBINAÇÃO DE REATORES EM SÉRIE	85
10. RESULTADOS E DISCUSSÃO. PRÉ-ANÁLISE ECONÔMICA E DIMENSIONAMENTO DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO	91
11. RESULTADOS E DISCUSSÃO. ESTUDOS DE FITOTOXICIDADE	105
11.1. Procedimento de realização do estudo fitotoxicológico.....	105
11.2. Resultado das análises fitotoxicológicas.....	106
12.CONCLUSÕES	110
13. RECOMENDAÇÕES.....	112
14. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estresse hídrico ao redor do mundo, adaptado referência UNESCO. ²⁵	6
Figura 2 - Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD, adaptada de Barros et al. ⁴⁶	14
Figura 3 - Mecanismo de ação do DDB sobre os poluentes	17
Figura 4- Etapas de fabricação do ânodo de SnO ₂ -Sb-Pt/Ti por decomposição térmica, adaptado de Comninellis e Chen. ⁶⁷	18
Figura 5- Representação esquemática dos processos de oxidação nos ânodos: em azul e linha pontilhada, representa-se a ação oxidativa dos ânodos ativos e inativos, adaptada de Comninellis . ⁶⁹	20
Figura 6- (a) reator simples para uso em batelada; (b) reator de fluxo empistonado com eletrodos perpendiculares ao fluxo; (c) reator com fluxo contínuo; (d) reatores em série; (e) reatores de fluxo empistonado com eletrodos paralelos ao fluxo (imagem adaptada de Xu et al. ⁷¹).....	22
Figura 7- Exemplos de cátions de LI ⁸⁸	28
Figura 8- Tecidos desenvolvidos após a germinação de uma semente de <i>Lactuca Sativa</i> , raiz e hipocótilo.	33
Figura 9- a) Esquema da instalação experimental utilizada: 1: banho termostático; 2: sistema de resfriamento; 3: recipiente de alimentação com bomba de aquário; 4: reator eletroquímico; 5: multímetro; 6: fonte de alimentação; 7 e 7': fiações de cobre; b) Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado.....	35
Figura 10 - Esquema de um reator eletrolítico de batelada,(1) fonte de alimentação em CC; (2) ânodo de DDB; (3) cátodo de aço inox; (4) placa agitadora	36
Figura 11- Esquema de sistema de reatores eletroquímicos em série utilizado na UFRN	37
Figura 12- Esquema das análises realizadas nos diferentes estudos realizados	44
Figura 13- Evolução temporal da: a) concentração de BMImCl; b) COT, e c) DQO durante o processo de eletrólise para as diferentes densidades de corrente	

(BMImCl ₀ = 1 g L ⁻¹ ; COT ₀ = 550 mg L ⁻¹ ; DQO ₀ = 820 mg L ⁻¹ ; pH ₀ = 5,5 com experimentos realizados a uma vazão de 24 L h ⁻¹).....	46
Figura 14- a) Remoção do COT em função da carga aplicada e, b) Influência da densidade de corrente na eficiência de corrente do processo eletroquímico. ...	48
Figura 15- a) Concentração de oxidantes durante o processo de eletrólise às diferentes densidades de corrente, b) Porcentagem remanescente de SO ₄ ²⁻ ao final dos experimentos de eletrólise e, c) Concentração de H ₂ O ₂	50
Figura 16- (a)Variação da concentração de nitrato e, (b) da concentração de amônia durante a eletrólise do BMImCl a diferentes densidades de corrente. ...	51
Figura 17- Evolução da concentração de a) monocloramina, b) dicloramina e, c) tricloramina em função das densidades de correntes durante o processo de eletrólise.....	52
Figura 18- Espécies cloro ativas formadas em função das densidades de corrente aplicadas ao processo de eletroxidação com DDB: a) Cl-CIO ⁻ , b) Cl-CIO ₃ ⁻ e, c) Cl-CIO ₄ ⁻	54
Figura 19- Distribuição das diferentes espécies de cloro em função da densidade de corrente para a eletrólise do LI a diferentes densidades de corrente (O: porcentagem de Cl reagido)	56
Figura 20- (a) Evolução do intermediário 1-butil-3-metil-2,4,5-trioxo imidazolina (BMTIm), (b) da N-butil-formamida (NBF) durante 7 horas de degradação, e (c) mecanismo proposto da eletroxidação do BMImCl.	57
Figura 21- Evolução temporal da: a) concentração de BMImCl; b) COT, e c) DQO durante o processo de eletrólise para as diferentes vazões (BMImCl ₀ = 1 g L ⁻¹ ; COT ₀ = 550 mg L ⁻¹ ; DQO ₀ = 820 mg L ⁻¹ ; pH ₀ = 5,5 com experimentos realizados a uma densidade de corrente de 40 mA cm ⁻²).	60
Figura 22- Representação esquemática dos processos que ocorrem no reator em função da vazão.	61
Figura 23- Estimação do coeficiente de transferência de massa para as diferentes vazões utilizadas.	62
Figura 24 - Representação esquemática do reator em: a) duas dimensões, e b) três dimensões que dão lugar aos perfis de: c) velocidade e d) número de Reynolds pontuais.....	63

Figura 25- a) Evolução da eficiência de corrente com o tempo para os diferentes tempos e cargas aplicadas no processo degradativo e b) eficiência de corrente global para as diferentes vazões alimento ao reator.	65
Figura 26- Evolução temporal da: a) concentração de oxidantes e b) concentração de peróxido de hidrogênio durante o tratamento; e c) concentração de persulfatos em um experimento de eletrólise de sulfato de sódio para as diferentes vazões de alimentação ao reator.....	66
Figura 27- (a)Variação da concentração de nitrato e, (b) da concentração de amônia durante a eletrólise do BMImCl às diferentes vazões de alimentação ao reator.....	67
Figura 28 - Evolução da concentração de a) monocloramina, b) dicloramina e, c) tricloramina em função da vazão de alimentação ao reator.	68
Figura 29 - Concentração de oxoânions formados em função vazão de alimentacao ao reator: a) Cl-ClO^- , b) Cl-ClO_3^- e, c) Cl-ClO_4^-	69
Figura 30 - Distribuição das diferentes espécies de cloro em função da vazão de alimentação ao reator para a eletrólise do LI a diferentes densidades de corrente.	71
Figura 31 - Voltametria cíclica dos eletrodos de DDB para as diferentes razões sp^3/sp^2 : a) na ausência do LI, b) na presença de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl (eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura 50 mV s^{-1}).	72
Figura 32- Voltametria de varredura linear dos eletrodos de DDB na presença ($0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl) e ausência do LI para: a) sp^3/sp^2 175 e b) sp^3/sp^2 175 (eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura 50 mV s^{-1}).....	73
Figura 33- Evolução com o tempo da concentração de BMImCl e DQO para os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 para uma densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} ($[\text{BMImCl}]_0 = 0,25 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{DQO}]_0 = 467 \text{ mg L}^{-1}$).	74
Figura 34- Evolução com o tempo da concentração de BMImCl e DQO para os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 para uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} ($[\text{BMImCl}]_0 = 0,25 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{DQO}]_0 = 467 \text{ mg L}^{-1}$).	74
Figura 35 - Evolução com o tempo da concentração de BMImCl e DQO para os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 para uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} ($[\text{BMImCl}]_0 = 0,25 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{DQO}]_0 = 467 \text{ mg L}^{-1}$).	75
Figura 36 - Mineralização atingida com os diferentes eletrodos em função da densidade de corrente aplicada.	76

Figura 37- Formação de clorato com os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 , em função da densidade de corrente aplicada.....	76
Figura 38- Formação de perclorato com os diferentes eletrodos em função da densidade de corrente aplicada.	77
Figura 39- Voltametria de varredura linear para os diferentes ânodos (eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura 50 mV s^{-1} ; $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl).	79
Figura 40- Evolução da concentração de LI para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; DDB@Nb com taxa sp^3/sp^2 de 329).....	80
Figura 41- Evolução do COT para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $[\text{COT}]_0 = 121 \text{ mg L}^{-1}$ inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; DDB@Nb com taxa sp^3/sp^2 de 329).....	81
Figura 42- Evolução da DQO para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $[\text{DQO}]_0 = 467 \text{ mg L}^{-1}$ inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; DDB@Nb com taxa sp^3/sp^2 de 329). ..	82
Figura 43- Evolução do pH para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo.	82
Figura 44- Evolução da eficiência de corrente para os dois tipos de eletrodos para as densidades de corrente estudadas.	83
Figura 45- Evolução da concentração de clorato para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo.	84
Figura 46- Evolução da concentração de perclorato para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo.	84
Figura 47- Evolução da concentração do BMImCl durante a eletrólise com as diferentes configurações dos reatores (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4).	86
Figura 48- Evolução do COT durante a eletrólise com as diferentes configurações dos reatores (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $[\text{COT}]_0 = 121 \text{ mg L}^{-1}$ inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4).	86
Figura 49- Evolução da DQO durante a eletrólise com as diferentes configurações dos reatores (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $[\text{COT}]_0 = 121 \text{ mg L}^{-1}$ inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4).	87

Figura 50- Eficiência de corrente para as diferentes configurações propostas de reatores em série.	87
Figura 51- Evolução da concentração do clorato nos experimentos de eletrólise do BMImCl nas diferentes configurações utilizadas.	88
Figura 52- Evolução da concentração do perclorato nos experimentos de eletrólise do BMImCl nas diferentes configurações utilizadas.	89
Figura 53- Comparação da evolução do COT com o tempo para o sistema com um único eletrodo e com eletrodos em série.	89
Figura 54- Esquema da instalação industrial para produção de etanol anidro com o auxílio do LI.	92
Figura 55- Esquema da instalação experimental de tratamento eletroquímico do BMImCl proposto.	93
Figura 56- VAL final para cada uma das densidades de corrente estudadas.	102
Figura 57- Fluxos de caixa acumulados durante a vida da planta de tratamento eletroquímica com ânodos de DDB.	102
Figura 58- Distribuição do investimento da planta de tratamento eletroquímico para as diferentes densidades de corrente utilizadas.	103
Figura 59- Distribuição dos custos operativos da planta de tratamento eletroquímico para as diferentes densidades de corrente utilizadas.	103
Figura 60- Sementes na placa de Petri com papel filtro umedecido com água de torneira formando o controle negativo.	105
Figura 61- Sementes germinadas na placa de Petri com papel filtro umedecido com água da torneira.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos processos oxidativos em função do uso de energia luminosa, adaptado Sirés et al. ³²	10
Tabela 2- Custo operacional dos diferentes POAs propostos no estudo, adaptado de Elmolla e Chaudhuri. ³⁹	11
Tabela 3- Classificação dos diferentes ânodos usados para processo de oxidação eletroquímica, adaptado referência. ⁴⁰	12
Tabela 4- Potenciais de oxidação de alguns oxidantes comuns.	16
Tabela 5- Seleção de estudos de eletroxidação utilizando reatores de fluxo contínuo num arranjo em série.....	25
Tabela 6 -Principais ânions que formam da formulação de LI. ⁸⁸	28
Tabela 7- Condições utilizadas na realização dos experimentos com dois reatores em serie	42
Tabela 8 - Valor das constantes cinéticas de degradação de ordem zero do BIMI e do COT.	46
Tabela 9- Valores médios da velocidade e do número de Reynolds para cada vazão.....	64
Tabela 10- Configurações propostas para o estudo de reatores em série.....	85
Tabela 11- Características dos processos de tratamento para cada densidade de corrente.....	93
Tabela 12- Características dos processos de tratamento para cada densidade de corrente.....	95
Tabela 13- Custo do sistema eletroquímico.	96
Tabela 14- Custo do sistema de bombeamento.....	96
Tabela 15- Custo da fonte de alimentação.....	96
Tabela 16- Investimento total em função da densidade de corrente.	97
Tabela 17- Consumo de eletricidade do reator eletroquímica e sistema de bombeamento junto com os custos operativos.	98
Tabela 18- Fluxos de caixa da instalação eletroquímica para a densidade de corrente de 25 mA cm ⁻²	99
Tabela 19- Fluxos de caixa da instalação eletroquímica para a densidade de corrente de 50 mA cm ⁻²	100

Tabela 20- Fluxos de caixa da instalação eletroquímica para a densidade de corrente de 100 mA cm ⁻²	101
Tabela 21- Comprimento médio das raízes (CRA), Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes de <i>Lactuca Sativa</i> em função das condições do efluente no fim do tratamento.	107

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIações

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
ASTM	American Society for Testing and Materials
BMI _m Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
BMT _m	1-butil-3-metil-2,4,5-trioxiimidazolina
CC	Corrente Contínua
CE	Consumo Energético
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CG-EM	Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa acoplada
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CRA	Comprimento da Raiz da Amostra
CRN	Comprimento da Raiz do Controle Negativo
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDB	Diamante dopado com boro
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQV	Deposição Química de Vapor, no Inglês diz –se CVD (Chemical Vapor deposition)
E	Voltagem
EC	Eficiência de Corrente
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
F	Constante de Faraday
FC	Fluxo de Caixa
H	Altura do canal
HPHT	Do inglês, high pressure/ high temperature
I	Intensidade de corrente
II	Investimento Inicial
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICR	Índice de Crescimento Relativo

IG	Índice de Germinação
IMIM ⁺	Imidazólio
ISSO	<i>International Organization of Standardization</i>
J	Densidade de corrente
k	Taxa de juros
K	Coeficiente de transferência de massa
LI	Líquido iônico
LMC	Laboratório de Materiais e Combustíveis
MR\$	Milhões de Reais
n	Tempo de vida da planta de tratamento eletroquímico
NAIL	Líquidos Iônicos não Aquosos
NBF	N-butilformamida
P _{BC}	Preço Bomba Centrífuga
P _E	Preço do Eletrodo
P _{FA}	Preço da Fonte de alimentação
P _M	Preço do Motor
P _{KW}	Potência necessária de bombeamento
POA	Processos Oxidativos Avançados
POAE	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos
P _{RE}	Consumo Energético do reator eletroquímico
Pt	Platina
q	Vazão volumétrica
Q	Carga específica ou Carga aplicada
Q _v	Consumo de energia da célula
Q _{DQO}	Consumo de energia da célula em relação a remoção de DQO
R	Raio da abertura do reator
REO	Reação de evolução de Oxigênio
Re	Número de Reynolds
RTIL	Líquidos iônicos à temperatura ambiente
Ru	Rutênio
S	Seção transversal
SGA	Sementes Germinadas na amostra de efluente
SGC	Sementes Germinadas no Controle Negativo

sp³ Teor de carbono diamante
sp² Teor de carbono grafite
UFRN Universidade Federal do Rio Grande do Norte

US Ultrassom
UV Ultravioleta
VAL Valor Atual Líquido
v Velocidade
V_t Volume tratado
W Largura do Canal

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1. INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento industrial alcançado pela civilização humana no último século tem vindo acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos que demandam, caso não exista possibilidade de reutilização ou reciclagem, de tratamento adequado. Especial cuidado deve ser tomado com resíduos que contenham compostos designados de refratários, chamados assim pela resistência à degradação por processos convencionais, geralmente tratamentos biológicos. A eletroquímica, desde a década de 70, é tida como ferramenta de remediação ambiental na degradação desse tipo de compostos, dentre os que podem ser incluídos compostos fenólicos, organoclorados, chorumes, fármacos, desregulados endócrinos, efluentes industriais e municipais.¹ A versatilidade, simplicidade de implantação e acessíveis custos operacionais, com uma ampla capacidade de tratamento, e a não necessidade, de maneira geral, de precisar insumos químicos, torna esta tecnologia interessante.^{2,3}

Técnicas baseadas em reações eletroquímicas e suas variantes têm sido objeto de avaliações contínuas em processos de remediação ambiental, através do uso de diferentes materiais anódicos que apresentam diferentes eficiências. Os processos eletrolíticos ocorrem por intermédio da aplicação de uma corrente elétrica (I, geralmente se opera em modo galvanostático) ou de uma diferença de potencial ou voltagem (E, operação em modo potencioestático), promovendo reações em que o principal reagente é o elétron. Tais processos desencadeiam reações eletroquímicas, dentre as quais se encontra a degradação do composto orgânico até a possível mineralização. Isto faz com que, de uma forma geral, as técnicas eletroquímicas sejam consideradas limpas, já que o reagente principal são os elétrons inserido no meio reacional.⁴⁻⁶

Os tratamentos eletroquímicos podem operar nos modos convencionais, em batelada, semi-contínuo ou em contínuo. No primeiro caso, é comum operar com um reator eletroquímico, contendo os eletrodos, vinculado a um reservatório que contém o efluente a ser tratado, em um sistema de recirculação total.⁶ O desempenho destes sistemas depende das condições de operação (fundamentalmente, a corrente ou voltagem aplicada, a vazão de alimentação ao

reator e o tipo de eletrólito utilizado), o material dos eletrodos e a disposição do sistema (distância entre os eletrodos, tamanho dos eletrodos, geometria, etc.). Os estudos realizados na literatura apontam, para os estudos de bancada, a utilização de densidades de corrente entre 10 e 250 mA cm⁻², vazões variando entre 1,25 e 2000 mL min⁻¹, e como eletrólitos clássicos o sulfato ou cloreto de sódio em concentrações acima, geralmente, de 50 mmol L⁻¹. Possíveis ânodos vão desde materiais não ativos, com forças de adsorção das espécies sobre a superfície do eletrodo relativamente fracas, como é o Diamante Dopado com Boro (DDB), até ânodos mais ativos como o Pt ou a utilização de óxidos de metais de transição ou misturas destes, para formar os ADE. No caso destes materiais, a adsorção das moléculas é mais intensa e, geralmente, conduz a mecanismo de degradação parcial complexos.^{2,4,5}

O DDB é um candidato interessante a ser utilizado como ânodo. São várias as vantagens que este material apresenta: grande eficiência eletroquímica, alta estabilidade, resistência a meios agressivos e eletrogeração de radicais hidroxila. Além disto, em função da matriz utilizada, estes últimos podem combinar-se com a matriz eletrolítica utilizada, sendo gerados oxidantes tais como peroxosulfatos, peroxofosfatos, cloro livre, hipoclorito, peróxidos e ozônio.⁷

O uso do DDB em processos de eletroxidação apresenta uma grande eficiência em tratamento de efluentes frente a contaminantes emergentes, mostrando, como exemplo, porcentagens de degradação próximos ao 100% para antibióticos,⁸ derivados do petróleo,⁹ inativação biológica de águas de reuso,¹⁰⁻¹² tratamento do resíduo gerado na remediação de solos,¹³ e produção de oxidantes em escala industrial.^{14,15}

Os ADE são geralmente formados por um substrato condutor com uma alta resistência à corrosão, geralmente titânio ou ligas que o contêm. Sobre este, deposita-se uma camada de óxidos de Ru ou Ir, ou inclusive Pt, formando uma camada eletrocatalítica ativa sobre a que se produz a quebra da molécula de água, dando lugar a uma adsorção intensa de grupos –OH sobre a superfície e posterior evolução de O₂ (ou de Cl₂ na presença de Cl⁻). No entanto, pode ser utilizada a combinação de outros óxidos menos ativos, como é o caso do PbO₂ ou SnO₂/Sb₂O₅, sobre os quais, após a reação de descarga da água (lises da

molécula), as espécies adsorvidas -OH_{ads} o fazem de uma forma mais leve, sendo desfavorecida a evolução de oxigênio em favor da ação oxidativa dos radicais hidroxila.^{16,17} Uma alternativa muito interessante é o uso de um material misto, que combine materiais ativos e não ativos. Neste sentido, o ADE de Pt/Sb₂O₅-SnO₂ sobre titânio apresentam-se como muito atrativos. Neles, a Pt atua como eletrocatalisador do processo de degradação, SnO₂ como agente dispersantes e Sb₂O₅ como dopante,^{18,19} apresentando um bom desempenho para a remoção de corantes têxteis.²⁰

Linhas de pesquisa para o desenvolvimento de novos solventes se deram crescente nas últimas décadas, para os compostos designados de Líquido Iônico (LI). Estes são compostos que resultam da interação eletrostática entre cátions orgânicos e ânions que podem ser tanto orgânicos como inorgânicos. São sais com baixo ponto de fusão e baixa pressão de vapor, características que os levam a diversas aplicações que ocorrem em virtude das diversas alterações estruturais para um mesmo cátion e/ou ânion.²¹ Este tipo de substância permite alinhar as indústrias químicas que utilizem este insumo com o desenvolvimento sustentável.

Entre os LI mais utilizados, destaca-se a classe do cátion imidazólio (Im). O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImCl) apresenta uma alta estabilidade química, ampla janela eletroquímica, alta solubilidade em água e solventes polares. O BMImCl tem recebido destaque no pré-tratamento de resíduos agroindustriais para obtenção de álcool de segunda geração, assim como solventes, em sínteses orgânicas e inorgânicas, eletrólitos em sistemas eletroquímicos, empregado com êxito como aditivo em sistemas de destilação extrativa e na composição de lubrificantes, conferindo uma melhora na estabilidade térmica.²²

Além da vasta aplicação deste tipo de material, esta nova classe de compostos químicos traz alguns inconvenientes como acumulação em compartimentos aquáticos e terrestres, pois suas estruturas orgânicas são altamente estáveis. Isto dificulta o processo de biodegradação, sendo tóxicos aos microorganismos,²³ sendo necessário o uso de técnicas robustas para o tratamento

como a eletroxidação por ânodos de DDB, ADE ou combinação de ambos os tipos de eletrodos.

Tendo em consideração essa limitada biodegradabilidade dos LI, o presente trabalho se foca no estudo da eletroxidação do BMImCl em ânodos de DDB sob diferentes densidades de corrente e vazões de alimentação ao reator. Estes estudos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da UnB. Para auxiliar no monitoramento do processo de degradação, quantificaram-se as concentrações do LI, DQO e COT, junto com as espécies cloradas, cloraminas, espécies nitrogenadas e oxidantes, compostos formados durante a degradação do LI. Ademais, seguiram-se os intermediários formados durante o processo de degradação com o intuito de propor um possível mecanismo de oxidação do BMImCl.

Em uma segunda etapa, através de uma visita à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) junto à equipe do Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle, foram realizados testes de eletroxidação com DDB com diferentes relações sp^3/sp^2 , parâmetro que altera o comportamento eletroquímico do DDB. Avaliou-se a possibilidade de degradar o BMImCl com eletrodos de ADE (Pt/Sb₂O₅-SnO₂@Ti), DDB suportado neste caso sobre nióbio, e combinações deste com o DDB operando com diferentes densidades de corrente. Além do monitoramento dos parâmetros acima citados, foi realizado um ensaio de biotoxicidade com ajuda de sementes de alface *Lactuca Sativa* do efluente durante o processo de degradação.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar detalhadamente o processo de degradação do BMImCl mediante a tecnologia de oxidação eletroquímica.

2.2. Objetivos específicos

Para conseguir alcançar este objetivo, são elencados os seguintes objetivos específicos:

1. Estudo da degradação do BMImCl em ânodo de DDB:
 - a. Análise da influência da densidade de corrente
 - b. Análise da influência da vazão de alimentação ao reator.
 - c. Análise da influência das diferentes taxas sp^3/sp^2 .
2. Análise de degradação do BMImCl no ânodo ADE de Pt/Sb₂O₅-SnO₂@Ti, analisando-se a influência da densidade de corrente sobre a eficiência do processo.
3. Avaliar a possibilidade de combinação do ADE com o DDB em diferentes formatos e condições operacionais (densidades de corrente).
4. Realização de uma análise econômica preliminar do processo.

Estes estudos são acompanhados do monitoramento das concentrações do LI, da DQO e do COT para cada condição operacional dentro do reator. Do mesmo modo, os intermediários de reação são identificados, permitindo estabelecer um mecanismo de degradação, e quantificadas as espécies de N (amônia e nitrato) e as espécies de cloro (cloro livre, cloro combinado, clorato e perclorato). Na última sequência de experimentos com os ADE e a combinação ADE + DDB, foi avaliada a Fitotoxicidade do efluente tratado.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Necessidade e o Tratamento de efluentes na atualidade

Segundo o World Bank & Trading Economics, aproximadamente 50% das reservas de água doce existentes no mundo se encontram repartidas entre seis países e o Brasil ocupa a posição de liderança no volume de água doce disponível, com 13% do total das reservas hídricas mundiais.²⁴ Apesar dessa grande riqueza do recurso, é necessária uma gestão sustentável e eficiente, desde a potabilização até o tratamento das águas residuais geradas nas atividades domésticas e industriais. Esse último ponto se torna especialmente importante, pois dele depende poder manter o ciclo hídrico sem poluir as fontes como mananciais, aquíferos, lagos, rios e mares, especialmente em regiões em que existe certo déficit hídrico. A Figura 1 apresenta as regiões do planeta terra em função do estresse hídrico existente.²⁵

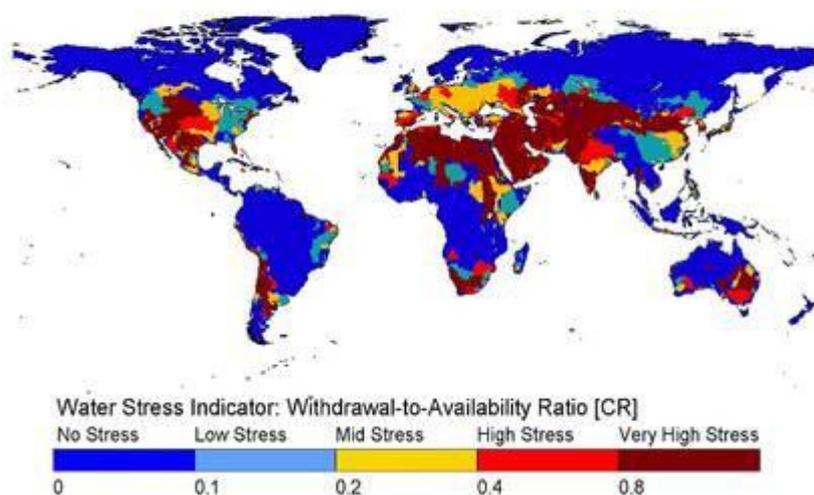


Figura 1- Estresse hídrico ao redor do mundo, adaptado referência UNESCO.²⁵

O estresse hídrico ocorre quando há alta demanda por água potável concomitante a escassez desse recurso.²⁵ Tal fato já é vivenciado por diversos países da África, Europa e países árabes. No Brasil, em particular, a região Centro-Oeste, segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2015)²⁶ gerencia satisfatoriamente a distribuição da água potável, porém o tratamento dos despejos domésticos e industriais não é realizado de

forma eficiente.²⁶ O IBGE também alertou, recentemente, sobre a contaminação elevada dos rios nos grandes polos urbanísticos e industriais, através da avaliação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), o que implica a presença de altas concentrações de poluentes orgânicos que atentam contra a estabilidade dos ecossistemas aquáticos e conseqüentemente a disponibilidade desse recurso para uso múltiplo, ou apenas para o abastecimento público.

Essa situação deficitária contrasta com a crescente expansão industrial, em que todos os ramos se encontram em vertiginoso crescimento. A indústria química, que é vista de fato como um fator de medida da economia do país, tem se tornado responsável pela geração de grandes quantidades de poluentes, tanto na forma de resíduos sólidos, como efluentes líquidos como contaminantes gasosos, sendo algumas frações deles de difícil tratamento. A fim de reduzir esses efeitos, é necessária a adoção de políticas de desenvolvimento pautadas no conceito de desenvolvimento sustentável.²⁷

O conceito de desenvolvimento sustentável ganhou notoriedade a partir de 1987, com o relatório de Bruntland, partindo do princípio de que as necessidades da atualidade devem ser atendidas sem comprometer os recursos disponíveis para as gerações futuras. Assim, é necessário optar por hábitos que não provoquem depleção dos recursos naturais e minimizem os impactos ambientais.²⁸

Com foco em propostas de redução, prevenção ou eliminação de fontes, poluentes, surgiu na década de 90, o conceito de “Química Verde”. Esta se baseia no desenvolvimento de novos processos e produtos menos poluentes e na redução ou eliminação de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente.²⁹ A abordagem da Química Verde está pautada no desenvolvimento de produtos e processos que minimizem ou não geram substâncias perigosas, sendo anunciado por Anastas e Warner em 1992 os “12 princípios da química verde”, visando reduzir a geração de resíduos químicos, gasto energético e o consumo de recursos naturais, optando por fontes renováveis de matéria prima a ser utilizadas em processos químicos.

O desenvolvimento de processos químicos no enfoque da sustentabilidade há de crescer, dentro de diretrizes, que atendam demandas de consumíveis sem

degradar os recursos naturais essenciais ao desenvolvimento. Essa discussão começa pela prática de tratamento de resíduos líquidos em estações de tratamento de esgotos e águas produzidas por empresas e/ou órgãos públicos.³⁰ No entanto, a origem dos contaminantes presentes no meio aquoso são principalmente de hospitais, indústrias, águas residuais de estação de tratamento de esgoto (ETE) municipais e escoamento do solo com atividades agropastoris.³¹

São de especial risco os poluentes emergentes da família de antibióticos, esteróides, antidepressivos, analgésicos, anti-inflamatórios, antipiréticos, beta-bloqueadores, tranquilizantes, estimulantes. Estes não são monitorados pelo fato de não haver legislação específica, embora apresentem risco elevado à saúde dos animais aquáticos, terrestres e aos seres humanos,³² apesar de estar definida no artigo nº27 (resolução CONAMA 357/05) a proibição do lançamento destes.

No Brasil, a partir da década de 80, as indústrias passaram a tratar os efluentes gerados, principalmente pela busca de implantação de normas de qualidade, como a ISO 14001.³³ Os tratamentos de efluentes podem ser químicos, físicos ou biológicos, sendo o mais utilizado no Brasil o físico combinado com o biológico. Desta forma, o funcionamento de uma estação de tratamento de efluente (ETE) compreende basicamente as seguintes etapas:³⁴

- Pré-tratamento (gradeamento e desarenação);
- Tratamento primário (floculação e sedimentação);
- Tratamento secundário (processos biológicos de oxidação);
- Tratamento do lodo gerado no secundário através de processos anaeróbios;
- Tratamento terciário para polimento final da água.

Uma opção de tratamento de esgotos bastante utilizada no Brasil consiste no emprego combinado de reatores anaeróbio e aeróbio. Tais sistemas possuem inúmeras vantagens, como menor consumo de energia, menor custo de operação, menor geração de lodo quando comparado ao processo clássico de lodos ativados, eficiência na remoção de “macropoluentes” (presentes em

concentrações da ordem de vários mg/L), dos quais se destacam a matéria orgânica biodegradável (proteínas, carboidratos e lipídeos) causadores DQO e DBO e os nutrientes (nitrogênio e fósforo).³⁵Entretanto, pouco se sabe sobre a eficiência de tais sistemas na remoção de contaminantes orgânicos persistentes (poluentes emergentes e /ou recalcitrantes).

A remoção desses compostos químicos em sistemas combinados de tratamento de esgotos, amplamente utilizados no Brasil é altamente desejável, já que melhoraria a qualidade ambiental e diminuiria, ainda, a pressão sobre as estações de tratamento de água que, muitas vezes, captam água contaminada com poluentes de difícil remoção oriundos de diversos resíduos químicos persistentes. Isto, de fato, permitiria desacelerar o estresse hídrico que possa ser um limitante do crescimento e desenvolvimento socioeconômico das nações. Por essa razão, surgem à necessidade de implantar o tratamento terciário às ETE's, sendo os mais utilizados os tratamentos químicos, via neutralização ácido/ base, precipitação química para remoção de metais, radiação ultravioleta e os processos oxidativos avançados (POAs).⁷

3.2. Processos oxidativos avançados

Os POAs consolidaram-se como uma alternativa de tratamento para enfrentar os problemas de poluição hídrica. Estes são utilizados principalmente na remediação de águas residuais contaminadas com poluentes orgânicos persistentes.^{36,37} Esses processos são limpos e não seletivos, atuando na destruição de compostos orgânicos nas fases líquidas, gasosas ou adsorvidas na matriz sólida. Os processos oxidativos podem ser classificados tal como mostrados na Tabela 1, em função da natureza fotoquímica ou não destes. A espécie que fornece esse elevado poder oxidante são os radicais hidroxila (OH•), os quais são gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e suas eficiências podem ser elevadas quando combinados com catalisadores heterogêneos (íons metálicos e semicondutores).

Tabela 1-Classificação dos processos oxidativos em função do uso de energia luminosa, adaptado Sirés et al.³²

Processos não fotoquímicos	Processos fotoquímicos
Ozonização com peróxido de hidrogênio (O ₃ / H ₂ O ₂)	O ₃ / UV (Ultravioleta)
Ozonização em meio alcalino (O ₃ / OH ⁻)	H ₂ O ₂ / UV
Processo Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Feixe de elétrons
Eletrofenton	UV/Ultrassom (US)
Oxidação eletroquímica com ânodos dimensionalmente estáveis ou DDB	Fotofenton
Radiólise	Fotocatálise
Plasma	US

Os radicais hidroxila liberados reagem com os compostos refratários por diferentes rotas, podendo apenas abstrair o hidrogênio de um composto orgânico alifático (Equações 1 a 3), ou adicionar-se em duplas ligações, compostos aromáticos (Equações 4 a 6) e em etapas consecutivas, transformando-os em CO₂, H₂O e sais inorgânicos.



A Tabela 2, traz a comparação entre diferentes técnicas de POAs em relação ao custo operacional. A partir de uma concentração inicial 104 mg/L e numa relação estequiométrica de 2,125 g/L de H₂O₂ para cada g/L de DQO, obteve-se a remoção de 50% do fármaco amoxicilina.³⁸ É nítido que o processo fotoquímico (fotofenton) é o mais viável em função do custo e eficiência de remoção. Já o uso de catalisadores e íons metálicos tornam o processo mais oneroso, pois necessita uma etapa preliminar para a obtenção destes. Por último, o processo

fotoquímico usa a não seletiva radiação UV a qual, junto aos radicais hidroxila, permite romper as moléculas orgânicas e transformá-las em unidades de menor massa molecular e favorecendo à maior taxa de biodegradação.

Tabela 2- Custo operacional dos diferentes POAs propostos no estudo, adaptado de Elmolla e Chaudhuri.³⁹

	Reagente	Fenton	Foto-Fenton	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	UV/ ZnO
Quantidade usada (mg/L)	H ₂ O ₂	1657	828	100	-
	FeSO ₄ .7 H ₂ O	1355	328	-	-
	TiO ₂	-	-	1000	-
	ZnO	-	-	-	500
Custo estimado em dólares/kg de DQO	H ₂ O ₂	9	4	1	-
	FeSO ₄ . 7H ₂ O	10	3	-	-
	TiO ₂	-	-	46	-
	ZnO	-	-	-	17
	UV	-	8	213	190
Custo total em dólares/ Kg de DQO		19	15	260	207

A aplicação dos demais POAs não fotoquímicos restringe-se a algumas condições operacionais como pH ótimo, em torno de 2-3 para o Fenton. Já no caso da ozonização, faz-se necessário o uso de um ozonizador para geração do O₃. Isto torna mais atraentes as tecnologias mais versáteis que geram *in situ* as espécies eletro-reativas, destacando-se entre outros os processos oxidativos avançados eletroquímicos. Este processo necessita de energia elétrica para desencadear a geração dos radicais hidroxila no ânodo através da quebra da molécula de água.⁴⁰

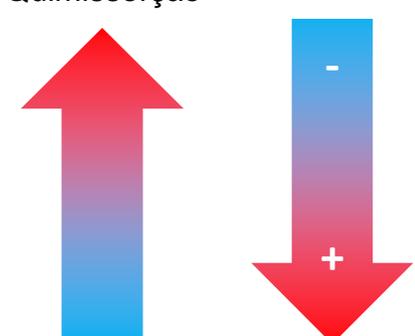
3.2.1. Processos oxidativos avançados eletroquímicos

A eletroquímica, desde a década de 70, têm sido utilizada como ferramenta de remediação ambiental na degradação de compostos refratários, incluindo

compostos fenólicos, organoclorados, chorumes, fármacos, desreguladores endócrinos, efluentes industriais e municipais.² Isso deve-se a sua versatilidade, eficiência energética, simplicidade de implantação, operação, custo-benefício favorável, tratando grandes e pequenos volumes de efluentes.⁴¹

Na oxidação eletroquímica, o reagente é o elétron que leva a formação dos agentes oxidantes “*in situ*”. Sua disponibilidade no meio reacional está diretamente relacionada às características físico-químicas do material utilizado como eletrodo.^{42,43} A Tabela 3 apresenta uma classificação dos eletrodos em que se resumem algumas das características principais dos tipos de eletrodos mais comuns usados na degradação de compostos orgânicos.

