

UNIVERSIDADE TIRADENTES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**DEGRADAÇÃO DE BTXs VIA PROCESSO ELETRO-FENTON UTILIZANDO
FILTRO DE GRAFITE RVG 4000 RECOBERTO COM $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{SnO}_2)_{0,1}$**

Autor: Elayne Emilia Santos Souza

Orientadores: Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

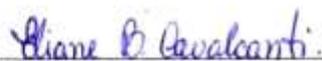
ARACAJU-SE, BRASIL
ABRIL 2015

DEGRADAÇÃO DE BTXS VIA PROCESSO ELETRO-FENTON UTILIZANDO FELTRO
DE GRAFITE RVG 4000 RECOBERTO COM $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$

Elayne Emilia Santos Souza

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

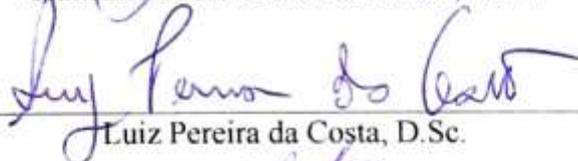
Aprovada por:



Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.



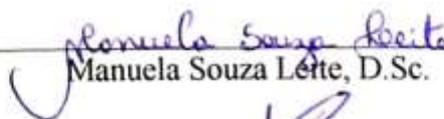
Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.



Luiz Pereira da Costa, D.Sc.



Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.



Manuela Souza Leite, D.Sc.



Joel Alonso Palomino Romero, D.Sc.

ARACAJU-SE, BRASIL
ABRIL 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

S719d Souza, Elayne Emilia Santos
Degradação de BTXS via processo eletro-Fenton utilizando feltro de grafite RVG
4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ / Elayne Emilia Santos Souza; orientação [de]
Prof.^a Dr.^a Eliane Bezerra Cavalcanti, Prof.^o Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda –
Aracaju: UNIT, 2015.

150 p. il.: 30 cm

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)

1. Eletrogeração. 2. RVG 4000. 3. Degradação. 4. BTXs. 5. PEOAS.
I. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orientador). II. Banda, Giancarlo Richard Salazar.
(orientador). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.05

“A Deus pela graça da vida e aos meus pais,
pela luta sempre visando o crescimento de cada filho,
com honestidade, respeito e humildade.”

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida e graça em ter concluído este trabalho tão importante em minha formação.

A minha família, meus pais, que nunca mediram esforços, e hoje com algumas limitações, estão sempre torcendo e orando pela iluminação dos meus caminhos, sem vocês não teria conseguido... amor eterno! irmãos e irmã Tita, minha segunda “mãe” Fafá, sobrinhos, tia Angelita (Nina), primos, minha prima Marcela, enfim, a todos pela contribuição com palavras de apoio e compreensão pela falta em alguns eventos familiares.

A Julio Almeida, amor que me acompanha deste a graduação, motivando e vibrando a cada conquista, não deixando em momento algum perder o entusiasmo. Lembro perfeitamente quando antes de entrar no doutorado, você já profetizava o título. Sua segurança e cumplicidade me fortaleceram em mais uma etapa de vitória, amo você!

Aos meus orientadores, pela confiança e credibilidade, várias foram às madrugadas de estudo, filosofando e com foco, a contribuição dos senhores foi extremamente valiosa, e somava a cada dia o corpo deste trabalho, obrigada pelo acolhimento e compreensão em algumas situações. Professora Eliane, meu agradecimento vai além deste trabalho, é muito valioso ter ao nosso lado pessoas alegres, positivas e de bem com a vida.

Aos queridos alunos de iniciação científica André Ornellas, Nanda Rocha, Fabrício Alves, Rafael Teixeira e Mariana Dantas, professores, técnicos e amigos Renan Tavares, Cláudio de Oliveira, Luiz Pereira, Nelson Sá, José Ricardo, Fabiane Serpa, Milson Barbosa, Isabelle Duarte, Cliff Iuri, Lays Souza, Marcela Hardman, Anderson Alles, Douglas, Samir, Marluce, Edilberto Marcelino, Pedriane Dantas, Leonardo Sant’Anna, Raí, Cláudia Santana, Débora e Gláucia, em qualquer momento estavam à disposição zelando e doando-se para ajudar, olhe! vocês foram surpreendentes.

Aos professores e coordenador do PEP por contribuir, tanto na formação profissional como na pessoal, em mais estes 4 anos de estudo, com ensinamentos imprescindíveis para o desenvolvimento desta tese.

Aos doutores componentes da banca, pelas contribuições e colocações sobre este trabalho, meu respeito e agradecimento profundo.

A Universidade Tiradentes – UNIT e Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP pelo espaço para o estudo, experimentos, etc. e oportunidade de crescimento.

A todos que de forma direto ou indireta contribuíram com palavras, pensamentos, orações e solidariedade. Realmente, a TODOS agradeço do fundo do coração.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

DEGRADAÇÃO DE BTXS VIA PROCESSO ELETRO-FENTON UTILIZANDO
FELTRO DE GRAFITE RVG 4000 RECOBERTO COM $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$

Elayne Emilia Santos Souza

Muitos órgãos ambientais e pesquisadores demonstram crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, e em especial, com as águas subterrâneas, destinadas principalmente para o abastecimento populacional. Uma das formas de contaminação destas é pelo vazamento de tanque de estocagem de gasolina em postos de combustíveis, através das rachaduras ou fissuras, que permitem a passagem do combustível, e conseqüentemente contaminação do lençol freático. A gasolina apresenta um maior poder de alastramento na contaminação destas águas, devido à presença do etanol, e ainda têm em sua composição, os BTXs, compostos orgânicos que, no ser humano afetam o sistema nervoso central, podendo causar leucemias, e ainda ser letal, a depender da concentração. No entanto, para o tratamento das águas contaminadas com BTXs, os processos oxidativos avançados, POAs têm sido amplamente utilizados, e associado à eletroquímica, é classificado como PEOAs. A proposta deste trabalho é promover a eletrogeração de H_2O_2 *in situ*, utilizando um reator tipo filtro-prensa, com variação da vazão volumétrica (Q_v) e intensidade de corrente (I), no RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, pelo método Pechini, com caracterizações realizadas pelas técnicas MEV/EDS, DRX e VC. A eletrogeração de H_2O_2 foi observada pelo método da colorimetria com TiOSO_4 e leitura em espectrofotômetro UV-VIS, foi avaliada ainda a eficiência da corrente com aproximadamente 15 %, consumo energético de $0,6043 \text{ KWh L}^{-1}$ com RVG 4000 comercial e $0,3251 \text{ KWh L}^{-1}$ com o modificado, e produtividade máxima de $979,2 \text{ kg m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para o eletrodo RVG 4000 comercial e $2570 \text{ kg m}^{-3}\text{h}^{-1}$ com o eletrodo modificado. Para as análises de degradação de BTXs, foram utilizados processos com H_2O_2 e eletro-Fenton Fe^{2+} , com variação da Q_v e concentração inicial do BTXs, com leitura em CG-MS. Como resultados foram confirmadas a presença dos óxidos metálicos RuO_2 e SnO_2 no eletrodo, praticamente na proporção de 9:1, respectivamente, e as análises de eletrogeração de H_2O_2 , nas condições experimentais de intensidade de corrente 0,32 A e $Q_v 8 \text{ L h}^{-1}$ mostrou uma maior produção de H_2O_2 , em torno de 72 % com o uso do eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$. Para a degradação dos BTXs, a melhor mineralização aconteceu no processo eletro-Fenton, em média com 98 % de degradação destes compostos orgânicos em estudo, no eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$. Sendo assim, a proposta para a tese foi alcançada, com resultados satisfatórios pela técnica PEOAs, e poderá servir como mais uma alternativa para a preservação das águas subterrâneas, contaminadas principalmente pelos BTXs.

Palavras-chave: Eletrogeração; RVG 4000; degradação; BTXs; PEOAS.

Abstract of Thesis presented to the Post Graduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements for the Doctor of Process Engineering degree.

BTXS DETERIORATION BY ELECTRO-FENTON PROCESS USING GRAPHITE FELT RVG 4000 COVERED WITH $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$

Elayne Emilia Santos Souza

Many environmental agencies and researchers are increasingly concerned about the preservation of the environment, in particular with groundwater, intended mainly for the population supply. One of these forms of contamination is the leakage of gasoline storage tanks at gas stations, through the cracks or fissures that allow the passage of fuel, and therefore groundwater contamination. Gasoline has a great power to spread the contamination of groundwater due to the presence of ethanol, and have in the composition, BTXs, organic compounds that causes problems to humans, affecting the central nervous system and can cause leukemia, and still can be lethal, depending on the concentration. However, for the treatment of BTXs contaminated water, advanced oxidation processes, AOPs have been widely used, and its association with electrochemistry, is classified as EPOAs. The purpose of this thesis is to foster H_2O_2 electrogeneration *in situ* using a filter-press reactor, with variable volumetric flow rate (Q_v) and current intensity (I), at pure RVG 4000 and RVG 4000 covered with $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$ Pechini method, and characterizations methods with MEV/EDS, DRX and VC. The H_2O_2 electrogeneration was observed by colorimetric method with TiOSO_4 and the reading with UV-VIS spectrophotometer, it was also evaluated the current efficiency approximately 15 %, energy consumption of $0,6043 \text{ KWh L}^{-1}$ with pure RVG 4000 and $0,3251 \text{ KWh L}^{-1}$ with the modified one and the maximum yield of $979,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ at the pure RVG 4000 electrode and $2570 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ at the modified electrode RVG $2570 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. For BTXs degradation analyzes, the processes used were H_2O_2 and electro-Fenton Fe^{2+} , with variation of the Q_v and initial concentration of BTXs, the reading were made with GC-MS. The results confirmed the presence of metal oxides RuO_2 and SnO_2 at the electrode, practically at the proportion of 9:1, respectively, and analysis of H_2O_2 electrogeneration under the experimental conditions of $I 0,32 \text{ A e } Q_v 8 \text{ L h}^{-1}$ showed an increase of the H_2O_2 production, around 72 % with the use of RVG 4000 electrode coated with $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$. For the BTXs degradation the best mineralization occurred with the electro-Fenton process, nearly 98 % degradation of the organic compounds under study, at the RVG 4000 electrode coated with $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$. Therefore, the proposal for the thesis was achieved with satisfactory results of the EPOAs technique, and might be an alternative to the conservation of groundwater, mainly contaminated by BTXs.

Keywords: electrogeneration; RVG 4000; degradation; BTXs; EPOAS.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO.....	15
CAPÍTULO 2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO 3	ESTADO DA ARTE.....	21
3.1	A contaminação ambiental.....	21
3.1.1	A contaminação das águas subterrâneas.....	22
3.1.2	Compostos orgânicos voláteis – VOCs.....	23
3.1.3	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (m+p) e xileno (o)–BTEXs	23
3.1.3.1	A contaminação por BTEXs.....	24
3.2	Processos oxidativos avançados – POAs.....	26
3.2.1	Processos Fenton.....	28
3.3	Processos oxidativos avançados eletroquímicos- PEOAs.....	29
3.3.1	Processos Eletroquímicos.....	31
3.3.2	Processo eletro-Fenton – EF.....	31
3.3.2.1	Eletrogeração de H ₂ O ₂	32
3.4	Eficiência dos processos eletroquímicos.....	34
3.4.1	Eletrodos bi e tridimensionais.....	35
3.4.1.1	Eletrodos de feltro de grafite.....	35
3.4.1.2	Eletrodos Quimicamente Modificados – EQM.....	36
3.4.1.2.1	Agentes Modificadores.....	37
3.4.1.2.2	Dióxido de Rutênio - RuO ₂	39
3.4.1.2.3	Dióxido de Estanho - SnO ₂	40
3.4.1.2.4	Método Pechini.....	41
3.4.2	Reatores Eletroquímicos.....	42
3.5	Estado da arte de EQM e PEOAs para tratamento de BTXs.....	43
3.5.1	Eletrogeração de H ₂ O ₂	43
3.5.2	Degradação de compostos orgânicos e BTXs.....	46
CAPÍTULO 4	METODOLOGIA.....	50
4.1	Eletrodo.....	52
4.1.1	RVG 4000 comercial.....	52

4.1.2	RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$	52
4.1.2.1	Caracterização dos eletrodos.....	53
4.1.2.1a	Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS).....	53
4.1.2.1b	Difratometria de Raios X – DRX.....	54
4.1.2.1c	Voltametria Cíclica – VC.....	54
4.2	Eletrólitos	55
4.2.1	Eletrogeração de H_2O_2	55
4.2.1.1	Medidas espectrofotométricas.....	56
4.2.2	Degradação de BTXs via H_2O_2	56
4.2.2.1	Análise cromatográfica dos BTXs.....	56
4.2.3	Degradação de BTXs via EF	57
4.3	Separador de membrana - Nafion [®]	57
4.4	Reator eletroquímico	58
4.5	Configuração do sistema	59
4.5.1	Balanco de massa no sistema	60
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		63
5.1	Caracterização dos eletrodos	63
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	63
5.1.2	Difratometria de Raios X	66
5.1.3	Voltametria Cíclica	67
5.2	Eletrogeração de H_2O_2	69
5.2.1	Efeito da intensidade de corrente	69
5.2.2	Efeito da vazão volumétrica.....	74
5.2.3	Modelagem do sistema.....	77
5.2.4	Eficiência de corrente - EC	80
5.2.5	Consumo Energético - CE.....	82
5.2.6	Produtividade na produção de H_2O_2	83
5.3	Degradação de BTXs via H_2O_2	85
5.3.1	Efeito da vazão volumétrica.....	87
5.3.2	Efeito da concentração	90
5.4	Degradação BTXs via EF.....	95
5.4.1	Modelagem do sistema.....	99

CAPÍTULO 6	CONCLUSÕES	103
CAPÍTULO 7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
ANEXOS	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de contaminação das águas subterrâneas	22
Figura 2: Representação estrutural dos BTEXs (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, (d) <i>o</i> - xileno, (e) <i>m</i> - xileno, (f) <i>p</i> - xileno (o) e (g) naftaleno.	23
Figura 3: Mapa das refinarias em operação no território brasileiro.	25
Figura 4: Fluxograma dos tipos de POAs	27
Figura 5: Ilustração da geração de H ₂ O ₂ pelo PEOAs na superfície do eletrodo.....	32
Figura 6: Tipos de eletrodos bi (a) e tridimensionais (b) de acordo com a geometria e fluidodinâmica.	35
Figura 7: Fluxograma metodológico experimental para a realização e caracterização dos eletrodos e degradação dos BTXs via H ₂ O ₂ e EF.	51
Figura 8: Diagrama da área da predominância do íon ferro presente no meio com água e oxigênio.....	55
Figura 9: Reator eletroquímico tipo filtro-prensa - PFER (a) ilustração do reator, sendo A o compartimento anódico e C o compartimento catódico (b) reator real.....	58
Figura 10: Ilustração das peças para composição do reator catódico em cm.....	59
Figura 11: Sistema experimental para reações de eletrogeração de H ₂ O ₂ e degradação de BTXs com representação gráfica em Corel Draw	60
Figura 12: Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico.	61
Figura 13: (a) MEV/EDS das fibras do RVG 4000 comercial com imagem aumentada em 50 µm (b) RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,90} -(SnO ₂) _{0,10} com imagem aumentada em 50 µm e (c) espectro de EDS do RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,90} -(SnO ₂) _{0,10}	64
Figura 14: Mapeamento do (a) RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,90} -(SnO ₂) _{0,10} (b) com identificação dos elementos Ru, Sn e O.	65
Figura 15: Difrátograma de raios X para a amostra de feltro de grafite RVG 4000 e feltro de grafite recoberto com RuO _{2(0,9)} /SnO _{2(0,1)}	66
Figura 16: (a) Voltamogramas cíclicos do RVG 4000 comercial; (b) RVG 4000 com (RuO ₂) _{0,90} -(SnO ₂) _{0,10} e (c) comparação do voltamograma na ausência e presença (RuO ₂) _{0,90} -(SnO ₂) _{0,10} após 3000 ciclos em eletrólito de suporte de [NaCl] 0,10 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo de hidrogênio como referência, em 100 mV s ⁻¹ de velocidade de varredura.	69

- Figura 17:** Acúmulo da concentração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrolise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, Q_v 7 $L h^{-1}$ (a) RVG 4000 (◆) $I = 0,25$ A, (○) $I = 0,32$ A e (●) $I = 0,40$ A, e (b) RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$, (⊕) $I = 0,25$ A, (◆) $I = 0,32$ A e (◇) $I = 0,40$ A. 71
- Figura 18:** Acúmulo da concentração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrolise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, Q_v 8 $L h^{-1}$ (a) RVG 4000 (▼) $I = 0,25$ A, (▽) $I = 0,32$ A e (▽) $I = 0,40$ A, e (b) RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$, (▶) $I = 0,25$ A, (▶) $I = 0,32$ A e (▶) $I = 0,40$ A. 72
- Figura 19:** Acúmulo da concentração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrolise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, Q_v 9 $L h^{-1}$ (a) RVG 4000 (▼) $I = 0,25$ A, (▽) $I = 0,32$ A e (▽) $I = 0,40$ A, e (b) RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$, (□) $I = 0,25$ A, (○) $I = 0,32$ A e (△) $I = 0,40$ A. 73
- Figura 20:** Comportamento da vazão volumétrica $L h^{-1}$ na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, com (a) eletrodo RVG 4000 comercial (⊥) $Q_v = 7 L h^{-1}$ e $I = 0,25$ A, (⊕) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e $I = 0,32$ A, (⊕) $Q_v = 9 L h^{-1}$ e $I = 0,40$ A e (b) eletrodo RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ (⊕) $Q_v = 7 L h^{-1}$ e $I = 0,25$ A, (●) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e $I = 0,32$ A e (●) $Q_v = 9 L h^{-1}$ e $I = 0,40$ A. 75
- Figura 21:** Comportamento da concentração em ppm de H_2O_2 eletrogerado no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, $Q_v = 8 L h^{-1}$ e $I = 0,32$ A, sendo ▽ eletrodo RVG 4000 comercial e ● eletrodo RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ 77
- Figura 22:** Eficiência da corrente na produção de H_2O_2 em $I = 0,32$ A, sendo (a) no eletrodo RVG 4000 comercial, com $Q_v = 7 L h^{-1}$ (○), $Q_v = 8 L h^{-1}$ (▽) e $Q_v = 9 L h^{-1}$ (▽) e (b) no RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ com $Q_v = 7 L h^{-1}$ (▶), $Q_v = 8 L h^{-1}$ (◆) e $Q_v = 9 L h^{-1}$ (○). 81
- Figura 23:** Curva da eficiência de corrente versus produção de H_2O_2 nas condições $I = 0,32$ A e $Q_v = 8 L h^{-1}$ no eletrodo (a) RVG 4000 comercial e (b) RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ 82
- Figura 24:** Produtividade em função do tempo do eletrodo RVG 4000 comercial (★) e do com RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ (★) nas condições operacionais de $I = 0,32$ A e $Q_v = 8 L h^{-1}$ 84
- Figura 25:** Mecanismo reacional do benzeno com radical hidroxil para formar o fenol 86

- Figura 26:** Mecanismo de degradação do tolueno..... 86
- Figura 27:** Reação do *meta* xileno com o radical hidroxil..... 87
- Figura 28:** Comportamento de Q_v em $L h^{-1}$ na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, com concentração inicial de benzeno em 10 ppm e $I = 0,32 A$, em eletrodo RVG 4000 comercial, com (■) $Q_v = 7 L h^{-1}$ (▣) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e (■) $Q_v = 9 L h^{-1}$ 88
- Figura 29:** Comportamento de Q_v em $L h^{-1}$ na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3 e $I = 0,32 A$, em eletrodo RVG 4000 comercial, com concentração inicial de benzeno em 20 ppm para (a) (■) $Q_v = 7 L h^{-1}$ (■) $Q_v = 8 L h^{-1}$ (□) $Q_v = 9 L h^{-1}$ e concentração inicial de benzeno em 40 ppm (b) (●) $Q_v O_2 = 7 L h^{-1}$ (●) $Q_v = 8 L h^{-1}$ (●) $Q_v = 9 L h^{-1}$ 89
- Figura 30:** Degradação de benzeno em $I = 0,32 A$, $Q_v = 8 L h^{-1}$, com eletrodo de feltro RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ e concentração inicial de benzeno (●) 10 ppm (○) 20 ppm e (●) 40 ppm..... 91
- Figura 31:** Perfil das curvas de degradação de BTXs em $I = 0,32 A$, $Q_v = 8 L h^{-1}$ de O_2 em solução, [BTXs] 10 ppm em feltro RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ 92
- Figura 32:** Degradação dos BTXs no compartimento catódico em função de tempo e da produção de H_2O_2 (%) nas condições de $I = 0,32 A$, $Q_v = 8 L h^{-1}$ com (a) eletrodo RVG 4000 comercial para (—) benzeno, (—) tolueno, (—) xileno (m+p), (—) xileno (o) e (—) H_2O_2 e com (b) eletrodo RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ para (—) benzeno, (—) tolueno, (—) xileno (m+p), (—) xileno (o) e (—) H_2O_2 94
- Figura 33:** Representação das curvas de degradação de Benzeno em $I = 0,32 A$, $Q_v = 8 L h^{-1}$, concentração inicial de benzeno 10 ppm, em 60 min de processamento para (a) em presença de H_2O_2 com feltro RVG 4000 comercial (■) e feltro RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ (●) e (b) em presença de EF com 0,05 mM de Fe^{2+} com feltro RVG 4000 comercial (▲) e feltro RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ (△). 96
- Figura 34:** Perfil das curvas de degradação de BTXs em $I = 0,32 A$, $Q_v = 8 L h^{-1}$, [BTXs] 10 ppm com eletrodo RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$... 99
- Figura 35:** Modelo de Walsh para o processo de degradação do benzeno, nas condições operacionais $I = 0,32 A$, $Q_v = 8 L h^{-1}$ e concentração do benzeno inicial 10 ppm,

no processo (■) com H₂O₂ e RVG 4000 comercial, (●) com H₂O₂ e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}, e (b) (▲) com EF e RVG 4000 comercial e (△) com EF e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} em (---) modelagem dos processos..... 100

Figura 36: Curva de calibração de H₂O₂ utilizada para os experimentos de eletrogeração de H₂O₂..... 123

Figura 37: Mecanismo de oxidação do fenol com geração de CO₂ e H₂O. 125

Figura 38: Comportamento da vazão Q_v em L h⁻¹ na eletrogeração de H₂O₂ no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na₂SO₄, pH 3, com RVG 4000 comercial nas concentrações iniciais de tolueno em (a) 10 ppm com (●) Q_v = 7 L h⁻¹ (◊) Q_v = 8 L h⁻¹ e (⊙) Q_v = 9 L h⁻¹ (b) 20 ppm com (⊕) Q_v = 7 L h⁻¹ (⊖) Q_v = 8 L h⁻¹ e (⊗) Q_v = 9 L h⁻¹ e (c) 40 ppm. com (⊙) Q_v = 7 L h⁻¹ (⊖) Q_v = 8 L h⁻¹ e (⊗) Q_v = 9 L h⁻¹ 127

Figura 39: Comportamento da vazão Q_v em L h⁻¹ na eletrogeração de H₂O₂ no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na₂SO₄, pH 3, com RVG 4000 comercial nas concentrações iniciais de xileno (m+p) em (a) 10 ppm com (⊕) Q_v = 7 L h⁻¹ (⊙) Q_v = 8 L h⁻¹ e (⊖) Q_v = 9 L h⁻¹ (b) 20 ppm com (▲) Q_v = 7 L h⁻¹ (△) Q_v = 8 L h⁻¹ e (◄) Q_v = 9 L h⁻¹ e (c) 40 ppm com (◄) Q_v = 7 L h⁻¹ (⊗) Q_v = 8 L h⁻¹ e (▶) Q_v = 9 L h⁻¹ 128

Figura 40: Comportamento da vazão Q_v em L h⁻¹ na eletrogeração de H₂O₂ no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na₂SO₄, pH 3, com RVG 4000 comercial nas concentrações iniciais de xileno (o) em (a) 10 ppm com (⊗) Q_v = 7 L h⁻¹ (★) Q_v = 8 L h⁻¹ e (✱) Q_v = 9 L h⁻¹ (b) 20 ppm com (⊕) Q_v = 7 L h⁻¹ (⊖) Q_v = 8 L h⁻¹ e (▶) Q_v = 9 L h⁻¹ e (c) 40 ppm com (⊙) Q_v = 7 L h⁻¹ (◄) Q_v = 8 L h⁻¹ e (⊗) Q_v = 9 L h⁻¹ 129

Figura 41: Degradação dos compostos orgânicos nas condições experimentais I = 0,32 A, Q_v = 8 L h⁻¹ e eletrodo RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} nas concentrações iniciais de (a) tolueno (⊖) 10 ppm, (⊖) 20 ppm e (□) 40 ppm, (b) xileno (m+p) (▼) 10 ppm, (⊕) 20 ppm e (✱) 40 ppm e (c) xileno (o) (⊕) 10 ppm, (⊖) 20 ppm e (★) 40 ppm 130

Figura 42: Degradação dos compostos orgânicos nas condições operacionais I = 0,32 A, Q_v = 8 L h⁻¹, concentração inicial dos compostos em 10 ppm, com tempo de 60 min de processamento para (a) tolueno (H₂O₂ (◊) com RVG 4000 comercial,

(●) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, EF (○) com RVG 4000 comercial, (◐) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ (b) xileno (m+p) (H_2O_2 (▲) com RVG 4000 comercial, (△) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, EF (▼) com RVG 4000 comercial, (▽) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ e (c) xileno (H_2O_2 (◇) com RVG 4000 comercial, (◆) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, EF (◀) com RVG 4000 comercial, (◁) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ 131

Figura 43: Modelagem para o processo de degradação dos compostos orgânicos nas condições operacionais $I = 0,32 \text{ A}$ e $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$, na concentração inicial dos compostos em 10 ppm, com tempo de 60 min de processamento para (a) tolueno (H_2O_2 (◐) com RVG 4000 comercial, (●) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, EF (○) com RVG 4000 comercial, (◐) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$) (b) xileno (m+p) (H_2O_2 (▲) com RVG 4000 comercial, (△) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, EF (▼) com RVG 4000 comercial, (▽) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$) e (c) xileno (H_2O_2 (◇) com RVG 4000 comercial, (◆) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, EF (◀) com RVG 4000 comercial, (◁) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$) em (—) modelagem dos processos. 132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limite dos BTEXs na água potável conforme EPA.....	24
Tabela 2: Padrão de qualidade para águas subterrâneas no Brasil e solubilidade segundo resolução 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.....	26
Tabela 3: Potenciais padrão de redução dos oxidantes.	33
Tabela 4: Potenciais de Reação de desprendimento de oxigênio (RDO) sobre diferentes anodos em H ₂ SO ₄	38
Tabela 5: Parâmetros cromatográficos para determinação de BTXs em amostras sintéticas e reais.	57
Tabela 6: Resultados do acúmulo da concentração de H ₂ O ₂ , em g L ⁻¹ , no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na ₂ SO ₄ , tempo 120 min, pH 3, para os dois tipos de eletrodos RVG 4000 e RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1} em função da vazão volumétrica e da intensidade de corrente.	76
Tabela 7: Valores das constantes y_0 , A_1 , t_1 e R^2 e os coeficientes de correlação das condições experimentais $I = 0,32$ A, $Q_v = 8$ L h ⁻¹ e pH 3.....	78
Tabela 8: Consumo de energia e custos econômicos para o sistema da eletrogeração de H ₂ O ₂ em $I = 0,32$ A em função da Q_v com RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}	83
Tabela 9: Resultados do processo degradativo dos BTXs para as diferentes concentrações iniciais e vazões volumétricas, após 1 h de processamento aplicando $I = 0,32$ A no eletrodo RVG 4000 comercial.....	90
Tabela 10: Degradação expressa em % dos BTXs com concentração inicial 10 ppm e $Q_v = 8$ L h ⁻¹ com feltro de grafite RVG 4000 comercial e feltro RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}	93
Tabela 11: Degradação dos BTXs com concentração inicial de 10 ppm, $I = 0,32$ A e $Q_v = 8$ L h ⁻¹ no compartimento catódico do reator, utilizando 0,5 mM de Fe ²⁺ com feltro RVG 4000 comercial e feltro RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}	98
Tabela 12: Dados da análise exponencial da degradação do benzeno com concentração inicial de 10 ppm, $I = 0,32$ A e $Q_v = 8$ L h ⁻¹ com RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1} , pelos processos H ₂ O ₂ e EF.....	101

Tabela 13: Valores obtidos para o Benzeno, variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H ₂ O ₂ e EF.....	135
Tabela 14: Valores obtidos para o tolueno, variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H ₂ O ₂ e EF.....	136
Tabela 15: Valores obtidos para o xileno (m+p), variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H ₂ O ₂ e EF.....	137
Tabela 16: Valores obtidos para o xileno (o), variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H ₂ O ₂ e EF.....	138

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ACF	Fibra de carbono ativada do inglês <i>Activated carbon fiber</i>
Ag/AgCl	Eletrodo de prata cloreto de prata
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BRPs	Barreiras Reativas Permeáveis
BTXs	Benzeno, tolueno, xileno (m+p) e xileno (o)
BTEXN	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (m+p), xileno (o) e Naftaleno
CE	Consumo energético
CG	Cromatografia gasosa
CG-MS	Cromatografia gasosa e espectrometria de massa
CG-FID	Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
Cr (IV)	Cromo IV
CSTR	Reator contínuo de mistura do inglês <i>Continuous stirred-tank reactor</i>
DDB	Diamante dopado com boro
DRX	Difração de raios X
e ⁻	Eletron
EC	Eficiência de corrente
EDG	Eletrodos de difusão gasosa
EF	Eletro-Fenton
Ehms	
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
EQM	Eletrodos Quimicamente Modificados
ESE	Energisa Sergipe – Distribuidora de energia S.A
FRP	Resina Poliéster Reforçada
Hz	Hetz
LEN	Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia
LEA	Laboratório de Estudos Ambientais
LLE	Extração líquido-líquido do inglês
LTRE	Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes
MEA	Conjunto de eletrodo membrana do inglês <i>Membrane Electrode Assembly</i>
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com energia dispersiva de raios X
MTBE	Metil Terc-Butil Éter
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio
P	Produtividade

PEOAs	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos
PFER	Plug Flow Electrochemical Reactor
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos de Oxidação Avançados
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
RDO	Reação desprendimento de oxigênio
RVC	Carbono Vítreo Reticulado
SPE	Extração em fase sólida do inglês <i>Solid phase extraction</i>
TAME	Éter Metil-Terc-Amil
TGA	Análise termogravimétrica do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
US EPA	<i>U.S.Environmental Protection Agency</i>
UV	Radiação ultravioleta
UV-VIS	Radiação ultravioleta visível
UV-A	Radiação ultravioleta A
VC	Voltametria cíclica
VOCs	Carbono orgânico volátil do inglês <i>volatile organic compound</i>
λ	Comprimento de onda

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a população mundial vem se conscientizando cada vez mais sobre a necessidade do respeito à preservação ambiental, e em especial aos recursos hídricos. Com isto, cada dia mais estudos vêm sendo intensificados para o controle e minimização da poluição e/ou impactos ambientais causados pelos resíduos industriais, dentre eles, o da indústria petrolífera, uma das grandes responsáveis por elevar os percentuais de contaminação ambiental, com liberação de gases tóxicos na atmosfera, efluentes líquidos em águas correntes, e contaminação das águas subterrâneas com benzeno, tolueno, xileno (m+p) e xileno (o) – BTXs, por meio de vazamentos de reservatórios de postos de combustíveis.