Tabela 3- Classificação dos diferentes ânodos usados para processo de oxidação eletroquímica, adaptado referência.⁴⁰

Eletrodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial da evolução de oxigênio / V	Entalpia de adsorção M-OH _{ads}	Poder oxidativo do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂	1,4-1,7	0,18	Quimissorção	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1,5-1,8	0,25		
Pt/Ti	1,7-1,9	0,3		
PbO ₂ /Ti	1,8-2,0	0,5		
SnO ₂ -Sb/ Ti	1,9-2,2	0,7		
DDB/ Si	2,2-2,6	1,3		
			Fississorção	

Na presença dos ânodos ativos, as espécies geradas na eletrólise são fortemente adsorvidas na superfície do eletrodo. A evolução de oxigênio, reação lateral indesejada, ocorre em menores valores de voltagem, tornando-os menos eficientes na remoção de matéria orgânica. Os ânodos ativos mais utilizados são os ADE, como óxidos metálicos de irídio, rutênio, platina e óxidos mistos. Já os ânodos inativos, a adsorção dos grupos –OH_{ads} sobre a superfície do eletrodo

ocorre por fississorção, sendo geradas concentrações elevadas de radicais hidroxilas na camada próxima à superfície do eletrodo. A reação de evolução de oxigênio (REO) ocorre a potenciais mais elevados, sendo permitida a geração de uma concentração maior de radicais hidroxila na camada mais próxima ao eletrodo. Os materiais mais utilizados são o SnO₂, PbO₂ e o DDB,³⁹ especialmente no caso deste último eletrodo em que a REO se produz a um potencial acima de 1,3 V (vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio, ENH), sendo disponibilizada uma ampla janela eletroquímica para a eletroxidação dos compostos alvo.²

3.2.2. Síntese de eletrodos e suas características eletroquímicas

3.2.2.1. O diamante dopado com boro (DDB)

O diamante é uma das formas alotrópicas do carbono que apresenta estrutura cúbica com átomos de carbonos ligados tetraedricamente (hibridização sp³). Suas características físico-químicas mais relevantes são uma elevada resistência, dureza, transparência óptica, inércia, baixo coeficiente de expansão térmica, elevada resistência à corrosão química. Comporta-se como um isolante elétrico, e via o processo de dopagem, torna-se um semicondutor da eletricidade, já seja do tipo p (dopagem com boro) ou do tipo n (dopagem com nitrogênio).^{44,45}No processo de dopagem do diamante, o boro é o elemento mais utilizado, pois este apresenta maior efeito estabilizante sobre a terminação hidrogenada da superfície do diamante. Em baixo nível de dopagem, o diamante torna-se um semicondutor extrínseco, e em altos níveis de dopagem apresenta características de semimetal.⁴⁶

O diamante pode ser obtido por dois métodos, a deposição química a partir da fase vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (HPHT, do inglês *high-pressure/high-temperature*). Ambos os métodos foram desenvolvidos na década de 50, sendo o mais utilizado a CVD. Esse processo se destaca por sua grande versatilidade, baixo custo e facilidade de formação de filmes de diamante policristalino para aplicação industrial.⁴⁶

O método CVD consiste na deposição de um filme de diamante sobre um substrato de nióbio, silício, titânio, tálio ou tungstênio,⁴⁷ sob condições termodinamicamente metaestáveis com base na ativação de uma fase gasosa introduzida em um reator. O processo ocorre com a mistura gasosa de metano, fonte de carbono, e hidrogênio (0,5-3%), junto com o composto dopante trimetoxiborano, passando a mistura ao estado de plasma mediante o uso de radiações de micro-ondas ou sob a ação de filamentos de tungstênio. As condições internas do reator são de pressão reduzida (10-50 mbar) e altas temperaturas (2200-2800°C). Nessa temperatura o substrato, silício, é adicionado e o crescimento dos cristais de diamante dopado com boro ocorre de forma heterogênea, a uma velocidade de 0,2-0,3 µm/h, formando cristais com tamanho diferentes entre 1 a 10 µm.^{44-46,48}

A Figura 2, apresenta o esquema geral desse processo de deposição de filmes de diamante. Observa-se que o processo é dividido em regiões ou etapas

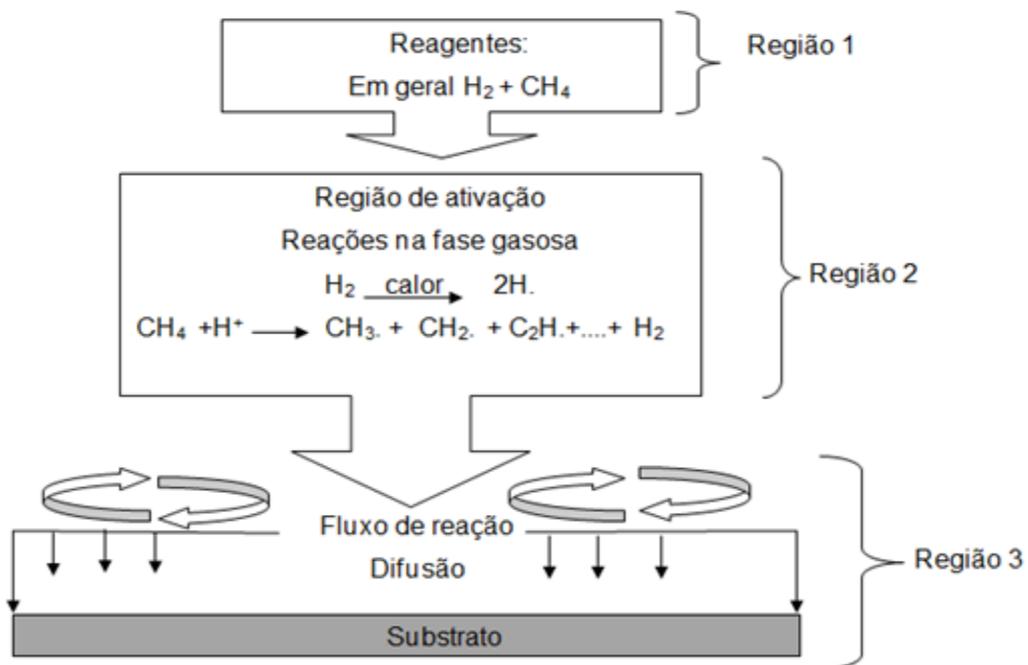


Figura 2 - Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD, adaptada de Barros et al.⁴⁶

Na região 1, ocorre a injeção dos gases seguida da formação de hidrogênio atômico e radical metila, que são as principais espécies reativas envolvidas no crescimento de diamante, região 2. Por difusão, passando à região 3, essas

espécies chegam ao substrato dando início ao processo de nucleação com formação do filme de diamante.⁴⁸ Nesse método há a possibilidade de formar os alótropos de carbono, grafite (sp²) e diamante (sp³) na superfície suportada, podendo ser monitoradas pela espectroscopia de espalhamento Raman. As quantidades das impurezas sp² estão correlacionadas às concentrações de metano e hidrogênio presentes na mistura gasosa no início do processo CVD. A eficiência da eletroxidação dos compostos persistentes ou geração de oxidantes estão relacionadas às taxas sp³/sp² na superfície do DDB, alcançando maior remoção de matéria orgânica quando o ânodo apresenta uma “menor quantidade de impurezas sp²”⁴⁹.

O primeiro estudo com eletrodos de DDB foi descrito por Pleskov et al.⁵⁰ Este trabalho supôs o ponto de partida para posteriores trabalhos que apareceram em diferentes campos de pesquisa, como eletroanalítica, espectro-eletoquímica, eletroneuroquímica, sensores químicos/biológicos, tratamento de efluentes, desinfecção de águas e produção de oxidantes.^{2,32,51} Como já foi citado, este material se destaca pela grande eficiência de remoção de compostos refratários, alta estabilidade, resistência a meios agressivos e a capacidade de geração de radicais hidroxila, através da reação recolhida na Equação 7.



Além da produção *in situ* dos radicais hidroxila, a alta reatividade destes (8) permite a geração de ozônio, peróxido de hidrogênio, oxigênio radicalar e oxigênio molecular, de acordo com as reações contidas nas Equações 8 a 12.



A Tabela 4 apresenta os valores dos potenciais de oxidação de algumas destas espécies. Em matrizes complexas, como por exemplo, contendo cloro, o DDB promove à formação do cloro livre, hipoclorito, clorito, clorato e perclorato.⁵²⁻⁵⁴ Outro tipo de matrizes como a bromada, sais de sulfato ou fosfato, se utilizadas, promovem a formação de oxidantes tais como os perbromatos (ou peroxobromatos),⁵⁵ persulfatos (ou peroxosulfatos),^{56,57} ou perfosfatos (peroxofosfatos).⁵⁸

Tabela 4- Potenciais de oxidação de alguns oxidantes comuns.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Fluoreto (F ⁻)	3,06
Radical hidroxila(HO●)	2,80
Oxigênio (atômico, O●)	2,42
Persulfato (S ₂ O ₈ ⁻)	2,1
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Hipoclorito (ClO ⁻)	1,49
Cloreto (Cl ⁻)	1,36
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,27
Oxigênio molecular (O ₂)	1,23

Assim, surgem dois mecanismos de ação, mediante o ataque direto à molécula alvo na superfície do eletrodo, ou mediante a ação “indireta”, ou seja, não sobre a superfície do ânodo senão no seio do meio de reação. A Figura 3 apresenta um esquema dos dois tipos de ação oxidativa do DDB sobre os poluentes. A cinética da produção dos oxidantes via DDB está relacionada à taxa de impurezas sp² presentes na superfície do mesmo. Em maiores quantidades de carbono grafite disperso na superfície, intensificam-se as forças de adsorção das espécies eletrogeradas, de forma que o maior tempo de contato permite que sejam gerados uma maior quantidade de “oxidantes secundários”.

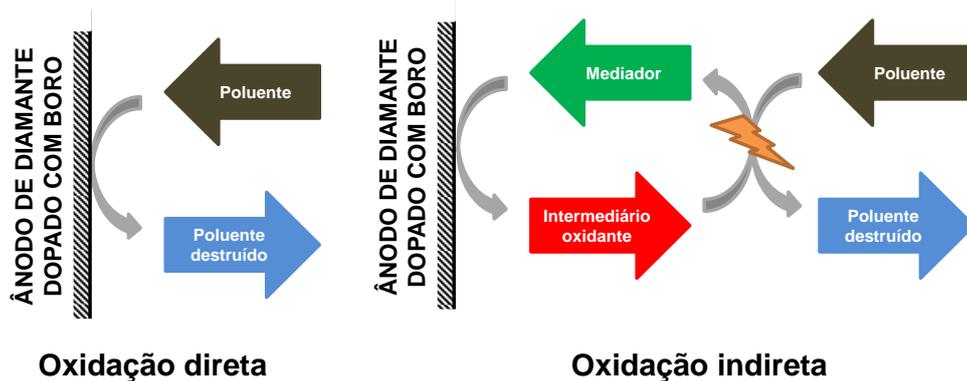


Figura 3 - Mecanismo de ação do DDB sobre os poluentes

Uma aplicação de interesse dos reatores de DDB é a desinfecção, através da geração de cloro livre e hipoclorito no meio reacional. Algumas unidades têm sido inseridas em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) para inativar patógenos e vírus, além da esterilização de equipamentos hospitalares.⁵⁹ Estabelecendo as condições ótimas de operação, o uso do tratamento eletroquímico com base em reatores possibilita a regulação ambiental de ETE's industriais, domésticas e urbanas. Isto permite sanar a poluição crônica dos corpos hídricos por substâncias altamente persistentes e tóxicas, mesmo em baixas concentrações.

3.2.2.2. Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). O eletrodo de Pt-SnO₂-Sb₂O₅ depositado sobre titânio.

Os ADE são designados para eletrodos suportados sobre um material com comprovada resistência mecânica, térmica e à corrosão sobre os que deposita um material eletrocataliticamente ativo.^{60,61} O material eletroativo geralmente são óxidos de rutênio (RuO₂), irídio (IrO₂) e os de estanho (SnO₂), cujas característica mais importante é o baixo sobrepotencial para a reação REO. Já o substrato mais comumente utilizado é o titânio por cumprir as três propriedades antes enumeradas.⁶²⁻⁶⁴

Para os processos de eletroxidação de compostos recalcitrantes, eletrodos com alto sobrepotencial para REO são os apropriados. Tal característica junto com um aumento na condutividade e na vida útil são potenciadas quando são adicionados agentes dopantes aos óxidos bases. A combinação de óxido de

estanho como dispersante, Sb_2O_5 como agente dopante e Pt como eletrocatalisador sobre Ti é de grande interesse até o ponto de tornar-se competitiva com o DDB em relação à eficiência de degradação, com a vantagem extra de ser mais econômico.⁶⁵ Os eletrodos de $\text{Pt-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{/Ti}$ são obtidos pela via de decomposição térmica dos sais precursoros conforme a Figura 4.

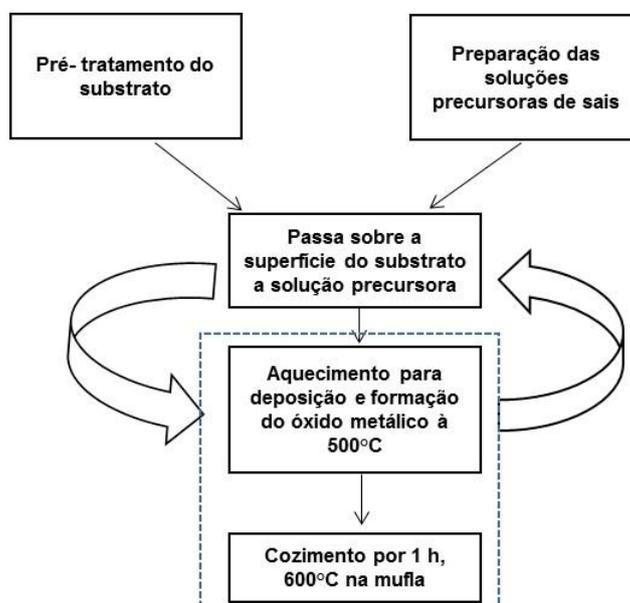


Figura 4- Etapas de fabricação do ânodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt/Ti}$ por decomposição térmica, adaptado de Comninellis e Chen.⁶⁷

O substrato de titânio é tratado previamente com ácidos com o intuito de eliminar a camada superficial de TiO_2 (material apenas semicondutor) e conferir melhor uniformidade na superfície da prancha. Este pré-tratamento consiste em um tratamento para tirar a gordura com acetona em banho de ultrassom durante um curto período. Em seguida, o titânio é tratado com ácido oxálico (aprox. 10% em m/m) em fervura para remover a camada de óxido, após o qual as pranchas de titânio são lavadas com água ultrapura.^{62,66}

Os sais habitualmente preparados para tratar a superfície de titânio costumam ser cloretos dos metais precursoros, como SnCl_4 , SbCl_3 , IrCl_4 , RuCl_3 ou H_2PtCl_6 , os quais são dissolvidos tradicionalmente em algum álcool, como por exemplo, etanol, 1-propanol, 2-propanol e HCl para facilitar a dissolução dos cloretos mais insolúveis. Em geral, a solução do precursor é depositada por diferentes métodos físicos (spray, pincel...) sobre o titânio. A seguir, os eletrodos são calcinados a

temperaturas de até 500 °C, produzindo-se a decomposição do cloreto a óxido, seguido de um recozimento do filme a uma temperatura levemente superior para garantir a estabilidade mecânica do filme de óxido produzido.^{62,66-67}

A aplicação destes óxidos metálicos em processos de eletroxidação tem sido avaliada em relação a eficiência de remoção de DQO e COT. Alguns exemplos de aplicações são a remoção do corante têxtil azul Novacrom.⁶⁵ Del Río et al.⁶⁸ testaram um ânodo de similar composição no corante Black 5, apresentando resultados satisfatórias na remoção da cor. Ademais, apesar do uso de uma matriz clorada, não foi observada formação de espécies indesejáveis de cloro como cloratos e percloratos, em favor da formação de espécies ativas de cloro como ácido hipocloroso e gás cloro.

3.3. Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos nos ânodos

O material do eletrodo é um parâmetro importante que virá definir o mecanismo pelo qual o processo de oxidação acontece e, conseqüentemente, definirá quais são os produtos formados, ver Figura 5. Como já foi mencionado acima, existem dois tipos básicos de ânodos cujos mecanismos de ação são diferentes. Por um lado, os ânodos ativos, nos quais as espécies geradas após a quebra da molécula de água ficam fortemente adsorvidos sobre a superfície do eletrodo, favorecendo o processo de evolução de oxigênio. Por outro lado, os ânodos inativos, adsorve em menor intensidade o radical hidroxila, de forma que estes conseguem interagir com a molécula alvo, levando à mineralização completa.

Nos materiais ativos, como é o caso dos óxidos metálicos, no processo de eletrólise da água, serão geradas espécies -OH_{ads} fortemente quimiossorvidas que formarão os óxidos superiores conforme a reação apresentada na Equação 14.



A aparição do óxido superior MO_{x+1} faz com que apareça um par redox $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$ que permite que ocorra a degradação do composto orgânico de forma simultânea à evolução de oxigênio. As reações descritas nas Equações

15 e 16 representam de forma esquemática ambos os processos, respectivamente.

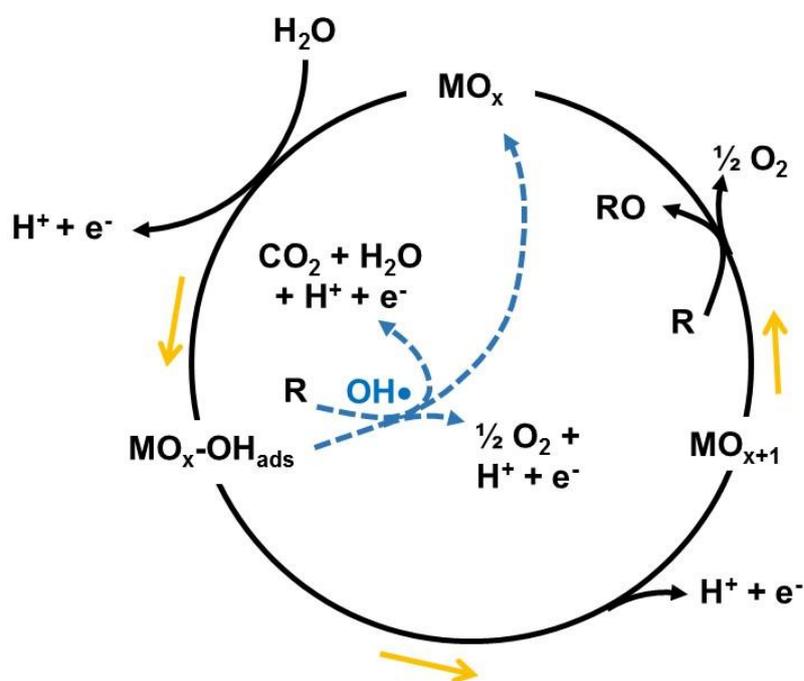
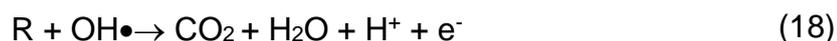
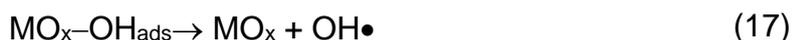


Figura 5- Representação esquemática dos processos de oxidação nos ânodos: em azul e linha pontilhada, representa-se a ação oxidativa dos ânodos ativos e inativos, adaptada de Comninellis .⁶⁹



No caso dos eletrodos chamados de inativos, as espécies –OH_{ads} conseguem interagir com o composto orgânico alvo, levando à incineração completa da molécula. As reações apresentadas nas Equações 17 (geração do radical hidroxila) e 18 (incineração do composto alvo) apresentam este processo.



Os radicais hidroxila se caracterizam por atacar de forma não seletiva possíveis compostos alvos. Neste sentido, na presença de sais inorgânicos, como cloretos, sulfatos, fosfatos, etc., estes podem ser objeto do ataque dos radicais, gerando as espécies oxidantes Cl₂, HClO, S₂O₈²⁻, PO₅³⁻, atuando como oxidantes

indiretos no meio reacional todo. Os sais podem proceder do eletrólito utilizado no meio reacional ou o próprio composto alvo pode possuir um íon que poderia gerar uma espécie ativa.⁷⁰

3.4. Fatores que influenciam na ação degradativa do sistema

3.4.1. Arranjo do reator eletroquímico

O primeiro fator que pode ter influência no desempenho do sistema é a geometria utilizada no projeto do reator eletroquímico, já que os eletrodos são inseridos dentro deste. Existem diferentes arranjos de reatores, tal como é demonstrada na Figura 6. O tipo de reator mais simples consiste no sistema em batelada monocompartimentado (Fig. 6a). A Fig. 6b apresenta o modo de operação em fluxo empistonado, enquanto na Fig. 6c o sistema é operado em modo contínuo. Configurações mais avançadas são apresentadas nas Figs. 6d e 6e. O primeiro caso se corresponde com a associação de reatores eletroquímico em série, enquanto no segundo, os eletrodos são colocados de forma perpendicular ao fluxo de solução a tratar.⁷¹

Além do uso de um único reator para os processos de eletroxidação, existe a possibilidade de utilização de reatores em série (Fig. 6e) e, inclusive, em paralelo. Existem múltiplas combinações de células eletrolíticas que podem melhorar a eficiência do processo de remoção do composto alvo. Os primeiros trabalhos neste sentido foram realizados por Martinez-Huitle et al.,⁷² com a inserção de uma célula dupla. O próprio Martinez-Huitle e Brillas, em 2009, aprofundaram mais no estudo de diferentes configurações de reatores eletroquímica para a remoção de corantes têxteis.⁷³ Os autores apontaram que para um arranjo de célula única, houve um maior gasto energético quando comparada à célula dupla para alcançar os mesmos níveis de remoção de material poluente, em condições operativas equivalentes.

Isto também foi provado mais recentemente para a remoção de ácidos carboxílicos e corantes têxteis, com uma remoção mais rápida de DQO e cor, quanto utilizados reatores eletroquímicos em série. Uma opção operativa extra é a combinação de condições operativas, a qual consegue influenciar

significativamente na eficiência coulômbica do processo de remoção da matéria orgânica.^{73,74}

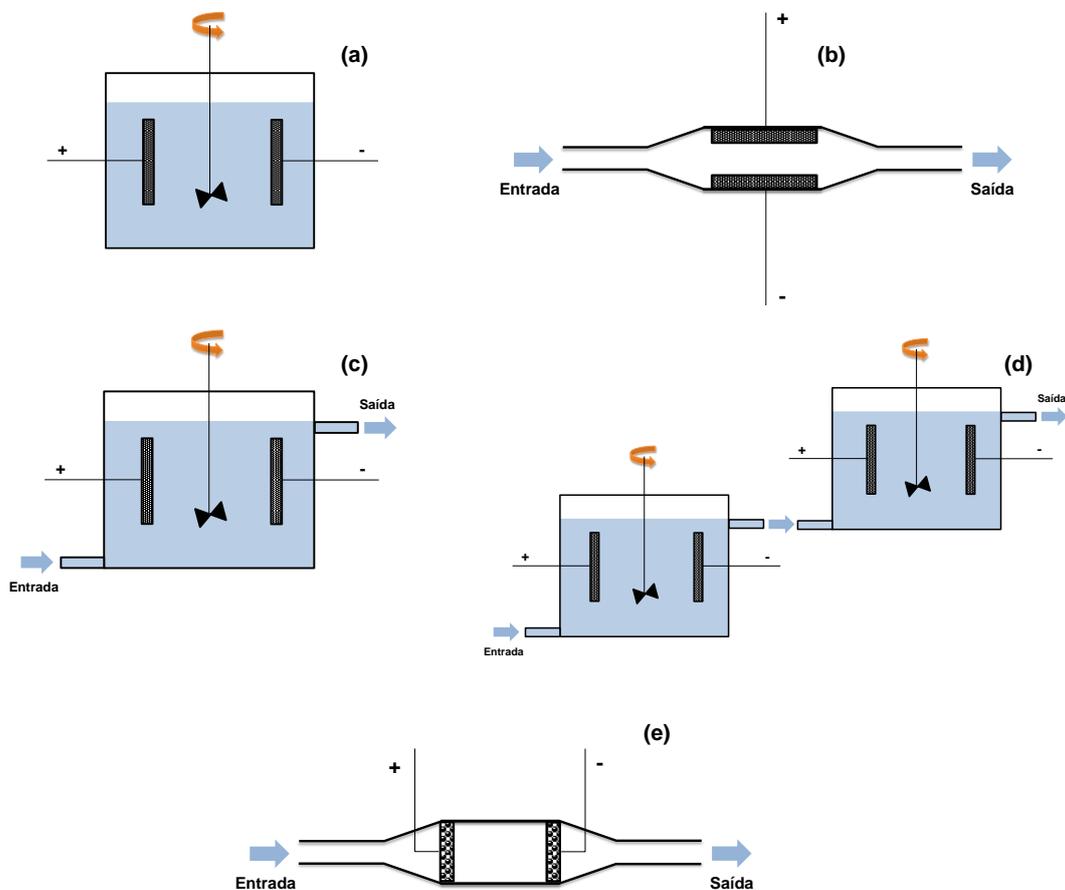


Figura 6- (a) reator simples para uso em batelada; (b) reator de fluxo empistonado com eletrodos perpendiculares ao fluxo; (c) reator com fluxo contínuo; (d) reatores em série; (e) reatores de fluxo empistonado com eletrodos paralelos ao fluxo (imagem adaptada de Xu et al.⁷¹)

3.4.2. Parâmetros de operação

Além do arranjo do reator, existem parâmetros operacionais que afetam o desempenho do processo, como são a densidade de corrente elétrica, a distância entre os eletrodos, a vazão de alimentação ao reator (condições hidrodinâmicas), o pH e o tipo e concentração do eletrólito utilizado.⁷⁵⁻⁷⁷

- Densidade de corrente. Influência na velocidade com que o processo de degradação ocorre. Quanto maior for a densidade de corrente utilizada, mais rápido se produz o processo de degradação, devido à maior disponibilidade

de elétrons. Aliás, existe uma taxa maior de geração de eletrooxidantes (espécies peroxo-) que pode atuar de forma indireta. Entretanto, uma densidade de corrente elevada favorece a progressão de reações laterais indesejáveis, as quais diminuem a eficiência coulômbica da eletrodegradação.^{78,79}

- Separação entre eletrodos. Esta variável afeta fundamentalmente à resistência elétrica. Valores muito elevados podem resultar em um consumo energético alto. É por isto que se recomenda o uso de distâncias inter-eletrodos dentre 1 e 2 mm.⁸⁰
- Vazão de alimentação ao reator, num processo contínuo. A vazão utilizada influencia nas condições hidrodinâmicas. Isto melhora os processos de transporte dentro do reator, de especial interesse no caso do transporte de massa. Em geral, vazões maiores conduzem a eficiências de correntes mais elevadas. Entretanto, encarecem-se os custos de bombeamento.
- pH. O pH influencia no estado de ionização dos poluentes, o que pode facilitar ou dificultar a ação oxidante dos eletrodos. Cargas positivas resultarão em uma menor eficiência oxidativa devido à repulsão eletrostática, enquanto cargas negativas atrairão ao poluente à superfície do eletrodo.⁵² Por outro lado, o pH deve ser monitorado durante o processo de degradação já que é comum que exista variação, principalmente nas etapas mais avançadas do processo degradativo devido à geração de ácidos orgânicos de cadeia curta. No fim do processo, devido à incineração dos ácidos, é habitual que se observe um aumento do pH. Além disto, é importante evitar pH muito baixos que possam resultar em reações de oxidação lentas e processos de corrosão dos eletrodos.⁸¹
- Tipo e concentração de eletrólito. O tipo de eletrólito a utilizar influencia na eficiência do processo de degradação, já que pode promover a aparição de espécies oxidantes tais como o Cl ativo, persulfatos, percloratos, etc..⁵² Estes compostos podem atuar como oxidantes indiretos. A concentração, além de influenciar na quantidade de oxidantes gerados, também afeta de forma direta à resistência elétrica do meio e, portanto, ao consumo energético.

Na degradação de poluentes orgânicos, o ajuste dos parâmetros operacionais é necessário, afim de obter a melhor eficiência de remoção dos contaminantes e melhores custos operacionais, com um menor gasto energético. Os custos operacionais do reator estão relacionados com a manutenção e com consumo energético (CE) do reator, geralmente expresso em KWh/m³ de efluente tratado.^{78,81}

3.4.3. Disposição especial de reatores

Em função dos arranjos vistos na seção 3.4.1, as disposições especiais de reatores, já seja mediante arranjos em série ou em paralelo, ou inclusive com recirculação, são importantes na avaliação da eficiência do processo de eletroxidação.² Com isto, é possível a operação em sistemas de fluxo contínuo, que permitem alcançar capacidades de tratamento mais elevadas. Em geral, este tipo de sistemas opera em modo batelada. Em geral, contam com um reservatório que permitirá acumular a solução a ser tratada e uma bomba para poder bombeia-la ao reator eletroquímico. Desta forma, permite-se que a solução passe em repetidas ocasiões pelo reator, aumentando a eficiência do processo. Além disto, com a presença do tanque, é possível sanar alguns dos problemas inerentes à operação em batelada, como seria a eliminação das bolhas formadas por consequência dos processos de eletrólise, o que poderia levar ao aumento da resistência ôhmica do sistema. Ademais, evita-se a geração de atmosferas explosivas dentro do reator. O uso do sistema de recirculação no modo de fluxo permite melhorar os processos de transporte dentro do reator, resultando em uma maior taxa de remoção do poluente orgânico.^{72,82}

As disposições especiais dos reatores de fluxo são consideradas uma alternativa para reduzir o consumo energético dos processos de eletroxidação. Um dos projetos mais utilizados recentemente consiste na interligação de reatores em série que, por sua vez, são operados em várias densidades de corrente e diferentes tipos de ânodos (ativos e inativos) em um único processo.^{20,73,74,83} Uma questão fundamental na realização destes estudos é a viabilidade técnica e econômica. Nesse último ponto, é importante quantificar o consumo de energia da célula que, geralmente, será o custo operativo mais importante. A definição deste parâmetro normalizado pelo volume de efluente tratado (Q_v) é definido na

Equação 19, onde j é a densidade de corrente aplicada, A é a área do reator, E é a voltagem necessária, t o tempo de operação do ciclo e V é o volume a ser tratado.

$$Q_v \text{ (kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{j(A \text{ m}^{-2}) \cdot A(\text{m}^2) \cdot E(\text{V}) \cdot 0.001(\text{kw w}^{-1}) \cdot t(\text{h})}{V(\text{m}^3)} \quad (19)$$

É comum também apresentar os resultados do consumo de energia em função da efetividade na remoção de matéria orgânica, quantificada pela queda na DQO. A Equação 20 apresenta como pode ser quantificado este parâmetro (Q_{DQO}).

$$Q_{DQO} \text{ (kWh mg}^{-1}\text{O}_2 \text{ L)} = \frac{j(A \text{ m}^{-2}) \cdot A(\text{m}^2) \cdot E(\text{V}) \cdot 0.001\text{kw w}^{-1} \cdot t(\text{h})}{\Delta\text{DQO}(\text{mg}^{-1}\text{O}_2 \text{ L}^{-1})} \quad (20)$$

A Tabela 5 traz os resultados de quatro estudos recentes de eletroxidação com corantes têxteis utilizando arranjo de reatores em série. Em geral, a interligação de reatores em série resultou ser eficiente para a remoção do corante Amaranthi.

Tabela 5- Seleção de estudos de eletroxidação utilizando reatores de fluxo contínuo num arranjo em série.

Poluente	Âodos	j / A m^{-2}	t / min	$Q_{\text{COD}} /$ kWh mg^{-1} $\text{O}_2 \text{ L}$	$Q_v /$ kWh m^{-3}	% DQO removida
Corante Amaranthi ⁷⁴	DDB@Nb (A)			0,2		49
	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ @Ti	300		11,4		0,7
	(B)		60		-	
	A + B	300 +		1		18,3
	B + A	300		0,2		75,5
	Pt@Ti (C)	300	180	2,2	-	18,5

		Pt-			
	SnO ₂ /Sb ₂ O ₅ @Ti	240	1,3		38
Corante	(D)				
Amaranthi ²⁰	C + D			2,2	22
	D + C	300 +	180	3,8	15,5
	A + D	300		0,9	70
	D + A		120	0,7	65
Azul	C	600		81,4	-
	D	600	300	-	101,7
	C + D	600 + 600			164,8 57,7
Amarelo	C	600		217,6	39,61
	D	600	240	-	281,9 57,47
	C + D	600 + 600			175,68 25,97
Vermelho	C	600		134,5	34,87
	D	600	240	-	223,7 47,41
	C + D	600 + 600			164,82 31,49

O termo “@” na formulação do ânodo indica “suportado em”

Nos resultados apresentados por Fajardo et al.⁷⁴, percebe-se a maior eficiência na degradação do ânodo inativo de DDB que o ativo de óxido misto IrO₂-Ta₂O₅. A aplicação de uma densidade de corrente de 300 A m⁻² em um intervalo de tempo de 60 minutos levou a porcentagens de remoção de até 49% no caso do DDB e muito inferiores no caso do ânodo de óxidos mistos. Na opção de utilizar-se reatores em série, resultou ser mais interessante colocar em primeiro lugar o ânodo de óxidos mistos seguido do ânodo inativo de DDB, já que a primeira degradação, que geralmente envolve ao composto alvo, será mais acessível que a degradação dos intermediários que vão sendo gerados, os quais vem ser eliminados no DDB com mais eficiência. Nesta configuração, o consumo energético foi menor (normalizado pela DQO removida, 0,2 kWh mg⁻¹ O₂ L) e se atingiu a maior taxa de remoção, chegando até 75,5%.

Neste ano, Fajardo et al.²⁰ ampliaram as combinações entre eletrodos e aumentaram o tempo de eletrólise até 240 minutos como máximo. Ao utilizar dois ânodos, sendo um de platina e outro de óxidos mistos, percebe-se que não há melhora no desempenho. Este mesmo trabalho comparou ânodos de diferente natureza nas mesmas condições operativas. A colocação do eletrodo de DDB supõe em todos os casos uma melhora significativa na capacidade de remoção com menores gastos energéticos comparados ao eletrodo de Pt e de óxidos mistos.

Atendendo aos resultados de Ferreira et al.⁸³ em um estudo realizado sobre os corantes têxteis azul, amarelo e vermelho de Novacron, observou-se que a maior eficiência era alcançada quando foi utilizado o eletrodo de óxidos mistos frente à Pt. No entanto, o menor consumo energético se atingiu para o sistema com os eletrodos em série, o que pode resultar interessante do ponto de vista operacional ao reduzir-se os custos operativos.

3.5. Os líquidos iônicos

A descoberta do baixo ponto de fusão e a excelente condutividade elétrica do composto nitrato de etilamônio [EtNH₃][NO₃] despertou o interesse dos cientistas, a partir de 1914, para uma nova classe de compostos chamados LI.⁸⁴ Estes compostos são definidos como sais de cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos, com pontos de fusão abaixo de 100°C, líquidos à temperatura ambiente devido à fraca interação entre seus íons volumosos. Dentre suas principais características, destacam-se a baixa pressão de vapor e a não inflamabilidade. A maioria dos LIs são aminas alquiladas, podendo ser sintetizadas por reações de substituição nucleofílica, de troca iônica ou LI tensoativos de cadeia alquílica comprida.⁸⁹ É crescente o número de pesquisas com LI, tendência ligada ao interesse industrial em utilizar novos solventes, que apresentam baixa pressão de vapor, garantido a eliminação de resíduos atmosféricos.

Há diversas classes e abreviações para esses compostos como líquido iônico (LIs), líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL), líquidos iônicos não aquosos (NAIL), sais orgânicos fundidos, sais de baixo ponto de fusão, solventes

moduláveis e solventes modernos. A Figura 7 apresenta os principais cátions utilizados na formulação de um LI, enquanto a Tabela 6 agrupa os principais ânions que podem fazer parte da estrutura do LI como contraíon.⁸⁵⁻⁸⁸

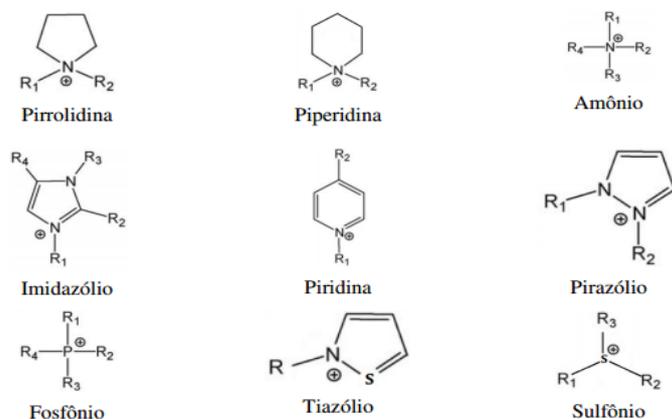


Figura 7- Exemplos de cátions de LI⁸⁸

Conforme sua estrutura, pode ser miscível em água ou em solventes apolares. Quanto a reações de síntese, podem atuar como reagentes e/ou catalisadores favorecendo reações altamente seletivas, com minimização de rejeitos. Além disto, permitem a adequação das propriedades físico-químicas, são compostos termicamente estáveis, apresentam alta condutividade e larga janela eletroquímica.^{22,88,90}

Tabela 6 -Principais ânions que formam da formulação de LI.⁸⁸

Ânion	Exemplo
Halogenetos	Br ⁻ e Cl ⁻
Cloroaluminatos	AlCl ₄ ⁻ e Al ₂ Cl ₇ ⁻
Hexafluorofosfato	PF ₆ ⁻
Tetrafluoroborato	BF ₄ ⁻
Sulfato	SO ₄ ²⁻
Nitrato	NO ₃ ⁻
Alquilcarboxilatos	CH ₃ CO ₂ ⁻ (OAc ⁻)
Alquilsulfato	C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻
p-toluenosulfonato	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (OTs ⁻ = Ts ⁻)

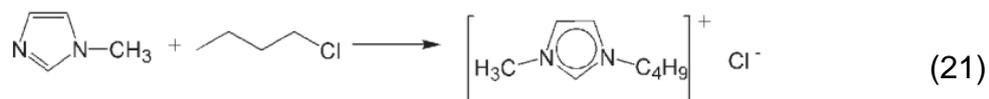
Trifluorometilsulfonato, triflato	CF_3SO_3^- (OTf ⁻)
Perfluorobutanossulfonato, nanoflato	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (ONf ⁻)
Trifluoroacetato	CF_3CO_2^- (TFA ⁻ = TA ⁻)
Heptafluorobutanoato	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ (HB ⁻)
Bis(trifluorometilsulfonil)amida	$[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ (Ntf ₂ ⁻ = TFSF ⁻)
Bis(perfluoroetilsulfonil)amida	$[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ (beti ⁻)
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato	$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ (FAP ⁻)
Complexos metálicos	$\text{Co}(\text{CO})_4^-$, SbF_6^-
Dicianoamida	$\text{N}(\text{CN})_2^-$ (dca ⁻)
Tetracianoborato	$\text{B}(\text{CN})_4^-$

Uma das aplicações dos líquidos iônicos é a substituição dos compostos orgânicos voláteis (COV), associados à baixa volatilidade e inflamabilidade. Também as suas propriedades eletroquímicas favorecem a vida longa de dispositivos desta natureza. São aplicados como co-solventes, devido à sua boa miscibilidade em solventes orgânicos ou inorgânicos e sua facilidade na recuperação final, nos processos de dissolução de polímeros naturais, como celulose, para obtenção de subprodutos.^{91,92} Outro uso é como aditivos para lubrificantes, conferindo melhor estabilidade mecânica a esse produto.⁹³

3.6. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

Dentre o amplo espectro de possíveis cátions a serem utilizados nos LI, destaca-se o imidazólio (Im⁺), cujas características físico-químicas dependem das modificações que sejam inseridas na sua estrutura, como é o caso do tamanho da cadeia alquílica. Com esta alteração, é possível modificar a densidade, viscosidade e hidrofobicidade do LI.⁹⁴

Um LI que pertence a este grupo é o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, utilizado em diversos processos industriais e precursor de outros LIs baseados no mesmo cátion. O BMImCl pode ser preparado a partir da reação entre o anel imidazólio e agentes alquilantes, que quaternizam o anel inserindo grupamentos alquílicos iguais ou diferentes, com sequente associação com haletos metálicos ou metátese de ânions (processo reativo recolhido na Equação 21).⁹⁵⁻⁹⁷



Este LI pode ser utilizado como solvente ou catalisador em processos industriais como uma alternativa mais econômica e favorável em rendimento, sendo eficientes na dissolução de polímeros naturais, no pré-tratamento de açúcares procedentes da celulose, compostos ligno-celulósicos para processos de fermentação de polpação.^{98,99} Outro uso muito interessante é sua aplicação como aditivo em processos de destilação extrativa.⁹⁸⁻¹⁰⁰

No âmbito das publicações voltadas ao impacto ambiental do BMImCl ao ecossistema, estudos relatam que concentrações acima de 1 mgL⁻¹ são prejudiciais ao crescimento de micro-organismos, como o caso das *Saccharomyces cerevisiae*, utilizada nos processos de fermentação alcoólica de carboidratos oriundos da hidrólise química com este LI.¹⁰¹ Os micro-organismos do solo são afetados em concentrações de 100 mgL⁻¹. O arroz hidropônico, por exemplo, apresentou irregularidades em suas raízes a partir de 100 mgL⁻¹ deste LI.^{102,103} Finalmente, outra característica de impacto negativo do LI é que este se acumula na biota aquática (algas, plantas e sedimentos), ficando susceptíveis a elevadas concentrações do BMImCl.¹⁰⁴

Os usos dos líquidos iônicos tornam-se cada vez mais comum nos laboratórios dos centros de pesquisa, universidades e em processos industriais no Brasil. O principal problema desses compostos é o grau de toxicidade e a persistência ambiental, devido a sua estabilidade molecular e à alta solubilidade em água. Isto torna necessário o uso de tratamentos de oxidação química para bloquear ou reduzir sua disposição bruta ao meio ambiente aquático e terrestre.

Os estudos de degradação mediante processos de oxidação avançada podem ser uma primeira etapa para o desenvolvimento de uma possível ferramenta de gestão ambiental para essa nova classe de resíduos líquidos. Estes conseguem remover grande parte da matéria orgânica ou transformá-la em compostos biodegradáveis.¹⁰⁴

3.7. Aplicação dos processos de oxidação avançada à remoção de BMImCl

3.7.1. Histórico dos tratamentos

A remoção do BMImCl mediante processos de oxidação avançada de base eletroquímica com ânodos de DDB torna-se importante do ponto de vista ambiental devido a sua baixa biodegradabilidade e, conseqüente, o elevado tempo de residência nos corpos aquáticos. O começo dos tratamentos do BMImCl mediante processos de oxidação avançada foi com Stepnowski e Zaleska,¹⁰⁵ os quais relataram que UV/H₂O₂ foi eficaz na degradação de diferentes líquidos iônicos. Desde então, diversos estudos demonstraram a possibilidade de degradação oxidativa, especialmente com Fenton, fotodegradação, H₂O₂/UV (fotólise), TiO₂/UV (fotocatálise).¹⁰⁵⁻¹¹⁵

No entanto, a primeira aplicação de DDB sobre a degradação de um líquido iônico foi relatada em 2012 por Fabiańska et al.,¹¹⁶ onde foi avaliada a degradação dos cloretos de imidazólio e piridínio. Os autores perceberam que o cátion piridínio é degradado rapidamente, enquanto o imidazólio se mantém mais estável. Além disso, eles avaliaram o efeito do eletrólito (NaCl e Na₂SO₄) na degradação do BMImCl, encontrando que o NaCl foi mais eficaz, devido à geração de espécies ativas de cloro (Cl₂ e HClO) em ação conjunta com os radicais hidroxila.

O mesmo grupo de investigação também estendeu a pesquisa para a influência dos ânions cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), triflato (TFO⁻), tetrafluorborato (BF₄⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻) e p-toluenosulfônico (TS⁻) que acompanha o cátion BMIM,¹¹⁷ observando-se que a degradação foi favorecida na presença de [Cl]⁻ em oposição a [TS]⁻ que compete com o cátion na oxidação eletroquímica. Um resultado muito interessante é que eles demonstraram, pela primeira vez, a possibilidade da ação do íon superóxido (O₂^{-•}) na degradação do líquido iônico.

Posteriormente, Siedlecka et al. 2013¹¹⁸ analisaram a influência do material de eletrodos na degradação de BMImCl utilizando três tipos de ADE (PtIr, IrO₂ e PbO₂) e o DDB, concluindo que os eletrodos ativos não são eficazes na

degradação de BMImCl devido à forte adsorção dos intermediários gerados no processo, enquanto o PbO₂ "não ativo" e o DDB foram muito mais eficientes, especialmente o último (PbO₂ possui um potencial inferior para a REO).

Finalmente, no ano de 2016, o grupo de pesquisas eletroquímicas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos estudou a influência da densidade de corrente como variável de operação sobre o processo de degradação do BMImCl em ânodos de DDB. Observou-se que um aumento na densidade de corrente (10, 25, 40 e 100 mA cm⁻²) leva a uma degradação mais rápida do LI até quase completa mineralização. Entretanto, a degradação se torna menos eficiente, levando a aparição de espécies deletérias como são o clorato e, especialmente, o perclorato, sendo recomendável utilizar densidades de corrente intermediárias (40 mA cm⁻²). O estudo também propôs um mecanismo do processo de degradação, identificando as espécies formadas no processo.¹¹⁹

Apesar de não ser o BMImCl, resulta interessante o estudo apresentado por Bouya et al.¹²⁰ Os autores avaliaram a degradação do cloreto de 1-(2-etoxi-3-oxoetil) piridazínio com eletrodos de SnO₂ e de DDB sob diferentes condições operacionais (concentração de LI, pH, temperatura e densidade de corrente). Os autores concluíram que, ao igual que os estudos citados acima, comparando a eficiência de diferentes ânodos, o DDB foi o eletrodo mais eficaz para uma completa mineralização do LI.

3.7.2. O produto final tratado. Toxicidade

Uma questão fundamental após os tratamentos das soluções contendo ao não biodegradável BMImCl é a toxicidade do efluente tratado. Este tópico não é comumente abordado nos estudos de degradação por via físico-química, já que o escopo fundamental é a remoção do composto. Em algumas ocasiões, torna-se real a ameaça de obter produtos de degradação ainda mais tóxicos (e, por extensão, menos biodegradável) que o composto inicial.¹²¹⁻¹²³

De um modo geral, estas análises, que vem ganhando notoriedade no campo meio ambiental desde 1960, valem-se de plantas superiores consideradas eficientes na avaliação e monitoramento da toxicidade de poluentes, sendo utilizadas nos estudos de biotoxicidade (fitotoxicidade) de água e sedimentos.¹²⁴

A fitotoxicidade é descrita como a intoxicação de uma planta na fase de desenvolvimento por substâncias presentes no meio de crescimento. Caso houver este tipo de toxicidade, o crescimento de alguma parte da planta se vê prejudicada (raiz, caule ou inclusive a não germinação, ver Figura 8). Neste tipo de estudos, analisam-se parâmetros tais como a taxa de germinação, o ganho de biomassa, alongamento de talo e raízes, taxas enzimáticas, etc., dentre outros. Os ensaios se caracterizam por serem econômicos e fáceis de realizar.¹²⁴



Figura 8-Tecidos desenvolvidos após a germinação de uma semente de *Lactuca Sativa*, raiz e hipocótilo.

No caso dos LI, os estudos de biotoxicidade são escassos. Alguns testes de toxicidade têm sido feitos com organismos tais como bactérias, algas e peixes.²³ Estudos mais concretos vinculados ao cátion imidazólio têm sido realizados no estudos de Muñoz *et al.*^{107,109}. Os autores dos trabalhos analisaram a ecotoxicidade inicial dos imidazólios em função do tamanho das cadeias alquílicas laterais. Cadeias laterais mais longas aumentam dramaticamente a ecotoxicidade do imidazólio. No entanto, os autores demonstraram que mediante tratamento Fenton é possível anular praticamente a ecotoxicidade do efluente tratado. Estes dois trabalhos destacam a grande importância de monitorar a toxicidade ambiental dos produtos de degradação dos processos oxidativos avançados. É importante frisar que estudos desta natureza não têm sido realizados para a remoção por via eletroquímica dos líquidos iônicos.

Capítulo 4

Material e métodos

4. MATERIAL E MÉTODOS

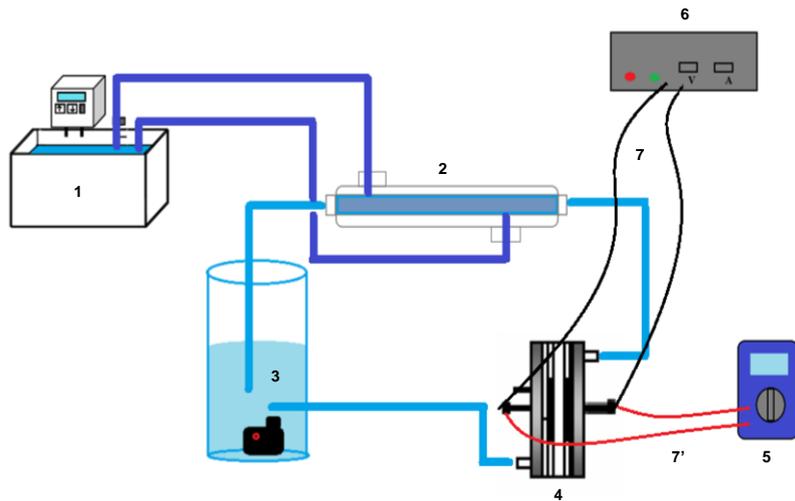
4.1. Reagentes utilizados

O líquido iônico utilizado neste trabalho, cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio, foi gentilmente sintetizado, purificado e doado para os experimentos pelo grupo de pesquisa do Prof. Brenno A.D. Neto do Instituto de Química da UnB.¹²⁵ Os produtos químicos NaOH, Na₂SO₄, H₂SO₄, Na₂S₂O₃, KI, KH₂PO₄, H₃PO₄, CHCl₃ e amido foram adquiridos da empresa VETEC-Sigma Aldrich. Os reagentes KClO₃, TiO₂, NaClO₄ e o N,N- dimetil-p- nitrosoanilina (RNO) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Nenhum dos produtos foi submetido a processo algum de purificação.

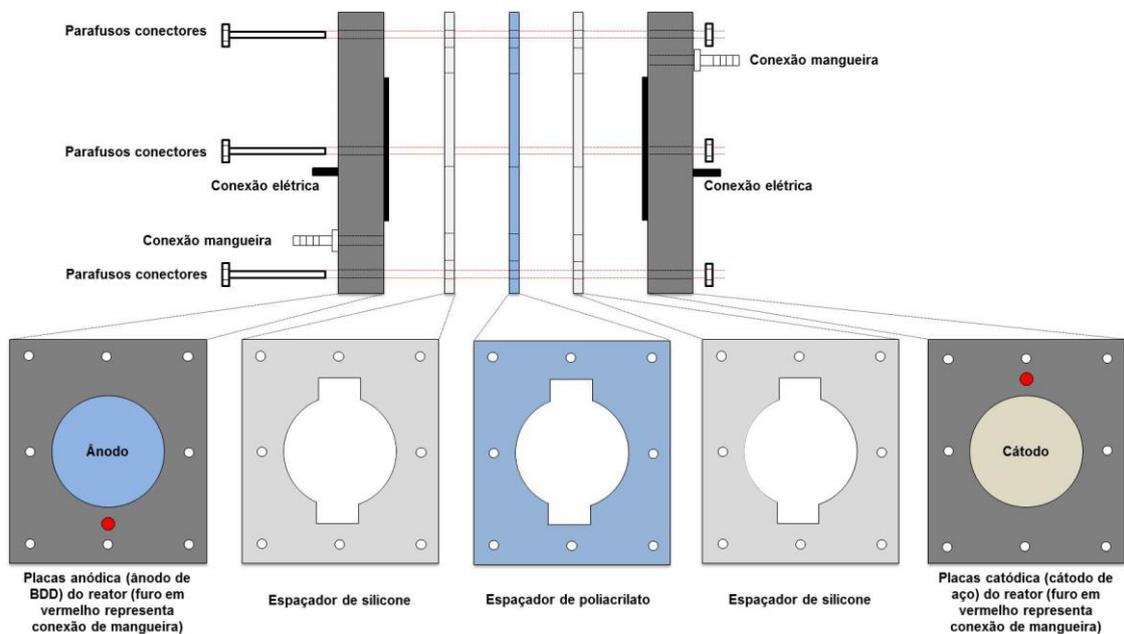
4.2. Unidade de oxidação eletroquímica escala de bancada

4.2.1. Ânodo de DDB/Si e cátodo de aço inox 304

Para estudar a eficiência do ânodo de DDB na eletroxidação do BMimCl, foi utilizado um reator tipo filtro prensa com um compartimento, equipado com um ânodo de DDB comercial (WaterDiam, Suíça) e um cátodo de aço inoxidável (AISI 304). Ambos os eletrodos eram circulares com um diâmetro de 10 centímetros (área ativa de 78 cm²) com um espaçamento entre eles de 5mm. O sistema foi complementado por um reservatório de 2 L contendo a solução a ser degradada e uma bomba centrífuga a fim de fixar a taxa do fluxo da solução (de 6, 15, 24, 48 e 120 L h⁻¹). Adaptou-se ao sistema um condensador de vidro para manter a temperatura do sistema a 25 °C, com o auxílio de um banho termostático mantido a 20 °C (PolyScience). A Figura 9 apresenta de forma esquemática o dispositivo experimental utilizado (Fig. 9a), junto com um esquema mais detalhado do reator na Fig. 9b. Todas as experiências foram conduzidas galvanostaticamente, com o auxílio de uma fonte de alimentação (Dawer) de corrente contínua (CC). A voltagem foi monitorizada com o auxílio de um multímetro (Iminipo).



(a)



(b)

Figura 9- a) Esquema da instalação experimental utilizada: 1: banho termostático; 2: sistema de resfriamento; 3: recipiente de alimentação com bomba de aquário; 4: reator eletroquímico; 5: multímetro; 6: fonte de alimentação; 7 e 7': fiações de cobre; b) Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado

4.2.2. Eletrólise em batelada com ânodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2

Para estudar a eficiência do ânodo DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 na eletroxidação do BMimCl, foi utilizado um reator de modo batelada monocompartimentado (Figura 10). O ânodo utilizado foi um DDB comercial (taxas sp^3/sp^2 com valores de 175 e 329) suportado em silício e um cátodo de aço inoxidável AISI 304. Ambos os eletrodos possuíam uma área ativa retangular de 1 cm^2 , distanciados em 5 mm. O sistema foi complementado por um reservatório de 1 L contendo a solução a ser degradada. Os experimentos foram realizados operando o sistema a corrente constante. Uma placa agitadora foi utilizada para homogeneizar a solução e aumentar a turbulência dentro do reator em batelada.

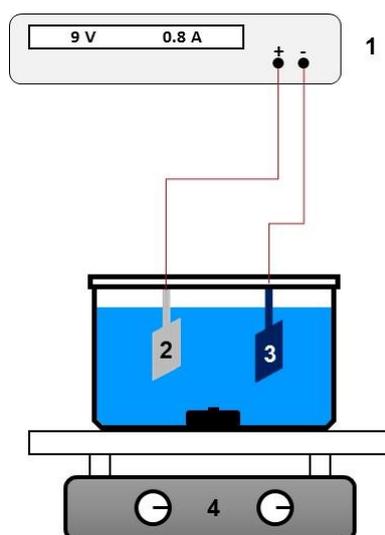


Figura 10 - Esquema de um reator eletrolítico de batelada,(1) fonte de alimentação em CC; (2) ânodo de DDB; (3) cátodo de aço inox; (4) placa agitadora

4.2.3. Eletrólise com arranjo de reatores em série

Neste experimento, avaliou a eficiência do ânodo DDB@Nb assim como do Pt-SnO₂Sb₂O₅@Ti, na eletroxidação do BMimCl. Os reatores utilizados tipo filtro prensa com um compartimento, equipado com o par de eletrodos, sendo o DDB comercial (WaterDiam, Suíça) e um cátodo de titânio. O outro eletrodo foi de

platina combinado com óxidos mistos de estanho e antimônio, com cátodo de aço inoxidável, disponíveis no laboratório de pesquisa do Prof. Carlos Alberto Martínez-Huitle da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Ambos os eletrodos eram circulares com um diâmetro de 10 centímetros (área ativa de 68 cm²), com um espaçamento entre eles de 5mm. O sistema foi complementado por um reservatório de 5 L contendo a solução a ser degradada e uma bomba centrífuga a fim de fixar a taxa do fluxo da solução (120 L/h). A Figura 11 apresenta de forma esquemática o dispositivo experimental utilizado. Todas as experiências foram conduzidas galvanostaticamente.

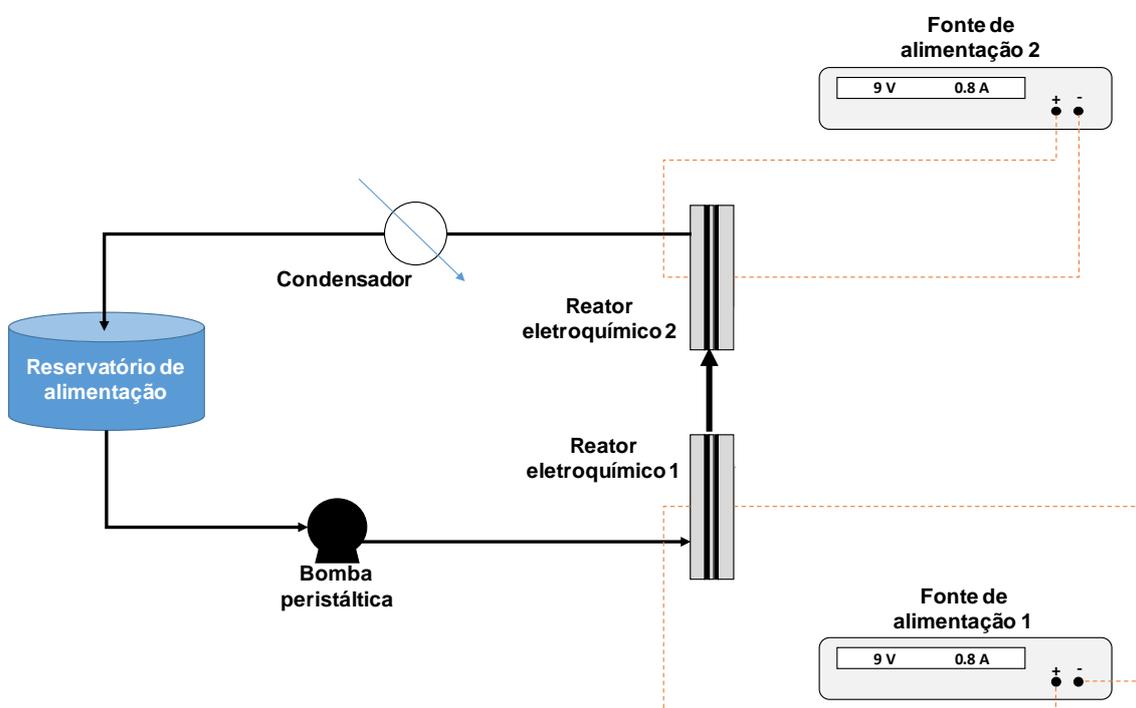


Figura 11- Esquema de sistema de reatores eletroquímicos em série utilizado na UFRN

4.3. Técnicas analíticas

4.3.1. Demanda Biológica de Oxigênio (DBO₅)

Para análise da DBO₅ foi utilizado o método respirométrico, com aparelho Oxitop[®] gentilmente emprestado pelo LMC do Instituto de Química da UnB. Seguiu-se o padrão estabelecido no método 5210D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.¹²⁶

4.3.2 Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinado com o auxílio do Spectro KIT comercial (Alfakit), de acordo com a norma ASTM D1252.¹²⁷ Um volume de 2,5 mL de amostra foram colocados em um tubo de ensaio junto com a mistura reacional dicromato de potássio (1,5 mL) e o catalisador de ácido sulfúrico e sulfato de prata. O sulfato de mercúrio é adicionado para evitar as interferências dos cloretos. O volume dos três últimos reagentes totalizou 3,5 mL. A adição de todos eles é seguida de um processo de digestão por 2 horas a 150 °C em sistema de aquecimento adequado para este processo.

4.3.3. Carbono orgânico total

A análise do carbono orgânico total (COT) foi realizada com um TOC-L Analyzer (Shimadzu). O volume mínimo de amostra necessário é de 15 mL. Os valores do carbono orgânico obtidos se devem à completa combustão de amostra com uma corrente de oxigênio puro. O processo ocorre em um forno a 680 °C. A reação é catalisada com ajuda de um catalisador de platina suportado em alumina, sendo o COT a diferença entre o carbono total medido e o carbono inorgânico procedente do CO₂ detectado após a acidificação da amostra.

4.3.4. Cromatografia Líquida de alta eficiência

A concentração do BImCl foi monitorizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para realizar as medidas, foi utilizada uma coluna C18 de fase reversa (Brownlee Analytical C18, Perkin Elmer) como fase estacionária. A fase móvel consistiu em uma mistura de 35% v/v. de metanol e 65% v/v. de uma solução 25 mmol L⁻¹ de tampão fosfato KH₂PO₄/H₃PO₄ a pH 3, segundo metodologia apresentada na bibliografia.^{114,128,129}

4.3.5. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas

Esta técnica foi utilizada para identificar os subprodutos formados na degradação do LI. Para isto foi necessário, primeiramente, extraí-los da solução aquosa por meio de uma extração com diclorometano. Em um procedimento típico, 20 mL

de solução foram colocados em conjunto com 5 mL de solvente orgânico. A mistura foi vigorosamente agitada durante 5 minutos e deixada em repouso, a fim de separar as duas fases por, pelo menos, 12 horas. Em seguida, a fase orgânica foi cuidadosamente removida e injetada no CG (CG-MS 2010, Shimadzu). A injeção do branco contendo apenas o solvente foi feita previamente à injeção das amostras. A coluna utilizada foi a Rtx[®]-5MS (30 m de comprimento; 0,25 milímetros de diâmetro interno; 0,10 mm tamanho de poro). A temperatura da coluna foi incrementada desde 50 até 310 ° C a uma velocidade de 4 °C/min. A temperatura de injeção foi de 310 ° C em modo de split. A temperatura da fonte iônica foi de 220 °C, enquanto a temperatura de interface foi de 270 °C para o espectrômetro de massa. A faixa de massas (m/z) monitoradas se encontrou entre 40 e 350. Os produtos foram identificados com o auxílio do software do próprio equipamento.^{128,129}

4.3.6. Cromatografia iônica

As concentrações dos ânions clorato e perclorato foram determinadas por cromatografia iônica (CI, 881 Compact IC pro, Metrohm). A coluna utilizada foi uma Metrosep A Supp 5 de 250 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro. A fase móvel foi um tampão carbonato/bicarbonato de sódio com uma concentração de 3,2/1,0 mmol/L de cada reagente, respectivamente. Usou-se uma vazão de 0,7 mL/min, com supressão sequencial com HSH e MCS. A temperatura da coluna foi de 30 °C. Soluções padrão de NaClO₃ e NaClO₄ foram preparados de modo a obter as curvas analíticas correspondentes.

4.3.7. Medida de pH, condutividade, amônia, nitrato, nitrito, sulfato, cloro livre e cloro combinado

A medida de pH se deu com uso de um pHmetro da marca QUIMIS[®], sendo calibrado para cada batelada de experimentos com soluções padrões. Para as medidas de condutividade, utilizou-se um condutivímetro da marca Adamo, sendo calibrada a cada batelada de experimento com soluções padrões. O amônio (NH₄⁺), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄²⁻), cloro livre e combinado foram quantificados através do uso de kits comerciais fornecidos pela empresa Alfakit. Estes métodos se baseiam na formação de complexos

coloridos, os quais, com ajuda de um fotocolorímetro permitem quantificar a concentração das espécies supracitadas.

4.3.8. Oxidantes totais

Os oxidantes totais presentes na mistura reacional foram quantificados pela técnica de iodometria. Esta consiste em uma titulação colorimétrica em que os oxidantes totais conseguem oxidar os íons iodetos (incolores) a iodo molecular na presença de amido (formação de um complexo azul). Para cada sequência de medidas, utilizaram-se 10 mL de amostra, aos que se adicionou 1 g de KI e 5 mL de H₂SO₄ (20% em peso) junto com 2 mL de amido como indicador. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, sendo observada a viragem na passagem da solução azul para incolor.¹³⁰

4.3.9. Medida da concentração de água oxigenada

Para a determinação da concentração de água oxigenada, utilizou-se o método colorimétrico baseado na formação de um complexo de cor amarela entre o Ti (IV) e o peróxido de hidrogênio. Numa análise típica, foram utilizados 0,5 mL de amostra com 0,5 mL de oxissulfato de titânio (TiOSO₄) e 4,5 mL de água destilada. As análises foram realizadas com ajuda de um espectrofotômetro de UV-Vis (Modelo Shimadzu UV-1603), no comprimento de onda de 410 nm.¹³¹

4.3.10. Análise de persulfatos

Uma sequência de medições espectrofotométricas foi realizada para determinar a concentração de persulfato produzido nos ânodos de DDB em soluções de eletrolise de Na₂SO₄. Para isto, utilizou-se o método proposto por Liang et al.,¹³² consistente em uma modificação da titulação iodométrica. Aproximadamente 200 µL de amostra, adicionam-se 0,2 g de bicarbonato sódico, 4 g de iodeto potássico e 400 mL de água. O sistema é deixado por 15 minutos para completar o ataque dos persulfatos ao iodeto com a conseguinte formação de iodo (coloração amarela da solução). A medida da concentração de persulfato é realizada com ajuda de um espectrofotômetro modelo 1800 da Shimadzu (Laboratório de Ensino de Química Analítica), através de uma varredura de

absorbância no intervalo de comprimentos de onda de 350 a 600 nm, com o máximo detectado ao redor de 354 nm e um outro pico ao redor de 400 nm.

4.3.12. Testes de ecotoxicidade

As análises de ecotoxicidade foram realizadas mediante avaliação da germinação de sementes de alface do tipo *Lactuca Sativa*. O procedimento consistiu na adição de 4 mL de amostra a um papel de filtro com 20 unidades de sementes de *Lactuca Sativa*. As sementes foram mantidas a 22 °C durante 5 dias.¹³³ Em seguida, contabilizou-se o número de sementes que germinaram e mensurou-se o tamanho das raízes e caule. Registraram-se fotos das sementes.

4.4 Processo de eletrólise

4.4.1. Eletrólise com ânodo de DDB@Si

Os ensaios de eletrólise foram realizados com um volume total de solução de 2 L, com uma concentração de BMImCl de 1 g L⁻¹ e uma concentração de eletrólito suporte Na₂SO₄ de 5 g L⁻¹. As densidades de corrente que se aplicaram foram de 10, 25, 40 e 100 mA cm⁻², no reator tipo filtro prensa descrito anteriormente. Coletaram-se amostras a diferentes intervalos para monitoramento dos parâmetros pH, condutividade, DQO, COT, amônia, nitrato, nitrito, amônia, cloreto, cloraminas, clorato, perclorato, sulfato, peróxido de hidrogênio, oxidantes totais e a concentração de BMImCl. O volume de amostra extraído foi o menor possível com o intuito de minimizar, na medida do possível, o impacto sobre o volume total de solução a ser tratada.

4.4.2. Eletrólise em ânodos de DDB@Si com diferentes taxas sp³/sp²

Os estudos da influência da taxa sp³/sp² foram realizados em ânodos de DDB suportados em silício com taxas de 329 e 175. Os experimentos ocorreram no sistema em batelada anteriormente descrito na UFRN, sendo utilizado um volume de 300 mL em uma solução de 0,25 g L⁻¹ e uma concentração de eletrólito suporte Na₂SO₄ de 14,2 g L⁻¹ (0,5 mol L⁻¹). As densidades de corrente aplicadas foram de 25, 50 e 100 mA cm⁻². Amostras foram recolhidas em diferentes

intervalos de tempo para monitoramento da DQO, COT, especiação de cloro, concentração de BIMI-Cl e avaliação fitotóxica com sementes de *Lactuca Sativa*.

4.4.3. Eletrólise com ânodos de DDB@Nb e cátodo de Ti

Os experimentos com ânodos de DDB suportados em Nb foram realizados em um reator do tipo filtro prensa com entrada e saída do efluente em paralelo. O volume de solução a ser tratada é de 1 L com uma concentração de LI de 0,25 g L⁻¹ e 14,2 g L⁻¹ de Na₂SO₄. Aplicaram-se densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻² no reator do tipo filtro prensa. Os processos de eletrólise foram monitorados em diferentes intervalos de tempo mediante a toma de amostras e avaliação dos parâmetros antes citados.

4.4.4. Eletrólise em reatores em série

Os processos de eletrólise em serie foram realizados mediante o uso de uma solução de efluente de 1 L e concentrações de LI e Na₂SO₄ de 0,25 e 14,2 g L⁻¹. Os ânodos utilizados foram o DDB@Si e Pt-SnO₂-Sb₂O₅@Si com cátodos de titânio e de aço inoxidável 304, respectivamente. As condições em que os experimentos foram realizados se encontram recolhidas na Tabela 7. Como nos casos anteriores, foram recolhidas amostras para diferentes tempos de eletrólise e monitorados os parâmetros convencionais para avaliar a qualidade do processo de tratamento.

Tabela 7- Condições utilizadas na realização dos experimentos com dois reatores em serie

Experimento	Ânodo 1	Ânodo 2	Densidade de corrente reator 1 / mA cm ⁻²	Densidade de corrente reator 2 / mA cm ⁻²
1	DDB@Nb	Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ @Ti	25	25
2	DDB@Nb	Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ @Ti	25	50
3	DDB@Nb	Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ @Ti	50	25
4	Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ @Ti	DDB@Nb	25	25
5	Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ @Ti	DDB@Nb	25	50
6	Pt-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ @Ti	DDB@Nb	50	25

4.5. Cálculos dos parâmetros do processo

4.5.1. Voltametria e curvas de polarização linear

Para os ensaios de voltametria e curvas de polarização linear foi utilizada um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 (Metrhom). Utilizou-se uma área ativa de 1 cm² de eletrodo. O eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3mol L⁻¹) e um fio de platina como contra-eletrodo. Os voltamogramas foram realizados entre -1 a 2,1 V vs. Ag/AgCl para o ânodo de DDB e entre 0,17 a 1,7 vs. Ag/AgCl para o ânodo de Pt-SnO₂-Sb₂O₅. A velocidade de varredura aplicada foi de 50 mV s⁻¹. A concentração de LI utilizada foi de 0,25 g L⁻¹, com uma concentração de Na₂SO₄, eletrólito suporte, de 14,2 g L⁻¹ (0,1 mol L⁻¹).

4.5.2. Cálculo da eficiência de corrente

A eficiência de corrente (EC) do processo de degradação do BIMIcI pode ser estimada a partir do decréscimo no COT para diferentes tempos de degradação, através da aplicação da Equação 22, onde (COT)_t é o carbono orgânico para um instante de tempo t, (COT)_{t+Δt} é o carbono orgânico para o seguinte instante de tempo t + Δt, F é a constante de Faraday (96485 C/mol), V é o volume de efluente alvo e I é a densidade de corrente aplicada. O fator de 2,67 é a relação entre DQO e COT.¹³⁴ Este parâmetro permite estudar a fração de carga aplicada que é utilizada, de fato, para reduzir a carga orgânica da solução.

$$EC = \frac{2,67 \cdot [(COT)_t - (COT)_{t+\Delta t}] \cdot F \cdot V}{8 \cdot I \cdot \Delta t} \quad (22)$$

4.5.3. Cálculo da carga específica

O cálculo da carga específica (Q) se realiza a partir da corrente utilizada (estimada a partir da densidade de corrente, j, e da área do eletrodo, A), multiplicada pelo tempo de aplicação do processo de tratamento (t) e normalizada pelo volume do reator (V_R, Equação 23).⁸²

$$Q = \frac{j \cdot A \cdot t}{V_R} \quad (23)$$

4.5.4. Consumo energético do reator

A estimação do consumo energético do reator eletroquímica é realizada mediante a Equação 24, onde P_{RE} (kWh m^{-3}) é a potência por unidade de volume e E é a voltagem.

$$P_{RE} = \frac{E \cdot j \cdot A \cdot t}{V_R} \quad (24)$$

4.5.5. Esquema de coleta

A seguir na Figura 12 se apresenta o esquema seguido para realizar as coletas realizadas ao longo dos diferentes trabalhos apresentados.

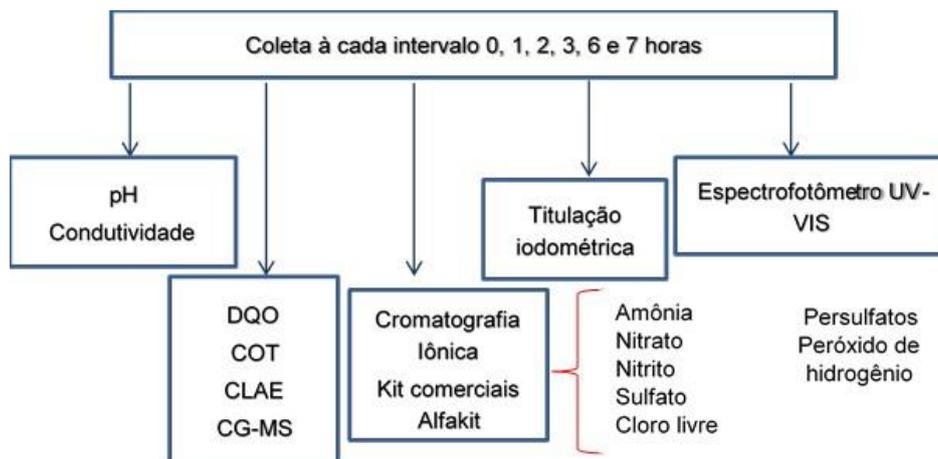


Figura 12- Esquema das análises realizadas nos diferentes estudos realizados

Capítulo 5

Resultados e discussão. Influência da densidade de corrente sobre o processo de degradação do BMImCl

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO. INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE SOBRE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO BMImCl

Antes de iniciar os estudos de degradação do BMImCl para diferentes densidades de corrente no reator, foi avaliada a DBO_5 das soluções do LI com uma concentração de 1 g L^{-1} . Obteve-se um valor de 5 mg L^{-1} , enquanto a DQO correspondente teve um valor médio de 814 mg L^{-1} . Uma forma clássica de avaliar a biodegradabilidade de um poluente é através da razão DQO/DBO_5 , cujo valor para o BMImCl é de 162,8, valor que demonstra o caráter de poluente persistente ao meio ambiente do LI.¹³⁵ Ao longo deste capítulo de resultados e discussão serão apresentados os resultados correspondentes à influência da densidade de corrente para o ânodo de DDB@Si no modo de fluxo contínuo sobre os diferentes parâmetros monitorados durante o processo de degradação.

A Figura 13 apresenta a evolução da concentração de BMImCl, DQO e COT durante o processo de eletrólise para as diferentes densidades de corrente. Como esperado nas Figs. 13a e 13b, observa-se uma queda nas concentrações do LI e do COT à medida que a eletrólise se desenvolve, sendo a queda mais acentuada às maiores densidades de corrente. Deixando do lado todos os processos que possam estar envolvidos no processo de degradação, seja por via de oxidação direta do composto sobre a superfície do eletrodo, ou pela ação dos radicais hidroxila direta ou indiretamente através da geração de oxidantes como persulfatos, peróxido de hidrogênio, ozônio, etc., uma maior densidade de corrente permite um maior desenvolvimento das rotas de degradação.

A forma das curvas de degradação apresentadas nas Figs. 13a e 13b evidenciam cinéticas de degradação do LI e do COT de ordem zero, cujas constantes se encontram recolhidas na Tabela 8. Os valores apresentados confirmam a degradação mais rápida do LI e do COT conforme a densidade de corrente aplicada ao sistema se incrementa. Uma cinética de ordem zero é típica de sistemas onde o poluente se encontra em uma concentração suficientemente elevada para que a variação deste seja negligenciável na equação de velocidade.¹³⁶ Esta situação não é comum na concentração de poluente utilizada

neste trabalho, de forma que há necessidade de uma explanação mais profunda que será vista na análise dos resultados da eficiência de corrente.