No Brasil existem 16 refinarias, com prospecção de mais 4 novas unidades até o ano de 2020, a refinaria Abreu e Lima (PE), o complexo petroquímico do Rio de Janeiro (RJ) e as refinarias Premium I (MA) e Premium II (CE) (PETROBRAS, 2014), com foco na produção de combustíveis, como principal atividade.

Em virtude deste aumento do número de unidades de refino de petróleo, vem crescendo também o número de postos de combustíveis. Segundo levantamento do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (Sindicom), em 2015, o Brasil possui 39.232 postos de combustíveis, sendo que aproximadamente 12.000 destes são novos, em comparação com o censo realizado em 2014, isso significa que seus reservatórios apresentam tanques primários fabricados com chapas certificadas de aço-carbono e soldadas através de processos semi e/ou automático com penetração total, e com qualidade garantida por ultrassom. Esses tanques são produzidos em conformidade com a norma NBR 13.312 da ABNT, e ainda possuem tanques secundários (jaqueta) produzidos em resina poliéster reforçada, FRP, em fibra de vidro, com espessura de 3,2 mm.

Todavia, mesmo com as novas tecnologias para revestimento de reservatórios dos postos, ainda existe cerca de 27.000 postos antigos, que obtiveram um crescimento desordenado, sem nenhum tipo de controle, causando contaminação ambiental através de fraturas dos reservatórios de combustíveis, levando a uma contaminação dos aquíferos fundamentais para o abastecimento populacional.

Para reduzir estas causas de contaminação, algumas tecnologias foram desenvolvidas com capacidade de minimizar o volume e a toxidez destes poluentes orgânicos, e/ou sua completa mineralização. Um dos exemplos são os processos de

oxidação avançados, POAs, baseados na geração do radical hidroxil $\cdot\text{OH}$, em meio aquoso. No entanto, os processos eletroquímicos vêm sendo associados aos POAs para o tratamento de tais efluentes, chamados de PEOAs.

Os processos eletro-Fenton, EF, e eletroquímicos estão sendo pesquisados mais intensamente, devido ao desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados - EQM, com metal ou superfícies de carbono revestido com uma camada de condução mais eficaz na degradação dos compostos orgânicos. As principais vantagens destes processos são sua facilidade de operação e automação, utilização dos elétrons como fonte reacional, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais.

Como as reações com os EQM são caracterizadas por apresentar uma melhor seletividade e eficiência de corrente com baixa intensidade, $I < 10 \text{ mA cm}^{-2}$, para que estas reações sejam comercialmente viáveis, é essencial ter uma superfície do eletrodo mais resistente a variação de corrente e, conseqüentemente mais seletiva.

A metodologia no processo de oxidação EF baseia-se na eletroredução do O_2 em meio reativo, para a produção de agentes oxidantes fortes que interajam com os poluentes orgânicos. A produção *in situ* de peróxido de hidrogênio – H_2O_2 foi realizada com a utilização de O_2 , solução catódica de sulfato de sódio, solução anódica de perclorato de sódio e dependência direta da concentração de O_2 dissolvido no meio reacional.

WANG *et al.*, (2007), BRILLAS, *et al.*, (2008), ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, (2010), PANIZZA e OTURAN (2011), ZHANG *et al.*, (2013), SHENG *et al.*, (2014) estudaram a produção de H_2O_2 utilizando diferentes tipos de eletrodos, concentrações de O_2 em meio ácido e variação de densidade de corrente. Esses trabalhos buscaram representar a maior eficiência na produção de H_2O_2 e, conseqüentemente, melhor desempenho no processo de degradação dos poluentes contidos nos efluentes em estudo. Porém, até o presente momento estes métodos não foram utilizados para o tratamento de águas contaminadas com BTXs.

Com base nisto, para o desenvolvimento desta tese, foi proposta a montagem de um sistema experimental, com reator tipo filtro-prensa com isolamento e controle de fluxo, preparação e caracterização do eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, pelo método Pechini, usando eletrodos RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ nos estudos e promoção das reações de eletrogeração

de H₂O₂, degradação de BTXs via H₂O₂ e degradação de BTXs via EF, com resultados de caracterização dos feltros por microscopia eletrônica de varredura e espectro de dispersão MEV-EDS, difração de raios X (DRX) e voltametria cíclica (VC). Além disso, os resultados da degradação foram analisados pela técnica da cromatografia gasosa com espectrometria de massa CG-MS, observando a variação da intensidade de corrente, vazão volumétrica, concentração dos BTXs e concentração do íon Fe²⁺.

Os laboratórios envolvidos neste trabalho foram o Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia – LEN (ITP) que dispõe das técnicas e equipamentos para a preparação do RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} e testes de voltametria cíclica; o Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes – LTRE (ITP), com os equipamentos necessários para montagem do sistema experimental e desenvolvimento das reações eletrolíticas e EF; o Laboratório de Estudos Ambientais - LEA (ITP), com infraestrutura para o desenvolvimento das análises em CG-MS; o departamento de físico-química da Universidade de Vigo, Espanha, para as análises de MEV/EDS, e Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe – UFS para as análises de DRX.

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento degradativo dos compostos orgânicos derivados do petróleo, os BTXs, através de processos eletroquímicos, e eletroquímico combinado ao EF, com geração de H_2O_2 *in situ*, em eletrodos RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar o feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ pelo método Pechini;
- Caracterizar o feltro RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ pelas técnicas MEV/EDS, DRX e VC, a fim de verificar a composição, morfologia e área da matriz antes e após o recobrimento com óxidos metálicos;
- Montar do sistema experimental para eletrogeração de H_2O_2 tendo como variáveis a vazão volumétrica e intensidade de corrente utilizando os eletrodos RVG comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$;
- Realizar o estudo degradativo dos BTXs via H_2O_2 *in situ*, tendo como variáveis a concentração inicial dos BTXs, vazão volumétrica e intensidade de corrente;
- Realizar o estudo degradativo dos BTXs utilizando o processo EF, nas condições de vazão volumétrica, intensidade de corrente e concentração inicial dos BTXs aplicadas para a degradação dos BTXs com H_2O_2 , adicionando o íon ferroso como catalisador mantendo-o constante.

CAPÍTULO 3 ESTADO DA ARTE

A conscientização ambiental impõe mudanças mundo afora. O meio ambiente está intrinsecamente ligado aos processos industriais, principalmente quanto à contaminação das águas subterrâneas, considerado um problema ambiental cada vez mais crítico e frequente por causar impactos severos na fauna, flora e seres humanos (ROSA *et al.*, 2012; PLAKAS *et al.*, 2013).

3.1 A contaminação ambiental

Uma das maiores preocupações para entidades protetoras do meio ambiente é o destino dos efluentes oriundos dos processos industriais. Muitos centros populacionais são abastecidos por corpos de águas de recursos hídricos, que recebem efluentes industriais, tratados ou não, com substâncias fora dos padrões (FORNAZARI *et al.*, 2009).

No Brasil, os efluentes, em grande parte dos centros urbanos e áreas industriais, não são devidamente tratados, sendo lançados indiscriminadamente nos corpos d'água, (MELLO *et al.*, 2010), e uma das causas da poluição é atribuída às atividades das refinarias de petróleo, vazamentos dos tanques de estocagem de combustíveis, e liberação de gases tóxicos (MAZZEO *et al.*, 2010).

Segundo LI *et al.*, (2012), as indústrias petrolíferas e petroquímica são consumidores que geram elevadas quantidades de efluentes líquidos. Muitos compostos orgânicos tóxicos estão presentes nestes efluentes, como os hidrocarbonetos de alta massa molecular, de difícil remoção, em particular os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEXs, com alto potencial de contaminação devido a sua característica da hidrossolubilidade no petróleo (SOUZA *et al.*, 2012). Eles também são conhecidos como compostos orgânicos voláteis, VOCs, prejudiciais à saúde, classificados como carcinogênicos humanos, depressores do sistema nervoso central, importantes na epidemiologia de doenças respiratórias, prejudicando o fígado, rins e um dos seus maiores riscos é levar a leucemia ou linfomas, a depender do tempo de exposição (ES'HAGHI *et al.*, 2011; FRANCO *et al.*, 2012).

3.1.1 A contaminação das águas subterrâneas

Derramamentos de gasolina por meio de vazamento de tanques de armazenamento e tubulações de transferência representam as fontes mais comuns de contaminação das águas subterrâneas. Alguns dos contaminantes encontrados com mais frequência nestas águas são BTXs, MTBE (Metil Terc-Butil Éter) e TAME (Éter Metil-Terc-Amil), apresentando vários efeitos colaterais para a saúde, devido as suas propriedades toxicológicas e/ou cancerígenas (AIVALIOTI *et al.*, 2012). A Figura 1 representa uma forma de contaminação das águas subterrâneas pelos BTXs, através dos tanques de armazenamento de combustíveis nos postos de gasolina.

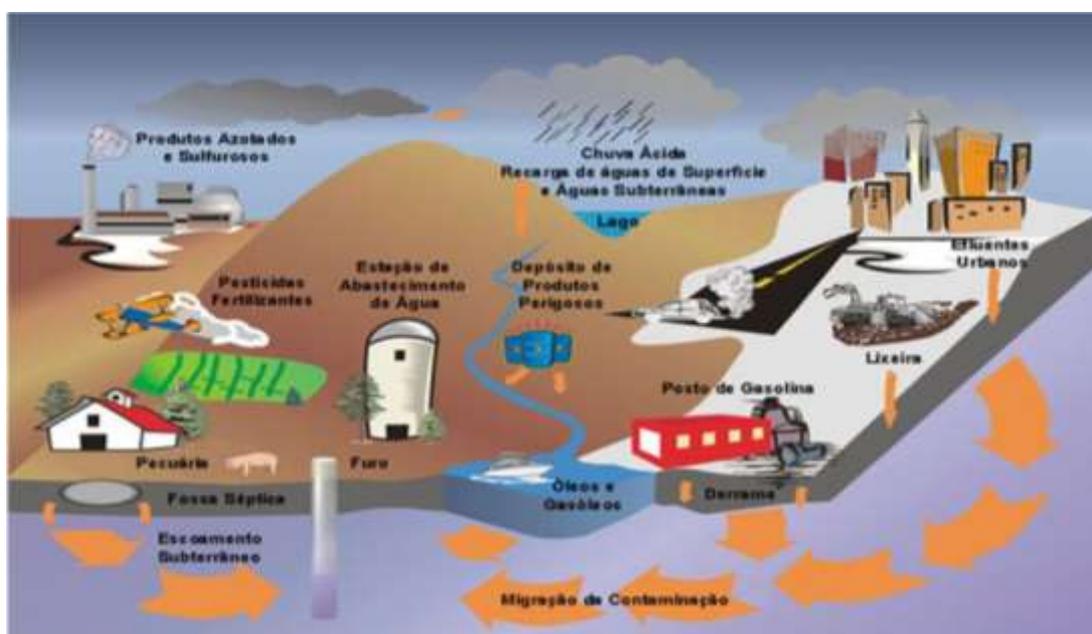


Figura 1: Esquema de contaminação das águas subterrâneas

Fonte: www.consciencia.com.br

Alguns ambientes subsuperficiais contaminados por gasolina possuem em sua formulação o etanol, presente nas águas subterrâneas em concentrações maiores que os BTXs, devido sua alta solubilidade. Os principais problemas da presença do etanol são aumento da concentração aquosa dos hidrocarbonetos nas águas pelo efeito da cossolvência, e a limitação da biodegradação dos compostos BTXs (CORSEUIL *et al.*, 2011).

3.1.2 Compostos orgânicos voláteis - VOCs

Os VOCs do inglês *volatile organic compounds* representam uma importante fonte de poluentes ambientais. A presença destes compostos nas águas se dá devido a vazamento de combustível dos tanques (FRANCO *et al.*, 2012; MOLINER-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Para XU *et al.*, (2012), os BTXs representam uma fração significativa de VOCs, estes compostos estão presentes no ambiente, em virtude da sua utilização industrial (fabrico de tintas, borracha sintética, produtos químicos agrícolas e produtos químicos intermediários), são abundantes em produtos petrolíferos, como óleo e gasolina e como resultado, são contaminantes ambientais do ar, água e solo. Os procedimentos convencionais para a determinação destes compostos em amostras de água são geralmente realizados por CG com detecção por ionização de chama CG-FID ou CG-MS (YAGHOUB *et al.*, 2010).

3.1.3 Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos (m+p) e Xileno (o) – BTEXs

BTEXs é um acrônimo que nomeia o grupo de compostos formados pelos hidrocarbonetos encontrados na gasolina e óleo diesel. Há evidências que provocam contaminação de solo e água subterrânea em áreas tipicamente próximas a sítios de produção de petróleo e gás natural, postos de combustível e outras áreas com tanques de estocagem subterrâneos ou tanques de estocagem acima do solo contendo gasolina ou outros produtos relacionados ao petróleo (SIMANTIRAKI *et al.*, 2013).

O naftaleno pode ser incluído na análise de BTEXs total, resultando em BTEXN e da mesma maneira, o estireno ou vinilbenzeno é, algumas vezes, produzido pela reação de etilbenzeno, ou benzeno. Na Figura 2 são apresentadas as formas estruturais para a representação dos BTEXs (SKLOV *et al.*, 2010).

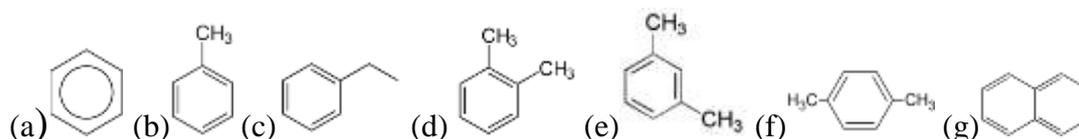


Figura 2: Representação estrutural dos BTEXs (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, (d) *o* - xileno, (e) *m* - xileno, (f) *p* - xileno (o) e (g) naftaleno.