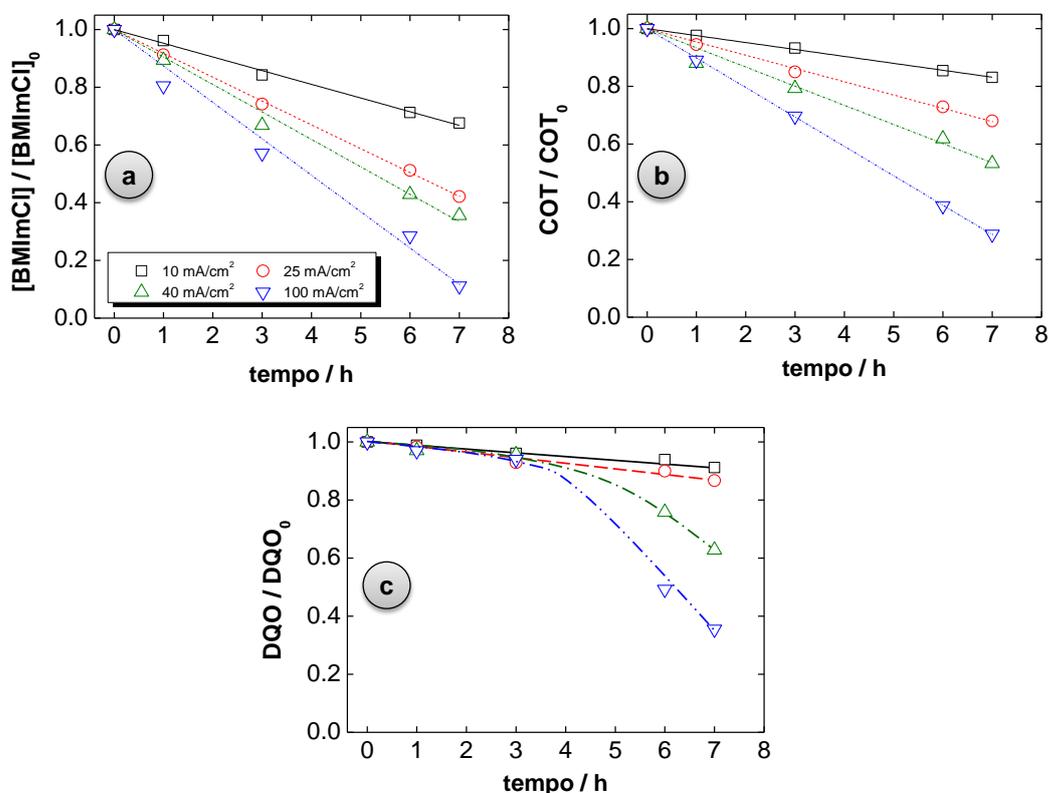


Figura 13- Evolução temporal da: a) concentração de BMImCl; b) COT, e c) DQO durante o processo de eletrólise para as diferentes densidades de corrente ($BMImCl_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$; $COT_0 = 550 \text{ mg L}^{-1}$; $DQO_0 = 820 \text{ mg L}^{-1}$; $pH_0 = 5,5$ com experimentos realizados a uma vazão de 24 L h^{-1})

Tabela 8 - Valor das constantes cinéticas de degradação de ordem zero do BMImCl e do COT.

Densidade de corrente aplicada / mA cm^{-2}	Constante de degradação do BMImCl / $\text{mg h}^{-1} \text{ L}^{-1}$	Constante de degradação TOC / $\text{mg h}^{-1} \text{ L}^{-1}$
10	47,43	13,22
25	82,57	25,30
40	95,16	36,51
100	126,2	56,09

Densidades de correntes mais elevadas também reduzem mais rapidamente a demanda química de oxigênio como pode ser visto na Fig. 12c. No entanto, comparando o decaimento da DQO com os valores de COT, esta é menor do que o esperado. Em geral, observa-se uma queda da DQO muito escassa nos tempos iniciais e para as densidades de corrente menores, sendo visualizado um decaimento maior só para os tempos mais avançados às densidades de corrente maiores. Este comportamento pode obedecer a vários fatores, tais como a presença de interferentes como o peróxido de hidrogênio e nitritos, que podem levar a leituras “falsas” da DQO. Outra explicação possível é a dificuldade em oxidar o líquido iônico. Sabe-se que determinados compostos são mais resistentes a serem oxidados pelo dicromato, tal como piridínio e compostos relacionados.¹²⁷ É possível que o BMIm⁺ apresente certa resistência para ser oxidados pelos reagentes de DQO.

O carbono orgânico total inicial de todo o experimento foi de cerca de 550 mg L⁻¹, muito próximo do valor teórico. De acordo com esse teor de carbono, a DQO correspondente deveria ser cerca de 1468 mg de O₂ L⁻¹ (a relação entre a DQO e o COT é de 2,67). O valor medido inicial foi sempre em torno de 820 mg L⁻¹, quase metade do valor esperado, o que de fato pode ser uma indicação da persistência do BMIm⁺ a ser oxidado pelo dicromato de potássio. Como o BMIm é atacado pelos oxidantes gerados no DDB, pode esperar-se que surjam compostos mais “facilmente” oxidáveis pelos reagentes da DQO, conduzindo ao lento declínio observado na DQO nas densidades de corrente menores (10 e 25 mA cm⁻²) onde a concentração de LI remanescente é maior. Nas mais altas densidades de corrente, o decaimento lento terá lugar até 3-4 horas, quando o teor de LI ainda é alto (até 75% do inicial). Em seguida, a concentração mais baixa do LI permite visualizar uma diminuição mais acentuada na DQO já que os compostos mais facilmente oxidáveis pelos reagentes da DQO estão sendo eliminados pela ação do DDB.

Apesar da aparente ação mais efetiva do DDB às maiores densidades de corrente, é interessante também avaliar a eficiência de corrente do processo. Para isto, em primeiro lugar é avaliada a degradação do COT em função da carga aplicada ao sistema, o que dará uma ideia de como estão sendo utilizados os elétrons disponibilizados ao sistema (Fig. 14a). Para quantificar a eficiência

do sistema, a Figura 14b apresenta os valores da eficiência de corrente em função da carga aplicada para cada uma das densidades de corrente utilizadas no presente estudo.

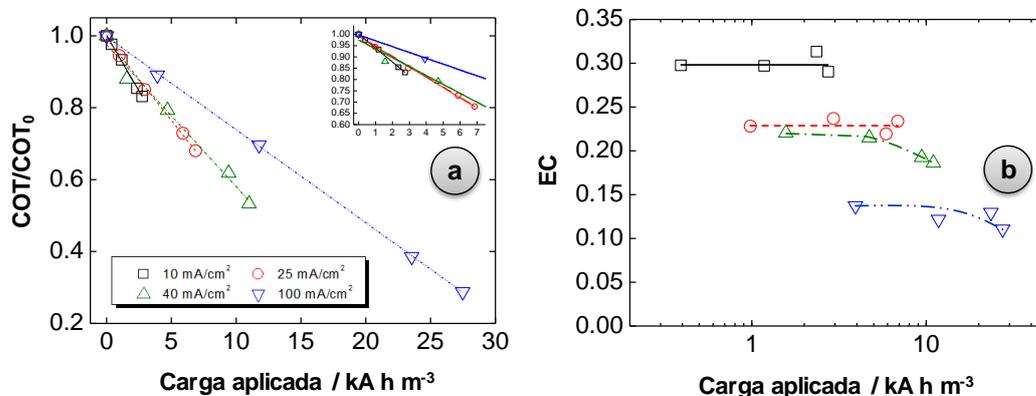


Figura 14- a) Remoção do COT em função da carga aplicada e, b) Influência da densidade de corrente na eficiência de corrente do processo eletroquímico.

Os resultados exibidos na Fig. 13a mostram um cenário em que a mineralização do LI é muito mais eficaz quanto mais baixa a densidade de corrente. Embora as cargas totais aplicadas sejam diferentes, pode-se inferir que a redução do COT é menos eficaz para a maior densidade de corrente, em especial para densidade de corrente de 100 mA cm⁻². Isso implica que há reações paralelas que interferem na remoção do COT (tais como a evolução de oxigênio, a oxidação do nitrogênio do anel imidazólio para nitrato, a oxidação do cloreto, as quais não contribuem ao decaimento da DQO) tornam-se mais presentes com o aumento da densidade da corrente.

Estes fatos são corroborados na Fig. 13b, onde pode ser observada a menor eficiência de corrente quanto maior é a densidade de corrente aplicada ao sistema. O valor mais alto observado se corresponde a 0,3 para uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², enquanto a 100 mA cm⁻² a eficiência de corrente já começa em um valor de 0,14 e no final do processo chega a atingir um valor mínimo de praticamente 0,10. A alta voltagem aplicada ao sistema (cerca de 6 V à 10 mA cm⁻², 7,5 V à 25 mA cm⁻², de 8,4 V à 40 mA cm⁻² e, finalmente 12 V à 100 mA cm⁻²), de fato, favorece a reação de evolução de oxigênio. Um fenômeno extra que pode contribuir à limitada eficiência da degradação do BMImCl é a carga positiva do cátion imidazólio. Esta pode exercer um efeito de repulsão

eletrônica para com a superfície do eletrodo, tal como observado para a oxidação de amônio sobre a superfície do DDB,¹³⁷ o que limita a via de oxidação direta, favorecendo as rotas indiretas. Finalmente, é interessante a observação da queda para as densidades de corrente mais altas (40 e 100 mA cm⁻²) para as cargas mais altas aplicadas, o que coincide com os valores mais reduzidos do COT, de forma que estas podem indicar o começo das limitações de transferência de matéria.

Para avaliar a densidade de corrente limite, foi realizado um experimento com o par redox ferri/ferrocianeto seguindo a metodologia descrita por Lobato et al.,¹³⁸ obtendo-se um valor de 14,1 mA cm⁻² para a concentração inicial de COT de 550 mg L⁻¹. Cabe, portanto, pensar que a maior parte dos experimentos aconteceram em regime limitado pela transferência de massa, em cujo caso, a oxidação indireta desempenha um importante rol nos processos de degradação do poluente. Neste sentido, a Figura 15 apresenta a evolução da concentração total de oxidantes, a quantidade remanescente de sulfatos e a concentração de peróxido de hidrogênio.

Como pode ser observado, a concentração de oxidantes se incrementa continuamente com o tempo devido à constante geração de espécies oxidantes no ânodo, de uma forma mais intensa quanto maior seja a densidade de corrente. Dentre eles, poderia se esperar uma participação importante do ânion peroxodissulfato (S₂O₈²⁻, Equação 25) e as espécies de cloro ativo (Cl₂, HClO e ClO⁻) geradas da eletroxidação do cloreto. Neste sentido, a Figura 14b apresenta a porcentagem de SO₄²⁻. Quanto maior é densidade de corrente, menor é a porcentagem de sulfato que permanece no meio de reação, o que pode ser indicativo da geração de uma quantidade maior do oxidante forte peroxodissulfato.¹³⁹ Assumindo um mecanismo simplificado de degradação da matéria orgânica, consistente na reação entre esta e os oxidantes, a combinação da crescente concentração de oxidantes com a decrescente de matéria orgânica poderia levar à observada pseudo-cinética de ordem zero observada na concentração do BMImCl e COT.



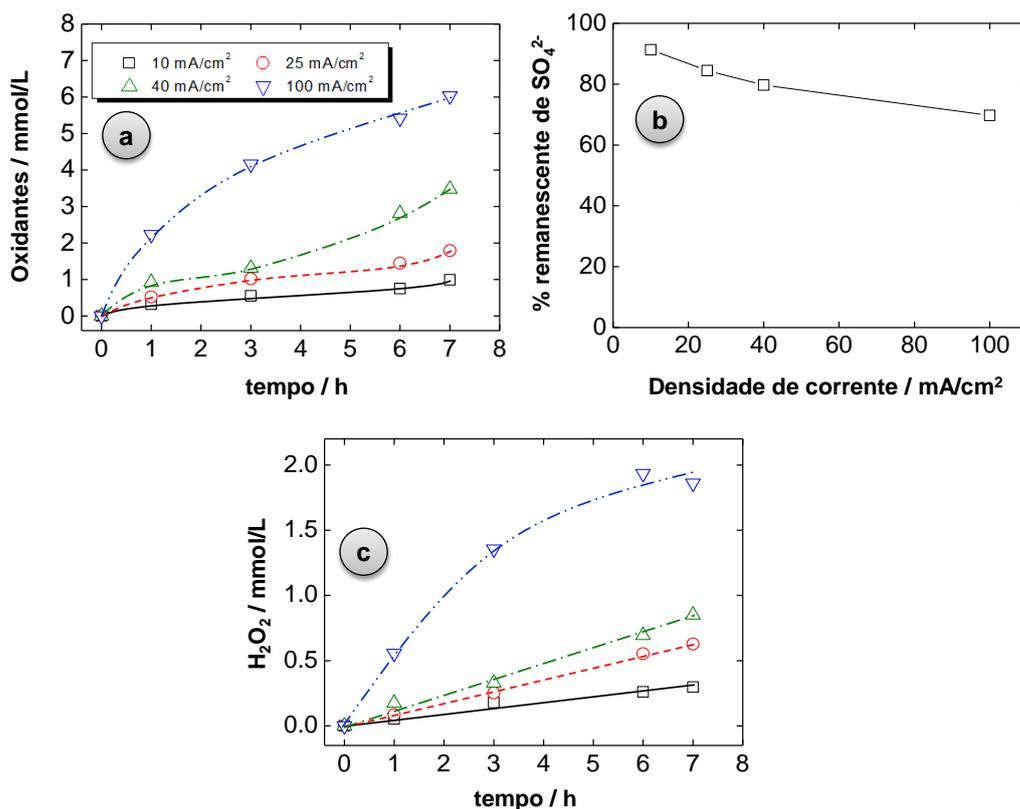


Figura 15- a) Concentração de oxidantes durante o processo de eletrólise às diferentes densidades de corrente, b) Porcentagem remanescente de SO₄²⁻ ao final dos experimentos de eletrólise e, c) Concentração de H₂O₂.

A Figura 14c apresenta a evolução da concentração de peróxido de hidrogênio durante o processo de eletrólise às diferentes densidades de corrente. Esta espécie pode ser gerada pela via da oxidação direta da água (Equação 26),¹¹⁷ ou pela recombinação de dois radicais hidroxila previamente gerados na eletrólise da molécula de água (Equação 27). Quanto mais alta for a densidade de corrente aplicada ao sistema, mais se favorecem estas reações, já seja pela geração direta ou pela recombinação dos radicais hidroxila (espera-se que se gerem uma maior quantidade quanto mais alta for a densidade de corrente),¹⁴⁰ conduzindo à tendência observada na Fig. 14c.



Tendo em vista a presença de nitrogênio na estrutura do BMImCl, é interessante identificar e quantificar a presença de espécies de nitrogênio inorgânico que possam surgir no meio reacional. A Figura 16 apresenta a evolução do N-NH_4^+ e N-NO_3^- para as diferentes densidades de corrente em função do tempo de eletrólise.

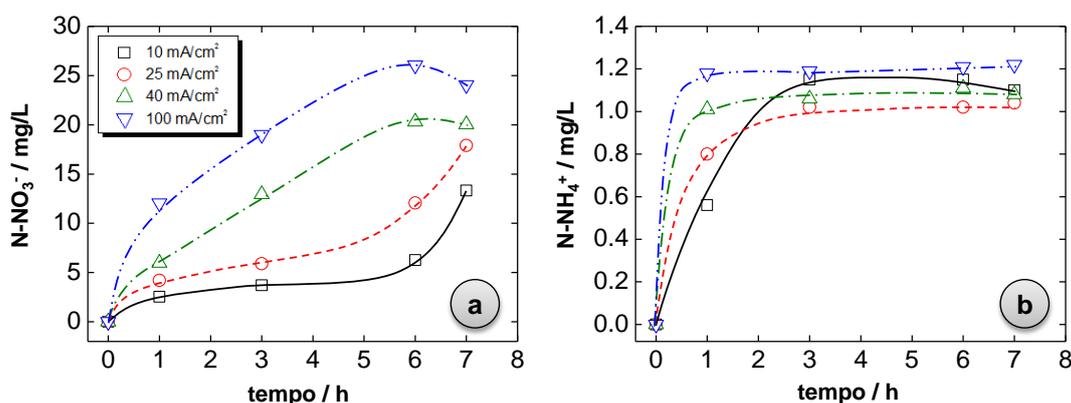


Figura 16- (a)Variação da concentração de nitrato e, (b) da concentração de amônia durante a eletrólise do BMImCl a diferentes densidades de corrente.

Como pode ser visto na Fig. 16a, existe uma formação importante de ânions nitratos durante a eletroxidação do LI. De acordo com a literatura, o nitrogênio presente em compostos orgânicos é transformado principalmente a nitrato pela oxidativa direta ou indireta do DDB.^{141–143} Independentemente da densidade de corrente aplicada, existe geração de nitratos desde o começo do processo, se bem as tendências apresentadas para cada densidade de corrente são diferentes. A 10 e 25 mA cm^{-2} a geração inicial de nitratos é lenta, o que pode ser devido à dificuldade em quebrar as ligações que envolvem ao átomo de N, ainda mais na presença de deslocalização da carga positiva entre os dois nitrogênios no anel imidazólio. Quando o processo é conduzido em altas densidades de corrente, maiores quantidades de oxidantes são geradas, o que permite a clivagem das ligações envolvendo ao átomo de N com a consequente elevação da concentração de nitratos. No final do processo de eletrolise, a concentração de nitratos atenua seu crescimento e chega a diminuir levemente. Tal tendência já foi observada em outros estudos de degradação da cafeína¹³⁷ e do herbicida glifosato.¹⁴¹ O nitrato pode reduzir-se no cátodo de aço inoxidável do reator eletroquímico conduzindo à formação de amônio.

A concentração de amônio está apresentada na Fig. 16b. Como pode ser visto, a sua concentração aumenta de forma mais intensa nas primeiras horas de degradação. No entanto, a concentração de amônia tende para um valor assintótico independentemente da densidade de corrente aplicada (1-1,2 mg de $\text{N-NH}_4^+ \text{L}^{-1}$). Uma possível explicação seria a dessorção do amônio gerado, o que poderia ocorrer em meios alcalinos. No entanto, o pH variou entre 3 e 5 ao longo do experimento, descartando este fenômeno. Na formulação do LI, encontra-se o Cl^- como contra-íon, o qual é eletroquimicamente muito ativo na presença de DDB, sendo gerados cloro livre e ácido hipocloroso.^{54,144-146} A combinação de amônio com ácido hipocloroso leva à rápida formação de cloraminas com o conseqüente abatimento na concentração de amônio. A presença de cloraminas é avaliada na Figura 17, onde são apresentadas as evoluções correspondentes das três espécies, mono-, di- e tricloramina.

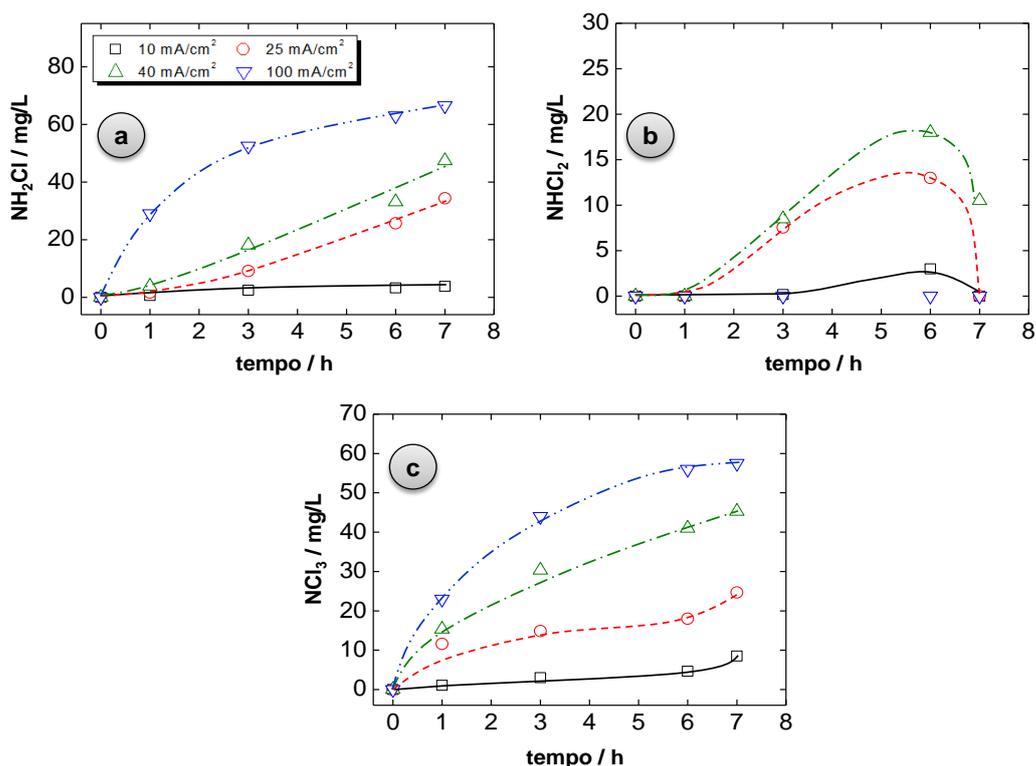


Figura 17- Evolução da concentração de a) monoclорamina, b) dicloramina e, c) tricloramina em função das densidades de correntes durante o processo de eletrólise.

Como pode ser observado, quanto maior é a densidade de corrente, maior é, em geral, a quantidade de cloraminas geradas. Analisando mais em detalhe a tendência de cada espécie, o surgimento das mono- (Fig. 17a) e a tricloraminas (Fig. 17c) é mais intensa que as dicloraminas. As monocloraminas são geradas em maior proporção quanto mais alta é a densidade de corrente devido à maior quantidade gerada de amônio e ácido hipocloroso. As dicloraminas aparecem a 10, 25 e 40 mA cm⁻², com um comportamento típico de intermediário. Quanto maior é a densidade de corrente, maior é quantidade de dicloraminas geradas devido à geração mais intensa de ácido hipocloroso. Em valores de densidade de corrente de 100 mA cm⁻², a ausência de dicloraminas poderia ser explicado pela mais rápida e intensa aparição de espécies ativas de cloro, o que favoreceria a formação de tricloramina imediatamente após a dicloramina. A produção de tricloramina é também notória, especialmente às mais altas densidades de corrente, devido às reações consecutivas da mono- e dicloramina com as maiores quantidades de HClO geradas no ânodo. Também o entorno ácido em que se desenvolvem os experimentos favorecem a formação da tricloramina. As Equações 28 à 30 apresentam as reações de formação das cloraminas.^{52,147,148}



Além da formação das cloraminas derivadas da produção conjunta de amônio e ácido hipocloroso, outras espécies de cloro também podem ser geradas durante a eletroxidação do LI, tais como diferentes espécies oxiclорadas. A Figura 18 apresenta a evolução temporal durante o processo de eletrólise para as diferentes densidades de corrente do cloro livre (ClO⁻), clorato (ClO₃⁻) e perclorato (ClO₄⁻). Como pode ser observado, o cloro livre (expresso como hipoclorito apesar de que a pH ácido se encontra na forma de ácido hipocloroso) é formado rapidamente com independência da densidade de corrente aplicada. A sua formação é proveniente da oxidação anódica do Cl⁻ de acordo com as Equações 31 à 33.

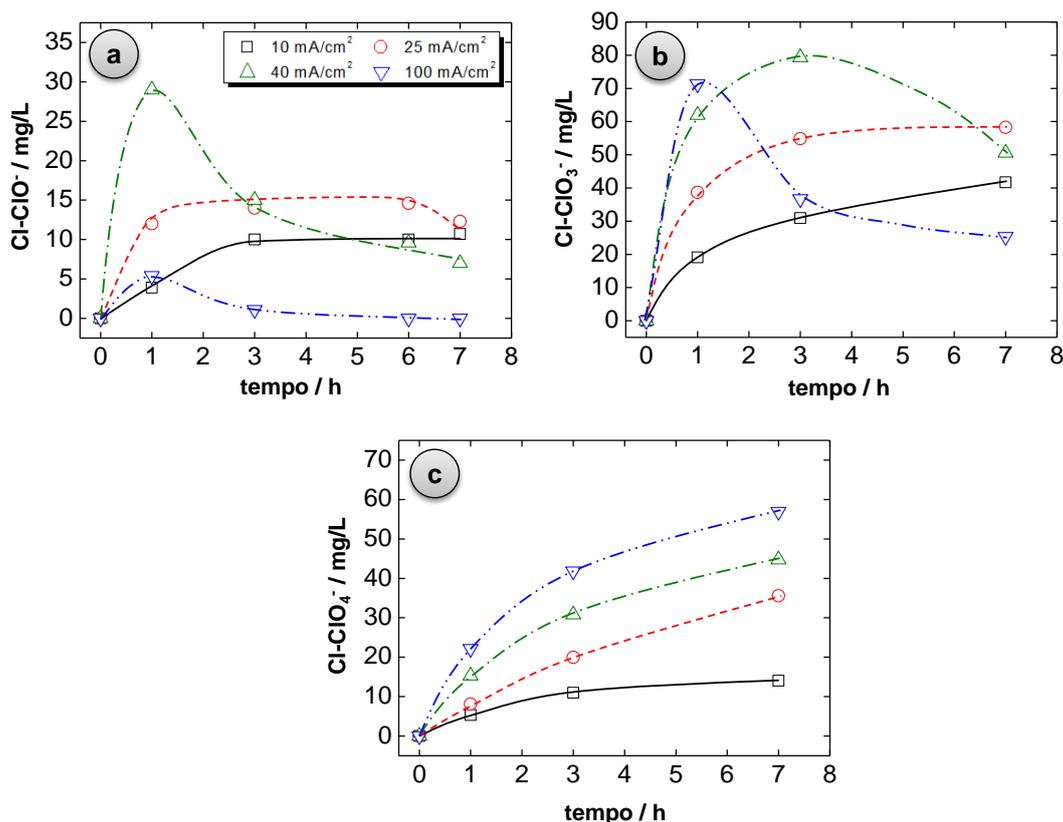
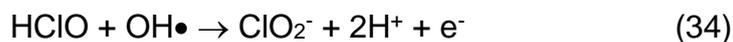
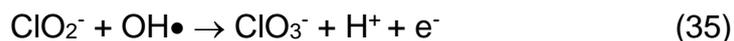


Figura 18- Espécies cloro ativas formadas em função das densidades de corrente aplicadas ao processo de eletroxidação com DDB: a) Cl-CIO⁻, b) Cl-CIO₃⁻ e, c) Cl-CIO₄⁻

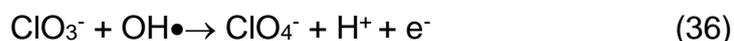


O ácido hipocloroso pode reagir rapidamente com o amônia gerada no cátodo formando as cloraminas, como mostrado na Fig. 17 ou outra espécie clorada mais oxidada, tais como clorato, comportando-se desta forma, como um intermediário. É especialmente visível este comportamento para as densidades de corrente mais elevadas, para as quais a concentração desta espécie diminui significativamente ou chega a desaparecer. A via de formação do clorato é através da ação dos radicais hidroxila sobre o ácido hipocloroso, sendo gerado clorito (não mensurado). Esta espécie é novamente atacada pelos radicais hidroxila até formar o clorato (Equações 34 e 35).





Outras reações como a oxidação direta do ácido hipocloroso a clorato ou a desproporcionamento do ácido hipocloroso também não podem ser desconsideradas tal como mostrado na literatura.¹³⁷ A concentração do clorato cresce significativamente durante os experimentos de eletrólise, como observado na Fig. 18b, especialmente nas densidades de correntes mais elevadas, onde são esperados mais radicais hidroxilas a serem formados. No entanto, a 40 e 100 mA cm⁻² o clorato também se comporta como intermediário, o que se deve à característica desvantajosa que apresentam os eletrodos de DDB de formação de percloratos como resultado da ação dos radicais hidroxila sobre os ânions cloratos no meio de acordo com a Equação 36.



A formação do perclorato é claramente visível durante a eletrólise (Fig. 18c), tanto mais quanto maior é a densidade de corrente, devido à geração mais intensa de radicais hidroxila. Este resultado, de fato, alerta sobre a cautela que tem de ter-se ao serem usados os ânodos de DDB na presença de cloro, já que a presença de cloratos e, especialmente, perclorato resulta ser nociva para a saúde e o meio ambiente.¹⁴⁹ Isto faz necessário o desenvolvimento de estratégias que minimizem a produção deste ânion, tais como a otimização das condições de operação e/ou através da adição de alguns compostos suplementares.⁵³ Com o intuito de ajudar mais no entendimento da especiação do cloro, a Figura 19 apresenta a distribuição de todas as espécies cloradas geradas em função das condições de operação, bem como o remanescente de Cl⁻.

Como pode ser visto, há uma notável tendência para a formação de cloraminas em vez de oxiânions inorgânicos de cloro. Essa tendência é ainda mais perceptível em altas densidades de corrente e em maiores tempos de operação. Esse tipo de comportamento pode ser explicado em combinação com os resultados de nitrato mostrados na Fig.16a. Para valores de densidade de corrente 100 mA cm⁻², os nitratos são rapidamente gerados como consequência da oxidação LI. Estes são reduzidos no cátodo, sendo produzida amônia que

parece combinar-se rapidamente com o cloro livre presente no meio, favorecendo-se a formação de cloro combinado.

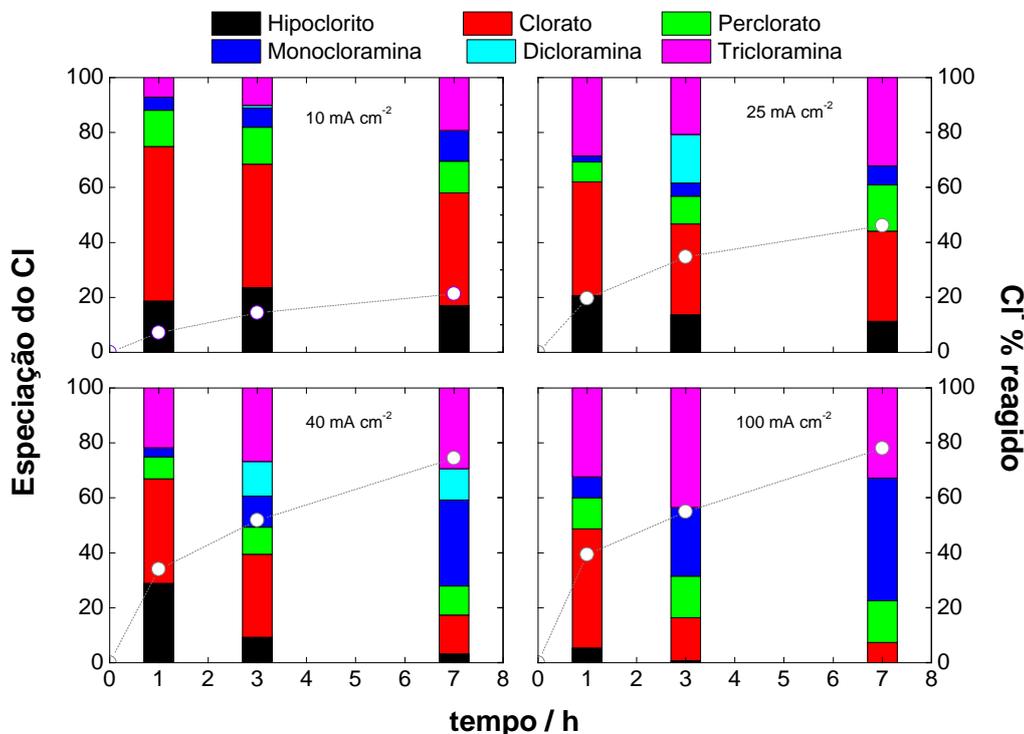


Figura 19- Distribuição das diferentes espécies de cloro em função da densidade de corrente para a eletrólise do LI a diferentes densidades de corrente (○: porcentagem de Cl reagido)

Da mesma forma, quanto maior é o tempo de eletroxidação, maior é a concentração de nitratos, e espera-se que aumente a geração de amônia, e conseqüentemente leva à formação de cloraminas. A Figura 19 também apresenta a porcentagem de Cl⁻ transformado nas espécies acima quantificados. Como esperado, maiores tempos de eletroxidação e densidades de corrente elevam a porcentagem de cloreto reagido. No entanto, em maiores densidades de corrente, essa transformação não é tão intensa, o que pode ser devido à ocorrência de outras reações laterais tais como a evolução de oxigênio, formação de peróxido de hidrogênio e persulfato.

A etapa final deste trabalho de doutorado foi a identificação dos produtos de oxidação. A Figura 20 apresenta os produtos detectados no espectrômetro de

massas junto com um mecanismo simplificado do processo de oxidação do BMImCl.

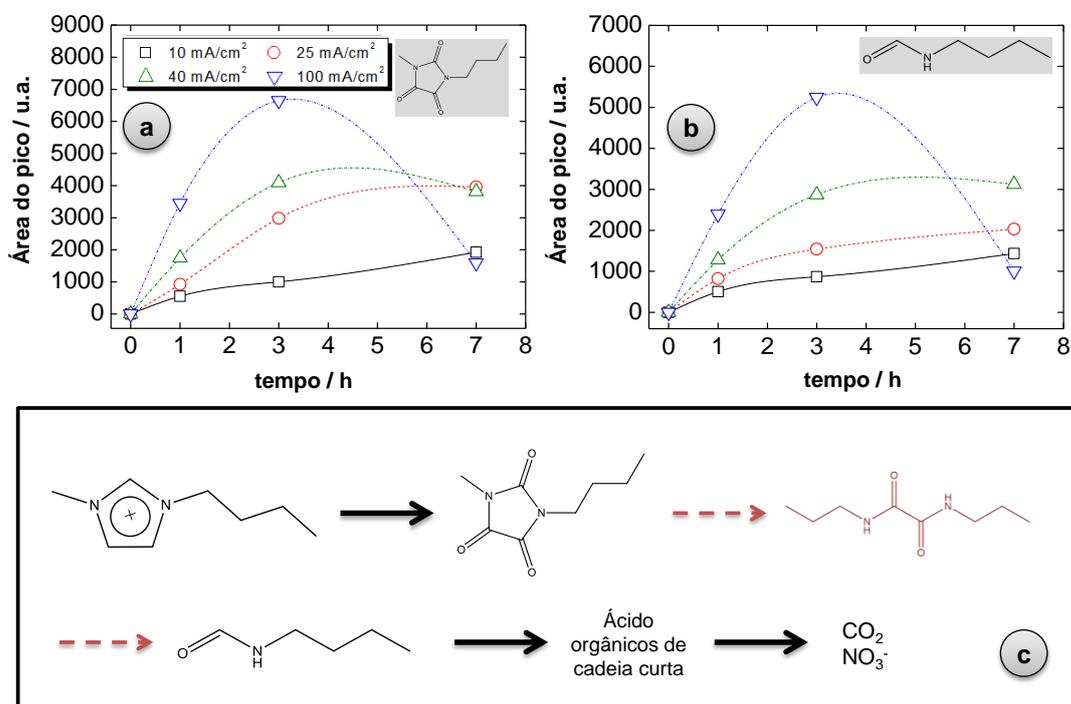


Figura 20- (a) Evolução do intermediário 1-butil-3-metil-2,4,5-trioxo imidazolina (BMTIm), (b) da N-butil-formamida (NBF) durante 7 horas de degradação, e (c) mecanismo proposto da eletroxidação do BMImCl.

Como pode ser observado, os principais produtos de degradação detectados foram 1-butil-2,4,5-trioxoimidazolina (BMTIm) (Fig. 20a) e a N-butilformamida (Fig. 20b) (NBF). A concentração de BMTIM se incrementa com o decorrer do processo de eletrolise a 10 e 25 mA cm⁻² a partir da oxidação do LI. A 40 e 100 mA cm⁻², a ação mais intensa dos oxidantes leva a um aumento rápido até alcançar um valor máximo. A seguir, a concentração começa a decrescer em um comportamento típico de intermediário, o que se atribui à subsequente oxidação a outros compostos. A NBF, composto mais oxidado, também se acumula à 10 e 25 mA cm⁻², enquanto à 40 e 100 mA cm⁻² também se comporta como um intermediário. A NBF poderia continuar degradando-se até a formação de ácidos orgânicos de cadeia curta (não quantificados, embora o pH ácido mensurado ao longo dos experimentos pode ser considerado uma evidencia da presença destes) e a mineralização final. Estes compostos aparecem na rota de degradação proposta por Zhou et al.¹⁵⁰. O composto 1-butil-3-metilureia (BMU)

foi detectado também por estes autores. Entretanto, neste trabalho não foi encontrado regularmente, pelo que não foi realizado o trabalho de quantificação. Apesar da ausência qualificada da BMU, pode ser aceite o mecanismo proposto por Zhou et al.¹⁵⁰ Um resultado muito interessante em função dos resultados apresentados é que este mecanismo parece ser independente da densidade de corrente aplicada (Fig. 20c).

Capítulo 6

Resultados e discussão. Influência das condições hidrodinâmicas no reator sobre o processo de degradação do BMImCl

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS NO REATOR SOBRE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO BMImCl

As características hidrodinâmicas tais como a vazão influenciam diretamente a eficiência de mineralização dos compostos orgânicos, tal como demonstrados em estudos prévios apresentados na literatura.^{151,152} Em geral, os melhores resultados em remoção de compostos orgânicos têm sido obtidos para as condições de maior vazão no reator eletroquímico e, portanto, mais turbulenta, com os valores mais elevados do número de Reynolds. No caso da eletroxidação do BMImCl, não existem registros de trabalhos voltados à análise da influência das condições hidrodinâmicas sobre sua degradação. A Figura 21 apresenta os resultados do processo de degradação do BMImCl para as diferentes vazões estudadas, 6, 15, 24, 48 e 120 L h⁻¹.

Como pode ser observado, para as vazões de 6, 15, 24 e 48 L h⁻¹ a cinética de degradação do BMImCl se ajusta claramente a uma cinética de ordem zero, com base nos mesmos argumentos utilizados para a influência da densidade de corrente. Já à vazão mais elevada, pode ser observado um comportamento diferente. Inicialmente, existe uma redução rápida da concentração do LI, ajustando-se a uma cinética de ordem zero como no caso das vazões anteriores. Para os tempos mais avançados do processo, onde a concentração do BMImCl é sensivelmente menor, é esperável que o processo de degradação se torne mais ineficiente e, conseqüentemente, mais lento. Isto, junto com a possível menor disponibilidade de oxidantes eletrogerados, especialmente os provenientes do cloreto (cloreto já transformado em espécies não ativas de cloro), traduz-se, aparentemente, em uma transição a uma cinética de primeira ordem. Uma tendência similar pode ser observada no caso do carbono orgânico total, onde a degradação a 120 L h⁻¹ apresenta uma transição de ordem zero para primeira ordem nas etapas finais do processo de degradação.

Com relação à própria influência da vazão sobre o processo de degradação, cabe ressaltar que houve baixa influência para as vazões de 6, 15 e 24 L h⁻¹ o processo de degradação apenas resulta afetado por este parâmetro, o que

parece indicar que nestas vazões o mecanismo de degradação não varia. No capítulo anterior foi proposto que a principal via de degradação é a oxidação indireta pela ação dos oxidantes gerados na superfície do DDB e transportados ao volume reacional completo. Pelas altas concentrações de sulfato, é esperável que os persulfatos sejam os principais oxidantes indiretos. Além disto, a carga negativa do sulfato favorece sua atração à superfície anódica. Isto poderia levar a uma geração mantida de persulfatos (sem descartar a ação de outros oxidantes, como cloro ativo, ozônio ou água oxigenada) que em conjunto com o decréscimo na concentração de LI e COT levam à queda com uma pseudo-cinética de ordem zero sem que exista mudança significativa com a vazão.

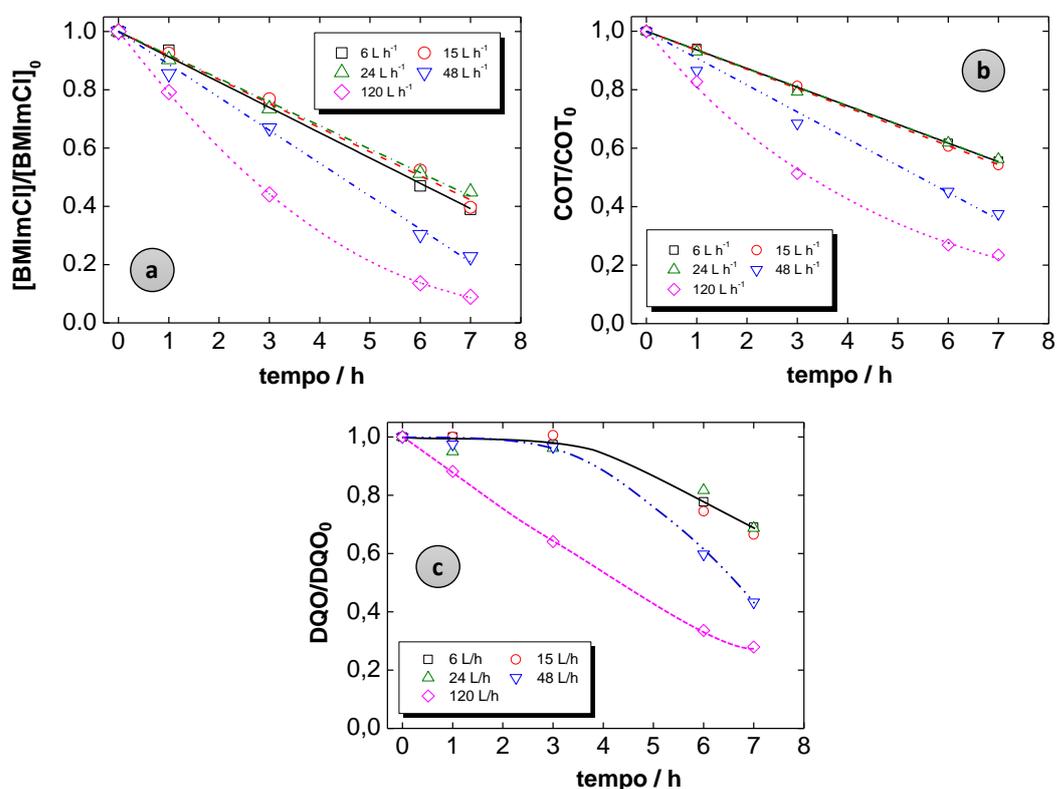


Figura 21- Evolução temporal da: a) concentração de BMImCl; b) COT, e c) DQO durante o processo de eletrólise para as diferentes vazões ($BMImCl_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$; $COT_0 = 550 \text{ mg L}^{-1}$; $DQO_0 = 820 \text{ mg L}^{-1}$; $pH_0 = 5,5$ com experimentos realizados a uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}).

A operação nas vazões mais elevadas de 48 e 120 L h^{-1} acelera efetivamente o processo degradativo. Nestas condições, é possível que a oxidação do BMImCl

seja acelerada pela atuação de outros oxidantes mais eficientes. Nas condições mais turbulentas, os processos de transporte de massa são favorecidos, o que poderia facilitar o acesso do LI e, em geral, dos compostos sucessivamente gerados às proximidades da superfície do eletrodo, onde espécies radiculares, tais como $\text{OH}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{HClO}\cdot$, $\text{SO}_4\cdot^-$ podem atacar e degradar diretamente aos compostos orgânicos.^{153,154} Desta forma, o processo se torna mais eficiente e a degradação mais rápida. Isto é evidenciado na queda já desde o início do tratamento da DQO a diferença das outras vazões onde há certo “atraso” devido à resistência do cátion imidazólio a ser degradado pelos reagentes utilizados na medida da DQO, como comentado no capítulo anterior. Na Figura 21 se apresenta uma representação esquemática do comentado.

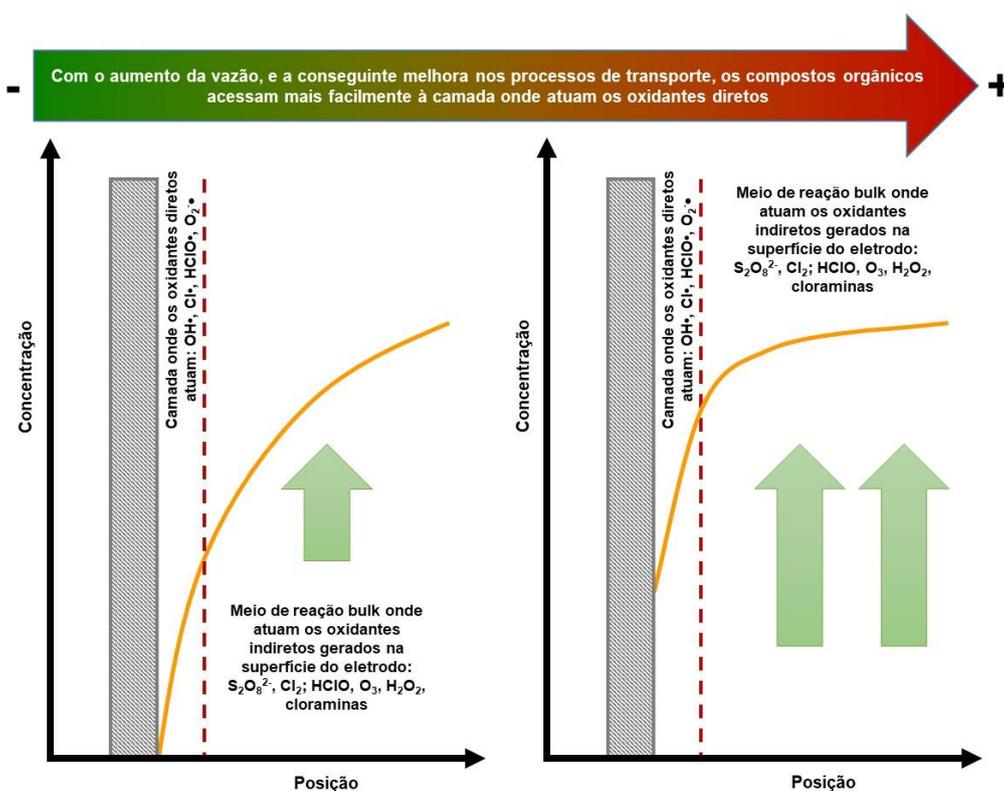


Figura 22- Representação esquemática dos processos que ocorrem no reator em função da vazão.

Para corroborar a melhora nos processos de transporte, a Figura 22 apresenta os valores dos coeficientes de transferência de massa do reator eletroquímico avaliados a partir da aplicação do método ferri/ferrocianeto já citado no capítulo anterior. A Equação 37 permite correlacionar a densidade de corrente limite

(j_{limite} , $A\ m^{-2}$) com o cálculo do coeficiente de transferência de massa (K , $m\ s^{-1}$) a partir do número de elétrons trocados no par redox ($n = 1$), F é a constante de Faraday ($96500\ C\ mol^{-1}$) e C_B é a concentração no seio da solução ($mol\ m^{-3}$).

$$K = \frac{j_{\text{limite}}}{nFC_B} \quad (37)$$

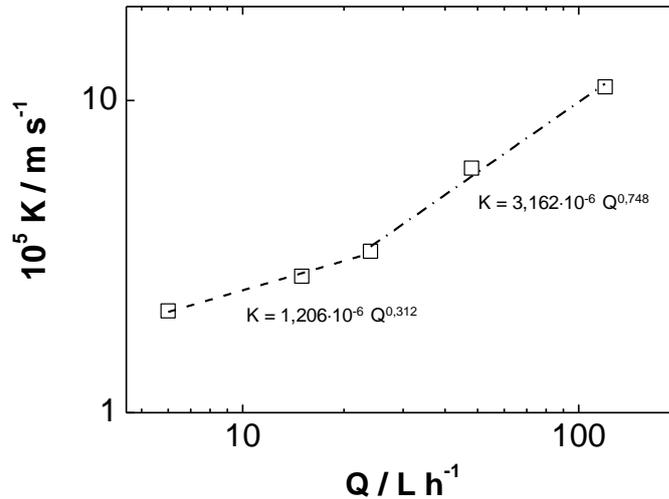


Figura 23- Estimação do coeficiente de transferência de massa para as diferentes vazões utilizadas.

Como esperado, observa-se um aumento no valor do coeficiente de transferência de massa. Isto é devido ao aumento da turbulência dentro do reator com o incremento na vazão utilizada. A Figura 23 e 24 apresenta um cálculo aproximado da velocidade (v_x) e do número de Reynolds médio local, junto com os correspondentes valores médios estimados a partir das Equações 37 e 38, onde L é o comprimento do canal do reator e x representa a posição dentro dele.

$$\overline{Re} = \frac{\int_0^L Re_x dx}{L} \quad (37)$$

$$\overline{v} = \frac{\int_0^L v_x dx}{L} \quad (38)$$

A estimação da velocidade pontual se realiza mediante a aplicação da Equação 39, onde Q é a vazão volumétrica utilizada, S é a seção transversal, W é a largura do canal e H é a altura do mesmo ($H = 0,5$ cm). Pela geometria do reator, W varia ao longo do comprimento do reator. Uma representação esquemática do reator é apresentada na Figura 23, junto com os perfis de velocidade local e de Reynolds local. Para a estimação da velocidade local e do número de Re , utilizaram-se as Equações 39 e 40, onde W_x é a largura do canal para cada posição, calculado através da Equação 41 (R é o raio da abertura do reator, 5 cm), D_e é o diâmetro equivalente, calculado a partir da Equação 42, onde ρ é a densidade do meio e μ a viscosidade deste.

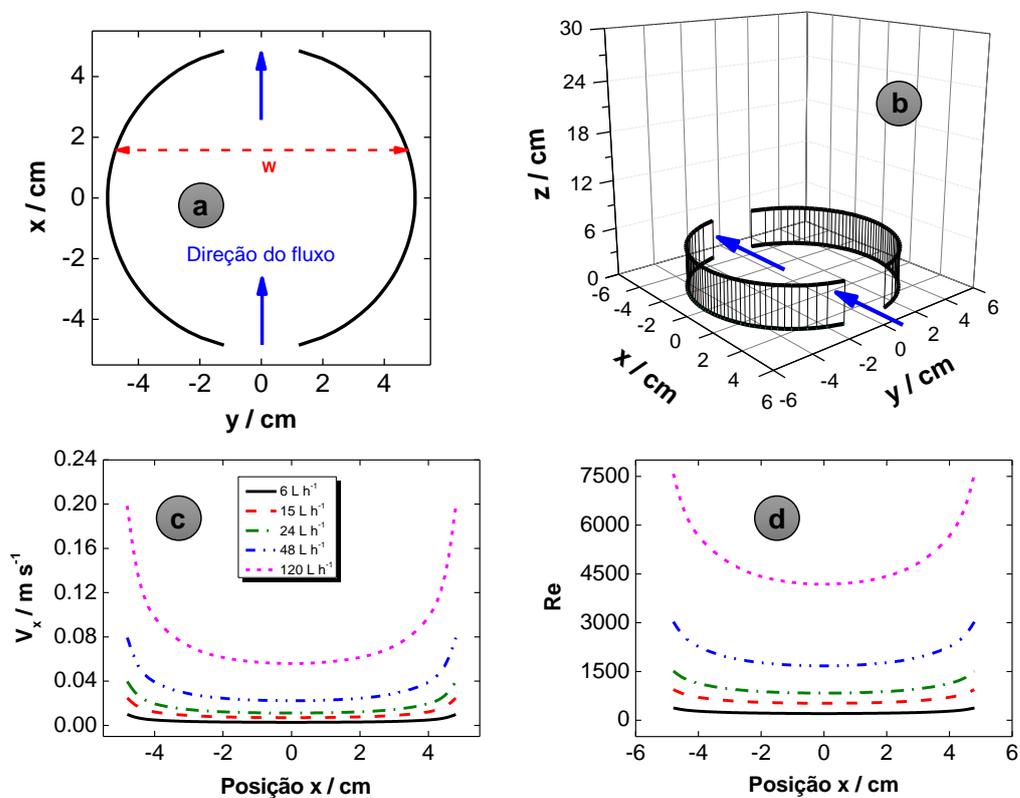


Figura 24 - Representação esquemática do reator em: a) duas dimensões, e b) três dimensões que dão lugar aos perfis de: c) velocidade e d) número de Reynolds pontuais.

$$v_x = \frac{Q \left(\frac{m^3}{s} \right)}{W_x H} \quad (39)$$

$$Re_x = \frac{v_x D_e \rho}{\mu} \quad (40)$$

$$W_x = 2\sqrt{R^2 - x^2} \quad (41)$$

$$D_e = \frac{4S}{P_m} = \frac{4W_x H}{2W_x + 2H} = \frac{2W_x H}{W_x + H} \quad (42)$$

Como pode ser observado, existe um perfil de velocidade e de Re dentro do reator, com valores máximos nas entradas e saídas onde a seção transversal se torna mínima, enquanto na região central a velocidade e Re atingem os valores mínimos. Mediante a aplicação das Equações 37 e 38 é possível estimar as velocidades e Re médios, recolhidos na Tabela 9.

Tabela 9- Valores médios da velocidade e do número de Reynolds para cada vazão.

Vazão / L h ⁻¹	Velocidade média / m s ⁻¹	Reynolds médio
6	0,0038	243,1
15	0,0095	607,8
24	0,0152	972,2
48	0,0304	1944,9
120	0,0756	4862,2

Como pode ser observado, o sistema opera em regime laminar para as vazões menores e varia para regime turbulento para as vazões maiores (Re > 2000 para escoamentos entre placas paralelas).¹³⁸ O número de Re observado explica a degradação mais eficiente alcançada em maiores vazões e sua transição do regime laminar para o turbulento seria responsável pela mudança na dependência do coeficiente de transferência de massa com a vazão. Em função dos resultados apresentados é possível avaliar a eficiência do processo de degradação. A Figura 24 apresenta os valores correspondentes da eficácia de degradação com o tempo e a carga aplicada para as diferentes vazões utilizadas junto com a eficiência de corrente global, calculada mediante as concentrações do COT no início e no fim do processo do tratamento. Como esperado, a

eficiência de corrente para as vazões de 6, 15 e 24 L h⁻¹ é parecida devido ao similar mecanismo de degradação. Já nas vazões mais elevadas, a eficiência de corrente começa com valores superiores que vão reduzindo-se ao longo do tratamento. Isto é devido à menor disponibilidade do substrato orgânico e o conseguinte começo de limitações de transporte, evidenciadas pela transição de uma cinética de degradação de ordem zero para os tempos iniciais até uma cinética de primeira ordem. Contudo, o processo degradativo à maior vazão é, no global, mais eficaz que os processos às vazões menores, devido à possível ação direta dos oxidantes gerados na superfície do ânodo, o que é mais evidente nos instantes iniciais do processo de degradação.

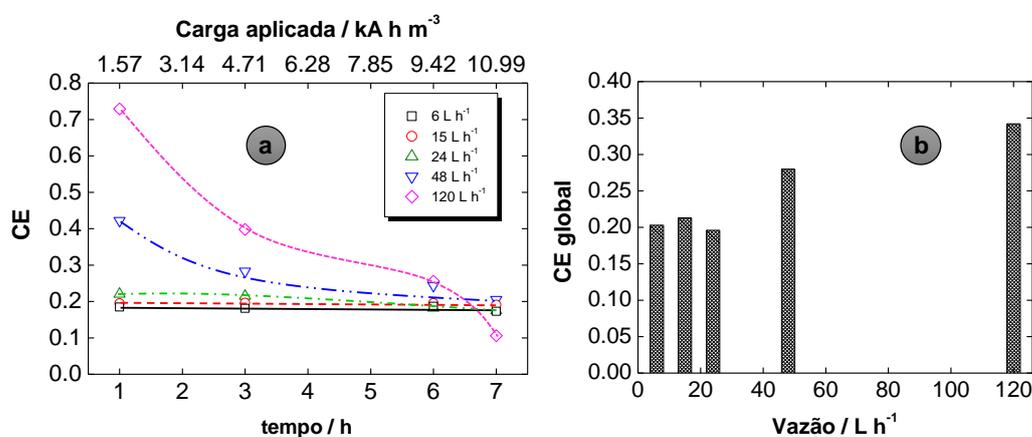


Figura 25- a) Evolução da eficiência de corrente com o tempo para os diferentes tempos e cargas aplicadas no processo degradativo e b) eficiência de corrente global para as diferentes vazões alimento ao reator.

A Figura 25 apresenta a evolução temporal da concentração de oxidantes (Fig. 25a), peróxido de hidrogênio (Fig. 25b) e persulfatos (Fig. 25c). É importante destacar que as concentrações de oxidantes e peróxido de hidrogênio foram medidas durante o experimento de eletrólise do LI, enquanto a medição dos persulfatos foi realizada especificamente em um experimento separado de eletrólise de sulfato de sódio. As Figs. 25a e 25b revelam uma maior concentração de oxidantes e peróxido de hidrogênio eletrogerados no ânodo, com concentrações similares independentemente da vazão, para os valores inferiores de 6, 15 e 24 L h⁻¹. Isto indicaria uma mesma velocidade de geração destas espécies e poderia explicar a similar velocidade de degradação do LI e

do COT em função de um processo controlado pela ação dos oxidantes eletrogerados no meio reacional. Para as vazões mais elevadas, observa-se menores valores tanto de oxidantes totais quanto de peróxido de hidrogênio. Isto poderia ser uma evidência de uma ação oxidativa direta sobre o LI e COT mediante a ação de espécies radicalares como as citadas anteriormente. Com a melhora do transporte dos poluentes até a superfície anódica, as espécies radicalares, principalmente os radicais hidroxila, atuam diretamente sobre estes. Isto reduz a quantidade de oxidantes detectados na solução.

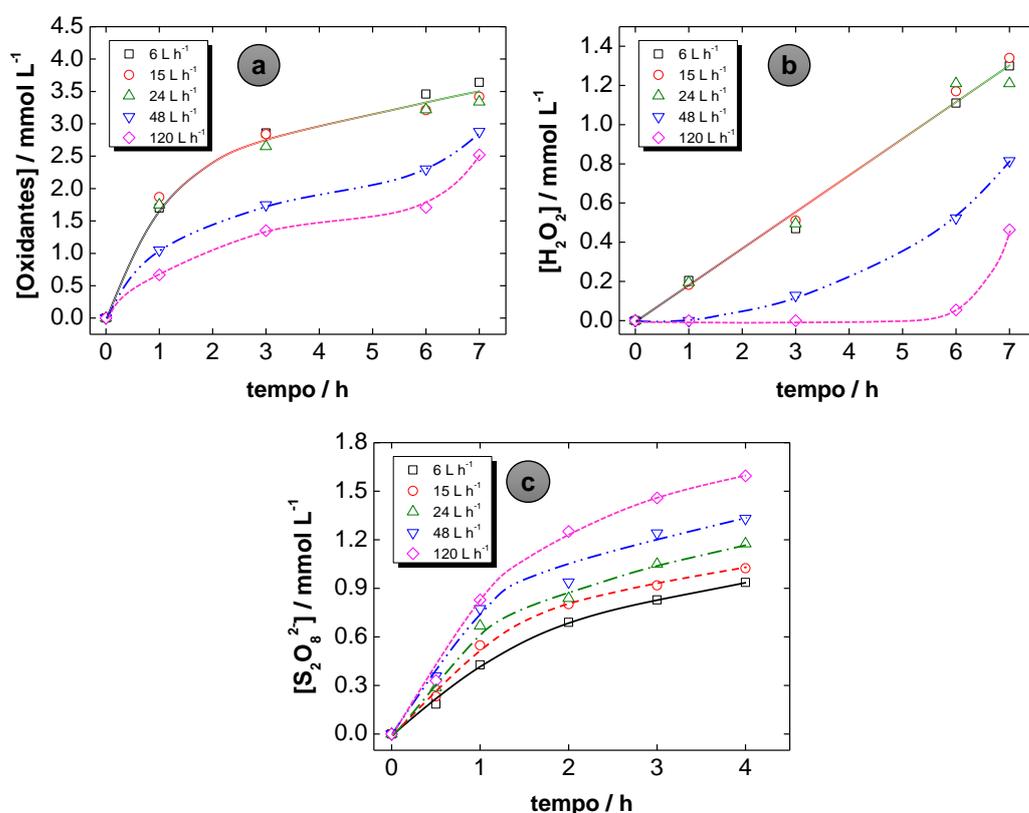


Figura 26- Evolução temporal da: a) concentração de oxidantes e b) concentração de peróxido de hidrogênio durante o tratamento; e c) concentração de persulfatos em um experimento de eletrólise de sulfato de sódio para as diferentes vazões de alimentação ao reator.

No caso dos persulfatos, o comportamento apresentado na Fig. 25c é diferente. Neste caso, na ausência de poluentes, a melhora no transporte dos sulfatos aumenta a geração de persulfatos. Como apresentado na Equação 25, eles são gerados diretamente pela oxidação do sulfato na superfície do ânodo. A melhora

no transporte dos sulfatos permite chegar até a superfície do ânodo e consequentemente uma geração maior de $S_2O_8^{2-}$.

A Figura 26 apresenta a evolução das espécies de nitrogênio no meio de reação. Como pode ser observado na Fig. 26a, existe uma geração mais intensa de nitrato ao aumentar a vazão, especialmente para as vazões mais elevadas de 48 e 120 $L h^{-1}$. Como comentado no capítulo anterior, os nitratos são gerados como produto da oxidação do nitrogênio presente no BMImCl, o que evidencia novamente a degradação mais rápida do LI.

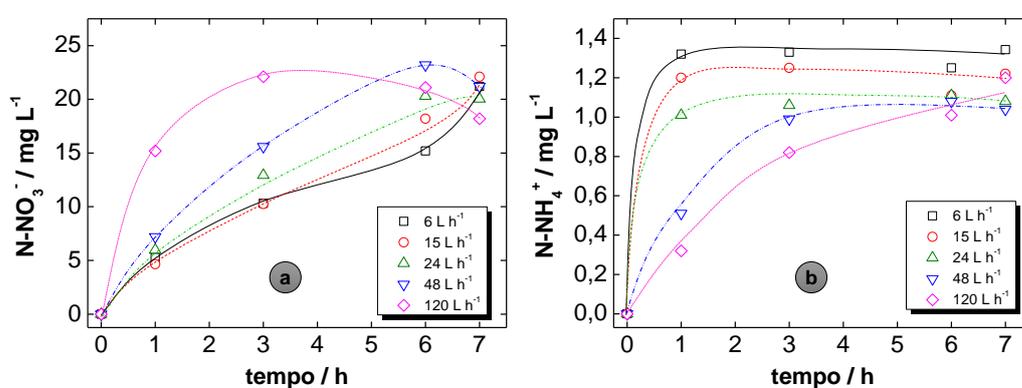


Figura 27- (a)Variação da concentração de nitrato e, (b) da concentração de amônia durante a eletrólise do BMImCl às diferentes vazões de alimentação ao reator

No caso do amônio apresentado na Fig. 26b, a geração segue a tendência contrária ao nitrato, com uma geração menos intensa quanto maior é a vazão de alimentação ao reator. Como citado no capítulo anterior, o amônio é gerado pela eletro-redução do nitrato no cátodo. Em princípio, isto indicaria que a reação de produção de amônia ocorre a menor velocidade com a vazão de alimentação, o que, de certa forma, parece ser incoerente se consideramos que o transporte de massa é favorecido com a vazão. Dois podem ser os motivos que levem a este comportamento. Por um lado, com o aumento da vazão diminui o tempo de contato (residência) da solução com os eletrodos, o que em base a uma cinética limitada de redução do nitrato levaria a uma menor formação de amônio. Por outro lado, sabe-se que o amônio na presença de espécies ativas de cloro pode evoluir à formação de cloraminas. Neste sentido, a Figura 27 apresenta os

resultados correspondentes à evolução da concentração das cloraminas com o tempo de eletrólise para as diferentes vazões.

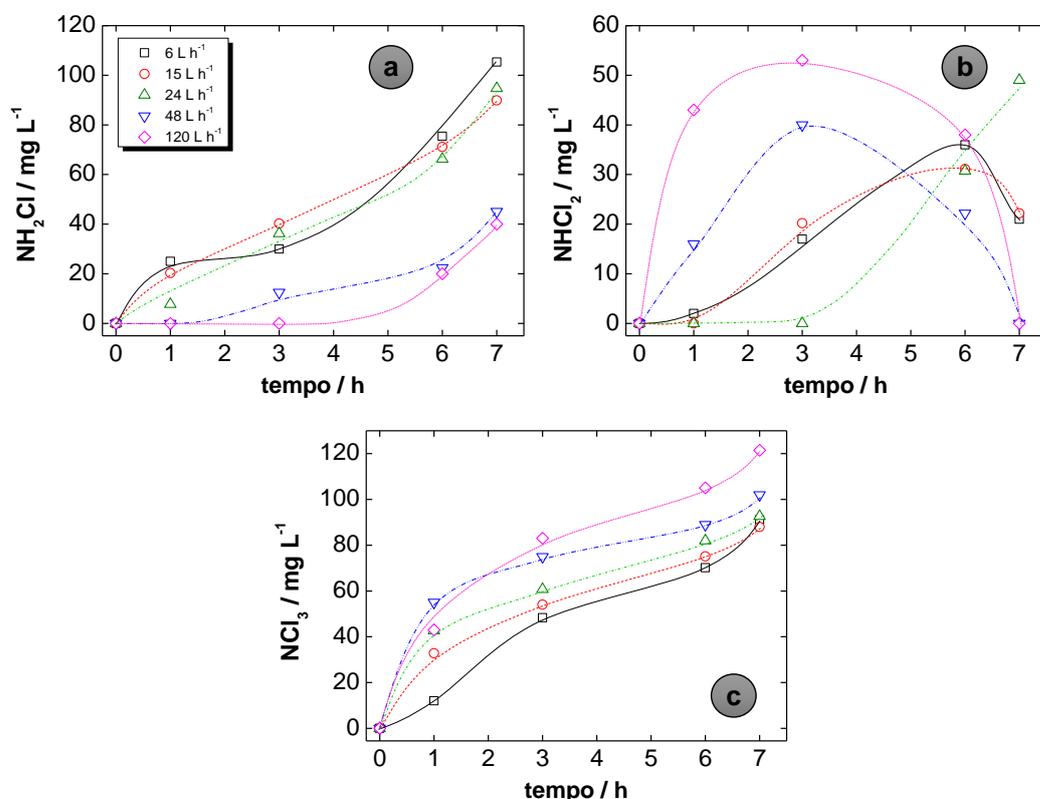


Figura 28 - Evolução da concentração de a) monoclорamina, b) dicloramina e, c) tricloramina em função da vazão de alimentação ao reator.

Como pode ser observado, há uma geração importante destas espécies dentro do meio reacional. Isto confirma que existe uma combinação intensa entre o amônio gerado no cátodo e as espécies de cloro ativo eletrogeradas no ânodo, tornando-se, portanto, esta via como a mais possível para a menor presença de amônio no meio de reacional com o incremento da vazão. Em geral, o aumento da vazão de alimentação leva a uma maior formação de cloraminas secundárias e terciárias, espécies mais favorecidas para uma maior proporção de Cl livre no meio de reação e em pH mais ácidos. Como será apresentado a seguir, o aumento da vazão dá lugar a uma geração mais intensa de Cl ativo (ClO⁻ e HClO), o que junto com a aparição mais rápida de condições ácidas no meio de reação pela possível aparição de ácidos orgânicos de cadeia curta como produtos finais da degradação do BMImCl podem favorecer a formação da

dicloramina e tricloramina. Como no caso da influência da densidade de corrente, a dicloramina se comporta como uma espécie intermediária, cuja combinação com ácido hipocloroso dá lugar à formação da tricloramina.

A presença do cloreto na formulação do LI demanda uma análise da presença dos oxoânions no meio de reação. A Figura 28 apresenta a evolução na concentração destas espécies com o tempo para as diferentes vazões de entrada no reator.

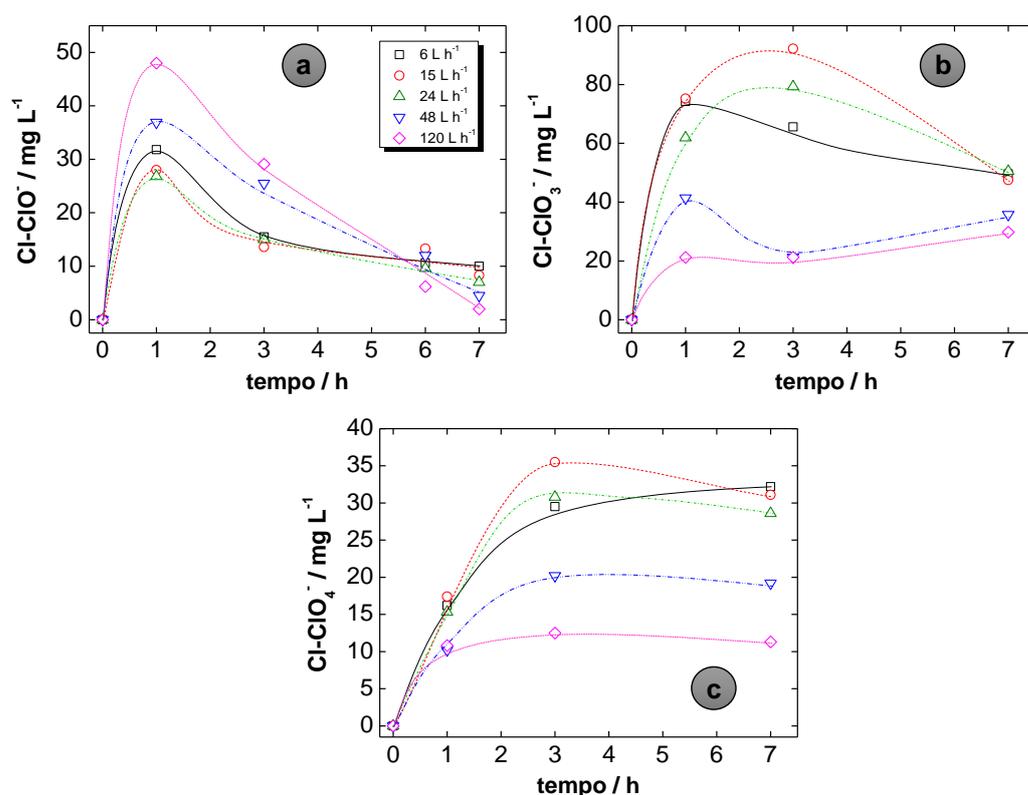


Figura 29 - Concentração de oxoânions formados em função vazão de alimentação ao reator: a) Cl-CIO⁻, b) Cl-CIO₃⁻ e, c) Cl-CIO₄⁻.

Como pode ser observado, o hipoclorito apresenta comportamento de intermediário, com uma intensa geração inicial seguida de uma queda devido às reações secundárias em que o HClO e ClO⁻, como a formação de cloraminas anteriormente discutidas e os seguintes cloroânions, ClO₂⁻, ClO₃⁻ e ClO₄⁻. O cloro livre também pode se combinar com o próprio composto orgânico, dando lugar à formação de compostos organoclorados que podem se tornar ainda mais persistentes. A geração desta espécie é mais intensa para as vazões mais

elevadas, o que pode ser associado ao transporte mais eficiente do cloreto até a superfície do ânodo. No caso do clorato, apresentado na Fig. 28b, pode ser observado, em termos gerais, uma maior geração quanto menor é a vazão de entrada do reator. O menor tempo de contato da solução com os eletrodos para as vazões mais elevadas podem desfavorecer a formação dos cloratos gerados a partir da ação consecutiva do radical hidroxila sobre o hipoclorito e clorito.

A Fig. 28c apresenta a evolução temporal da concentração de perclorato para as diferentes vazões. Como pode ser observado, um aumento na vazão operativo reduz a concentração de perclorato no meio. Sendo visto o mesmo comportamento para os cloratos, o menor tempo de contato entre a solução eletrolítica e o ânodo resulta em uma diminuição da quantidade de perclorato no meio. Este resultado é interessante já que se trata de um ânion com um alto potencial poluente, de forma que a utilização de vazões mais elevadas pode, de fato, ser uma estratégia para reduzir a geração de perclorato em meios contendo cloreto que requeiram de tratamento com ânodos de DDB.

Na Figura 29, apresenta-se a distribuição das espécies de cloro em função da vazão de alimentação. Como pode ser visto, a formação de cloraminas é favorecida para tempos de operação mais avançados, o que pode ser explicado em função da rápida combinação do amônio com o cloro livre gerado. Espera-se que ambas as espécies sejam geradas em maior quantidade com os tempos de operação mais longos em que se acumulam maiores quantidades de amônio resultante da redução do nitrato no cátodo e ácido hipocloroso/hipoclorito. A produção de cloraminas frente à geração de oxoânions resulta favorável, dada a especial toxicidade de compostos como o clorato e o perclorato. Por outro lado, a operação a vazões mais elevadas também resulta favorável na formação de uma maior porcentagem de cloraminas frente aos oxoânions. Duas possíveis razões podem explicar este comportamento. Por um lado, o aumento da turbulência pode melhorar a mistura dentro do reator, favorecendo-se a combinação entre o cloro livre e o amônio. Por outro lado, as maiores vazões operativas reduzem o tempo de contato entre o eletrólito e a superfície do ânodo, o que desfavorece a formação do clorato e perclorato que requerem do acesso até as proximidades do ânodo e posterior combinação com os radicais hidroxila

para sua formação. Este resultado é de alto interesse como estratégia para reduzir a proporção destas espécies tóxicas em uma matriz clorada.

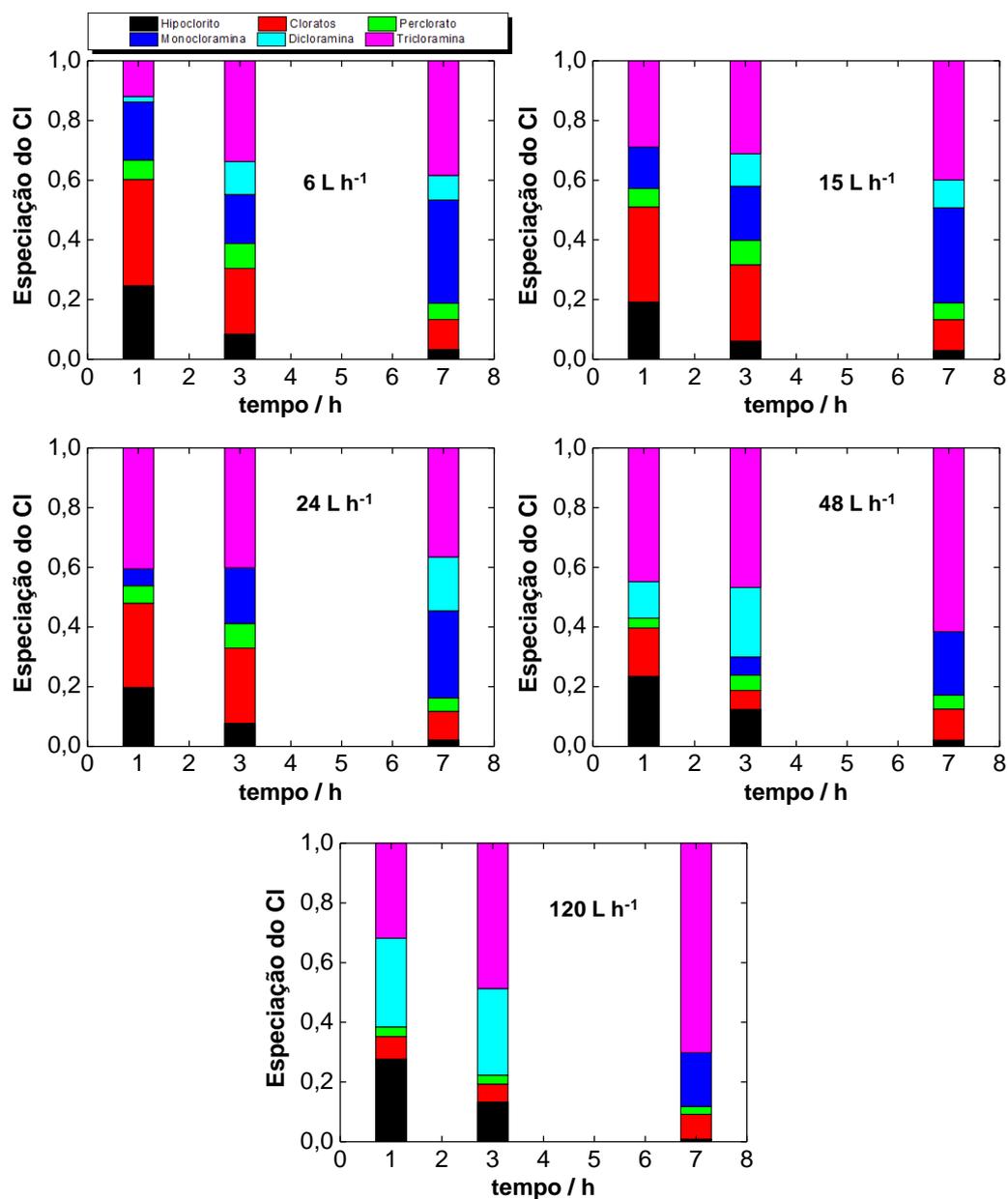


Figura 30 - Distribuição das diferentes espécies de cloro em função da vazão de alimentação ao reator para a eletrólise do LI a diferentes densidades de corrente.