No meio ambiente, os BTEXs são alastrados por causa da sua volatilidade natural, fazendo com que as emissões fugitivas sejam a maior fonte de liberação, (EPA, 1995). A Tabela 1 representa o limite dos BTEXs na água potável que deve ser obedecido segundo os parâmetros ambientais conforme EPA, Environmental Protection Agency (ES'HAGHI *et al.*, 2011), estes dados são imprescindíveis para o melhor controle da qualidade de água.

Tabela 1: Limite dos BTEXs na água potável conforme EPA

Composto	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$
Benzeno	5
Tolueno	170
Etil-benzeno	200
Xilenos	300

Fonte: BRASIL, 2004.

No entanto, como as indústrias petroquímicas consomem grandes quantidades de água, elas também geram muitos efluentes líquidos (ABLAT *et al.*, 2008; RAZAKKADIR *et al.*, 2009; ZEYAUULLAH *et al.*, 2009 e LOURENÇO *et al.*, 2010), e até gasosos, no caso dos BTEX, algumas indústrias já estão fazendo o monitoramento deste *in situ*, por sensores de gás para determinar e quantificar a sua concentração no ar, mesmo em ppb (ABLAT *et al.*, 2008; RAZAKKADIR *et al.*, 2009).

3.1.3.1 A contaminação por BTEXs

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo - ANP (2012), o parque de refino brasileiro, representado na Figura 3, tem 12 refinarias ativas responsáveis pelo processamento total de 1,78 milhões de barris de petróleo por dia. Como o petróleo é uma complexa composição química, seu refino é fundamental para a separação e produção de derivados, via processos físico-químicos, que são fracionados em unidades de separação e conversão até os produtos finais, combustíveis; os produtos não acabados, solventes, lubrificantes, asfaltos, coques, etc., e os intermediários nafta, etano, propano, butano, eteno, propeno, BTEXs (SZKLO *et al.*, 2012).

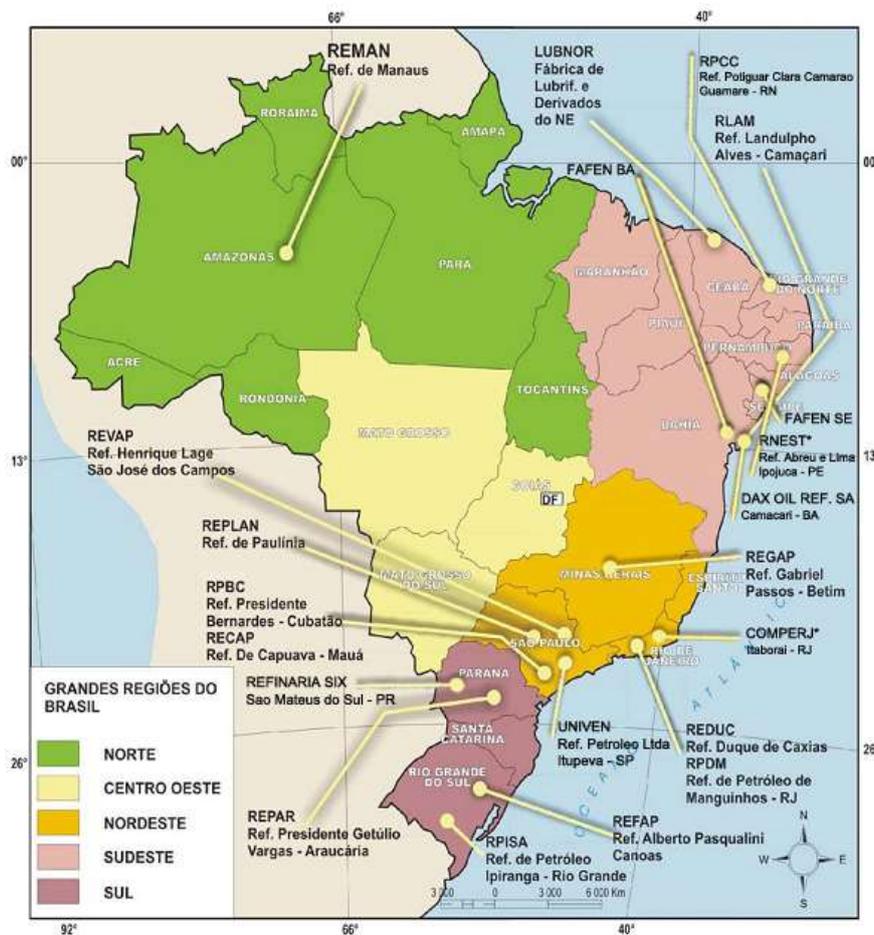


Figura 3: Mapa das refinarias em operação no território brasileiro.
 Fonte: ANP, PETROBRAS

A produção do BTEXs é realizada nas refinarias de petróleo, por meio de processos de separação e/ou de conversão. Nos processos de separação sua produção finaliza na desaromatização a furfural, onde é separado o óleo desaromatizado dos extratos aromáticos – os BTEXs, já nos processos de conversão, a produção dar-se-á na reforma catalítica onde são extraídos a nafta reformada e o propano dos BTEXs. Outras fontes de BTEXs podem ser observadas na emissão de exaustores automobilísticos (cerca de 80 %) (SKLOV *et al.*, 2010).

De acordo com a Resolução Conama 396/2008 e com a Portaria 1.469/2000 do Ministério da Saúde, o benzeno é considerado o mais tóxico dentre os BTEXs e o mais solúvel em água, apresentando assim lenta degradação em condições anaeróbias (CORSEUIL *et al.*, 2011). A Tabela 2 representa o limite de enquadramento de águas subterrâneas para consumo humano e solubilidade destes compostos.

Tabela 2: Padrão de qualidade para águas subterrâneas no Brasil e solubilidade segundo resolução 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA

Composto	Limite de enquadramento de águas subterrâneas para consumo $\mu\text{g L}^{-1}$	Solubilidade em água a 25 °C mg L^{-1}
Benzeno	5	1780
Tolueno	170	556
Etilbenzeno	200	168
Xilenos	300	181

Visando controlar a emissão de efluentes nos corpos de água, o CONAMA estabeleceu critérios para o lançamento de efluentes, com definição de descartes regidos pela Resolução n° 430, 2011, nesta o limite máximo para lançamento do benzeno é 1,2 mg L^{-1} , tolueno 1,2 mg L^{-1} , etilbenzeno 0,084 mg L^{-1} e xileno 1,6 mg L^{-1} .

3.2 Processos oxidativos avançados – POAs

Para que haja um controle maior dos descartes de efluentes na atmosfera, principalmente no tratamento de águas contaminadas por recalcitrantes, micro poluentes orgânicos tóxicos não biodegradáveis, (GÜLTEKIN e INCE, 2007; KLAVARIOTI *et al.*, 2009), alguns pesquisadores intensificaram seus estudos com os POAs, cujo objetivo é produzir o $\cdot\text{OH}$, para oxidar uma variedade de compostos orgânicos com uma ou muitas ligações duplas, com taxas mais eficazes de oxidação em comparação com os oxidantes mais convencionais, tais como H_2O_2 ou permanganato de potássio (KMnO_4) (PLAKAS, *et al.*, 2013), sendo caracterizado como tecnologias limpas, pois não há formação de subprodutos sólidos, nem transferência de fase dos poluentes (como adsorção em carvão ativado) e os produtos finais são CO_2 e H_2O (BRILLAS *et al.*, 2009).

Estes processos podem ser influenciados por alguns fatores importantes do ponto de vista cinético, como pH, temperatura, concentração do catalisador e concentração do efluente (SIMANTIRAK *et al.*, 2013). Para WATTS *et al.*, (2000), COELHO *et al.*, (2006), GAROMA *et al.*, (2008), FRANCO *et al.*, (2012), KOROLOGOS *et al.*, (2012), SIMANTIRAK *et al.*, (2013), ZHOU *et al.*, (2013) cada vez mais os POAs vem sendo aplicados no tratamento de efluentes aquosos

apresentando resultados importantes. Os POAs podem ainda ser classificados como sistemas homogêneos (ocorrem em uma fase e envolvem reações de ozonização, H_2O_2 com ou sem luz UV) e heterogêneos (empregam semicondutores como catalisadores). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos $\cdot OH$ e a oxidação do efluente (SURI *et al.*, 1993; KAVITHA e PALANIVELU, 2005).

A Figura 4 representa os tipos de POAs com seus sistemas, aplicados para o tratamento de efluentes, em geral, utilizando ou não radiação.

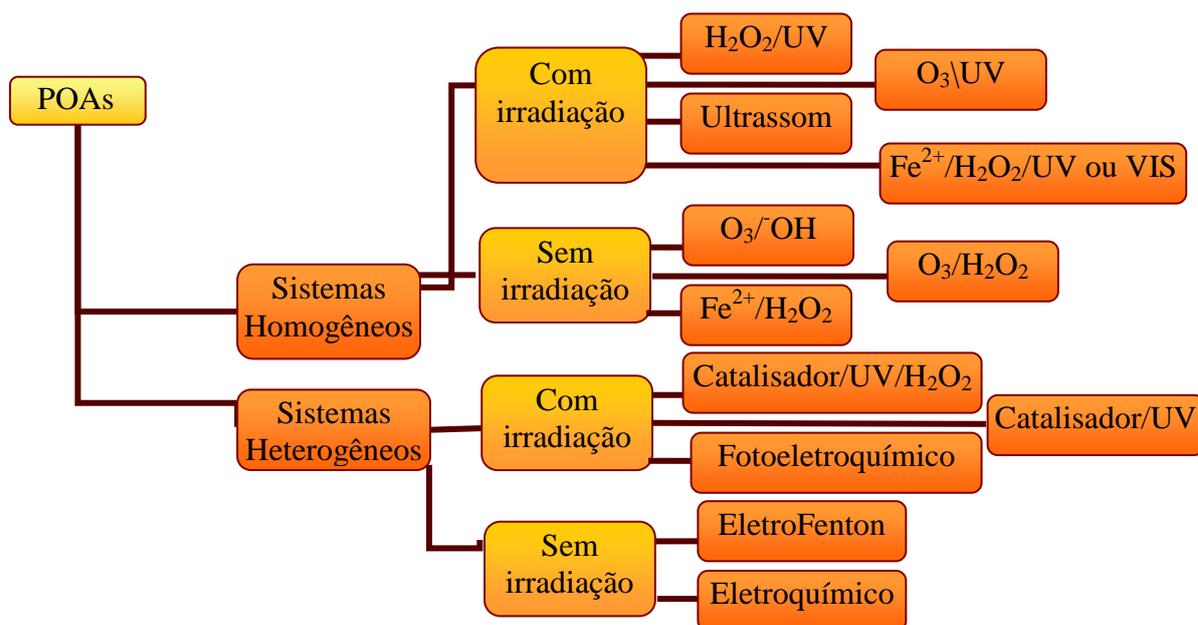


Figura 4: Fluxograma dos tipos de POAs, adaptado de HUANG *et al.*, 2002.

As vantagens dos POAs são simplicidade operacional e alta eficiência na degradação de COVs persistentes. A elevada reatividade do $\cdot OH$, e conseqüente baixo tempo de meia-vida, faz com que seja necessária a sua produção no próprio meio reacional (SALVADOR *et al.*, 2012). Ainda existe outra vantagem, o tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas com formações de radicais orgânicos que reagem com O_2 , dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O e também são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação, muitas vezes em baixas concentrações (AMIRI e BOLTON, 1997).

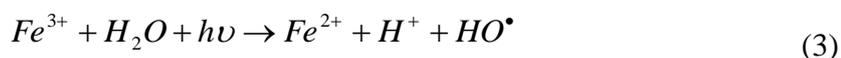
3.2.1 Processos Fenton

Nestes processos, a oxidação é realizada pelo método de Fenton, descoberto em 1894, por Fenton. No entanto, foi em 1934, na Alemanha que Haber e Weiss sugeriram a decomposição do H_2O_2 , catalisada por sais de ferro, em meio ácido, a espécie $\cdot OH$ formada como um intermediário ativo via oxidação do íon ferroso pelo H_2O_2 , esta teoria foi confirmada, em 1946 (MORAVIA *et al.*, 2013).

O processo Fenton é apresentado na Equação 1. Sua eficiência depende do pH, onde valores acima de 3,0 fazem o Fe^{3+} precipitar na forma de hidróxido insolúvel, enquanto que para valores abaixo de 2,5 com altas concentrações de H^+ pode ocorrer o sequestro do $\cdot OH$, num processo eletroquímico com formação de H_2O , Equação 2. Para tanto, a necessidade de controle do pH é a maior limitação no processo (PLAKAS *et al.*, 2013).



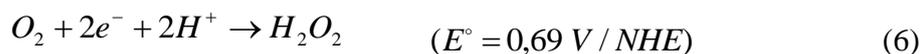
SALVADOR *et al.*, (2012) ressaltaram que, como em todo processo também existem dificuldades, dentre as principais é possível destacar o caráter crítico da concentração de H_2O_2 . Nos processos EF sem irradiação (Equação 1) e com irradiação UV-VIS ou solar (Equação 3) o processo de degradação se processa rapidamente, em função da geração de grandes quantidades de $\cdot OH$, entretanto, a cinética da equação se torna desfavorável, em razão do rápido consumo de H_2O_2 . Infelizmente, a adição de elevadas concentrações iniciais de H_2O_2 também se mostra desfavorável, pois a função da ação sequestrante do $\cdot OH$ exercida pelo excesso de H_2O_2 , leva à geração de radical hidroperoxila $-HO_2^\bullet$, de menor poder oxidante (Equações 4 e 5).



Embora as reações de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) apresentem excelentes resultados, ela tem desvantagem na aplicação em larga escala no tratamento das águas residuais, ou

seja, o custo relativamente alto e o risco associado ao transporte e movimento de H₂O₂ concentrado comercial (PLAKAS *et al.*, 2013).

Para contornar este inconveniente, tem sido proposta a eletrogeração de H₂O₂, principalmente por redução catódica de O₂ *in situ* em eletrodos de difusão gasosa, conforme Equação 6 descrita por (BRILLAS *et al.*, 2009).

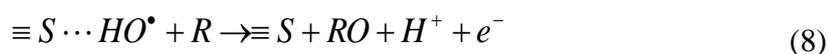
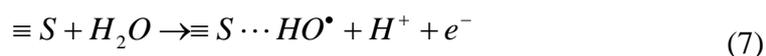


A metodologia do processo de oxidação via EF fundamenta-se na eletroredução do O₂ do meio reativo para a produção de agentes oxidantes fortes para interagir com agentes poluentes orgânicos. Podem ser classificados em dois processos principais: oxidação anódica direta e a eletro-oxidação indireta (BRILLAS *et al.*, 2009).

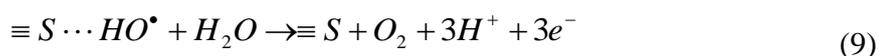
3.3 Processos oxidativos avançados eletroquímicos- PEOAs

Recentemente, o acoplamento dos POAs com eletroquímica levou à eletroquímica POAs – PEOAs, com grande eficiência na descontaminação de águas residuais contaminados com VOCs, corantes orgânicos sintéticos, e outros poluentes industriais (BRILLAS *et al.*, 2009), porque são tecnologias ambientalmente limpa e produzem grandes quantidades de [•]OH sob controle da corrente aplicada (PANIZZA e OTURAN, 2011).

Para PANIZZA e CERISOLLA, (2009) e MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE (2011), nos PEOAs, a geração eletroquímica dos radicais [•]OH ocorre nos potenciais de descarga da H₂O e ficam adsorvidos na superfície do eletrodo (≡S), originando um sítio ativo (≡S[•]OH) para a oxidação do VOCs. O mecanismo proposto por FENG e JOHNSON (1990), esta descrito nas Equações 7 e 8, este procedimento é diferente dos radicais formados nos POAs convencionais, que são liberados diretamente no seio da solução.

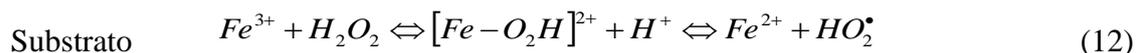


Para PANIZZA e CERISOLLA, (2009) e MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE (2011), um inconveniente é a reação inevitável de desprendimento de oxigênio – RDO, que ocorre simultaneamente com a equação de oxidação do composto orgânico, diminuindo assim a eficiência de corrente para esse processo, conforme Equação 9.



Várias são as técnicas aplicadas nos PEOAs, dentre elas existe o processo EF (BRILLAS *et al.*, 2009; PLAKAS *et al.*, 2013). Segundo ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, (2010) neste processo o H₂O₂ pode ser produzido dentro do sistema, e o uso do Fe³⁺ potencializa o poder de ação do [•]OH no meio reacional, ou seja, o EF favorece a formação contínua de H₂O₂ através de uma equação de redução de O₂ (Equação 6). Em paralelo, os íons de ferro (Fe²⁺ ou Fe³⁺, Feⁿ⁺) quando adicionados à água contaminada ou incorporados nos eletrodos de materiais adequados, geram H₂O₂, e consequentemente [•]OH através de reações Fenton.

No sistema EF, a regeneração de Fe²⁺ pode ocorrer por equação direta catódica (Equação 10), por oxidação de espécies orgânicas (Equação 11), ou pela reação com H₂O₂ (Equação 12). Comparado com o método Fenton, o sistema EF evita a adição de H₂O₂ e mantém uma concentração constante de H₂O₂ durante todo o processo de degradação do poluente (BRILLAS *et al.*, 2008).



Devido à baixa solubilidade do O₂ na H₂O e, o lento transporte de massa, a redução do O₂ para produzir H₂O₂ com rendimento elevado ocorre em certos materiais catódicos, tais como Hg, Au ou C, sendo este último mais aplicável devido à sua estabilidade, condutividade, área de superfície elevada, e resistência química (PLAKAS, *et al.*, 2013).

3.3.1 Processos Eletroquímicos

Para TREMBLAY *et al.*, (2010) os processos eletroquímicos são identificados como métodos eletroquímicos utilizados em diversas áreas industriais, sendo então um tratamento eficaz, pois usa técnicas interfaciais e não-interfaciais com a utilização de corrente elétrica, por exemplo.

3.3.2 Processo eletro-Fenton – EF

Nestes processos, os $\cdot\text{OH}$ podem ser produzidos por oxidação eletroquímica direta da H_2O utilizando ânodos e sobretensão elevada. Alternativamente, as produções de $\cdot\text{OH}$ podem ocorrer em soluções eletroquímicas assistidas pela reação Fenton, onde o H_2O_2 é gerado *in situ* a partir da redução do O_2 , nos cátodos como difusão de gás, Carbono Vítreo Reticulado - CVR ou feltro de grafite, (BRILLAS *et al.*, 2009; PANIZZA, e CERISOLA, 2009; PANIZZA e OTURAN, 2011).

Existem dois processos para oxidação de orgânicos, o processo da oxidação direta, que ocorre diretamente no ânodo pela geração de O_2 fisicamente adsorvido na forma de $\cdot\text{OH}$ adsorvidos, ou O_2 quimicamente adsorvido (O_2 em forma de óxido, MO_x). A adsorção do O_2 causa a completa mineralização/combustão das matérias orgânicas, e o O_2 adsorvido, formado na superfície do metal oxidado e/ou depositado, participa da oxidação seletiva dos compostos orgânicos. E o segundo processo, é a eletro-oxidação indireta, que auxilia na geração de cloro e hipoclorito em soluções salinas, produzidos no anodo, e que, por sua vez, destroem os agentes poluentes orgânicos (SIMOND *et al.*, 1997; MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

A principal vantagem do método de EF é a produção *in situ* de H_2O_2 , dispensando a necessidade da alimentação do mesmo durante o processo. Entretanto, este processo é extremamente dependente da concentração de O_2 dissolvido no meio reacional e das condições do eletrodo utilizado (BRILLAS *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010).

A Figura 5 elucidada o comportamento eletro-Fenton na superfície do feltro de grafite (eletrodo) na região catódica, em presença de ácido e alimentação constante de H_2O_2 . A ilustração mostra que, os elétrons ficam na superfície do eletrodo, ao adicionar O_2 no meio reacional existe a formação do H_2O_2 , em pH 3. No processo EF, o Fe^{2+} é usado como catalisador para potencializar a geração do $\cdot\text{OH}$. O Fe^{2+} ainda é regenerado a Fe^{3+} em um processo cíclico, conforme Equação 1.

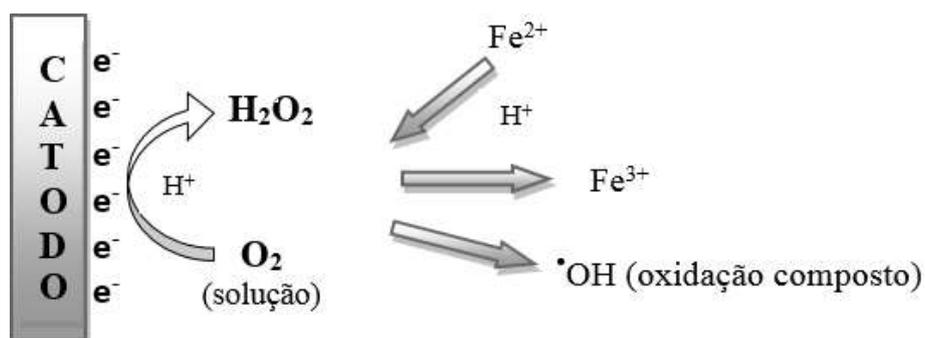


Figura 5: Ilustração da geração de H_2O_2 pelo PEOAs na superfície do eletrodo.

Para SHENG *et al.*, (2014) o pH 3 tem alta influencia na produção de H_2O_2 , porque na reação de conversão do O_2 em H_2O_2 existe um consumo de prótons na solução ácida, essa observação inicialmente foi descrita por BRILLAS *et al.*, (2008) e confirmada nos estudos de ZHOU *et al.*, (2013), onde foi proposta geração de H_2O_2 em meios de pH 3; 4,6; 6,4 e 8,1, o resultado maior de concentração $193,9 \text{ mg L}^{-1}$ foi para o pH 3. Ainda para (SHENG *et al.*, 2014) os rendimentos de H_2O_2 diminuíram ligeiramente com o aumento dos valores iniciais de pH na faixa de 3 a 9, mas quando o pH foi igual a 11, a diminuição da produção de H_2O_2 foi muito rápido, o que torna então esse pH o mais indicado para eletrogeração de H_2O_2 . Essas observações foram acordadas por (FENG *et al.*, 2014) e explicou que a temperatura ambiente, é conveniente para o processo pois temperatura mais altas diminui a solubilidade de O_2 e pode provocar evaporação da H_2O .

Conforme estudos de SÍRES *et al.*, (2010), em virtude da maior concentração de $\cdot\text{OH}$ gerado, o EF está sendo estudado mais na produção eletroquímica de H_2O_2 , com o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados - EQM, ou seja, metal ou superfícies de carbono revestido com uma camada de condução favorável na degradação de compostos de difícil descontaminação.

3.3.2.1 Eletrogeração de H_2O_2

Nas duas últimas décadas, o H_2O_2 vem sendo fabricado pela técnica da eletrólise através da redução de O_2 pelo H_2 na presença de antraquinona (FORTI *et al.*, 2007).

O H_2O_2 por apresentar um maior potencial padrão de oxidação, em relação ao gás cloro, dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato de potássio (KMnO_4), é considerado um oxidante versátil, sendo convertido em $\cdot\text{OH}$, com reatividade inferior apenas ao

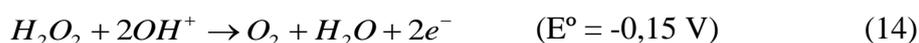
flúor, e com constante de velocidade na degradação de contaminantes orgânicos geralmente entre 10^6 e 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹ (PLAKAS *et al.*, 2013). A Tabela 3 representa a ordem de oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão em volts (V).

Tabela 3: Potenciais padrão de redução dos oxidantes.

Oxidantes	E° (V)
F	3,0
·OH	2,8
O ₃	2,1
H ₂ O ₂	1,77
KMnO ₄	1,7
ClO ₂	1,5
Cl ₂	1,4

Fonte: ATKINS e DE PAULA (2008).

Além de ser um agente oxidante, o H₂O₂ também pode ser empregado como agente redutor, Equações 13 e 14, respectivamente (YAMANAKA *et al.*, 2008).

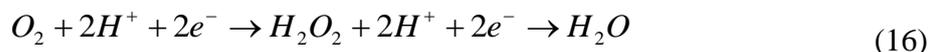


Devido à reatividade do ·OH, o principal desafio é o desenvolvimento de processos de formação de H₂O₂ e uma das tecnologias mais inovadoras para esta geração é o uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG), associadas às técnicas eletroquímicas, onde o H₂O₂ é eletrogerado *in situ* a partir da redução de O₂ (REIS, *et al.*, 2012; VALIM *et al.*, 2013).

Segundo HUANG *et al.*, (2013) a eletrogeração catódica de H₂O₂ acontece com O₂ e a reação anódica depende das condições de pressão, temperatura, e quantidade de O₂ dissolvida no meio, para os processos eletrolíticos. A redução do O₂, em meio aquoso, pode ser verificada pelas Equações 6 e 15 que representam as etapas de interesse no processo de H₂O₂.



No entanto, a redução de O_2 constitui um sistema complexo, onde a equação global envolve a transferência de quatro elétrons e o produto final é a H_2O , conforme BRILLAS *et al.*, (2008) na Equação 16.



Muitos trabalhos, a exemplo de BOVERIS *et al.*, (1972), BOVERIS e CHANCE (1973), STARKEBAUM e HARLAN (1986), DEVADAS *et al.*, (2002), BRILLAS *et al.*, (2008), SIRÉS *et al.*, (2010), HUANG *et al.*, (2013), MORAES *et al.*, (2014) mostraram a produção de H_2O_2 em reação catódica, com eletrodo de diamante dopado de boro (DDB) e de difusão gasosa, em ácido, em média 120 min com e sem processo EF. Através do estudo da influência desses parâmetros, esses trabalhos buscaram a melhor eficiência de produção de H_2O_2 e, maior eficácia no processo de degradação dos poluentes contidos nesses efluentes. As técnicas utilizadas para análise da concentração de H_2O_2 no meio foram através de volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimiluminescência, algumas vezes com o emprego de fibra óptica, cromatografia e por métodos eletroquímicos. As propostas fizeram uso de técnicas eletroquímicas e demonstraram boa seletividade e sensibilidade (limite de detecção da ordem de $0,1 \mu \text{ mol L}^{-1}$), amplo intervalo de determinação e rápida resposta do eletrodo.

3.4 Eficiência dos processos eletroquímicos

A eficiência dos processos eletroquímicos depende do tripé (eletrólito, eletrodo e reator) que dão suporte para a completa sinergia na ocorrência das reações eletroquímicas anódicas e catódicas, na superfície do eletrodo. Os eletrólitos nas reações eletroquímicas são sais (só no tratamento de efluentes), pois uma de suas características tem que ser a condutividade elétrica em meio aquoso (meio condutor). Os sais mais utilizados são NaCl, KI, KNO_3 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$, água do mar, entre outros.

3.4.1 Eletrodos bi e tridimensionais

Nos estudos eletroquímicos os eletrodos são classificados como bidimensionais e tridimensionais, conforme Figura 6. Os bidimensionais, Figura 6 (a) usualmente apresentam placas planas, onde a eletrodeposição e distribuição de corrente e de potencial ocorrem somente nas dimensões x e y, o que deixa os reatores eletroquímicos mais simples em sua construção e operação com pequena área superficial tornando a eletrodeposição inviável para soluções diluídas (BRITTO-COSTA *et al.*, 2014).

Nos eletrodos tridimensionais, na Figura 6 (b), as dimensões x, y e z apresentam área superficial elevada em decorrência do volume poroso do eletrodo, gerando altas taxas de transferência de massa do material em estudo conforme geometria fluidodinâmica (RUOTOLO e GUBULIN, 2002).

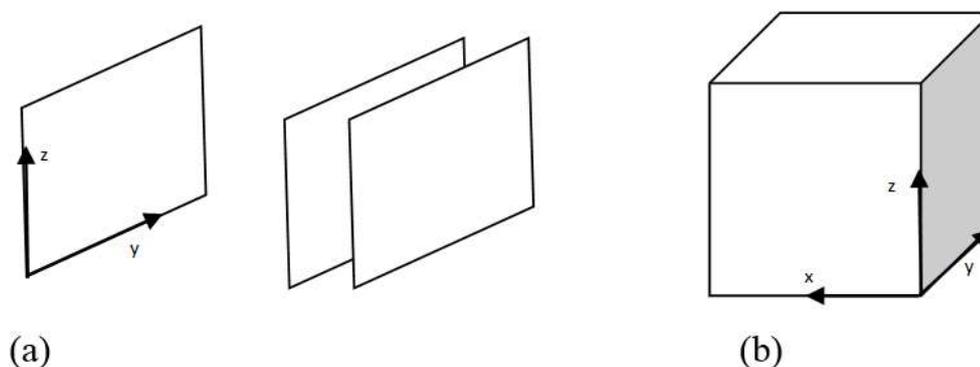


Figura 6: Tipos de eletrodos bi (a) e tridimensionais (b) de acordo com a geometria e fluidodinâmica.

Uma importante consideração é quanto à anisotropia, ou seja, característica do meio, ou do material, em que algumas propriedades físicas serão diferentes para cada eletrodo porosos com relação à condutividade do eletrodo, fluxo de eletrólito e concentração das espécies eletroativas, os eletrodos tridimensionais apresentam maiores problemas em relação à distribuição de potencial e corrente do que os bidimensionais (BRITTO-COSTA *et al.*, 2014).

3.4.1.1 Eletrodos de feltro de grafite

Os feltros de grafite comumente são utilizados por apresentar maior área por unidade de volume e suas características de transferência de massa são melhores em comparação a outros eletrodos (VILAR *et al.*, 2003). O feltro apresenta as seguintes

características, i) alta porosidade (média 99 %) e ii) compressibilidade e condução elétrica através de carbono/carbono ou contatos grafite/grafite dependendo da força de contato.

A utilização de eletrodo de carbono poroso, tais como carbono vítreo, pasta, fibra, filmes ou compósitos de carbono, estão cada vez mais acentuados e em expansão, isto porque estes eletrodos apresentam larga faixa de potencial, baixa corrente de fundo, baixo custo e inércia química (RAHMAN e JEON, 2007; LI *et al.*, 2008).