Capítulo 7

**Resultados e discussão. Influência da taxa sp^3/sp^2 no
ânodo**

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO. INFLUÊNCIA DA TAXA SP³/SP² NO ÂNODO

Os resultados apresentados nos próximos dois capítulos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada em Análises Ambientais (LEAA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) sob a supervisão do Prof. Carlos Alberto Martínez-Huitle.

7.1. Análises de voltametria cíclica e de varredura linear

A Figura 30 apresenta os voltamogramas do DDB para as diferentes razões sp³/sp². Como pode ser observado, o comportamento dos eletrodos é diferente em função desta razão. O eletrodo com a menor taxa resulta mais ativo eletroquimicamente, tanto na presença quanto na ausência do LI. Este eletrodo apresenta alguns picos ou ombros interessantes.

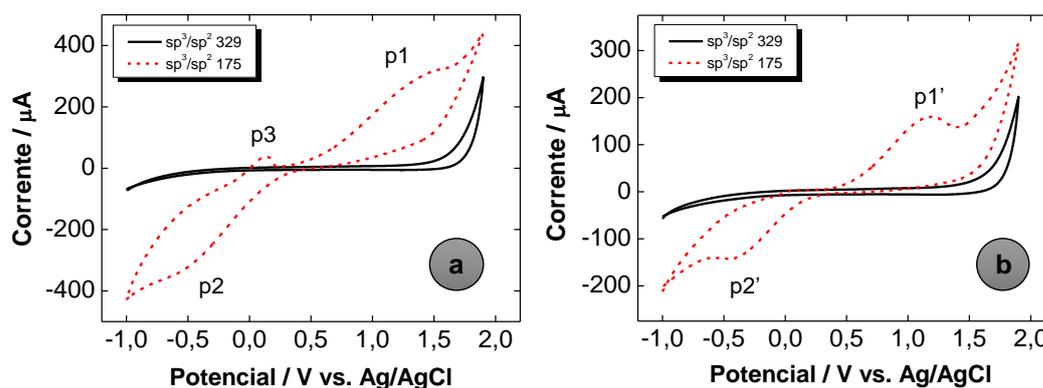


Figura 31 - Voltametria cíclica dos eletrodos de DDB para as diferentes razões sp³/sp²: a) na ausência do LI, b) na presença de 0,25 g L⁻¹ de BMImCl (eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄; velocidade de varredura 50 mV s⁻¹).

Na ausência do LI (Fig. 30a), o eletrodo com a taxa de 175 apresenta um primeiro pico “p1” que pode ser associado à interação entre o eletrólito SO₄²⁻ e a superfície do eletrodo, podendo contribuir à formação de persulfatos que depois podem atuar como oxidantes intermediários.^{56,155} Na varredura de redução, observa-se a presença de um segundo pico/ombro a aproximadamente -0,5 V vs. Ag/AgCl (“p2”). A presença deste pico poderia ser associado a uma possível redução da água com formação de água oxigenada, especialmente se houverem

traços de oxigênio dissolvido na solução.¹⁵⁶ Por último, o terceiro pico, “p3”, poderia ser associado à oxidação da água oxigenada anteriormente eletrogeradas. No caso do eletrodo com a taxa sp^3/sp^2 de 329, o comportamento é muito mais inerte, sem que existam picos evidentes além da oxidação e redução da água a potenciais maiores que para a taxa de 175.

Na presença do LI, existem algumas variações no formato dos voltamogramas, especialmente no eletrodo com a menor taxa. Em primeiro lugar, existe uma queda na corrente, o que pode ser atribuído a uma certa inativação do eletrodo pela presença do LI. O eletrodo com a menor taxa não apresenta mais o pico “p3”, o que poderia ser atribuído ao efeito bloqueio do LI para permitir a oxidação do LI, ou devido à ação oxidativa direta da água oxigenada produzida sobre o LI. Os resultados foram confirmados através de medidas de voltametria de varredura linear, cujos resultados são apresentados na Figura 31.

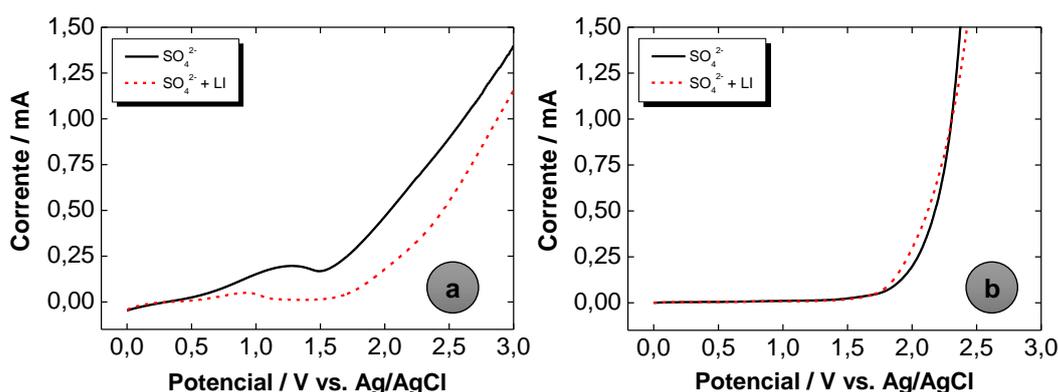


Figura 32- Voltametria de varredura linear dos eletrodos de DDB na presença ($0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl) e ausência do LI para: a) sp^3/sp^2 175 e b) sp^3/sp^2 329 (eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; velocidade de varredura 50 mV s^{-1}).

Como pode ser observado, apenas existe variação de atividade do DDB para a taxa de 329 independente da presença ou ausência do LI, com apenas um leve aumento na corrente na presença do LI provavelmente devido a uma pequena fração de oxidação direta do LI. Já no caso do eletrodo com a taxa de 175, existe uma queda significativa na corrente associada. Este comportamento poderia ser explicado em função de uma possível adsorção do LI sobre os centros ativos do DDB. Sabe-se que, em geral, o eletrodo com uma maior proporção de carbono

grafite favorece uma interação mais intensa entre o eletrólito e o substrato,^{155,157} de forma que esta interação torna parte da superfície inativada.

7.2. Estudo de degradação no sistema em batelada

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam a comparação na evolução da concentração do LI e da DQO durante o processo de eletrólise para as densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻², respectivamente.

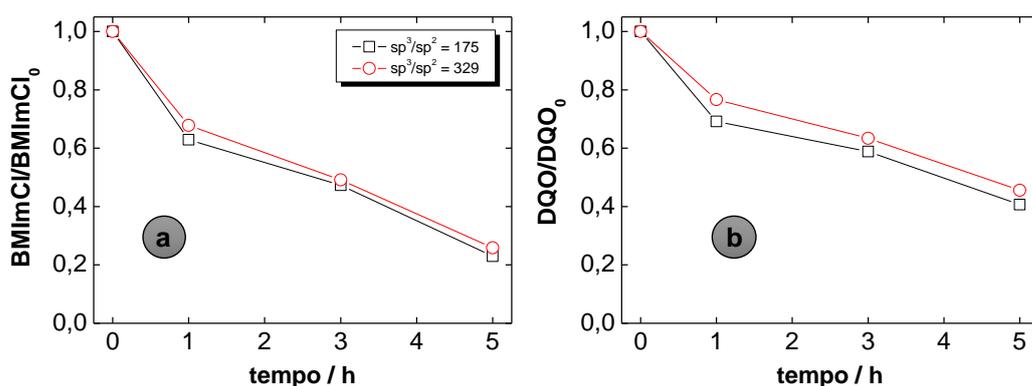


Figura 33- Evolução com o tempo da concentração de BMIImCl e DQO para os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 para uma densidade de corrente de 25 mA cm⁻² ([BMIImCl]₀ = 0,25 g L⁻¹; [DQO]₀ = 467 mg L⁻¹).

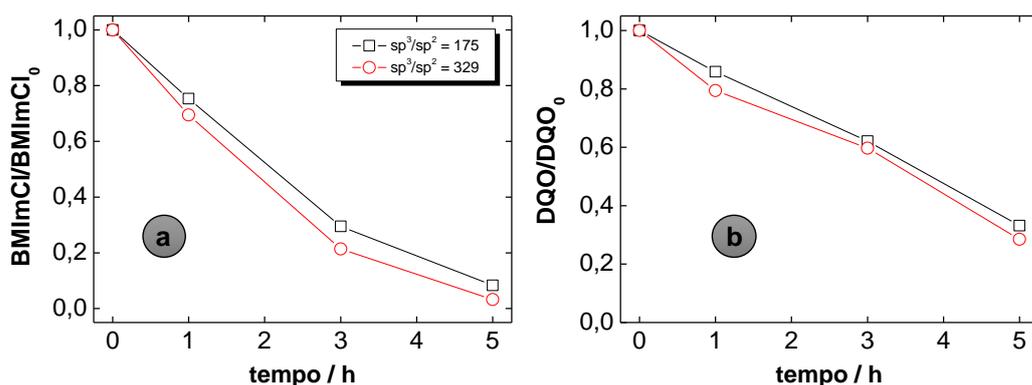


Figura 34- Evolução com o tempo da concentração de BMIImCl e DQO para os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 para uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻² ([BMIImCl]₀ = 0,25 g L⁻¹; [DQO]₀ = 467 mg L⁻¹).

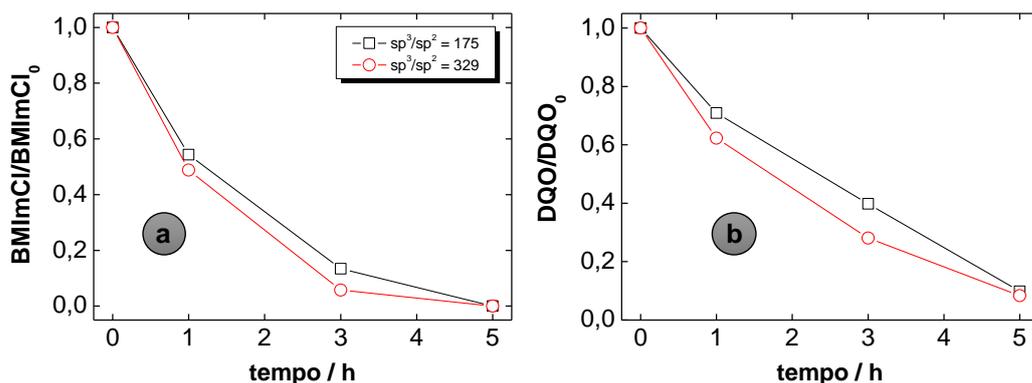


Figura 35 - Evolução com o tempo da concentração de BMImCl e DQO para os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 para uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} ($[BMImCl]_0 = 0,25 \text{ g L}^{-1}$; $[DQO]_0 = 467 \text{ mg L}^{-1}$).

Além do efeito esperado de uma remoção mais rápida com o aumento da densidade de corrente, observa-se um comportamento diferente em função da taxa sp^3/sp^2 utilizada. Para a densidade de corrente menor, o DDB com a menor taxa resulta mais eficiente na degradação do LI e da DQO, enquanto para as demais densidades de corrente, o ânodo com a taxa mais elevada degrada mais rapidamente a matéria orgânica. A presença de uma maior proporção de carbono diamante na formulação do DDB favorece a mineralização completa do poluente, já que se favorece a formação de espécies $M(OH\bullet)$ sobre a superfície anódica.¹⁵⁸ Isto leva à degradação mais rápida observada nas Figs. 33 e 34. À menor densidade de corrente (Fig. 32) e, portanto, menor voltagem, é possível que o ânodo com a menor taxa se torne mais eficiente em função da capacidade para gerar oxidantes intermediários, fundamentalmente o persulfato.^{56,155}

Para analisar melhor a capacidade de degradação do DDB com as diferentes taxas sp^3/sp^2 , a Figura 35 compara a capacidade total de mineralização dos diferentes ânodos para cada condição operativa estudada. Como pode ser observado, a mineralização atingida para os ânodos com a maior taxa é maior, confirmando a capacidade deste ânodo para mineralizar completamente a matéria orgânica. No caso do eletrodo com a menor taxa, a presença de uma maior proporção de carbono grafite favorece as vias de oxidação indireta, reduzindo a capacidade para mineralizar.

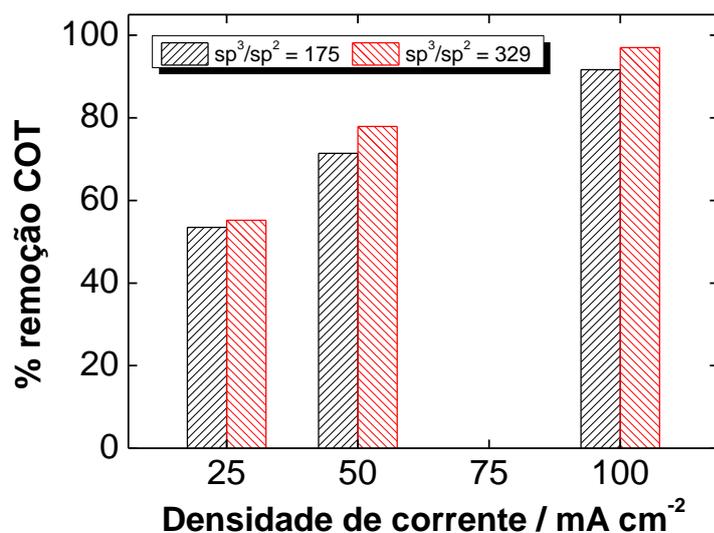


Figura 36 - Mineralização atingida com os diferentes eletrodos em função da densidade de corrente aplicada.

Além da avaliação da capacidade de degradação dos DDB a diferentes taxas sp^3/sp^2 , outro estudo interessante é a avaliação da formação de oxoânions de cloro no meio reacional, devido à elevada toxicidade destes, especialmente o perclorato. A Figura 36 e 37 apresenta os teores finais destes depois do processo de eletrólise.

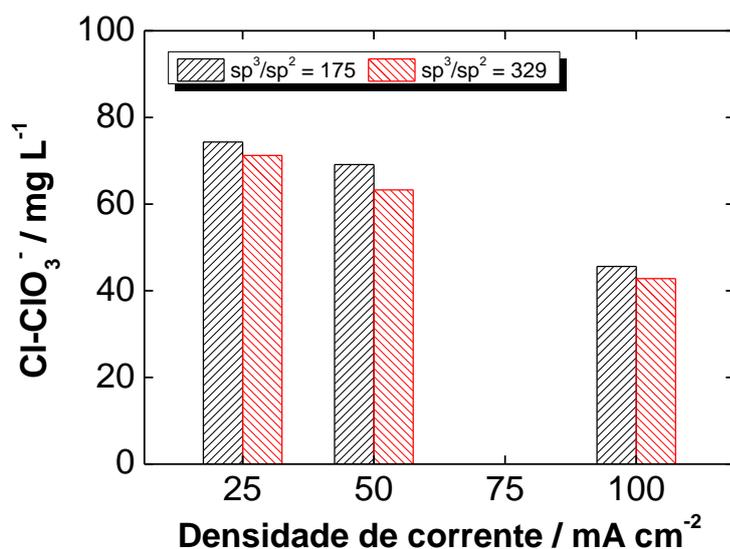


Figura 37-. Formação de clorato com os eletrodos de DDB com diferentes taxas sp^3/sp^2 , em função da densidade de corrente aplicada.

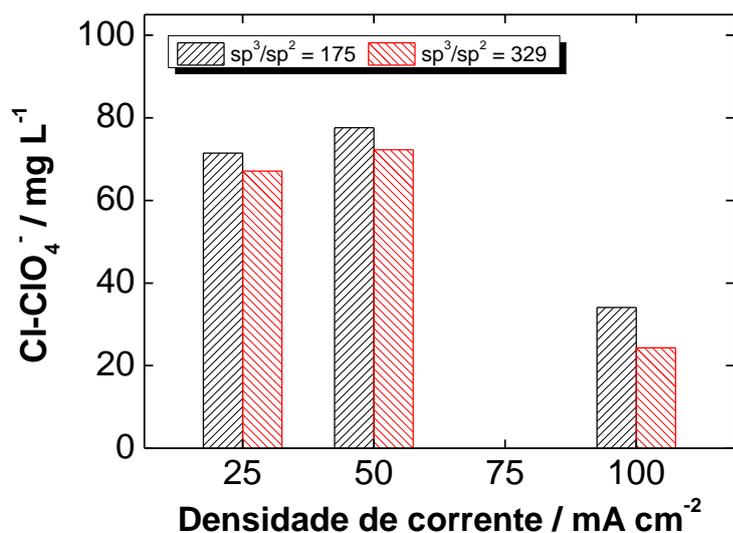


Figura 38- Formação de perclorato com os diferentes eletrodos em função da densidade de corrente aplicada.

Quando ambos os ânodos são comparados, pode observa-se uma tendência menor à formação de oxoânions para o DDB com a menor taxa sp^3/sp^2 . Como mencionado anteriormente, o eletrodo com uma maior taxa de $C\ sp^2$ favorece uma adsorção mais intensa das espécies presentes no meio sobre a superfície do ânodo. Isto leva a que se favoreça a ação dos radicais hidroxila para formar uma quantidade maior de oxoânions,¹⁵⁹ tanto na forma de clorato quanto como perclorato.

O comportamento da concentração dos cloratos e perclorato com a densidade de corrente também resultam interessantes. Como pode ser observado na Fig. 36, existe uma redução na quantidade de cloratos conforme aumenta a densidade de corrente, o que evidencia seu comportamento característico como intermediário, podendo evoluir à formação do perclorato, ou inclusive outras reações secundárias como a formação de dióxido de cloro pela combinação com a água oxigenada gerada.¹⁶⁰ Este estudo sugere, como mostra a Figura 37, que até $50\ mA\ cm^{-2}$ há um aumento na concentração de perclorato com a densidade de corrente, esperado como consequência da maior disponibilidade de radicais hidroxila. No entanto, à maior densidade de corrente, é possível de fato que a produção de cloratos e percloratos não resulte favorecida devido à possível combinação do hipoclorito/ácido hipocloroso com os compostos nitrogenados

para a formação de cloraminas, como já foi demonstrado nos capítulos anteriores. Novamente, estes resultados são interessantes e evidenciam que uma possível via para reduzir a produção de percloratos é o favorecimento da rota de produção de cloraminas nas densidades de corrente mais elevadas.

Capítulo 8

Resultados e discussão. Estudo da degradação com diferentes materiais anódicos

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO COM DIFERENTES MATERIAIS ANÓDICOS

A seguir são apresentados os resultados correspondentes aos ensaios realizados com diferentes materiais anódicos para comparar o desempenho com o ânodo padrão utilizado neste estudo. Como material alternativo, propõe-se o uso do ânodo de Pt-SnO₂Sb₂O₅@Ti (ADE) frente ao DDB.

8.1. Análises de voltametria de varredura linear

A Figura 38 apresenta os voltamogramas de varredura linear dos ânodos de diferentes materiais propostos.

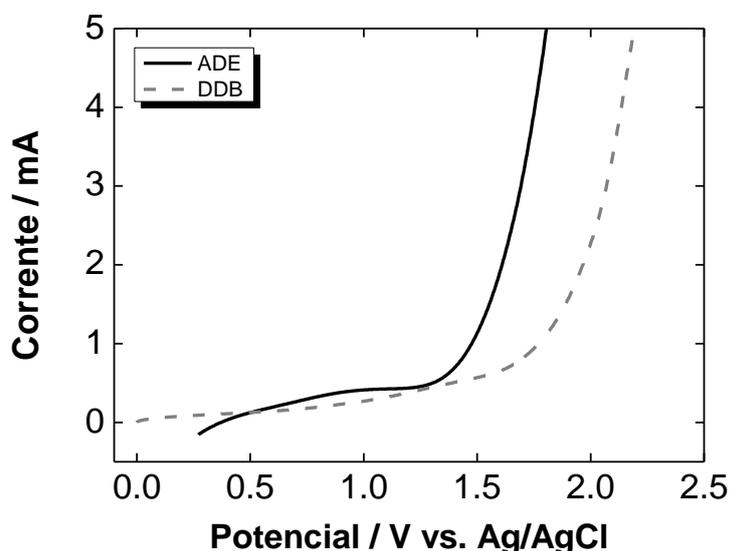


Figura 39- Voltametria de varredura linear para os diferentes ânodos (eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄; velocidade de varredura 50 mV s⁻¹; 0,25 g L⁻¹ de BMImCl).

Como pode ser observado, existe uma diferença notável no potencial de partida da reação de evolução de oxigênio em função do material utilizado. No caso do ADE, a potencial de partida para a REO acontece para um valor aproximado de 1,5 V vs. Ag/AgCl, enquanto para o DDB o valor se eleva até aprox. 2 Vvs. Ag/AgCl. Isto se corresponde com a interação mais intensa que acontece entre o ânodo e as espécies oxidadas adsorvidas na superfície (M-OH_{ads}),

favorecendo a formação de oxigênio molecular e a oxidação das moléculas orgânicas com formação de intermediários frente à ação mais agressiva dos radicais hidroxila que favorece a mineralização das moléculas orgânicas.

8.2. Estudo de degradação no reator eletroquímico

A Figura 39, 40 e 41 apresenta os resultados correspondentes à evolução da concentração do LI, COT e DQO em função do tempo para as diferentes densidades de corrente nos dois tipos de eletrodos utilizados, respectivamente.

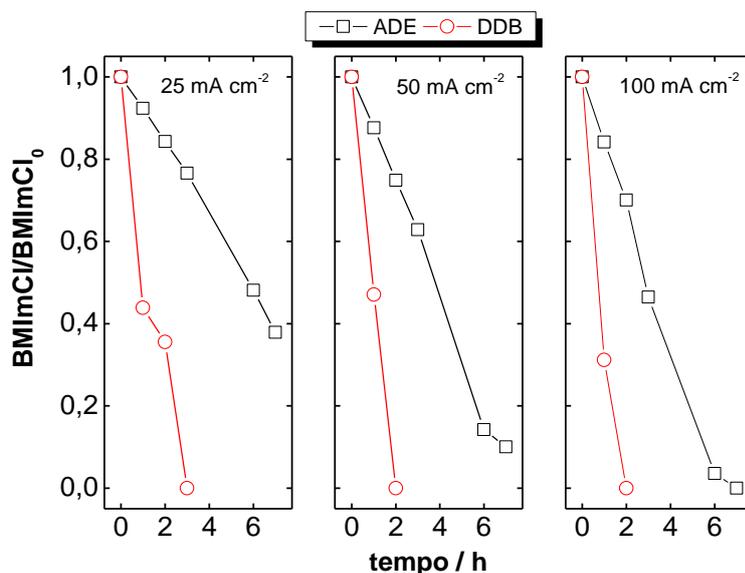


Figura 40- Evolução da concentração de LI para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo (vazão de alimentação de 120 L h⁻¹, 0,25 g L⁻¹ de BmImCl inicialmente e 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄; DDB@Nb com taxa sp³/sp² de 329).

Como pode ser observado, o eletrodo de DDB é mais eficiente na degradação do LI que o ADE, diferença que se faz patente em todas as densidades de corrente analisadas. Apenas para uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻², o ADE consegue oxidar o BmImCl depois de 7 horas de eletrólise. Já na Fig. 40, onde a análise é feita em termos de carbono orgânico total, observa-se a eficiência muito maior do DDB na mineralização de toda a matéria orgânica, confirmando a aptidão deste material para a total eletroincineração do LI, o que é devido à ação direta dos radicais hidroxila gerados na superfície do DDB sobre

a matéria orgânica frente à geração de intermediários como consequência da oxidação direta do LI e a conseguinte formação de intermediários refratários à ação do ADE,¹⁵⁸ além da possível atividade oxidativa derivada da geração de espécies de cloro ativo.¹¹⁸ Os resultados apresentados no COT são confirmados na Fig. 41 no comportamento da DQO. Como pode ser observado, a degradação desta é muito mais acentuada sob a ação do ânodo de diamante dopado com boro comparado ao ânodo dimensionalmente estável.

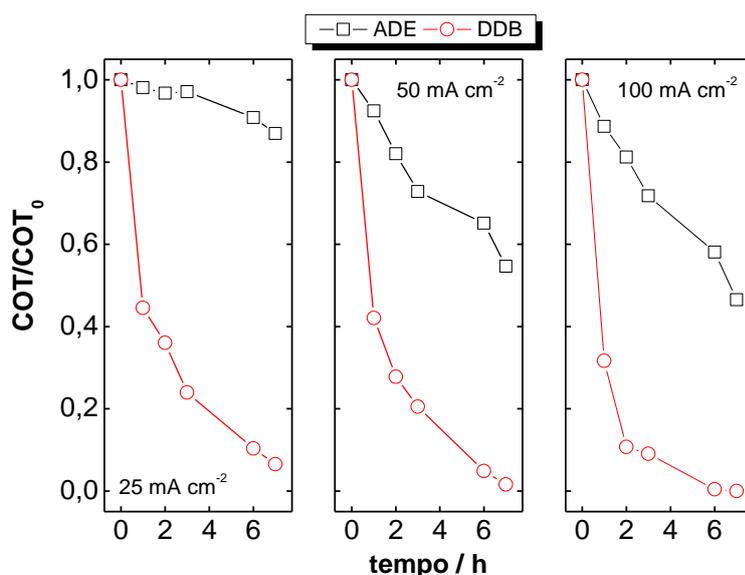


Figura 41- Evolução do COT para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo (vazão de alimentação de 120 L h⁻¹, [COT]₀ = 121 mg L⁻¹ inicialmente e 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄; DDB@Nb com taxa sp³/sp² de 329).

Para ajudar a observar a possível formação de intermediário, a Figura 42 apresenta a evolução do pH dos diferentes processos de eletrólise. Como pode ser observado no caso dos experimentos realizados com o ADE, o pH da solução se reduz, o que é indicativo da formação de intermediários ácidos, muito provavelmente espécies ácidas de cadeia curta que surgem como resultado da clivagem e oxidação da estrutura do BMImCl. No caso do DDB, o pH inicialmente se reduz levemente devido à formação das espécies ácidas, as quais, após sua mineralização, levam ao aumento do pH observado. Isto é um indicativo de diferentes mecanismos de redução sobre ambos os dois tipos de eletrodo.

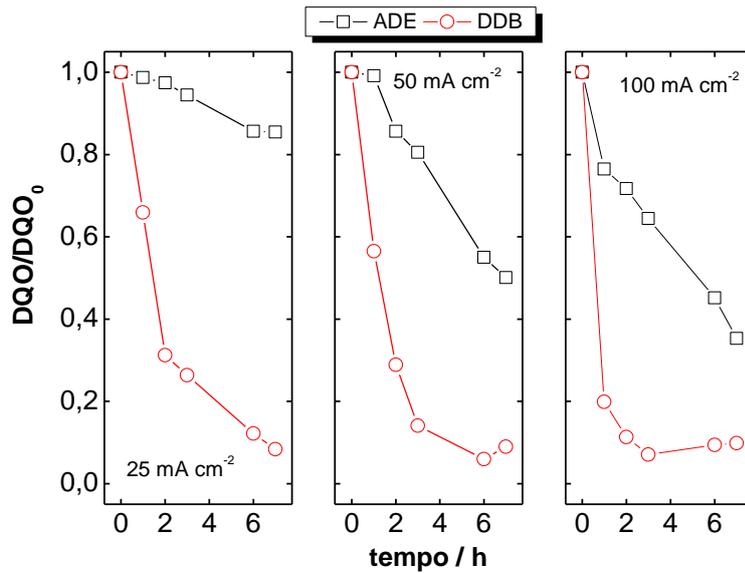


Figura 42- Evolução da DQO para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo (vazão de alimentação de 120 L h⁻¹, [DQO]₀ = 467 mg L⁻¹ inicialmente e 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄; DDB@Nb com taxa sp³/sp² de 329).

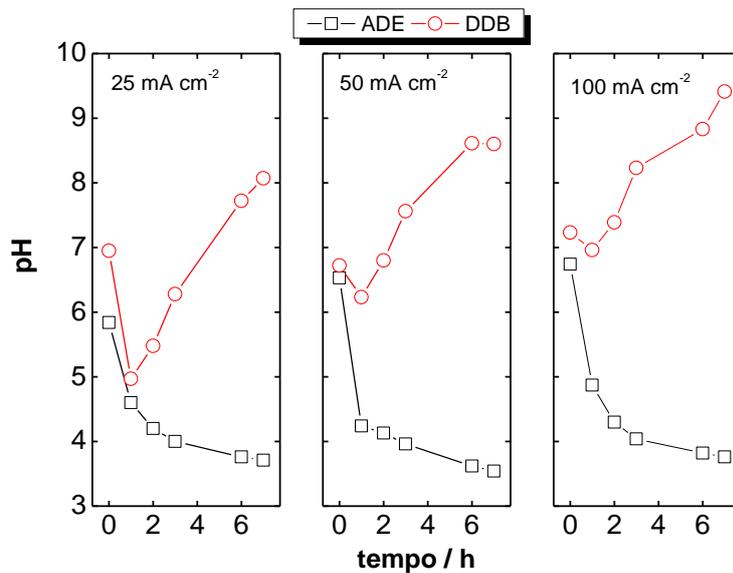


Figura 43- Evolução do pH para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo.

A Figura 43 compara as eficiências de corrente de cada um dos eletrodos utilizados. Como pode ser observado, o DDB se postula como um ânodo mais eficiente na remoção da matéria orgânica, especialmente à menor densidade de corrente, em função do menor desenvolvimento de reações secundárias como a

evolução de oxigênio e formação de clorato e perclorato, tal como já foi estudado no capítulo 5.

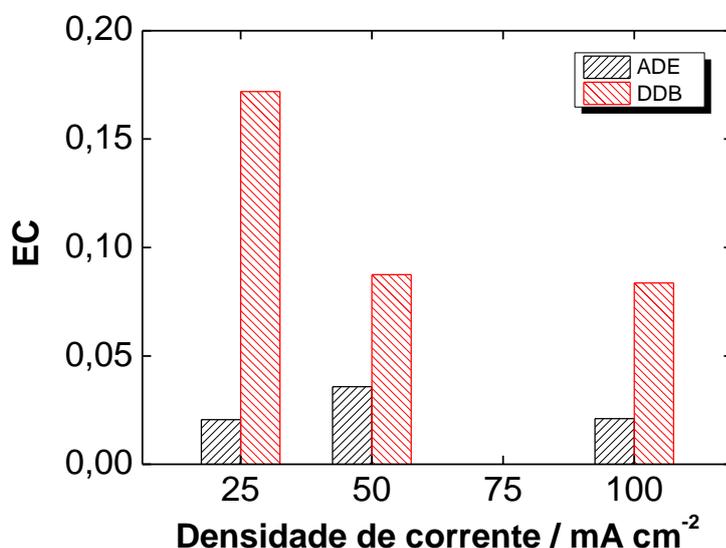


Figura 44- Evolução da eficiência de corrente para os dois tipos de eletrodos para as densidades de corrente estudadas.

A última sequência de análises realizadas foi a medida dos oxoânions de cloro formados. A Figura 44 e 45 apresentam as concentrações de clorato e perclorato durante a eletrólise realizada. Como pode ser observado, a geração de oxoânions é muito menor no ADE comparado ao DDB. Tal comportamento corrobora o comportamento menos agressivo do ponto de vista oxidativo do ADE, com uma menor geração de radicais hidroxila necessários para formar estas espécies de alto índice de oxidação do cloro. De fato, no caso do ADE, somente são detectados cloratos frente à presença de ambas as espécies no DDB, com uma maior incidência quanto maior é a densidade de corrente. Isto confirma a presença dos radicais hidroxila fracamente adsorvidos sobre a superfície do DDB frente ao ADE.

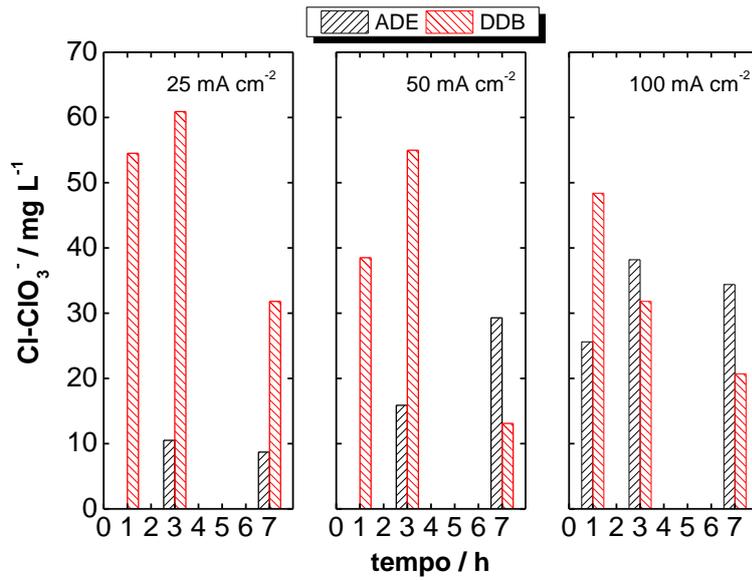


Figura 45- Evolução da concentração de clorato para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo.

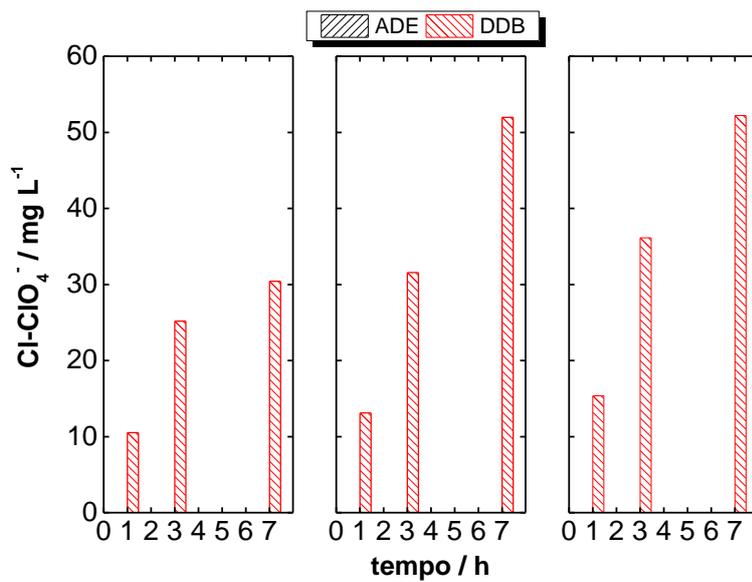


Figura 46- Evolução da concentração de perclorato para os diferentes tipos de eletrodos utilizados neste estudo.

Capítulo 9

**Resultados e discussão. Combinação de reatores em
série**

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO. COMBINAÇÃO DE REATORES EM SÉRIE

A seguir se apresentam os resultados correspondentes à combinação dos diferentes tipos de ânodos propostos em este estudo em série sob diferentes condições de operação para avaliar a eficiência do processo de degradação. As configurações propostas são apresentadas na Tabela 10. Foram utilizados os dois tipos de ânodos estudados no capítulo anterior.

Tabela 10- Configurações propostas para o estudo de reatores em série.

Configuração	Ânodo - Densidade de corrente / mA cm ⁻²	
	Ânodo 1	Ânodo 2
C1	ADE - 25	DDB - 25
C2	ADE - 25	DDB - 50
C3	ADE - 50	DDB - 25
C4	DDB - 25	ADE - 25
C5	DDB - 25	ADE - 50
C6	DDB - 50	ADE - 25

A Figura 46, 47 e 48 apresenta a evolução da concentração do BIMI, do COT e da DQO com o tempo para cada uma das configurações propostas. Como pode ser observado na operação com os reatores em série com diferentes ânodos nas mesmas densidades de corrente, a configuração C1 é ligeiramente mais eficiente que a configuração C4. O experimento se dá no modo de recirculação total, a solução passa em primeiro lugar pelo ADE, experimentando a primeira etapa de tratamento, sendo gerados os intermediários que são mais eficientemente removidos pela ação do DDB como já foi visto no capítulo anterior. Pelos mesmos motivos, na comparação dos reatores C2 e C5, a configuração C2 em que o ânodo de DDB é situado depois do ADE, especialmente no caso da configuração C2 onde é utilizada uma densidade de corrente maior. Finalmente, na comparação da configuração C3 e C6, a última aparece como a mais eficiente para a remoção do BIMI, o COT e a DQO. Neste caso, a operação do DDB a maior densidade de corrente, inclusive quando

situado em primeiro lugar, pesa mais que a degradação dos intermediários gerados pelo ADE, confirmando os resultados da melhor disposição do DDB para o tratamento do BMImCl.

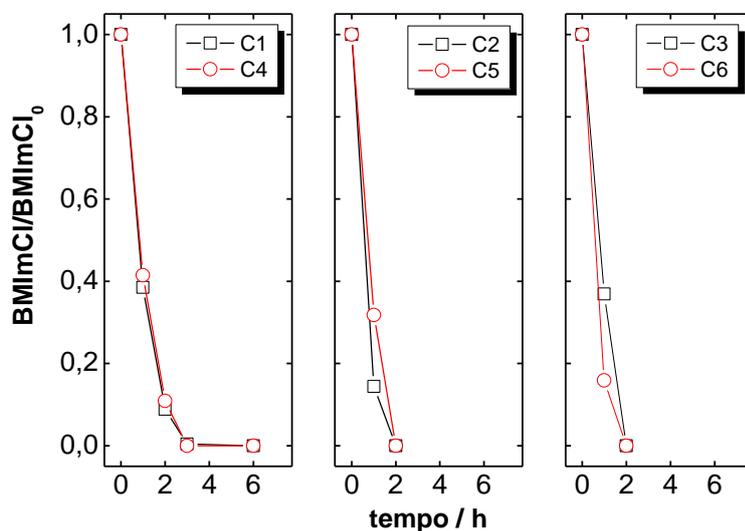


Figura 47- Evolução da concentração do BMImCl durante a eletrólise com as diferentes configurações dos reatores (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMImCl inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4).