A cinética que viabiliza a transferência de elétrons no carbono tem dependência direta com a estrutura e preparação da superfície (MCCREERY, 1991), pois as reações eletroquímicas são normalmente mais lentas em carbono do que em eletrodos metálicos (ZHANG *et al.*, 2013). Estes materiais têm uma atividade superficial elevada, explicando a sua susceptibilidade para a contaminação por compostos orgânicos. Na superfície do carbono podem ser formadas ligações com H₂, grupos hidroxilas, carboxilas, etc, mostrando que o comportamento do eletrodo pode ser sensível ao pH (CAO *et al.*, 2008).

3.4.1.2 Eletrodos Quimicamente Modificados – EQM

Definiu-se pelo eletroquímico MURRAY *et al.*, (1975) no Japão como EQM os eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, sendo a modificação deliberada da superfície do eletrodo uma forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações eletroquímicas (HUANG *et al.*, 2008).

Para DO CARMO *et al.*, (2004), as propriedades dos eletrodos modificados dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. Uma das principais vantagens dos EQM é a sua capacidade de catalisar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos não modificados, aumentando assim sua sensibilidade e seletividade.

A Priori somente priore eletrodos de materiais inertes, tais como carbono, Au, Pt e Hg. No ano de 1975, pesquisadores descreveram a construção de um eletrodo quiral para eletrossíntese de álcoois a partir da redução de cetonas. Aminoácidos opticamente ativos foram covalentemente ligados à superfície de um eletrodo de carbono vítreo, via

grupos carboxila. Também em 1975 surgiu a superfície de eletrodos de SnO₂ via organosilanos (SOUZA *et al.*, 1997).

A partir destes trabalhos pioneiros, a preparação e utilização de EQM têm se expandido de forma bastante acentuada. Além da eletroanálise, os EQMs têm sido utilizados para outros fins não analíticos, incluindo estudos básicos de eletro catálise, de cinética de transferência de elétrons, de permeação de membranas, síntese eletro orgânica e foto eletroquímica (SOUZA *et al.*, 1997; MARCOLINO-JUNIOR *et al.*, 2007).

No processo eletroquímico o substrato de interesse interage com a superfície eletródica, resultando em uma transferência de elétrons. Todavia, se a transferência for muito lenta, não ocorrer, ou ocorrer em um valor de potencial fora do intervalo de potencial do eletrodo, é possível realizar uma modificação na superfície eletródica, a fim de melhorar a resposta final, onde o substrato irá interagir diretamente com o agente modificante (GALLI *et al.*, 2006).

3.4.1.2.1 Agentes Modificadores

Em um processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, a natureza do material eletródico utilizado tem grande influência tanto na eficácia, quanto na seletividade. Estes materiais podem ser anodos ativos e anodos inertes inativos, a diferença entre os tipos de ânodos baseia-se principalmente no valor do sobrepotencial para despreendimento de oxigênio (η_{RDO}) apresentado pelos materiais eletródicos, isto é, materiais eletródicos com baixos valores de η_{RDO} tendem a ser ativos, enquanto que os materiais eletródicos com altos valores de η_{RDO} são inertes (COMNINELLIS e BATTISTI, 1996; PANIZZA e CERISOLLA, 2009). São aplicados em experimentos de degradação de poluentes orgânicos, pois apresentam elevada estabilidade no meio eletrolítico; são baratos; possuem alta atividade em relação à oxidação orgânica e baixa atividade para a RDO, com elevado potencial de RDO, SnO₂-Sb₂O₅, PbO₂ e DDB (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

Sendo assim, materiais como IrO₂ e RuO₂ apresentam boa atividade electrocatalítica para a RDO cujos potenciais estão na faixa de 1,47 a 1,52 V vs. EPH, sendo classificados como ativos, enquanto que, SnO₂, DDB e PbO₂, com baixa atividade electrocatalítica para a RDO e que apresentam um potencial para o RDO está

entre 1,9 a 2,3 V vs. EPH, são classificados como inertes (PANIZZA e CERISOLLA, 2009; COSTA, 2011).

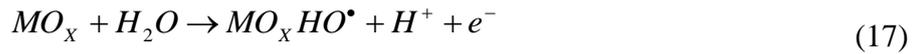
Para COMNINELLIS e BATTISTI, (1996), entretanto, existe ainda os ânodos com comportamento misto, com ambos os caminhos ocorrendo de forma paralela, tanto a RDO quanto a oxidação eletroquímica dos orgânicos participando de vias reacionais (PANIZZA e CERISOLLA, 2009). Na Tabela 4 estão representados materiais eletródicos com potenciais da RDO em solução ácida com H₂SO₄ em variadas concentrações.

Tabela 4: Potenciais de Reação de desprendimento de oxigênio (RDO) sobre diferentes anodos em H₂SO₄.

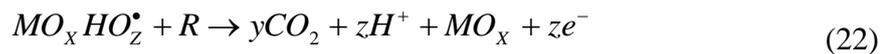
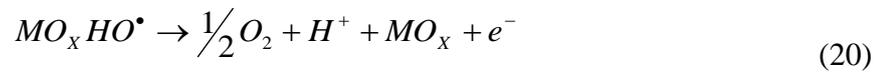
Anodo	E_{RDO} / (V vs. EPH)	Condição
RuO ₂	1,47	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
IrO ₂	1,52	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Pt	1,60	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Grafite pirolítico orientado	1,70	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
SuO ₂ -dopado	1,90	0,05 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
PbO ₂	1,90	1,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
DDB	2,30	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄

Fonte: PANIZZA e CERISOLLA, (2009).

FENG e JOHNSON (1990) estudam mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos em óxidos metálicos ativos ou inertes, com a alimentação de O₂, baseando-se na equação de transferência de O₂ com a descarga de moléculas de H₂O para formar \cdot OH adsorvidos, conforme Equação 17. Observaram também que se o anodo for ativo, o \cdot OH interage com o material eletródico, promovendo uma transferência do O₂ do radical adsorvido para o óxido, resultando em um par redox superficial ($_{x+1}$ MO /MO), conforme Equação 18, que tende a atuar como mediador ou intermediário na oxidação seletiva de orgânicos, segundo Equação 19 (COSTA, 2011).



Para tanto, é salutar observar que a adsorção física dos $\cdot OH$ e, ou a adsorção química do O_2 no óxido pode ocorrer na superfície eletródica. Mas se não houver material orgânico, ambas as formas de adsorção superficial produzem O_2 molecular que se desprende na forma de gás, como observado nas Equações 20 e 21 (COSTA, 2011). Para PANIZZA e CERISOLLA (2009) e COSTA, (2011), em se tratando da reação na presença de material orgânico, em eletrodos ativos, a RDO ocorre simultaneamente com a oxidação orgânica, havendo combustão completa do material orgânico decorrente da presença dos radicais $\cdot OH$, e os óxidos superiores serão facilitados na promoção da oxidação seletiva, fato descrito no trabalho de COSTA (2011), conforme mostra a Equação 22.



3.4.1.2.2 Dióxido de Rutênio - RuO_2

O RuO_2 , é amplamente conhecido por ser um óxido altamente condutor em ampla escala de temperatura, sua condutividade eletrônica é na ordem de 10^4 s cm^{-1} em 25°C decaindo com o aumento da mesma (ELBAUM *et al.*, 1987; MIN *et al.*, 2006).

Ainda como características este óxido apresenta alta capacidade de armazenamento de carga, devido ao fenômeno de pseudocapacitância, alta estabilidade térmica e resistência química à corrosão. Na eletroquímica, o RuO_2 é utilizado como um material eletródico para capacitores eletroquímicos armazenando altas densidades de energia (carga), e como um eficiente eletrodo para o desprendimento de Cl_2 e O_2 (HU *et al.*, 2006).

Pesquisadores como WANG e HU *et al.*, (2005); YOKOSHIMA *et al.*, (2006); CUI *et al.*, (2007); YAN *et al.*, (2008) tem proposto trabalhos com combinação do RuO₂ com outros materiais, tais como, carbono, polímeros e óxidos objetivando formar compósitos e assim baratear o custo do dispositivo. Tais mudanças são decorrentes de suas propriedades, como altos valores de capacitância e reversibilidade, baixa resistividade, fácil preparação, boa estabilidade térmica e alta condutividade.

Como o rutênio é um agente catalítico seu óxido é um catalisador mais ativo para a oxidação de substratos orgânicos, isto devido aos vários estados de oxidação encontrados nele (BURKE e WHELAN, 1979), conforme demonstram as Equações 23, 24 e 25.



Mesmo o RuO₂ apresentando propriedades e características que favoreçam as reações eletroquímicas, é necessário que haja uma combinação de RuO₂ com outros materiais, em especial outros óxidos, para aumentar a possibilidade de se modular as propriedades físicas, químicas e eletrônicas da camada ativa, atuando sobre sua composição, e ainda proporcionando um aumento da área superficial, alterações no comportamento ácido-base, na atividade, na seletividade, uma maior dispersão do material e, conseqüentemente redução final do custo do material (BURKE e WHELAN, 1979; CUI *et al.*, 2007).

3.4.1.2.3 Dióxido de Estanho - SnO₂

Os eletrodos industriais, em sua maioria, são formados por RuO₂ e TiO₂, no entanto estudos apontam a aplicação do SnO₂ também como outro tipo de agente modificador. Como os eletrodos de SnO₂ apresentam um tempo de meia vida baixo, perdendo rapidamente sua atividade, devido a sua condutividade baseada em vacâncias de oxigênio, a desativação ocorre devido à incorporação de oxigênio a camada de óxido, quando submetidos a potenciais anódicos, isso torna o SnO₂ mais estequiométrico e menos condutor, uma alternativa é acrescentar um dopante, por exemplo, o RuO₂ para

aumentar a sua condutividade e estabilidade exercendo um efeito sinérgico junto com o RuO₂ (COMNINELLIS e BATTISTI, 1996; PANIZZA e CERISOLLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2009).

Mesmo assim, pesquisadores a exemplo de POCRIFKA, (2009) atribuem o uso do SnO₂ em misturas de óxidos devido ao seu alto valor de condutividade entre 10² a 10³ s cm⁻¹, a estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, a qual é compatível com a do RuO₂ e os parâmetros de rede muito próximos (SnO₂, a = b = 4,73782 e c = 3,1861 Å; RuO₂, a = 4,4994 e c = 3,1071 Å). Além disso, o SnO₂ é um semicondutor com baixa condutividade, aumenta a estabilidade e exerce um efeito sinérgico junto com o óxido de rutênio, e principal agente no revestimento via decomposição térmica, partindo de cloretos do metal correspondente, além de ser um semicondutor com band-gap de 3,0-3,2 eV à temperatura ambiente (LEE *et al.*, 2010).

3.4.1.2.4 Método Pechini

O Método Pechini, ou Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Neste método a reação hidrolítica produz um polímero, que em seguida é calcinado a forma óxido, envolvendo assim reações de formação de complexo quelato e um agente quelante, de matriz metálica, seguida da respectiva poliesterificação com um excesso de polialcool (PECHINI, 1967).

De acordo com PECHINI, (1967) o método Pechini destaca-se dentre outros métodos de síntese química, devido à possibilidade da utilização de diferentes temperaturas e proporções de ácido cítrico e cátions metálicos no meio, permitindo o controle estequimétrico e morfológico nas partículas, homogeneidade composicional, e baixa toxicidade. Dentre os reagentes utilizados neste método, estão o ácido cítrico e etilenoglicol e os precursores metálicos.

As vantagens da utilização do método de Pechini são boa vantagem como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de nanométricos, no entanto, algumas desvantagens são destacadas, como o alto custo de reagentes e a formação de pós aglomerados (HIDALGO *et al.*, 2005, RIBEIRO *et al.*, 2013).

3.4.2 Reatores Eletroquímicos

Os reatores eletroquímicos são constituídos por placas anódicas e catódicas, por onde ocorre a passagem de corrente elétrica na mistura para que se processe a reação. Sua utilização é aplicada em vários campos, como determinações analíticas até síntese e tratamento de efluentes. Apresentam como vantagem o baixo custo de investimento inicial, baixa polarização por concentração, altas taxas de transferência de massa obtidas, no entanto, suas desvantagens são a diminuição da concentração com a remoção dos íons metálicos, e redução da eficiência de corrente aplicada, existindo assim a necessidade da adição de eletrólito suporte quando a concentração do íon torna-se muito baixa (DA SILVA, 2010).

Quanto ao tipo de eletrólito empregado, eles podem ser do tipo I (ânodo imerso em eletrólitos líquidos adequados) e do tipo II (ânodo poroso é prensado contra um eletrólito polimérico sólido (EPS) formado por uma membrana condutora de prótons, sendo o conjunto eletrodo-membrana imerso em água desprovida de eletrólito líquido) (DA SILVA *et al.*, 2010). Mesmo com estas desvantagens, as eficácias destes reatores levaram estudiosos a aprimoraram em sua utilização em processos de tratamento ambiental (DA SILVA, 2010).

O reator do tipo II, ou reator tipo filtro-prensa, é mais aplicado, pois minimizam os custos operacionais totais, na condição de zero-gap (formando sítios ativos de tríplex fronteira) onde ocorre, inicialmente, a oxidação da água, com formação de radicais contendo oxigênio, como o $\cdot\text{OH}$. Nessa configuração, o anodo deve ser poroso, permeável a fluidos para propiciar o suprimento de água nos sítios ativos, bem como a saída dos produtos gasosos da oxidação, principalmente O_2 . Além disso, para os propósitos da produção de ozônio e degradação de orgânicos, é importante que o anodo apresente elevada área superficial (SIRÉS *et al.*, 2010), o uso de sistemas de resfriamento não é necessário devido ao fato destes reatores operarem em máximo desempenho na temperatura ambiente (25 a 35 °C). Com isto, o calor produzido no interior do MEA é prontamente removido pela água em circulação. Outro fator importante no emprego dos reatores do tipo II se deve à liberação de microbolhas de O_3 diretamente na amostra, no caso de se utilizar elevadas densidades de corrente (FRANCO *et al.*, 2008).

3.5 Estado da arte de EQM e PEOAs para tratamento de BTXs

Muitos trabalhos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de EQM para o uso em processos eletroquímicos, principalmente, na aplicação em processos de tratamento de efluentes. Para a preparação dos EQMs são utilizados óxidos metálicos, dentre eles, pode-se citar o RuO_2 recentemente utilizado devido suas características de eletrólitos ácidos ou básico utilizando a técnica de recobrimento via método sol-gel.

3.5.1 Eletrogeração de H_2O_2

HUANG *et al.*, (2002) determinaram as taxas de produção de H_2O_2 para 1 mg L^{-1} , 4,9 mg L^{-1} , e 24,3 mg L^{-1} , resultados obtidos após 120 min de eletrólise, usando eletrodos de Pt, grafite, e feltro de grafite, respectivamente. Este fato é provavelmente explicado porque o eletrodo de feltro tem maior área de superfície específica, e um grande número de mesoporos, de modo que o oxigênio pode ser rapidamente adsorvido e reduzido na superfície do cátodo, gerando assim H_2O_2 em altas taxas.

AGLADZE *et al.*, (2007) estudaram a geração de H_2O_2 com uso do reator filtro-prensa, célula individual e eletrodo com difusão de gás, com 95 % pureza e pressurizado entre 0,1 e 0,14 atm, em pH 3 e aplicando o processo de EF. Os resultados apresentaram uma produção de 1,0 g L^{-1} de H_2O_2 , que foi aplicado para degradar anilina, fenol e 4-clorofenol.

No ano seguinte, BRILLAS *et al.*, (2008) analisaram a eletrogeração de H_2O_2 em pH 3, com oxidação eletroquímica sem e com uso do H_2O_2 , processos EF com 0,5 mM Fe^{2+} usando um ânodo de DDB e foto eletro-Fenton, com célula eletrolítica não dividida de Pt/ O_2 e carbono-PTFE, eletrólise com 100 mL, e 0,05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ e intensidade de corrente variando entre 100, 300 e 450 mA, sob 3 h de reação. Os resultados apontaram uma geração de subprodutos e ácidos carboxílicos, e mineralização dos compostos, quando aplicado o processo da oxidação anódica.

Os poluentes aromáticos foram destruídos mais rápido com EF, devido sua reação mais rápida com $\cdot\text{OH}$ e Fe^{2+} , em reação de oxidação com DDB ($\cdot\text{OH}$), sendo mais eficiente a foto eletro-Fenton. Na eletrólise com 100 mL de 0,05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ e 100, 300 e 450 mA, foi atingida uma concentração de 17, 47 e 73 mM, respectivamente. Mas quando foi usado 2,5 L de solução 0,05 M de Na_2SO_4 e eletrólise em diferentes densidades de corrente, na mesma temperatura, a concentração de H_2O_2

seu resultado aumentou até atingir 54, 36 e 16 mM a 150 mA cm⁻², 100 mA cm⁻² e 50 mA cm⁻² (BRILLAS *et al.*, 2008).

ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, (2010), estudaram a eletrogeração de H₂O₂ com feltro de carbono e regeneração Fe²⁺ em célula anódica de DDB/ADE-Pt/CF ou Pt/ADE-Pt/FC, pelo processo EF e foto eletro-Fenton em pH 3, temperatura de 25 °C, solução 0,05 M Na₂SO₄ e 0,5 mM de Fe²⁺. A célula continha 2 eletrodos anódicos (Pt ou DDB) e um cátodo (ar de difusão), para eletrogerar H₂O₂ e degradar o atenolol. As análises de COT, CG-MS e CLAE mostraram que a regeneração do Fe²⁺ aumentou a produção [•]OH (reação de pseudo primeira ordem).

Estados estáveis com 0,44 mM Fe²⁺ e 0,06 mM Fe³⁺ foram obtidos após 30 min de eletrólise em 12 mA. Houve um comportamento semelhante em 4 e 12 mA, e a utilização de maiores correntes promoveu maiores teores de Fe³⁺ em detrimento ao Fe²⁺. Em 30 mA, as concentrações foram estáveis 0,38 mM Fe²⁺ e 0,12 mM Fe³⁺, devido a predominância da regeneração do Fe²⁺ no cátodo com feltro na reação. O DDB ([•]OH) apresentou maior capacidade de oxidação de Pt ([•]OH), visto que a célula de DDB/ADE-Pt/CF teve maior oxidação e foi mais eficiente do que o Pt/ADE-Pt/FC para o tratamento EF (ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2010).

Nos estudos de HUANG *et al.*, (2013) foi realizada uma comparação com diferentes eletrodos para a eletrogeração de H₂O₂. Os eletrodos feitos a partir de materiais de carbono têm sido utilizados para gerar H₂O₂ com bons rendimentos, por exemplo, grafite, eletrodos a difusão de gás, feltro de grafite, nanotubos de carbono-PTFE, carbono vítreo, e fibra de carbono ativado. A quantidade de H₂O₂ gerado pela redução de dois elétrons de O₂ sobre a superfície do cátodo é um parâmetro importante no processo de eletrogeração.

Foi aplicada uma irradiação UV (8 W, UV-C, λ máx 254 nm), combinado com fibra de carbono ativada no cátodo à base de poliacrilonitrilo, e solução de Na₂SO₄ (0,05 M) em 120 min de reação. Foi utilizado Ti(SO₄)₂ para identificação do H₂O₂ em solução. A célula catódica foi de Pt, grafite, ou fibra de carbono ativada, em parâmetros de densidade de corrente (2,5; 5,0; 7,5; 10,5 e 12,5 mA cm⁻²), taxa de fluxo de O₂ (300; 500; 700 e 900 (cm³ min⁻¹) e variação de pH. O H₂O₂ produzido com base de acetronitrilo (24,3 mg L⁻¹) foi cinco vezes maior do que com grafite (4,9 mg L⁻¹), e cerca de 24 vezes maior do que com Pt (1 mg L⁻¹). As taxas de fluxo de O₂ (300; 500; 700 e 900 (cm³ min⁻¹) apresentaram os resultados, 13,7 mg L⁻¹, 24,3 mg L⁻¹, 25,4 mg L⁻¹, e 26,1 mg L⁻¹, respectivamente, com melhores resultados foram em densidade de

10 mA cm⁻² e taxa de fluxo de O₂ de 500 cm³ min⁻¹. As eficiências de remoção do álcool polivinílico (PVA) foram 3 %, 16 % e 86 % usando UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂, respectivamente. A melhor intensidade da luz para remoção do composto UV foi 0,6 mW cm⁻² e o comportamento do modelo cinético foi de pseudo-primeira ordem (HUANG *et al.*, 2013).

SHENG *et al.*, (2014) estudaram uma eletrogeração de H₂O₂ com uma célula eletrolítica não dividida, em solução de 0,05 M de Na₂SO₄, sob temperatura de 25 °C, com eletrodo de trabalho, no cátodo medindo (1 × 1 cm²), ânodo de Pt e eletrodo de calomelanos saturado (ECS) como eletrodo de referência, e densidade de corrente 12 e 120 mA cm⁻². As análises para detecção de H₂O₂ foram realizadas com espectrofotômetro com oxalato de titânio e potássio (IV) como indicador e teste com VC. Os resultados mostraram que a densidade de corrente do cátodo aumentou de 24 mA cm⁻² para 108 mA cm⁻², com o cátodo revestido, sua densidade de corrente foi 108 mA cm⁻², em pH 3. Em 2,5 h de eletrólise, houve um acúmulo de 677,5 mg L⁻¹ com uma taxa de produção de H₂O₂ 54,2 mg cm⁻² h⁻¹, e uma eficiência de corrente de 79,1 % e o consumo de energia de 27,5 k Wh kg⁻¹.

MORAES *et al.*, (2014) pesquisaram sobre eletrocatalisadores de vanádio nanoestruturados para eletrogeração dos H₂O₂, analisando massa de vanádio (1 %, 6 %, 12 %, 15 % e 20 %). Os materiais de vanádio/carbono foram preparados por um precursor polimérico modificado (PPM), caracterizado por DRX e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), em solução de 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄, com O₂ pressurizado em 0,2 bar. Os resultados de DRX identificaram diferentes fases que compreendem V₂O₅ e VO₂, enquanto micrografias TEM mostraram nanopartículas de vanádio na ordem de 1 a 3 nm. O melhor composto para a produção de H₂O₂ em 1 L de NaOH (1 M) com uma eficiência de conversão de H₂O₂ de 68 % foi 12 % vanádio/carbono preparados pelo PPM. Com base nestes resultados, a 12 % vanádio/carbono GDE produziu 620 mg L⁻¹ de H₂O₂ em meio alcalino, potencial máximo de 1,5 V, enquanto o GDE carbono Vulcan produziu 369 mg L⁻¹. Em meio ácido, a 12 % vanádio/carbono GDE produziu 107 mg L⁻¹ de H₂O₂, o potencial máximo de 0,7 V, e carbono Vulcan produziu 72 mg L⁻¹, sendo a melhor atividade de vanádio/carbono para H₂O₂.

LI *et al.*, (2014) estudaram o comportamento dos eletrodos de SnO₂/C via SnO₂.2H₂O e etanol em fibras de algodão. Os resultados demonstraram que as fibras de algodão natural possuem em sua superfície ⁻OH, com íons de Sn²⁺ absorvidos para a

superfície pela interação eletrostática, foram realizados DRX que indicaram uma composição de SnO₂/C na estrutura rutilo SnO₂. O teor de carbono nos compósitos foi ajustado através da variação da temperatura de sinterização com efeitos importantes sobre as propriedades eletroquímicas, como materiais de ânodo para baterias de íon de lítio.

3.5.2 Degradação de compostos orgânicos e BTXs

Para tentar minimizar ou até mesmo sanar os problemas causados pelos BTXS, alguns pesquisadores utilizaram métodos de tratamento individualizados ou combinados.

Os primeiros estudos datam de 1998 quando LIN e HUANG (1999) propuseram uma adsorção, como método eficiente na remoção do BTEXs. A adsorção com carvão ativado foi utilizada na fase final do tratamento do efluente a fim de remover vestígios dos BTEXs não removidos na fase primária.

Nos estudos do tratamento de solo contaminado por gasolina, utilizando processo Fenton, pH 3; H₂O₂; 15 mmol kg⁻¹ BTX e soluções Fe(ClO₄)₂ e Fe₂(SO₄)₃, WATTS *et al.*, (2000) mostraram resultados com mais de 95% da degradação de BTX usando 2,5 % de H₂O₂ e 12,5 mM de Fe²⁺, enquanto que apenas 37 % nonano, 7 % decano, e 1 % de oxidação dodecano foi conseguida sob as mesmas condições. No pH 3, 2,8 % H₂O₂ e 6,5 mM Fe³⁺, 99 % de degradação de BTX e 86 %, 66 %, e 20 % de degradação de nonano, decano, dodecano e foram alcançados, respectivamente. No pH neutro 2,5 % H₂O₂, e 12,5 mM de Fe³⁺, 95 % de degradação de BTX e 31 %, 7 %, e 1 % de degradação de nonano, decano, dodecano e foram alcançados.

Nas pesquisas de PERALTA-ZAMORA *et al.*, (2005) foi estudada a eficiência dos POAs, via fotocatalise heterogênea e sistema UV/ H₂O₂ na degradação de BTXs. Os resultados revelaram que os processos são eficientes, tanto para os BTEXs como para espécies intermediárias no processo. O sistema UV/ H₂O₂ apresenta vantagens de menores custos e simplicidade operacional. Em geral, os BTEXs e intermediários de degradação, foram completamente degradados em 15 min.

COELHO *et al.*, (2006) fizeram experimentos para o tratamento de água ácida das refinarias via POAs, com processos H₂O₂ (4 g L⁻¹), H₂O₂/UV, UV, fotocatalise, ozonização, Fenton e foto-Fenton. H₂O₂ 30 % (v/v), aplicando radiação UV de 250 W em batelada e UV 15 W com experimentos contínuos. Volume de efluente (100 mL).

Fenton (30 min), foto-Fenton foi conduzido por um período adicional de 60 ou 90 min, sendo testadas concentrações de FeSO_4 de 0,13; 0,20 e 0,40 g L^{-1} e pH inicial 8. Os resultados apresentaram remoções que chegaram a 80 %, nas concentrações de H_2O_2 e FeSO_4 (2 e 0,2 g L^{-1} , respectivamente). A adição de H_2O_2 alterou o pH para 4,0, adequado para EF e foto eletro-Fenton. A remoção de óleo e gordura variou entre 52 a 73 %. A cinética de degradação foi de 1ª ordem e coeficiente de correlação de 0,64. No processo Fenton a remoção do COT atingiu 87 % utilizando 4 e 0,4 g L^{-1} de H_2O_2 e FeSO_4 e 94 % de remoção foi obtido em processos combinados (Fenton e foto-Fenton), no entanto, a remoção não superou 75 %.

Já DONAIRE *et al.*, (2007) propôs o tratamento de BTEXs com dois catalisadores semicondutores, o $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, depositados sobre substratos de vidro na forma de filme misto, e ativados com lâmpadas de luz negra de 15 W, representando uma intensidade luminosa total de 3,6 mW cm^{-2} . Os resultados demonstraram a viabilidade da utilização da fotocatalise heterogênea através da deposição de 15 camadas do filme misto sobre a matriz de vidro. A irradiação de H_2O deionizada contaminada com 10 mg L^{-1} de BTEXs, 95,9 % de remoção destes compostos em pH 6,6 e vazão de recirculação de 280 mL min^{-1} , onde somente o benzeno não alcançou o limite permitido pela legislação. Observou-se uma cinética de pseudo-primeira ordem sendo a concentração inicial um fator limitante na taxa de degradação.

TING *et al.*, (2007) mineralizaram o ácido benzeno-sulfônico pelo processo Fenton, EF e foto-EF, com pH 2,0, concentração de Fe^{3+} 1000 mg L^{-1} , Fe^{2+} 8 mM e H_2O_2 166 mM em 100 min reacionais. A eficiência da remoção do composto foi de 46, 64 e 72 % usando Fenton, EF e foto eletro-Fenton, respectivamente.

GAROMA *et al.*, (2008) estudaram o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com gasolina pelos processos O_3/UV , em reator semi-batelada com variação de O_3 e UV. A concentração de BTXs na água foi de 5 a 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$, e vazão de O_3 1,5 L min^{-1} , analisados por CG-MS. O processo O_3/UV foi eficaz em comparação com O_3 puro na remoção dos componentes da gasolina, tendo 99 % de eficiência de remoção em O_3/UV e 27 % com O_3 .

TIBURTIUS *et al.*, (2009) intensificaram os estudos de degradação dos BTEXs via processos Fenton e foto-Fenton, em águas contaminadas por gasolina, sob várias condições experimentais, incluindo o efeito da radiação. Os resultados mostraram que o processo Fenton (não irradiado) levou uma tardia formação de fenólicos, em 90 min, na geração de $\cdot\text{OH}$. Nos processos com radiação, o efeito da oxigenação não foi decisivo.

Nos processos Fenton tradicionais, entretanto, a degradação de BTEXs foi favorecida pelos sistemas oxigenados. O O_2 reage com intermediários, formando superóxidos, que se decompõem espontaneamente. Observou-se ainda a evolução do COT dissolvido durante o tratamento de BTEXs, no processo foto-Fenton/UV-A. Na ausência de oxigenação, a adição de H_2O_2 induziu pequenas taxas de mineralização (menos que 30 %), mesmo em 90 min de reação devido à rápida decomposição do H_2O_2 . A adição sucessiva de H_2O_2 , em intervalos de 30 min, melhorou a mineralização do sistema, com remoção máxima de 90 % do teor de COT.

Nos estudos de LOURENÇO *et al.*, (2010) foram utilizados agentes oxidantes incluindo o $KMnO_4$, H_2O_2 e O_3 . O H_2O_2 mostrou ser um ótimo agente oxidante, mas sua eficiência foi melhorada na presença de substâncias catalíticas reacionais, como o carvão ativado e os íons presentes no solo. O processo demonstrou maior eficiência na capacidade de adsorção do carvão ativado do que com a oxidação dos aromáticos pelo $\cdot OH$, e a ação do carvão ativado apresentou melhores resultados quando as moléculas do adsorbato foram apolares.