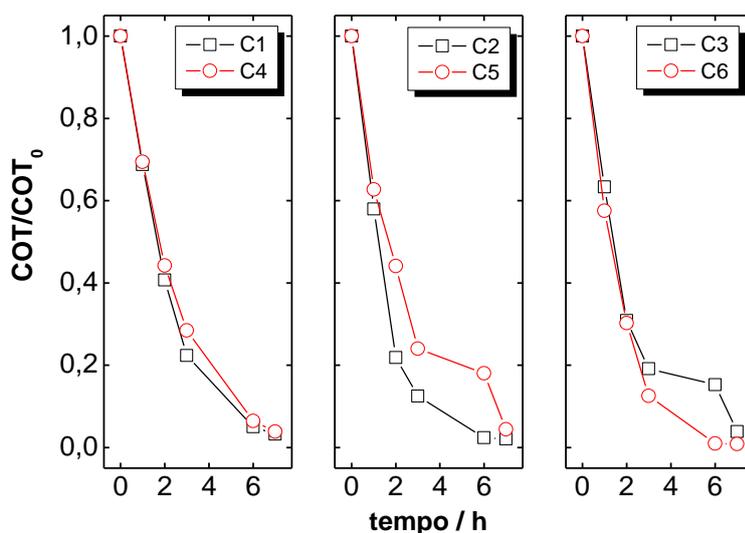


Figura 48- Evolução do COT durante a eletrólise com as diferentes configurações dos reatores (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $[\text{COT}]_0 = 121 \text{ mg L}^{-1}$ inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4).

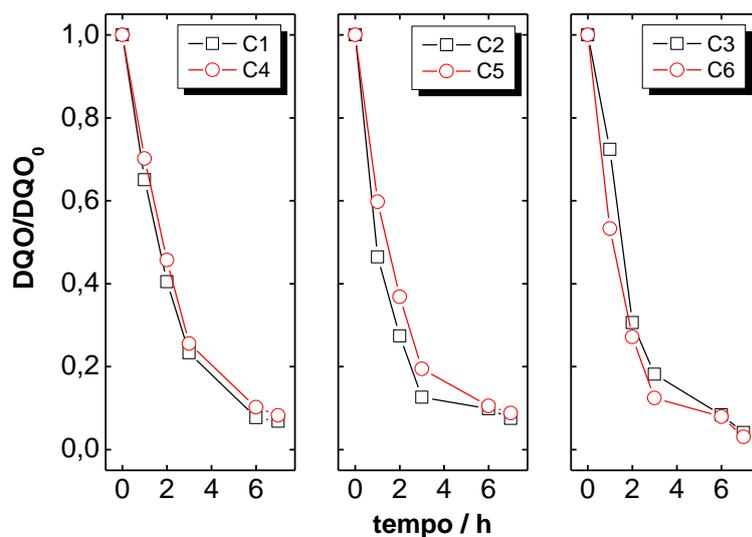


Figura 49- Evolução da DQO durante a eletrólise com as diferentes configurações dos reatores (vazão de alimentação de 120 L h^{-1} , $[COT]_0 = 121 \text{ mg L}^{-1}$ inicialmente e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4).

A Figura 49 apresenta os resultados correspondentes à eficiência de corrente para as diferentes configurações propostas.

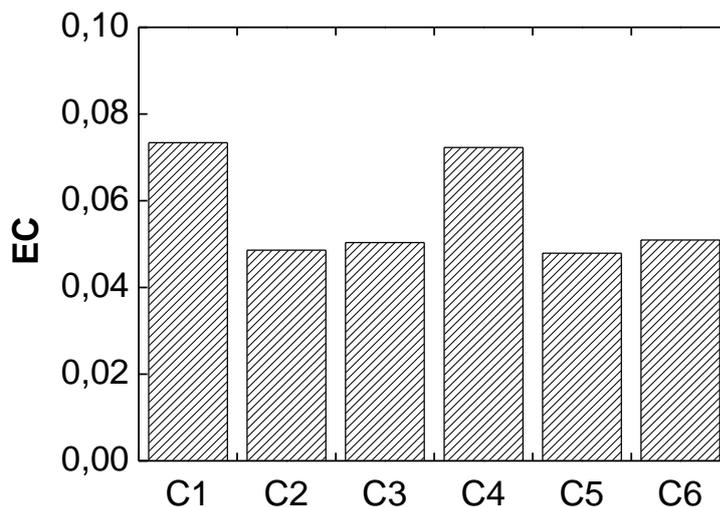


Figura 50- Eficiência de corrente para as diferentes configurações propostas de reatores em série.

Como pode ser observado, a operação a menores densidades de corrente se traduz em uma maior eficiência do sistema, devido ao menor desenvolvimento das reações secundárias, como comentado ao longo deste trabalho. Por outro lado, comparando as diferentes configurações, confirma-se o maior peso que o DDB tem na melhor da eficiência de corrente através da localização como segundo reator e, portanto, tratamento dos intermediários gerados no ADE ou através da operação a maior densidade de corrente.

Em função da baixa eficiência de corrente do processo, as Figuras 50 e 51 apresentam as concentrações de clorato e perclorato durante a eletrólise com as diferentes configurações propostas.

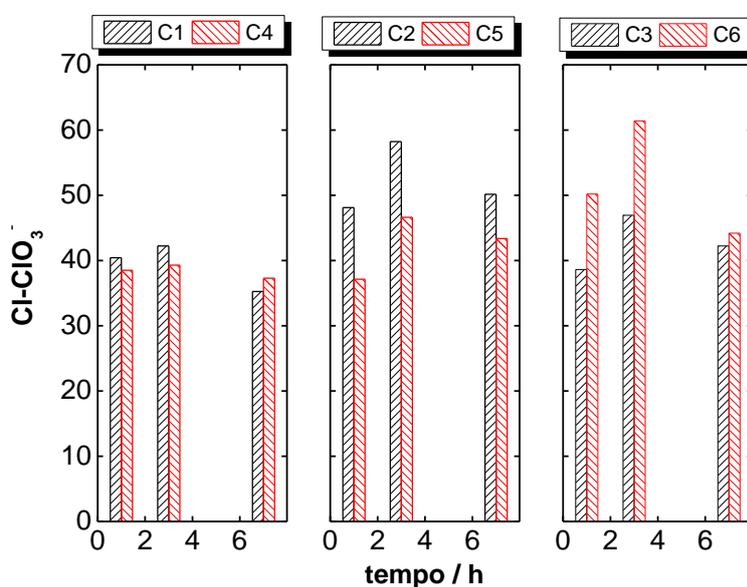


Figura 51- Evolução da concentração do clorato nos experimentos de eletrólise do BMImCl nas diferentes configurações utilizadas.

Como pode ser observado, quem influência em maior grau a formação das espécies de clorato e perclorato é o ânodo de DDB. A formação destas espécies é maior quanto maior é a densidade de corrente do DDB, com uma reduzida influência no caso de variar a densidade de corrente do ADE, mais perceptível no caso dos cloratos, os quais podem ser gerados por este último eletrodo.

Finalmente, a Figura 52 compara o processo de degradação da matéria orgânica, mensurada através do COT para um único eletrodo ADE e DDB a 50

mA cm^{-2} com a operação mista a 25 mA cm^{-2} para o ADE e o DDB na configuração de dois eletrodos em série.

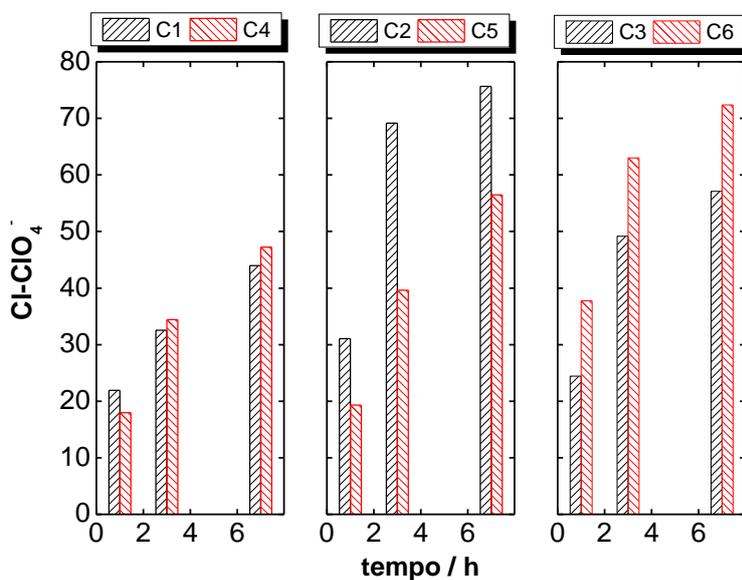


Figura 52- Evolução da concentração do perclorato nos experimentos de eletrólise do BMImCl nas diferentes configurações utilizadas.

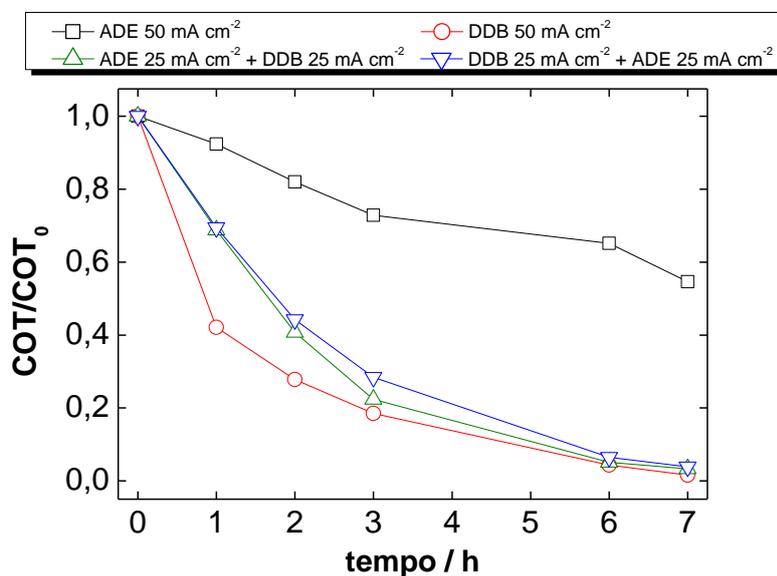


Figura 53- Comparação da evolução do COT com o tempo para o sistema com um único eletrodo e com eletrodos em série.

Como pode ser observado, o processo de degradação da matéria orgânica para os reatores em série se ajusta a valores intermédios entre o ADE e o DDB. No

entanto, os valores se encontram mais próximos do DDB, o que demonstra o efeito benéfico referente a colocação do ADE como ânodo auxiliar no aumento da capacidade de degradação da matéria orgânica. De fato, este resultado pode ser interessante para projetar futuras instalações em função do menor custo do ADE em comparação ao DDB com ainda boas eficiências de degradação.

Capítulo 10

Resultados e discussão. Pré-análise econômica e dimensionamento de uma planta de tratamento

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO. PRÉ-ANÁLISE ECONÔMICA E DIMENSIONAMENTO DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO

Neste capítulo será abordado um pré-dimensionamento junto com uma análise econômica preliminar de uma hipotética planta de desidratação de etanol com ajuda do BMImCl através de um processo de destilação extrativa.¹⁶¹ Para dimensionar a planta, em primeiro lugar será considerado a capacidade de produção proposta por Dias *et al.*^{162,163} de 1000 m³ de etanol anidro por dia. Para a produção do etanol anidro, pode ser utilizado o etanol hidratado obtido a partir de um processo de destilação simples, com uma composição de 93% em massa de álcool e 7% de água. Para realizar a separação, propõe-se a utilização do BMImCl como aditivo para a quebra da azeotropia.¹⁶⁴ Um esquema aproximado do sistema operacional, adaptado do proposto por Juan P. Gutierrez,¹⁶⁵ é apresentado na Figura 53. É importante esclarecer que por motivos de simplificação de cálculo, será suposto que pela corrente aquosa apenas sai água junto com um 0,1% de BMImCl, que equivale aproximadamente à concentração de 1 g L⁻¹.

Através de um balanço de massa simples, a quantidade de etanol que sai pela corrente de etanol anidro é 789.000 kg d⁻¹, correspondente a uma vazão horária de 32.875 kg h⁻¹ de etanol. Com isto, a vazão total 33.140,1 kg h⁻¹ e a vazão de água é 265,1 kg h⁻¹. A vazão de etanol anidro correspondente será de 35349,5 kg h⁻¹, com um total de água de 2.474,5 kg h⁻¹. Isto leva a uma vazão de água saindo pela corrente aquosa e 2210,4 kg h⁻¹, sendo a vazão total correspondente 2.212,6 kg h⁻¹. Assumindo que esta corrente possui a densidade da água, a correspondente vazão volumétrica a tratar é de 2,213 m³ h⁻¹, correspondente a 53,112 m³ d⁻¹. Esta corrente que possui ao BMImCl será tratada mediante oxidação anódica com DDB. O primeiro parâmetro que deve ser estimado é a área necessária de ânodo de DDB (A), para cuja estimativa se utilizará a Equação 43,³ onde Q é a carga aplicada e j_{aplicada} é a densidade de corrente aplicada.

$$A(\text{m}^2) = \frac{Q(\text{A h L}^{-1}) \times 1000 \times \text{vazão}(\text{m}^3 \text{ d}^{-1})}{10 \times j_{\text{aplicada}}(\text{mA cm}^{-2}) \times 24} \quad (43)$$

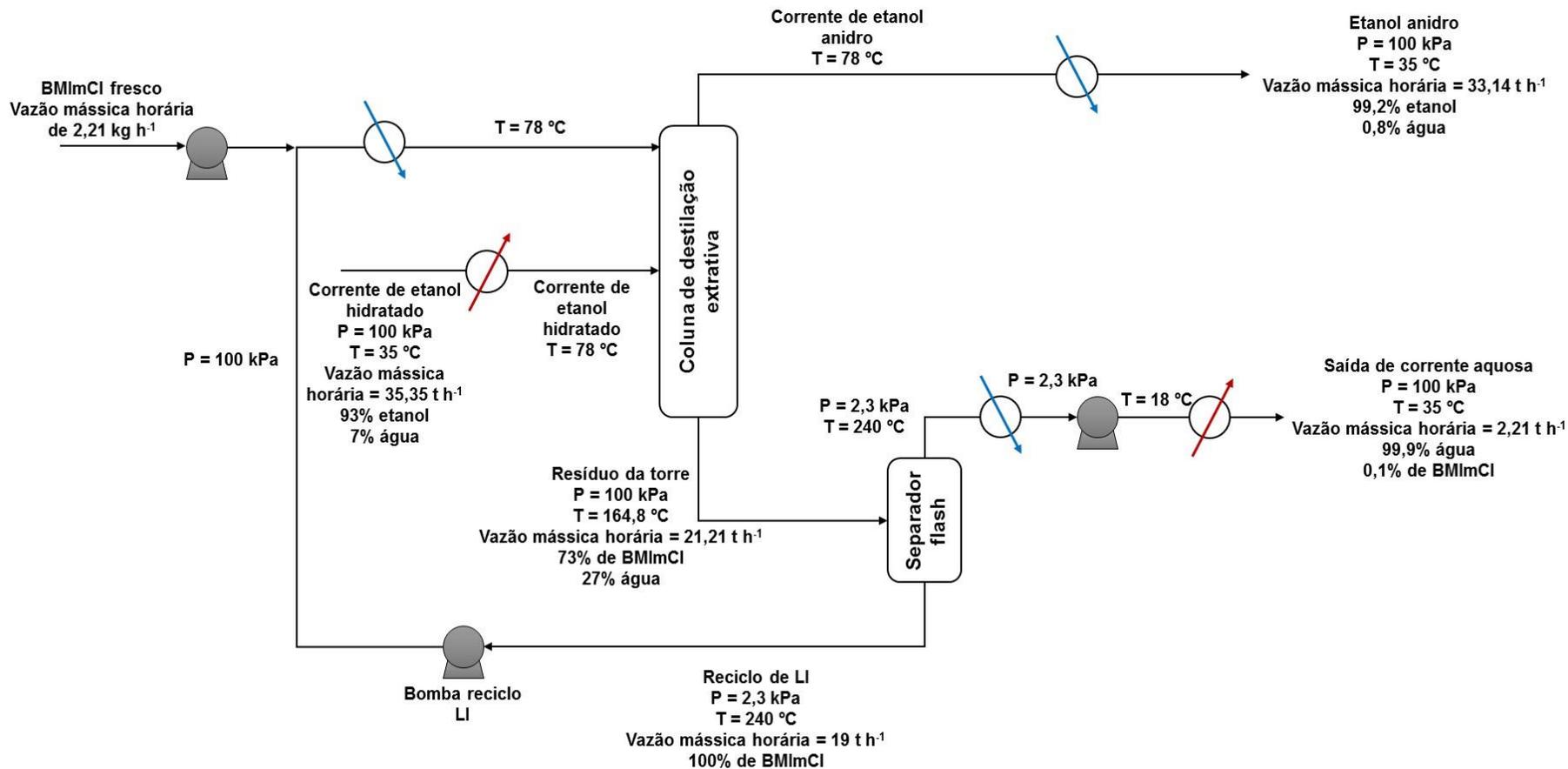


Figura 54- Esquema da instalação industrial para produção de etanol anidro com o auxílio do LI

Além da vazão a tratar, também é necessário estimar a carga que deve ser aplicada. Para sua estimativa, consideraremos os resultados apresentados na Figura 41, considerando uma taxa de remoção da DQO de 90%. A Tabela 11 apresenta as características do processo de tratamento para cada densidade de corrente.

Tabela 11- Características dos processos de tratamento para cada densidade de corrente.

Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Tempo de tratamento / h	Carga necessária / A h L ⁻¹	Área de eletrodo / m ²
25	6,5	6,38	56,5
50	4,1	8,04	35,6
100	2,5	9,81	21,7

Antes de começar o projeto do sistema de tratamento, a Figura 54 apresenta um esquema da instalação de tratamento eletroquímica.

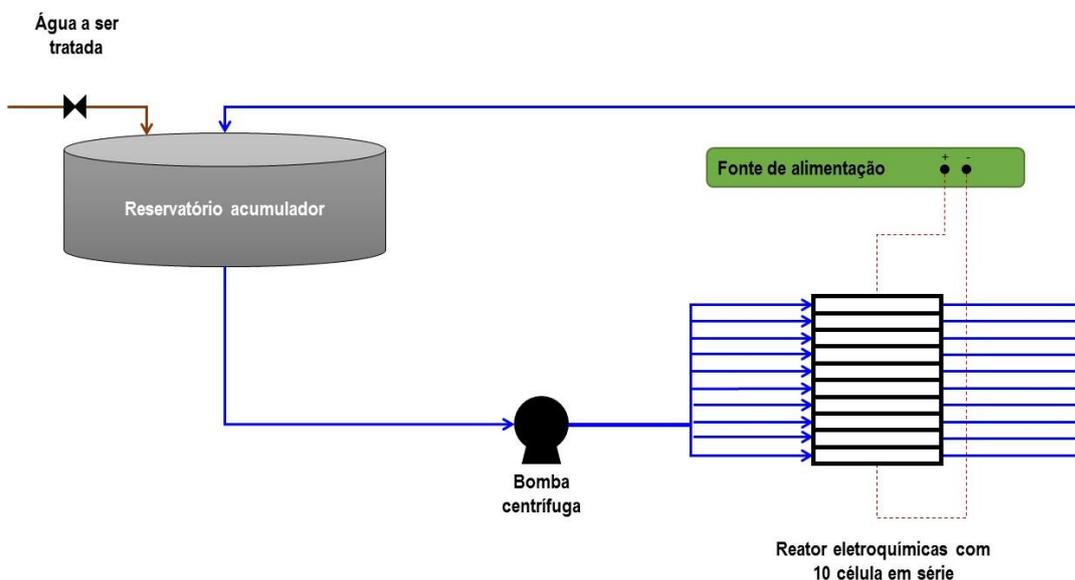


Figura 55- Esquema da instalação experimental de tratamento eletroquímico do BMImCl proposto.

A partir da estimacão da área  possível calcular o custo do reator eletroquímico (P_{RE}) com a Equaco 44, onde o valor do ânodo de DDB corresponde ao ano de 2006, de forma que será necessário realizar uma atualizaco. Para isto, será utilizado o coeficiente CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*), cujo valor para 2006 foi 499,6 e para 2016 foi de 541,7 (<http://www.chemengonline.com/pci-home>).

$$P_{RE} (\text{€}, 2006) = 19216 \cdot A^{0,7857} \quad (44)$$

Além da estimacão do preço do reator eletroquímico, sugere-se que a vida estimada dos eletrodos de DDB  de aproximadamente 10 anos.¹⁶⁶ Para estimar o custo do ânodo, será utilizada a Equaco 45, aplicada ao ano 11 de vida da planta.

$$P_E (\text{€}, 2016) = 1200(\text{€ m}^{-2}) \times A(\text{m}^2) \quad (45)$$

O preço do sistema de bombeamento, P_{SB} , pode ser estimado a partir da potência necessária de bombeamento (P , kW) e a vazão (v , L s^{-1}). A potência pode ser estimada a partir da Equaco 46, onde ΔP é a pressão imprimida pela bomba, 101,3 kPa especificados pelo fabricante para os reatores eletroquímicos.

$$P(\text{kW}) = 9,648 \cdot Q(\text{L s}^{-1}) \cdot \Delta P(\text{kPa}) \quad (46)$$

Duas equacos são necessárias para a estimacão do custo do sistema de bombeamento. De acordo com o livro *Chemical Engineering Design*,¹²⁶ deve ser estimado o custo da própria bomba centrífuga, P_{BC} , pode ser estimado pela Equaco 47 e o custo do motor, P_M , com a Equaco 48.

$$P_{BC} (\$, 2010) = 8000 + 240 \cdot [Q(\text{L s}^{-1})]^{0,9} \quad (47)$$

$$P_M (\$, 2010) = -1100 + 2,100 \cdot [P(\text{kW})]^{0,6} \quad (48)$$

Os preços na Equaco 46 e 47 aparecem em dólares em 2010, de forma que também será necessário realizar a correoo com ajuda do parâmetro CEPCI, cujo valor em 2010 foi de 532,9. A Equaco 49 deve ser aplicada para atualizar os valores dos preços.

$$P(2016) = P(20xx) \frac{CEPC(2016)}{CEPC(20xx)} \quad (49)$$

O dimensionamento detalhado do sistema é baseado nas especificações do fabricante do DDB, a empresa suíça WaterDiam, que comercializa um sistema de tratamento eletroquímica (*WaterDiam® WWT System*). Este sistema se baseia no uso de 10 células em série com uma geometria similar à utilizada no estudo, com uma área ativa por célula de 70 cm² agrupados em 5 blocos, chamados de racks. A Fig. 54 apresenta esquematicamente como seria o sistema. A Tabela 12 recolhe o número de células que seriam necessárias no sistema em função da área total, o número de blocos de 10 células e o número de racks que deveriam ser instalados. Em função do número de blocos necessários, será possível estimar o custo do sistema de bombeamento. A Tabela 13 apresenta os valores correspondentes ao custo do reator eletroquímico, o custo do ânodo que deverá ser substituído no ano 11. Para colocar o preço correspondente em reais, será considerada uma taxa cambial de 3,25 R\$ \$⁻¹ e 3,8 R\$ €⁻¹.

Como base na quantidade necessária de módulos, considerando que o sistema é operado com uma vazão unitária por módulo de 120 L h⁻¹ e uma perda de pressão de 101,3 kPa, a Tabela 14 apresenta os resultados correspondentes ao sistema de bombeamento.

Tabela 12- Características dos processos de tratamento para cada densidade de corrente.

Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Área de eletrodo / m ²	Número de células individuais	Número de blocos de 10 células	Número de racks
25	56,5	8072	808	162
50	35,6	5086	509	102
100	21,7	3100	310	62

Tabela 13- Custo do sistema eletroquímico.

Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Área de eletrodo / m ²	P _{RE} / kR\$	P _E / kR\$
25	56,5	2260	258
50	35,6	1573	162
100	21,7	1067	99

Tabela 14- Custo do sistema de bombeamento.

Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Número de células individuais	Fluxo total / L s ⁻¹	Pressão / kPa	P _{BC} / kR\$	P _M / kR\$
25	8072	268,9		157,5	45,4
50	5086	169,5	101,3	99,7	33,8
100	3100	103,4		58,3	24,9

Finalmente, deve ser adquirida a fonte de alimentação, cujo preço foi estimado em função da voltagem que é necessária aplicar e a corrente necessária. Com isto é possível calcular a potência da fonte que permite estimar seu custo (P_{FA}), com ajuda da Equação 50. Para este cálculo também será necessário conhecer a voltagem que se aplica aos módulos.

$$P_{PS} (\$, 2016) = P(W) \times 0,75 (\text{€ } W^{-1}) \quad (50)$$

Tabela 15- Custo da fonte de alimentação.

Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Voltagem / V	Voltagem por bloco / V	Intensidade / A	P / kW	P _{FA} / kR\$
25	8,7	87	1412,2	122,9	359,4
50	11,8	118	1781,5	210,2	614,9
100	16,7	167	2177	363,6	1063,4

Com a somatória dos preços do reator, fonte de alimentação e sistema de bombeamento será possível realizar uma boa estimativa do custo total dos equipamentos. Os custos de capital podem ser estimados facilmente através da multiplicação destes custos pelo fator de Lang, cujo valor para um sistema de tratamento de água é de aproximadamente 2,5.¹⁶⁶ Este fator permite considerar os custos diretos e indiretos, pagamentos de taxas, contingências, etc. A Tabela 16 recolhe o investimento total em função da densidade de corrente.

Tabela 16- Investimento total em função da densidade de corrente.

Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Investimento / kR\$
25	6239,0
50	5223,1
100	5146,9

O próximo passo é a estimativa dos custos operacionais. Serão considerados os custos operacionais que incluem o consumo elétrico do reator eletroquímico e o sistema de bombeamento, custo de mão de obra, manutenção, seguro e de pessoal. Para a mão de obra, será considerado um único posto de trabalho ocupado por 5 operários, com um salário base de R\$ 60.000,00 por ano. A manutenção e o seguro se correspondem com uma porcentagem do investimento, com valores típicos de 3 e 1%, respectivamente. Para a estimativa do custo elétrico, considera-se um valor de 400 R\$ MWh⁻¹. A Tabela 17 resume os resultados.

Um parâmetro econômico típico para as análises econômicas é o valor atual líquido (VAL), definido na Equação 51. Nesta equação, o parâmetro II é o investimento inicial, FC são os fluxos de caixa para um certo ano, k é a taxa de juros e n é o tempo de vida da planta.

$$VAL = II + \sum_{i=0}^n \frac{FC_i}{(1+k)^i} \quad (51)$$

Na estimação dos fluxos de caixa não se considera a aplicação de impostos já que o processo de tratamento não traz lucro algum à empresa. Todos os fluxos de caixa são negativos, incluindo os custos operativos e a substituição dos eletrodos no ano 11 da planta. Não se considera valor residual algum ao fim da vida da planta. A taxa de juros será de 10%, com uma inflação de 4%. As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os fluxos de caixa para as três densidades de corrente consideradas, 25, 50 e 100 mA cm⁻². O horizonte temporal considerado para a planta será de 20 anos, com um ano para instalar o sistema de tratamento eletroquímico. A Figura 55 apresenta os valores do VAL para as densidades de corrente consideradas, enquanto na Figura 56 se mostram os fluxos de caixa acumulados ao longo dos anos de vida da planta para cada uma das alternativas estudadas.

Tabela 17- Consumo de eletricidade do reator eletroquímica e sistema de bombeamento junto com os custos operativos.

	Densidade de corrente / mA cm ⁻²		
	25	50	100
Consumo anual de eletricidade reator eletroquímico / MWh	982,9	1664,9	2879,4
Consumo anual de eletricidade sistema de bombeamento / MWh	538,1	339,1	206,9
Custo da eletricidade reator eletroquímico / kR\$	501,5	849,6	1469,2
Custo da eletricidade sistema de bombeamento / kR\$	274,6	173,0	105,6
Custo de pessoal / kR\$		300,0	
Custo de manutenção / kR\$	57,6	48,2	47,5
Custo dos seguros / kR\$	19,2	16,1	15,8
Custos totais / kR\$	1325,7	1531,4	208,1

Tabela 18- Fluxos de caixa da instalação eletroquímica para a densidade de corrente de 25 mA cm⁻².

Anos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Imobilizado	-6238985																						
Giro																							
Fundos investidos	-6238985											-339073											
Vendas		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Custos		1325679	1378707	1433855	1491209	1550857	1612892	1677407	1744504	1814284	1886855	1962329	2040823	2122455	2207354	2295648	2387474	2482973	2582292	2685583	2793007	2904727	2904727
Amortização		311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3	311949.3
Benefícios antes de impostos (BAI)		-1325679	-1378707	-1433855	-1491209	-1550857	-1612892	-1677407	-1744504	-1814284	-1886855	-1962329	-2040823	-2122455	-2207354	-2295648	-2387474	-2482973	-2582292	-2685583	-2793007	-2904727	-2904727
Impostos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Benefícios depois de impostos (BDI)		-1325679	-1378707	-1433855	-1491209	-1550857	-1612892	-1677407	-1744504	-1814284	-1886855	-1962329	-2040823	-2122455	-2207354	-2295648	-2387474	-2482973	-2582292	-2685583	-2793007	-2904727	-2904727
Fundos gerados = BDI + amortização		-1325679	-1378707	-1433855	-1491209	-1550857	-1612892	-1677407	-1744504	-1814284	-1886855	-1962329	-2040823	-2122455	-2207354	-2295648	-2387474	-2482973	-2582292	-2685583	-2793007	-2904727	-2904727
Cash flow	-6238985	-1325679	-1378707	-1433855	-1491209	-1550857	-1612892	-1677407	-1744504	-1814284	-1886855	-2301403	-2040823	-2122455	-2207354	-2295648	-2387474	-2482973	-2582292	-2685583	-2793007	-2904727	-2904727
CASH FLOW ATUALIZADOS	-6238985	-1205163	-1139427	-1077276	-1018516	-962960	-910435	-860775	-813824	-769433	-727464	-806628	-650269	-614800	-581265	-549560	-519584	-491243	-464448	-439114	-415163	-392517	-392517
			VAL	-2.2E+07																			

Tabela 19- Fluxos de caixa da instalação eletroquímica para a densidade de corrente de 50 mA cm⁻².

Anos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Imobilizado	-5223120																					
Giro																						
Fundos investidos	-5223120											-213648										
Vendas		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Custos		1531476	1592735	1656444	1722702	1791610	1863274	1937805	2015318	2095930	2179767	2266958	2357636	2451942	2550020	2652020	2758101	2868425	2983162	3102489	3226588	3355652
Amortização		261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156	261156
Benefícios antes de impostos (BAI)		-1531476	-1592735	-1656444	-1722702	-1791610	-1863274	-1937805	-2015318	-2095930	-2179767	-2266958	-2357636	-2451942	-2550020	-2652020	-2758101	-2868425	-2983162	-3102489	-3226588	-3355652
Impostos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Benefícios depois de impostos (BDI)		-1531476	-1592735	-1656444	-1722702	-1791610	-1863274	-1937805	-2015318	-2095930	-2179767	-2266958	-2357636	-2451942	-2550020	-2652020	-2758101	-2868425	-2983162	-3102489	-3226588	-3355652
Fundos gerados = BDI + amortização		-1531476	-1592735	-1656444	-1722702	-1791610	-1863274	-1937805	-2015318	-2095930	-2179767	-2266958	-2357636	-2451942	-2550020	-2652020	-2758101	-2868425	-2983162	-3102489	-3226588	-3355652
Cash flow	-5223120	-1531476	-1592735	-1656444	-1722702	-1791610	-1863274	-1937805	-2015318	-2095930	-2179767	-2480606	-2357636	-2451942	-2550020	-2652020	-2758101	-2868425	-2983162	-3102489	-3226588	-3355652
CASH FLOW ATUALIZADOS ANUAIS	-5223120	-1392251	-1316310	-1244511	-1176629	-1112449	-1051770	-994401	-940160	-888879	-840395	-869437	-751216	-710240	-671500	-634873	-600243	-567503	-536548	-507282	-479612	-453451
			VAL	-2.3E+07																		

Tabela 20- Fluxos de caixa da instalação eletroquímica para a densidade de corrente de 100 mA cm⁻².

Anos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Imobilizado	-5146929																					
Giro																						
Fundos investidos	-5146929											-241565										
Vendas		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Custos		2080656	2163883	2250438	2340455	2434074	2531437	2632694	2738002	2847522	2961423	3079880	3203075	3331198	3464446	3603024	3747145	3897030	4052912	4215028	4383629	4558974
Amortização		257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5	257346.5
Benefícios antes de impostos (BAI)		-2080656	-2163883	-2250438	-2340455	-2434074	-2531437	-2632694	-2738002	-2847522	-2961423	-3079880	-3203075	-3331198	-3464446	-3603024	-3747145	-3897030	-4052912	-4215028	-4383629	-4558974
Impostos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Benefícios depois de impostos (BDI)		-2080656	-2163883	-2250438	-2340455	-2434074	-2531437	-2632694	-2738002	-2847522	-2961423	-3079880	-3203075	-3331198	-3464446	-3603024	-3747145	-3897030	-4052912	-4215028	-4383629	-4558974
Fundos gerados = BDI + amortização		-2080656	-2163883	-2250438	-2340455	-2434074	-2531437	-2632694	-2738002	-2847522	-2961423	-3079880	-3203075	-3331198	-3464446	-3603024	-3747145	-3897030	-4052912	-4215028	-4383629	-4558974
Cash flow	-5146929	-2080656	-2163883	-2250438	-2340455	-2434074	-2531437	-2632694	-2738002	-2847522	-2961423	-3321445	-3203075	-3331198	-3464446	-3603024	-3747145	-3897030	-4052912	-4215028	-4383629	-4558974
CASH FLOW ATUALIZADOS ANUAIS	-5146929	-1891506	-1788333	-1690787	-1598563	-1511368	-1428930	-1350988	-1277298	-1207627	-1141757	-1164146	-1020598	-964929	-912297	-862535	-815488	-771007	-728952	-689191	-651599	-616057
			VAL	-2.9E+07																		

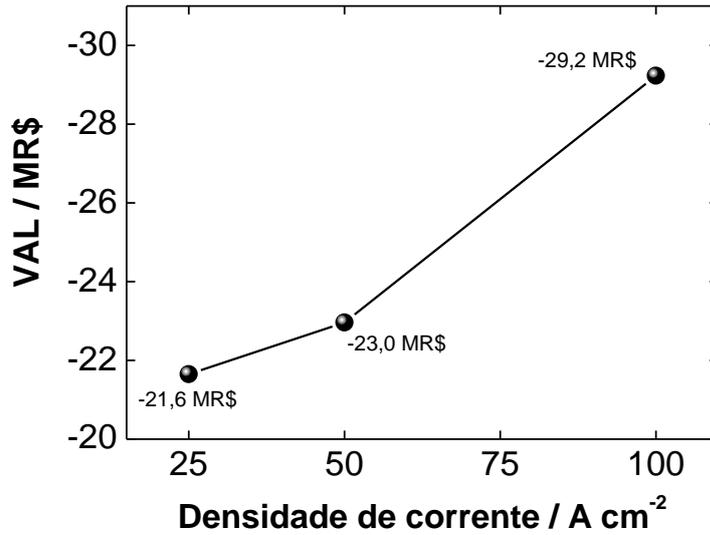


Figura 56- VAL final para cada uma das densidades de corrente estudadas.

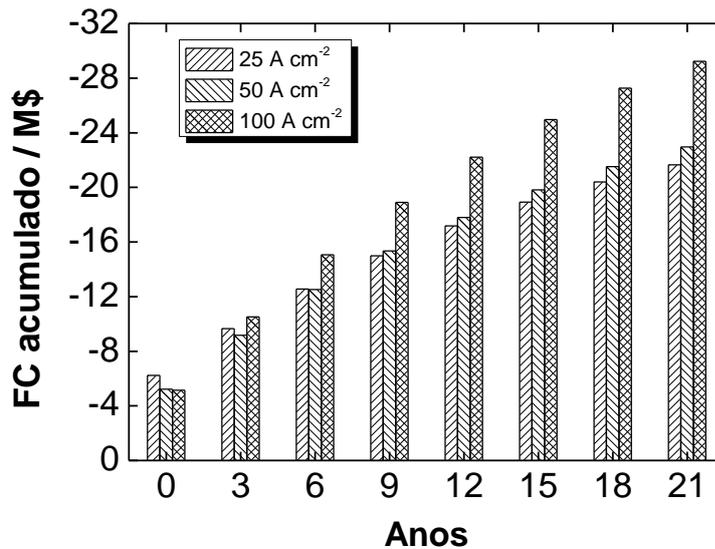


Figura 57- Fluxos de caixa acumulados durante a vida da planta de tratamento eletroquímica com ânodos de DDB.

Como pode ser observado, a opção em que se opera com uma menor densidade de corrente, 25 mA cm⁻², é a menos onerosa de todas, de forma que do ponto de vista econômico seria a opção mais interessante. O motivo que leva a este comportamento são os elevados custos operativos derivados da operação às maiores densidades de corrente, os quais acabam vencendo ao investimento inicial da planta com a menor densidade de corrente.

A Figura 57 e 58 apresentam as distribuições do investimento e dos custos operativos para cada uma das contribuições consideradas.

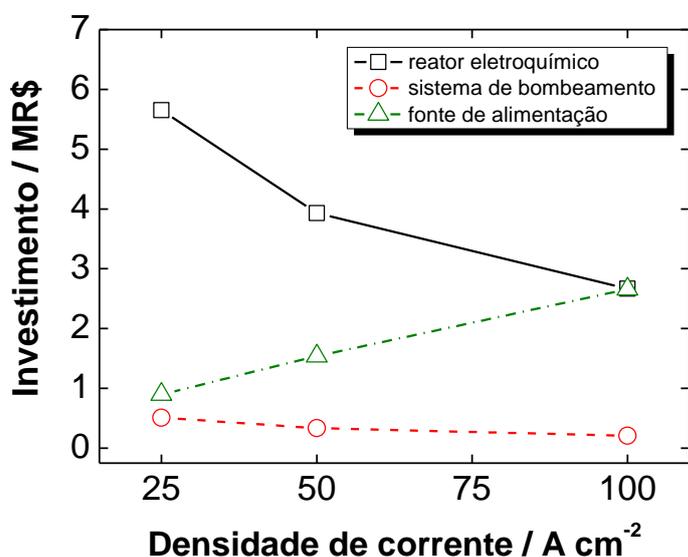


Figura 58- Distribuição do investimento da planta de tratamento eletroquímico para as diferentes densidades de corrente utilizadas.

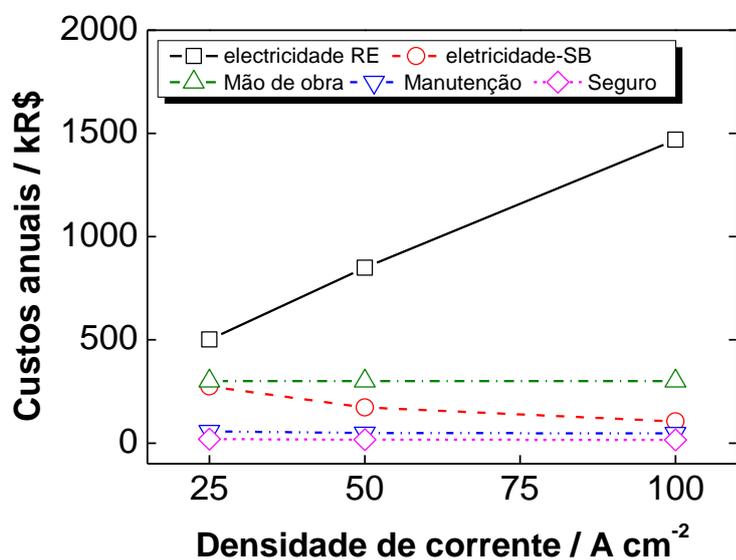


Figura 59- Distribuição dos custos operativos da planta de tratamento eletroquímico para as diferentes densidades de corrente utilizadas.

Como pode ser visto na Fig. 57, o maior peso no investimento é o sistema eletroquímico, tanto no custo do reator quanto da fonte de alimentação. No

primeiro caso, com o aumento da densidade de corrente, o tamanho do reator e do sistema de bombeamento se reduzem, levando à diminuição observada nessas contribuições. No entanto, esta diminuição é compensada pelo custo maior da fonte de alimentação em base às maiores necessidades de corrente e à maior diferença de potencial que deve ser aplicada. Já no caso dos custos operativos da planta, é também percebido o grande peso dos custos vinculados ao consumo energético do reator eletroquímico, os quais vencem à redução do consumo de eletricidade do sistema de bombeamento pelo menor tamanho.

Estes resultados mostram como a análise econômica é uma ferramenta de apoio fundamental na eleição das condições operacionais mais adequadas. Em geral, a operação a menores densidades de corrente se tornam mais atrativas para um horizonte temporal mais longo em base à redução dos custos operacionais. Além disto, nos capítulos anteriores tinha sido verificado que a operação a menores densidades de corrente aumenta a eficiência do processo degradativo, desfavorecendo a progressão de reações secundárias indesejáveis.

Capítulo 11

Resultados e discussão. Estudos de fitotoxicidade

11. RESULTADOS E DISCUSSÃO. ESTUDOS DE FITOTOXICIDADE

Como último estudo do trabalho, apresentam-se os resultados correspondentes à avaliação fitotoxicológica do BMImCl, em função do fator de germinação. Prévio à apresentação dos resultados, será descrito o método de avaliação fitotoxicológico.

11.1. Procedimento de realização do estudo fitotoxicológico

O ensaio fitotoxicológico se baseia no protocolo 850.4230,¹⁶⁷ com sementes comerciais de *Lactuca Sativa* (alface) sem tratamento prévio de nenhum tipo de herbicida ou inibidor de crescimento para evitar interferência na análise. O processo consiste na colocação de 20 sementes sobre papel-filtro com 4 mL de água de torneira, constituindo-se no controle negativo, outra com solução de LI com uma concentração de 0,25 g L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como controle positivo. Além destas, foram preparados 22 ensaios em duplicata para os efluentes tratados por eletroxidação. As placas foram envolvidas em filme de plástico para evitar a evaporação das soluções e incubadas a 23 °C durante 5 dias (Figura 59).



Figura 60- Sementes na placa de Petri com papel filtro umedecido com água de torneira formando o controle negativo.

Após este período foi observado o número de sementes germinadas em cada placa junto com o comprimento das radículas (Figura 60).



Figura 61- Sementes germinadas na placa de Petri com papel filtro umedecido com água da torneira.

A partir dos dados de germinação e o comprimento da radícula é possível estimar o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG), para uma melhor e mais clara visualização da influência dos efluentes.¹⁶⁸ O cálculo deles é feito através das equações 51 e 52.

$$ICR = \frac{CRA}{CRN} \quad (52)$$

$$IG = 100 \left(ICR \frac{SGA}{SGC} \right) \quad (53)$$

O parâmetro CRA se corresponde com o comprimento da raiz da amostra, CRC é o comprimento da raiz no controle negativo, SGA é o número de sementes germinadas na amostra e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

11.2. Resultado das análises fitotxicológicas

As análises fitotxicológicas apresentadas foram realizadas às amostras estudadas na UFRN nos estudos da influência da taxa sp^3/sp^2 , na comparação do ADE e do DDB e nos sistemas em que se combinaram os reatores em série. A Tabela 21 apresenta os valores do CRA, o IG e o ICR para cada tratamento realizado.

Tabela 21- Comprimento médio das raízes (CRA), Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes de *Lactuca Sativa* em função das condições do efluente no fim do tratamento.

Tratamento		CRA / cm	ICR	IG (%)	
Água da torneira		0,85	1	100	
Efluente bruto		0,2	0,23	1,6	
DDB	25 mA cm ⁻²	0,7	0,82	11,7	
	50 mA cm ⁻²	0,4	0,47	3,35	
	100 mA cm ⁻²	0,3	0,35	2,5	
ADE	25 mA cm ⁻²	0,4	0,47	3,35	
	50 mA cm ⁻²	0,4	0,47	6,67	
	100 mA cm ⁻²	-	-	-	
ADE+DD B	25 + 25 mA cm ⁻²	0,46	0,54	10,5	
	25 + 50 mA cm ⁻²	0,3	0,351	7,5	
	50 + 25 mA cm ⁻²	-	-	-	
Efluente tratado	25 + 25 mA cm ⁻²	0,6	0,7	9,99	
	DDB + ADE	25 + 50 mA cm ⁻²	0,6	0,7	5
	50 + 25 mA cm ⁻²	0,37	0,44	4,7	
DDB (sp ³ /sp ² 175)	25 mA cm ⁻²	0,4	0,47	7,4	
	50 mA cm ⁻²	0,25	0,29	8,9	
	100 mA cm ⁻²	-	-	-	
DDB (sp ³ /sp ² 329)	25 mA cm ⁻²	0,45	0,52	12,39	
	50 mA cm ⁻²	0,36	0,42	8,9	
	100 mA cm ⁻²	0,4	0,47	3,35	

Como base para a análise dos resultados, serão consideradas as premissas estabelecidas por Young et al.,¹⁶⁸ um índice de germinação abaixo de 80% retrata umas condições de inibição do crescimento da planta. Como pode ser observado, o efluente sintético utilizado leva a um IG de 1,6%, o que confirma a alta toxicidade deste a esta plântula. Em geral todos os tratamentos conduzem a efluentes finais ainda fitotóxicos, se bem é possível perceber uma melhora leve no índice de germinação. Comparado a influência da densidade de corrente, é possível visualizar uma redução no IG conforme se opera a densidades de corrente maiores, o que é um indicador da geração de espécies mais tóxicas nestas condições. Isto pode ser devido à maior concentração de espécies como os oxoânions de cloro, persulfatos, ozônio, etc., no efluente final, tornando-o mais tóxico.

Na comparação dos diferentes ânodos, percebe-se em geral uma maior fitotoxicidade do efluente tratado com o ADE. Isto pode ser devido à geração de uma grande quantidade de intermediários tóxicos como consequência da degradação do BMImCl junto com as condições finais ácidas derivadas do tratamento. Este resultado resulta em uma contraindicação para o uso do ADE comparado ao mais eficiente DDB.

Quando os dois ânodos foram colocados em série, e a operação em menor densidade de corrente obteve-se um efluente menos fitotóxico, para a combinação ADE+DDB. No entanto, o produto final, em ambas as combinações, apresenta um incremento maior de fitotoxicidade comparado ao DDB operado a 25 mA cm^{-2} , individualmente. Esse resultado pode ser devido à presença do ADE com a conseguinte geração de intermediários mais tóxicos.

Finalmente, quando se comparam o efeito da taxa sp^3/sp^2 do DDB para os experimentos em batelada, aqueles experimentos em que se utilizou uma taxa mais alta resultaram levemente menos fitotóxicos, o que pode ser devido ao efeito de remoção da matéria orgânica mediante incineração frente à geração de uma maior proporção de intermediários junto com oxidantes indiretos tais como persulfatos, oxoânions de cloro, etc. Este resultado reforça mais a utilização de eletrodos com uma taxa maior na remoção de poluentes persistentes. Os resultados obtidos deste tipo de ensaios são interessantes, principalmente se for

proposto a utilização de uma etapa biológica depois do tratamento eletroquímico, já que pode dar uma ideia aproximada da biodegradabilidade do efluente final.

Capítulo 12

Conclusões

12. CONCLUSÕES

O presente trabalho de Doutorado apresentado leva as seguintes conclusões:

- Soluções concentradas de BIMI-Cl podem ser tratadas e até mineralizadas com o uso do DDB. Em particular, a densidade de corrente influencia de forma notável ao processo de tratamento do LI, acelerando a degradação quanto maior for o valor. No entanto, a eficiência do processo de degradação é limitada tanto mais quanto mais alta é a densidade de corrente, devido ao favorecimento de reações secundárias ineficientes para a remoção do LI.
- A presença de nitrogênio na estrutura do LI leva à formação de nitratos, os quais podem ser reduzidos no cátodo para formar amônia. Este processo é mais intenso quanto maior for a densidade de corrente. A combinação de amônia com o cloro livre produzido no ânodo a partir da oxidação do cloreto leva à formação e acumulação de uma fração importante de cloramina, especialmente a altas densidades de corrente.
- Importantes quantidades de clorato e perclorato aparecem no meio reacional como consequência das sucessivas oxidações do Cl^- até ClO_3^- e ClO_4^- pela ação dos radicais hidroxila produzidos no ânodo, mais notavelmente quanto maior for a densidade de corrente.
- Portanto, cabe sugerir o tratamento do LI à baixas densidades de corrente para que o processo ocorra de uma forma mais eficiente. Ademais, isto minimiza a preponderância de reações secundárias nas que se forma subprodutos indesejados tais como o clorato e perclorato.
- Em relação a avaliação do efeito das condições hidrodinâmicas no reator, percebeu-se que em condições de maior turbulência houve maior remoção e degradação de matéria orgânica, seguida de menor produção de oxidantes totais e peróxido de hidrogênio. Porém, há menor produção de oxoânions de cloro e aminas com o aumento da vazão.
- Quanto a natureza da superfície do DDB, as taxas sp^3/sp^2 demonstrou ser um parâmetro que influencia tanto as remoções de matéria orgânica quanto a produção de oxidantes. No caso da taxa sp^3/sp^2 de 175 (maior teor de grafite), em baixa densidade de corrente (25mAcm^{-2}), houve maior redução de matéria orgânica, porém maior produção de oxoânions de cloro (ClO_4^-).

No uso do DDB com taxa sp^3/sp^2 de 329 (maior teor de diamante), houve menor produção de oxoânions de cloro e maior remoção de matéria orgânica.

- Em relação a utilização de um ADE frente ao DDB para avaliar a sua eficácia para remoção do BImCl, o DDB é mais eficaz independente das variações de densidades de correntes. No entanto o DDB traz o inconveniente da produção de maior fração de oxoânions para este tipo de efluente.
- Na avaliação das condições de operação deste processo, com células ligadas em série, foi observada uma remoção de matéria orgânica com valores intermediários aos de condições individuais de ADE e o DDB. No entanto, os valores se encontram mais próximos do DDB, o que demonstra o efeito benéfico que a colocação do ADE como ânodo auxiliar. De fato, este resultado pode ser interessante para projetar futuras instalações em função do menor custo do ADE em comparação ao DDB com ainda boas eficiências de degradação
- Em relação à avaliação econômica, para um caso de uma simulação de uso deste LI no processo de destilação extrativa de etanol, pode-se inferir que os custos operacionais estão diretamente voltados para o reator eletroquímico (ânodo) e também a fonte de alimentação (densidade de corrente). Neste caso, a opção em que se opera com uma menor densidade de corrente, 25 mA cm^{-2} , é a menos onerosa de todas, de forma que do ponto de vista econômico seria a opção mais interessante.
- Na avaliação de fitotoxicidade com *Lactuca Sativa*, percebe-se, em geral, uma maior fitotoxicidade do efluente tratado com o ADE do que o de DDB. Quando os dois ânodos foram colocados em série, novamente a operação com a menor densidade de corrente resulta em um efluente menos fitotóxico (25 mAcm^{-2}). Quanto ao efeito da taxa sp^3/sp^2 do DDB para os experimentos em batelada, aqueles experimentos em que se utilizou o ânodo de maior taxa sp^3/sp^2 resultaram em um efluente menos fitotóxico.

Capítulo 13

Recomendações

13. RECOMENDAÇÕES

A partir deste trabalho poderiam se focar no desenvolvimento de sistemas em escala piloto, porém no formato de estações de tratamento de resíduos industriais compactas. Com isto, poderia contribuir-se com a consolidação de rotinas de tratamentos de efluentes de várias composições químicas tais como os poluentes presentes nas águas residuais de indústrias farmacêuticas, estações municipais de tratamento de esgoto ou vinhaça (resíduo sucroalcooleiro) e propor uma rota de tratamento adequada que permita eliminar a matéria orgânica persistente (também denominada refratária) presente. Torna-se necessário também, que processos auxiliares sejam estudados para a remoção específica de amônia e os oxoânions clorados, caso a matriz seja nitrogenada e/ou clorada. Estes íons são relevantes, já que poderiam chegar a inviabilizar muitas alternativas biológicas de tratamento. Finalmente, considera-se relevante o estabelecimento de metodologias padronizadas para avaliação de toxicidade, ferramentas fundamentais para avaliação da remediação de matriz de natureza complexa, sendo junto aos parâmetros físico- químicos um indicativo rápido da eficiência do tratamento químico aplicada à água residual.

Capítulo 14

Bibliografía

14. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Comminellis, C.; Plattner, E. ;*Chimia (Aarau)*.**1988**, 42, 250.
2. Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A.; Sirés, I.; Scialdone, O. ;*Chem. Rev.* **2015**, 115, 13362.
3. Cañizares, P.; Paz, R.; Sáez, C.; Rodrigo, M. A. ;*J. Environ. Manage.* **2009**, 90, 410.
4. Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E.; Vilar, V. J. P. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 202, 217.
5. Feng, Y.; Yang, L.; Liu, J.; Logan, B. E.; Gu, Q. B.; González-García, J.; Bonete, P. M.; Verlato, E.; Ismail, A.; Aisyah, N.; Yahaya, M.; Akma, N.; Ahmad, L.; Dzinun, H. ;*Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, 2, 800.
6. Fernández-Castro, P.; Vallejo, M.; San Román, M. F.; Ortiz, I. ;*J. Chem. Technol. Biotechnol.***2015**, 90, 796.
7. Barrera-Díaz, C.; Cañizares, P.; Fernández, F. J.; Natividad, R.; Rodrigo, M. A. ;*J. Mex. Chem. Soc.***2014**, 58, 256.
8. Ganiyu, S. O.; van Hullebusch, E. D.; Cretin, M.; Esposito, G.; Oturan, M. A. ;*Sep. Purif. Techno.* **2015**, 156, 891.
9. Gargouri, B. B.; Gargouri, O. D.; Gargouri, B. B.; Trabelsi, S. K.; Abdelhedi, R.; Bouaziz, M. ;*Chemosphere* **2014**, 117, 309.
10. Rubí-Juárez, H.; Barrera-Díaz, C.; Linares-Hernández, I.; Fall, C.; Bilyeu, B. ;*Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 6754.
11. Klančar, A.; Trontelj, J.; Kristl, A.; Meglič, A.; Rozina, T.; Justin, M. Z.; Roškar, R. ;*Ecol. Eng.* **2016**, 97, 186.
12. Llanos, J.; Cotillas, S.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A. ;*Water Res.* **2014**, 53, 329.
13. Trellu, C.; Oturan, N.; Pechaud, Y.; van Hullebusch, E. D.; Esposito, G.; Oturan, M. A. ;*Water Res.* **2017**, 118, 1.
14. Weiss, E.; Sáez, C.; Groenen-Serrano, K.; Cañizares, P.; Savall, A.; Rodrigo, M. A. ;*J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38, 93.
15. Sáez, C.; Rodrigo, M. A.; Cañizares, P. ;*AIChE J.* **2008**, 54, 1600.
16. Devilliers, D.; Mahé, E. In *Trends in Electrochemistry Research*; Nuñez, M., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, NY, USA, 2007; p. 297.

17. López-Ojeda, G. C.; Gutiérrez-Lara, M. R.; Durán-Moreno, A. ;*Rev. Mex. Ing. química*. **2015**, *14*, 437.
18. Chaiyont, R.; Badoe, C.; de León, C.; Nava, J. L.; Recio, F. J.; Sirés, I.; Herrasti, P.; Walsh, F. C. ;*Chem. Eng. Technol.* **2013**, *36*, 123.
19. Chen, X.; Chen, G. ;*J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J59.
20. Fajardo, A. S.; Martins, R. C.; Silva, D. R.; Quinta-Ferreira, R. M.; Martínez-Huitle, C. A. ;*Sep. Purif. Technol.* **2017**, *179*, 194.
21. Neto, B. A. D.; Spencer, J.; D. Neto, B. A.; Spencer, J. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 987.
22. Kinoshita, S.; Okuda, K.; Machida, N.; Shigematsu, T. ;*J. Power Sources* **2014**, *269*, 727.
23. Bubalo, M. C.; Radošević, K.; Redovniković, I. R.; Halambek, J.; Srček, V. G. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *99*, 1.
24. Leite, M. Climate Change Could Soak Up Brazil's Freshwater Wealth Read the full article: <http://www.worldcrunch.com/world-affairs/climate-change-could-soak-up-brazil-039-s-freshwater-wealth/climate-change-global-warming-amazon-floods-droughts> (acesso em maio de 2016).
25. UNESCO *The United Nations World Water Development: Water for a sustainable World*; Paris, 2017.
26. IBGE. In: Indicadores de desenvolvimento sustentável, Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais – Rio de Janeiro : IBGE, 2015. 352p. Disponível em https://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/default_2015.shtm
27. Galembeck, F.; Santos, Á. C. M. dos; Schumacher, H. C.; Rippel, M. M.; Rosseto, R. ;*Quim. Nova* **2007**, *30*, 1413.
28. dos Santos Guimarães, L. *Economia & Energia Ano XII-No 67*. 2008,.
29. Correa, A. G.; Zuin, V. G. *Química Verde-Fundamentos e Aplicações*; 1st ed.; EDUFSCAR: São Carlos, SP, Brasil, 2009.
30. Mckinney, M. A.; Pedro, S.; Dietz, R.; Sonne, C.; Fisk, A. T.; Roy, D.; Jenssen, B. M.; Letcher, R. J. ;*Curr. Zool.* **2015**, *61*.
31. Schwarzenbach, R. P.; Egli, T.; Hofstetter, T. B.; von Gunten, U.; Wehrli, B. ;*Annu. Rev. Environ. Resour.* **2010**, *35*, 109.
32. Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. ;*Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2014**, *21*, 8336.

33. ABNT Sistemas de gestão ambiental - Requisitos com orientações para uso - ABNT NBR ISO 14001:2015 **2014**.
34. Metcalf, E.; Eddy, H. *Wastewater engineering: treatment and reuse*; 2003.
35. Von Sperling, M. In *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*; 2005.
36. Aguiar, A.; Ferraz, A.; Contreras, D.; Rodríguez, J. ; *Quim. Nova* **2007**, 30, 623.
37. Moreira, F. C.; Garcia-Segura, S.; Vilar, V. J. P.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E. ; *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 142–143, 877.
38. Batista, E. C.; Oliveira, R. T. S. de; Ferreira, R. de Q.; Miwa, D.; Santos, M. C. dos ; *Quim. Nova* **2011**, 34, 1517.
39. Elmolla, E. S.; Chaudhuri, M. ; *Desalination* **2010**, 256, 43.
40. Martínez-Huitle, C. A.; Ferro, S. ; *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1324.
41. Jüttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H. ; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2575.
42. Rodrigo, M. A.; Cañizares, P.; Buitrón, C.; Sáez, C. ; *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8160.
43. Martínez-Huitle, C. A.; Ferro, S.; Battisti, A. De ; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 4027.
44. Prelas, M. A.; Popovici, G.; Igelow, L. K. *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films - CRC Press Book*; 1997.
45. Kraft, A. ; *Platin. Met. Rev.* **2008**, 52, 177.
46. De Barros, R. D. C. M.; Ribeiro, M. C.; An-Sumodjo, P. T.; Julião, M. S. D. S.; Serrano, S. H. P.; Ferreira, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. *Quim. Nova* **2005**, 28, 317–325.
47. Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D. ; *Analyst* **2009**, 134, 1965.
48. Chaplin, B. P. ; *Environ. Sci. Process. Impacts* **2014**, 16, 1182.
49. Garcia-Segura, S.; Vieira dos Santos, E.; Martínez-Huitle, C. A. ; *Electrochem. commun.* **2015**, 59, 52.
50. Pleskov, Y. V. Electrochemistry of diamond: A review. *Russ. J. Electrochem.* **2002**, 38, 1275–1291.
51. Svítková, J.; Ignat, T.; Švorc, L.; Labuda, J.; Barek, J. ; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2016**, 46, 248.
52. Lacasa, E.; Llanos, J.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A. ; *Chem. Eng. J.* **2012**,

- 184, 66.
53. Sánchez-Carretero, A.; Sáez, C.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A. ;*Chem. Eng. J.* **2011**, 166, 710.
 54. Nascimento Brito, C.; Medeiros de Araújo, D.; Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A. ;*Electrochem. commun.* **2015**, 55, 34.
 55. Bergmann, M. E. H.; Iourtchouk, T.; Rollin, J. ;*J. Appl. Electrochem.* **2011**, 41, 1109.
 56. Davis, J.; Baygents, J. C.; Farrell, J. ;*Electrochim. Acta.* **2014**, 150, 68.
 57. Radjenovic, J.; Petrovic, M. ;*Water Res.* **2016**, 94, 128.
 58. Sánchez, A.; Llanos, J.; Sáez, C.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A. ;*Chem. Eng. J.* **2013**, 233, 8.
 59. Cano, A.; Cañizares, P.; Barrera, C.; Sáez, C.; Rodrigo, M. A. ;*Electrochem. commun.* **2011**, 13, 1268.
 60. Kim, J.; Kim, C.; Kim, S.; Yoon, J. ;*Korean Chem. Eng. Res.* **2015**, 53, 531.
 61. Subba Rao, A. N.; Venkatarangiah, V. T. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21, 3197.
 62. Trasatti, S. ;*Electrochim. Acta.* **2000**, 45, 2377.
 63. Lin, H.; Niu, J.; Xu, J.; Huang, H.; Li, D.; Yue, Z.; Feng, C. ;*Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 13039.
 64. Berenguer, R.; Sieben, J. M.; Quijada, C.; Morallón, E. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 22778.
 65. Barbosa Ferreira, M. Aplicação da oxidação eletroquímica no tratamento de efluentes contendo corantes reativos utilizando Ti/Pt e Ti/Pt-SnSb, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.
 66. Montilla, F.; Morallón, E.; De Battisti, A.; Vázquez, J. L. ;*J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5036.
 67. Comninellis, C.; Chen, G. *Electrochemistry for the Environment*; Springer New York: New York, NY, 2010.
 68. Del Río, A. I.; Benimeli, M. J.; Molina, J.; Bonastre, J.; Cases, F. In *Int. J. Electrochem. Sci*; 2012; Vol. 7, pp. 13074–13092.
 69. Comninellis, C. ;*Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1857.
 70. Polcaro, A. M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A. In *Electrochemistry for the Environment*; Comninellis, C.; Chen, G., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2010; pp. 205–227.

71. Xu, H.; Huang, W.; Xing, Y.; Lin, H.; Ji, H.; Jiang, M.; Liu, X.; Gan, S. ;*Chinese J. Chem. Eng.* **2008**, *16*, 198.
72. Martínez-Huitle, C. A.; Quiroz, M. A.; Comninellis, C.; Ferro, S.; Battisti, A. De ;*Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 949.
73. Ferreira, M. B.; Rocha, J. H. B.; de Melo, J. V.; Martinez-Huitle, C. A.; Alfaro, M. A. Q. ;*Electrocatalysis* **2013**, *4*, 274.
74. Fajardo, A. S.; Martins, R. C.; Martínez-Huitle, C. A.; Quinta-Ferreira, R. M. ;*Electrochim. Acta* **2016**, *210*, 96.
75. Zambotto Ramalho, M. Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
76. Panizza, M.; Brillas, E.; Comninellis, C. ;*J. Environ. Eng. Manag.***2008**, *18*, 139.
77. Domínguez, J. R.; González, T.; Palo, P.; Sánchez-Martín, J. ;*Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 1012.
78. Wang, C. R.; Chang, S.; Ye, M.; Ren, Q. Y. ;*Appl. Mech. Mater.* **2013**, *295–298*, 1327.
79. Wei, J.; Gao, X.; Hei, L.; Askari, J.; Li, C. ;*Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2013**, *20*, 106.
80. Liu, F.; He, G.; Zhao, M.; Huang, L.; Qu, M. ;*Procedia Environ. Sci.* **2012**, *12*, 116.
81. Jeong, J.; Kim, C.; Yoon, J. ;*Water Res.* **2009**, *43*, 895.
82. Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *87*, 105.
83. Ferreira, M. B.; Rocha, J. H. B.; da Silva, D. R.; de Moura, D. C.; de Araújo, D. M.; Martinez-Huitle, C. A. ;*J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 2589.
84. Austen Angell, C.; Ansari, Y.; Zhao, Z. ;*Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 9.
85. Hallett, J. P.; Welton, T. ;*Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
86. Maia, A. ;*Mini. Rev. Org. Chem.* **2011**, *8*, 178.
87. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. ;*J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *182–183*, 419.
88. Sánchez Ramirez, N. New ionic liquids for applications as electrolytes, Universidade de São Paulo, 2014.
89. Sato, B. M. Synthesis and properties of ionic liquids and surfactants, Universidade de São Paulo, 2012.

90. McEwen, A. B.; Goldman, J. L.; Wasel, D.; Hargens, L. In *Molten Salts XII: proceedings of the International Symposium*; Electrochemical Society: Pennington, N.J., 1999; pp. 222–227.
91. Andanson, J.-M.; Bordes, E.; Devémy, J.; Leroux, F.; Pádua, A. A. H.; Gomes, M. F. C. ;*Green Chem.* **2014**, *16*, 2528.
92. Pereira, A. B.; Araújo, J. M. M.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. ;*J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *46*, 2.
93. Yu, B.; Liu, Z.; Ma, C.; Sun, J.; Liu, W.; Zhou, F. ;*Tribol. Int.* **2015**, *81*, 38.
94. Lawal, I. A.; Moodley, B. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 61913.
95. Campbell, P. S.; Santini, C. C.; Bouchu, D.; Fenet, B.; Rycerz, L.; Chauvin, Y.; Gaune-Escard, M.; Bessada, C.; Rollet, A.-L. ;*Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1379.
96. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F. In *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; p. 236.
97. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. ;*Inorg. Chem.***1982**, *21*, 1263.
98. Lozano, P.; Bernal, B.; Recio, I.; Belleville, M.-P. ;*Green Chem.* **2012**, *14*, 2631.
99. Xing, L.; Wu, Z.; Gong, G. ;*J. Energy Eng.* **2014**, *140*, 4013013.
100. Hiraga, Y.; Endo, W.; Machida, H.; Sato, Y.; Aida, T. M.; Watanabe, M.; Smith, R. L. ;*J. Supercrit. Fluids* **2012**, *66*, 49.
101. Zhu, S.; Yu, P.; Lei, M.; Tong, Y.; Zheng, L.; Zhang, R.; Ji, J.; Chen, Q.; Wu, Y. ;*Polish J. Chem. Technol.* **2013**, *15*.
102. Rahman, W. A.; Wahab, S. A. A.; Zakaria, S. ;*J. Intelek.* **2016**, *10*, 67.
103. Du, Y.; Lu, Q.; Duan, L.; Liu, H. In *2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering*; IEEE, 2011; pp. 3128–3131.
104. Nędzi, M.; Latała, A.; Nichthauser, J.; Stepnowski, P. ;*Oceanol. Hydrobiol. Stud.* **2013**, *42*.
105. Stepnowski, P.; Zaleska, A. ;*J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, *170*, 45.
106. Bocos, E.; Pazos, M.; Sanromán, M. Á. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 1958.
107. Domínguez, C. M.; Munoz, M.; Quintanilla, A.; de Pedro, Z. M.; Ventura, S. P. M.; Coutinho, J. A. P.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. ;*J. Chem. Technol.*

- Biotechnol.* **2014**, *89*, 1197.
108. Munoz, M.; Domínguez, C. M.; de Pedro, Z. M.; Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. ;*Catal. Today* **2015**, *240*, 16.
 109. Munoz, M.; Domínguez, C. M.; de Pedro, Z. M.; Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Ventura, S. P. M.; Coutinho, J. A. P. ;*Sep. Purif. Technol.* **2015**, *150*, 252.
 110. Siedlecka, E. M.; Gołebiowski, M.; Kumirska, J.; Stepnowski, P. ;*Chem. Analityczna* **2008**, *53*, 943.
 111. Siedlecka, E. M.; Mroziak, W.; Kaczyński, Z.; Stepnowski, P. ;*J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 893.
 112. Siedlecka, E. M.; Gołebiowski, M.; Kaczyński, Z.; Czupryniak, J.; Ossowski, T.; Stepnowski, P. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *91*, 573.
 113. Siedlecka, E. M.; Stepnowski, P. ;*Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2009**, *16*, 453.
 114. Zhou, H.; Shen, Y.; Lv, P.; Wang, J.; Li, P. ;*J. Hazard. Mater.* **2015**, *284*, 241.
 115. Calza, P.; Vione, D.; Fabbri, D.; Aigotti, R.; Medana, C. ;*Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 10951.
 116. Fabiańska, A.; Ossowski, T.; Bogdanowicz, R.; Czupryniak, J.; Gnyba, M.; Odzga, T.; Janssens, S. D.; Haenen, K.; Siedlecka, E. M. ;*Phys. status solidi* **2012**, *209*, 1797.
 117. Fabiańska, A.; Ossowski, T.; Stepnowski, P.; Stolte, S.; Thöming, J.; Siedlecka, E. M. ;*Chem. Eng. J.* **2012**, *198–199*, 338.
 118. Siedlecka, E. M.; Fabianska, A.; Stolte, S.; Nienstedt, A.; Ossowski, T.; Stepnowski, P.; Thoeming, J. ;*Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 5560.
 119. Marcionilio, S. M. L. de O.; Alves, G. M.; Goes e Silva, R. B.; Marques, P. J. L.; Maia, P. D.; Neto, B. A. D.; Linares, J. J. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 19084.
 120. Bouya, H.; Errami, M.; Salghi, R.; Jodeh, A.; Messali, S.; Hammouti, B. ;*Port. Electrochim. Acta* **2015**, *33*, 13.
 121. Iqbal, M.; Bhatti, I. A.; Zia-ur-rehman, M.; Bhatti, H. N.; Shahid, M. ;*Asian J. Chem.* **2014**, *26*, 4291.
 122. Castro, E.; Avellaneda, A.; Marco, P. ;*Environ. Prog. Sustain. Energy* **2014**, *33*, 873.

123. Hassaan, M. A.; Nemr, A. El; Madkour, F. F. ;*Egypt. J. Aquat. Res.* **2017**, 43, 11.
124. Wilke, B.-M.; Riepert, F.; Koch, C.; Kühne, T. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2008**, 70, 283.
125. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Fulmer, S. L.; Richardson, D. P.; Smith, T. E.; Wolff, S. ;*Org. Synth.* **2002**, 79, 236.
126. Towler, G.; Sinnott, R. In *Chemical Engineering Design*; Towler, G.; Sinnott, R., Eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2013; pp. 307–354.
127. ASTM-D1252 Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water **2012**, 1–9.
128. Stepnowski, P.; Müller, A.; Behrend, P.; Ranke, J.; Hoffmann, J.; Jastorff, B. ;*J. Chromatogr. A* **2003**, 993, 173.
129. Stepnowski, P.; Mroziak, W. ;*J. Sep. Sci.* **2005**, 28, 149.
130. Sanchez Carretero, A. Producción electrolítica de oxidantes con ánodos de diamante dopado con boro, Universidad de Castilla-La Mancha, 2012.
131. Eisenberg, G. ;*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.***1943**, 15, 327.
132. Liang, C.; Huang, C. F.; Mohanty, N.; Kurakalva, R. M. ;*Chemosphere* **2008**, 73, 1540.
133. Castillo Morales, G. *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, Intercalibración, Resultados y aplicaciones.*; Castillo Morales, G., Ed.; 1st ed.; Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: México, México, 2004.
134. Souza, F. L.; Aquino, J. M.; Miwa, D. W.; Rodrigo, M. A.; Motheo, A. J. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 492.
135. Oppenländer, T. In *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*; John Wiley & Sons, 2007; p. 383.
136. Panizza, M.; Michaud, P. A.; Cerisola, G.; Comninellis, C. ;*J. Electroanal. Chem.* **2001**, 507, 206.
137. Martín de Vidales, M. J.; Millán, M.; Sáez, C.; Pérez, J. F.; Rodrigo, M. A.; Cañizares, P. ;*Chemosphere* **2015**, 136, 281.
138. Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Fernández de Marcos, I.; Rodrigo, M. A.; Lobato, J. ;*J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 1204.
139. Macpherson, J. V ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 2935.

140. Scialdone, O.; Galia, A. In *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*; Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2011; pp. 261–280.
141. Rubí-Juárez, H.; Cotillas, S.; Sáez, C.; Cañizares, P.; Barrera-Díaz, C.; Rodrigo, M. A. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *188*, 305.
142. Lacasa, E.; Cañizares, P.; Llanos, J.; Rodrigo, M. A. ;*Sep. Purif. Technol.* **2011**, *80*, 592.
143. Tenne, R.; Patel, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. ;*J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 409.
144. Akrouf, H.; Boussefmi, L. ;*Desalin. Water Treat.* **2012**, *46*, 171.
145. Hubler, D. K.; Baygents, J. C.; Chaplin, B. P.; Farrell, J. ;*J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, E182.
146. Vacca, A.; Mascia, M.; Palmas, S.; Da Pozzo, A. ;*J. Appl. Electrochem* **2011**, *41*, 1087.
147. Kapałka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. ;*J. Appl. Electrochem.* **2007**, *38*, 7.
148. Qiang, Z.; Adams, C. D. ;*Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1435.
149. Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. ;*Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2009**, *6*, 1418.
150. Zhou, H.; Shen, Y.; Lv, P.; Wang, J.; Fan, J. ;*Sep. Purif. Technol.* **2013**, *104*, 208.
151. Panizza, M.; Delucchi, M.; Cerisola, G. ;*J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 357.
152. Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Palmas, S.; Mascia, M. ;*J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 885.
153. Vlyssides, A.; Arapoglou, D.; Mai, S.; Barampouti, E. M. ;*Chemosphere* **2005**, *58*, 439.
154. Hachami, F.; Errami, M.; Bazzi, L.; Hilali, M.; Salghi, R.; Jodeh, S.; Hammouti, B.; Hamed, O. A. ;*Chem. Cent. J.***2015**, *9*, 59.
155. Barreto, J. P. de P.; Araújo, K. C. de F.; de Araújo, D. M.; Martínez-Huitle, C. A. ;*ECS Electrochem. Lett.* **2015**, *4*, E9.
156. Peralta, E.; Natividad, R.; Roa, G.; Marin, R.; Romero, R.; Pavon, T. ;*Sustain. Environ. Res.***2013**, *23*, 259.
157. Guinea, E.; Centellas, F.; Brillas, E.; Cañizares, P.; Sáez, C.; Rodrigo, M.

- A. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 89, 645.
158. Souza, F. L.; Saéz, C.; Lanza, M. R. V; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A. ;*Electrochim. Acta* **2016**, 187, 119.
159. Nascimento Brito, C.; Medeiros de Araújo, D.; Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A.; do Nascimento Brito, C.; de Araújo, D. M.; Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A. ;*Electrochem. commun.* **2015**, 55, 34.
160. Burke, M.; Tenney, J.; Indu, B.; Hoq, M. F.; Carr, S.; Ernst, W. R. ;*Ind. Eng. Chem. Res.***1993**, 32, 1449.
161. Figueroa, J. J.; Hoss Lunelli, B.; Maciel Filho, R.; Wolf Maciel, M. R. In *Procedia Eng.* **2012**, 42, 1016.
162. Dias, M. O. S.; Cunha, M. P.; Jesus, C. D. F.; Rocha, G. J. M.; Pradella, J. G. C.; Rossell, C. E. V; Filho, R. M.; Bonomi, A. ;*Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 8964.
163. Dias, M. O. S.; da Cunha, M. P.; Maciel Filho, R.; Bonomi, A.; Jesus, C. D. F.; Rossell, C. E. V ;*J. Ind. Microbiol. {&} Biotechnol.* **2011**, 38, 955.
164. Geng, W.; Zhang, L.; Deng, D.; Ge, Y.; Ji, J. ;*J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1679.
165. Gutierrez Hernandez, J. P. Extractive distillation with ionic liquids as solvents : selection and conceptual process design, Eindhoven University, 2013.
166. Cotillas Soriano, S. Regeneración de aguas residuales mediante procesos electroquímicos integrados, Universidad de Castilla-La Mancha, 2015.
167. USEPA Early Seedling Growth Toxicity Test **2012**, 23.
168. Young, B. J.; Riera, N. I.; Beily, M. E.; Bres, P. A.; Crespo, D. C.; Ronco, A. E. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2012**, 76, 182.
169. Bernot, R. J.; Brueseke, M. A.; Evans-White, M. A.; Lamberti, G. A. ;*Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, 24, 87.