PANIZZA e OTURAN (2011) degradaram o vermelho alizarina por processo EF e feltro de grafite com eletrogeração de H_2O_2 *in situ*, com solução 0,05 M Na_2SO_4 , em célula com diâmetro de 7,4 cm, e volume de 0,250 dm^3 e 60 cm^2 (15 \times 4 cm) de feltro de grafite Carbone Loraine, com espessura de 0,5 cm, pH 3, a 25 °C; corrente aplicada 300 mA e uso de Fe^{2+} . A cinética de decaimento seguiu uma pseudo-primeira ordem. Aplicando uma corrente de 300 mA, em concentração 0,2 mM de Fe^{2+} , 95 % do COT inicial foi removido em 210 min de eletrólise, a velocidade de remoção do corante aumentou com a concentração de Fe^{2+} 0,1 a 0,2 mM e, após este valor houve reduções das taxas de degradação. O efeito negativo da maior concentração de Fe^{2+} na cinética de degradação é explicada pelo aumento da velocidade da reação dos resíduos entre os $\cdot OH$ e o excesso de íons ferrosos.

A degradação dos BTXs via ozonização foi estudado por FRANCO *et al.*, (2012). Os pesquisadores utilizaram 200 $mg L^{-1}$ de BTX e 1,0 g de carbono ativado granular (GAC), em 60 min, e concentração de ozônio entre 30 e 15 $mg L^{-1}$, com leituras em HPLC e UV/VIS. A ordem de degradação dos compostos foram: xileno, em seguida o tolueno e por fim o benzeno, mas há uma concentração remanescente de benzeno em torno de 30 %, e os outros compostos foram degradados 100 %.

Neste mesmo ano, KOROLOGOS *et al.*, (2012) analisaram a oxidação fotocatalítica de BTX com catalisadores à base de TiO_2 P 25 da Degussa, sendo TiO_2 ,

TiO₂/Pt, TiO₂/Fe, TiO₂/Ce, e método sol-gel com adição de 0,25 % (w/w) de Pt, Fe ou Ce (P 25, P 25/Pt, P 25/Fe, P 25/Ce) e preparado de acordo com o método sol-gel. As concentrações iniciais de BTEX variaram entre 0,5 - 21 ppm, considerando que a concentração de O₂ foi fixada (21 % v/v) em todas as experiências. Os catalisadores à base de TiO₂ foram irradiadas com UV. O catalisador P 25/Ce apresentou às maiores taxas de oxidação fotocatalítica para o benzeno e etilbenzeno, enquanto P 25 provou ser o catalisador mais ativo em tolueno. O P 25/Ce foi o catalisador mais eficaz para o benzeno e etilbenzeno, devido sua superioridade e seu desempenho comparável à base deste catalisador para a oxidação fotocatalítica do tolueno e m-xileno. Em geral, todos os catalisadores à base de P 25 foram mais ativos do que o catalisador de isopropóxido. Todas as conversões mostraram dependência em relação à concentração de entrada do composto. Finalmente, o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood confirmou o efeito benéfico da adição de catalisador P 25/Ce em benzeno e etilbenzeno na oxidação fotocatalítica.

SIMANTIRAK *et al.*, (2013), degradaram BTXs presentes em águas subterrâneas. As concentrações utilizadas para os compostos foram de 10 ppm e leituras realizadas em CG-MS. Os dados experimentais apontaram aproximadamente 70 % remoção BTXs.

ZHOU *et al.*, (2013), propôs a degradação da hidrazina com eletrogeração de H₂O₂ via EF utilizando feltro de grafite quimicamente modificado, sendo o cátodo, com eletrodo de referência o calomelano saturado (SCE) e solução de 0,05 M Na₂SO₄. Nos dados finais o acúmulo máximo de H₂O₂ foi de 247,2 mg L⁻¹, obtido em 0,75 V (vs.SCE) e vazão de O₂ de 0,4 L min⁻¹.

YONG *et al.*, (2014) analisaram a cinética de degradação do fenol e benzeno com água supercrítica (370 – 450 °C) e análise com técnicas de COT e CG-FID. A temperatura do coeficiente de taxa foi modelada pela equação de Arrhenius, a reação de formação de fenol, a partir de benzeno, obedece ao comportamento de Arrhenius. Por outro lado, a taxa de formação de benzeno, a partir de fenol, diminui com a temperatura (comportamento não-Arrhenius). Isto implica que, a reação foi fortemente influenciada pela constante dielétrica e, do produto iônico, sendo que, ambos diminuem à medida que a temperatura aumenta sob condições supercríticas.

CAPÍTULO 4 METODOLOGIA

Neste tópico estão descritos todos os procedimentos experimentais realizados neste trabalho, ilustrado na Figura 7 um fluxograma metodológico, para facilitar a compreensão da proposta, como caracterização dos eletrodos, eletrogeração de H_2O_2 , degradação de BTXs via H_2O_2 e degradação de BTXs via H_2O_2/EF , observando o comportamento dos eletrólitos, o estudo das reações, a configuração do reator e o sistema reacional.

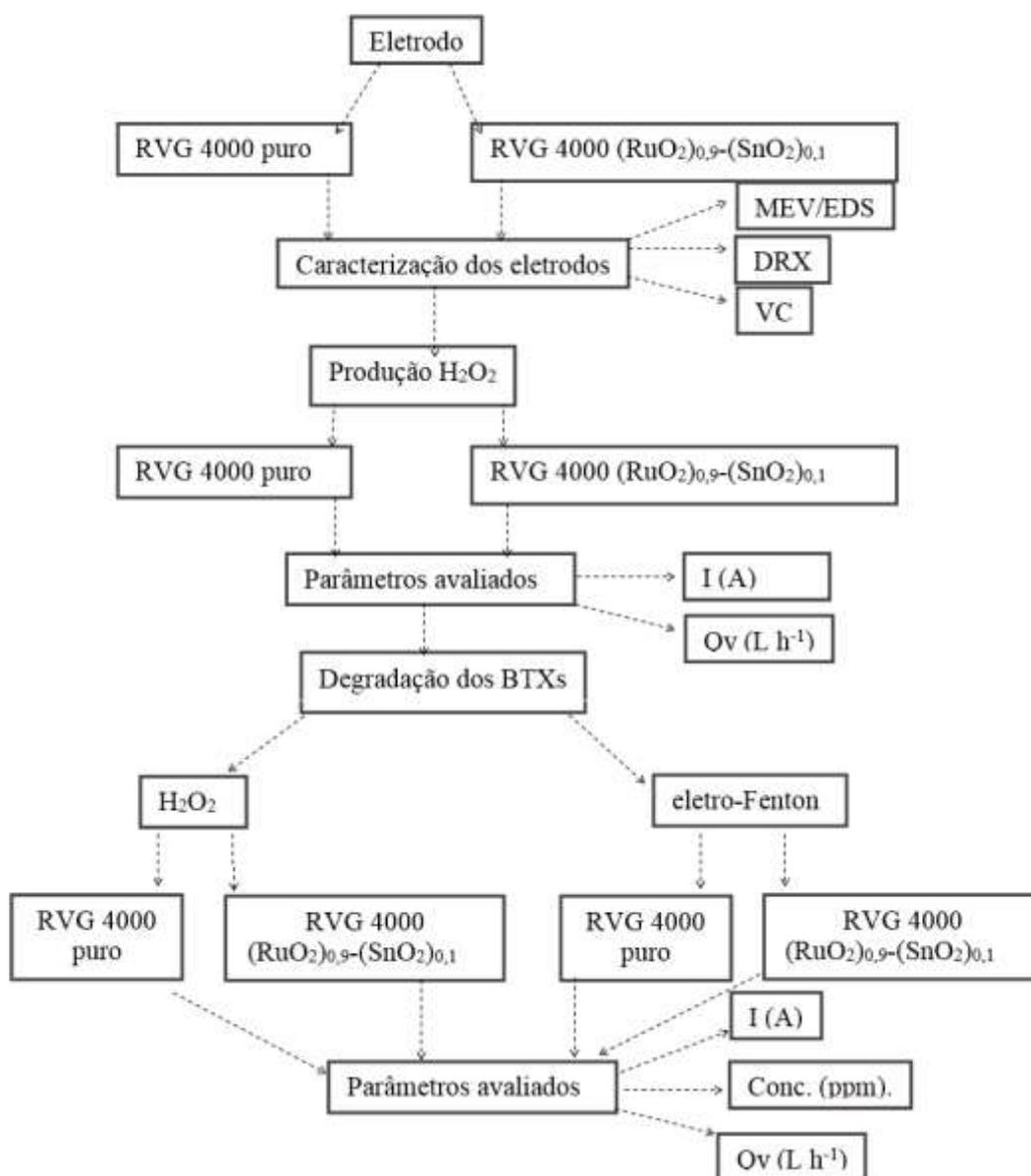


Figura 7: Fluxograma metodológico experimental para a realização e caracterização dos eletrodos e degradação dos BTXs via H_2O_2 e EF.

4.1 Eletrodo

4.1.1 RVG 4000 comercial

O eletrodo utilizado neste trabalho foi o RVG 4000, da fabricante MERSEN, antiga Carbone Lorraine - França, recortado na dimensão 4 x 3 x 1 cm (tridimensional), para estudo de todo o compartimento anódico e catódico do reator filtro-prensa. Tem como característica uma porosidade média 96 % pureza > 99 % de carbono, condutividade elétrica $2,85 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$, densidade $2,25 \text{ kg m}^{-3}$, carbono 76,24 %, nitrogênio 10,70 % e oxigênio 13,06 % (VILAR *et al.*, 2003).

4.1.2 RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$

Com o objetivo de modificar quimicamente o RVG 4000 comercial para RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ na proporção molar de 9:1, para ser utilizado como cátodo, e o ânodo de trabalho foi o RVG 4000 comercial, foi confeccionado no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia – LEN, no Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, um eletrodo com as dimensões $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ para caracterização, e outro eletrodo com as dimensões inicialmente descritas para o RVG 4000 comercial, para os estudos no reator filtro-prensa, com sais precursores e cloretos aplicados no recobrimento pelo método Pechini.

Com base nas pesquisas de WANG *et al.*, (2007), foi proposta uma metodologia para recobrimento do RVG 4000 com RuO_2 e SnO_2 , na proporção 9:1 para posteriores reações de eletrogeração de H_2O_2 e degradação de BTXs. Esta metodologia da técnica Pechini é descrita por FAROU, (2011).

Para o recobrimento do RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ foram utilizados ácido cítrico, etilenoglicol; cloreto de estanho, SnCl_2 (Synth 98 %); cloreto de rutênio, RuCl_3 (Sigma Aldrich 98 %) e como suportes foram aplicados o carbono grafite $1 \times 1 \text{ cm}$ (MERSEN RVG 4000 da França), em um forno EDG 1800.

Preparação da solução precursora de $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ utilizando o método Pechini

Inicialmente para preparação do RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ foi preparada uma solução, onde os sais precursores: RuCl_3 e SnCl_2 , com razão molar (0,9:0,1), foram dissolvidos em ácido cítrico e etilenoglicol na razão molar de (6:0,3) em temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, no forno EDG 1800, com a finalidade de obter a seguinte combinação de óxido $(\text{RuO}_2)_{0,90}\text{-(SnO}_2)_{0,10}$.

Em seguida o RVG 4000 comercial foi mergulhado na solução precursora e logo após, o eletrodo foi levado para o forno, com atmosfera inerte de N₂ onde foi realizado um tratamento térmico inicial a uma temperatura de 130 °C por 30 min, posteriormente a 250 °C por 10 min (para aderência da camada) e por último foi tratado a 350 °C durante 5 min para a eliminação de todos os materiais orgânicos e formação do óxido. Estes processos foram realizados com rampas de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e repetidos por uma segunda vez.

4.1.2.1 Caracterizações dos eletrodos

Nos feltros RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} foram realizadas caracterizações físico-químicas e morfológicas de microscopia eletrônica de varredura/energia dispersiva de raios X – MEV/EDS, para caracterizar a microestrutura dos materiais podendo determinar sua composição, a superfície topográfica e confirmar a qualidade da matriz do material poroso como forma da proposta de recobrimento dos óxidos.

Foi utilizado o MEV, para confirmação dos elementos no recobrimento foram necessários experimentos com EDS, e a caracterização estrutural das partículas, e detalhes cristalinos dos óxidos depositados foram avaliados através da DRX. E ainda foi realizada a caracterização eletroquímica para determinação da estabilidade eletroquímica e área eletroativa pela técnica da voltametria cíclica (CHOU *et al.*, 2009). Estas caracterizações são importantes para identificar a presença dos óxidos metálicos propostos.

4.1.2.1a Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As análises foram realizadas no departamento de físico-química da Universidade de Vigo, em Vigo, Espanha. Para a geração das imagens de MEV, as amostras foram revestidas por uma camada de ouro (Emitech K550X), e observados em um microscópio eletrônico com varredura (JOEL, modelo JCM 6700F), equipado com um acessório do tipo espectrofotômetro EDS/MAPEAMENTO Oxford INCA SEM 300.

As amostras foram presas ao porta amostra, com fita de carbono e metalizadas com ouro por 120 seg. Esta camada de ouro é essencial para conferir a condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens.

A EDS é uma técnica analítica usada para a identificação de elementos e/ou compostos químicos presentes. Seu princípio fundamenta-se na investigação/análise da amostra por meio de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência das partículas carregadas, sob a forma de espectros característicos da estrutura, que identificam o elemento.

4.1.2.1b Difratomia de Raios X – DRX

As análises foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe, no laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais. A difratometria de raios X, foi realizado em aparelho XRD-6000 Shimadzu Lab X, operando a 40 Kv/30 Ma, no modo contínuo com taxa $2\theta \text{ min}^{-1}$.

4.1.2.1c Voltametria Cíclica – VC

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando uma célula de vidro de um compartimento com capacidade de 90 mL com um conjunto de três eletrodos: como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de hidrogênio que se encontra imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi usada uma solução de ácido sulfúrico - H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando-se um potencial de célula de -3 V a -6 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora modelo IMINIPA DC MPL-1303 pelo tempo aproximado de 10 seg. Uma placa de Pt de 6 cm^2 foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de trabalho foi confeccionado com um fio de platina de 7 cm de comprimento e inserido ao feltro de carbono de área 12 cm^2 .

Os experimentos foram executados em solução de cloreto de sódio - NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente. Para a realização de todos os ensaios eletroquímicos, a célula necessitou estar conectada a um potenciostato/galvanostato, modelo AUTOLAB (PGSTAT302N), e este conectado a um microcomputador DX 2390 MICROTOWER com software NOVA 1.10.

Para o estudo de estabilidade foram realizadas voltametrias cíclicas variando entre 100 e 3000 ciclos com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} numa faixa de potencial entre (0,4 e 1,4 V vs. SHE). Após cada ciclagem o último ciclo foi salvo e tal procedimento foi realizado até que houvesse aparentemente uma sobreposição dos voltamogramas.

4.2 Eletrólitos

Foi utilizado para todos os processos o perclorato de sódio monohidratado - $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M (Sigma-Aldrich), como solução anódica com volume reacional de 1 L. Ainda para os estudos de degradação no processo EF, foi levado em consideração o trabalho de HARRISSON (1993) sobre a especiação do ferro, onde mostra que o comportamento dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é alterado em diferentes pH, podendo assim ser ou não favorável a reação em análise. Observa-se que, na Figura 8 existem estados de transição nas reações de oxidação e redução do íon ferro em diferentes pHs. Isto é de suma importância, já que o pH ácido foi um parâmetro determinante para o desenvolvimento desta tese, pH 3, sendo justamente neste pH onde existe a maior zona de predominância do íon Fe^{2+} , com uma interface de transição entre os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , devido a seus estados de oxidação e redução do elemento ferro.

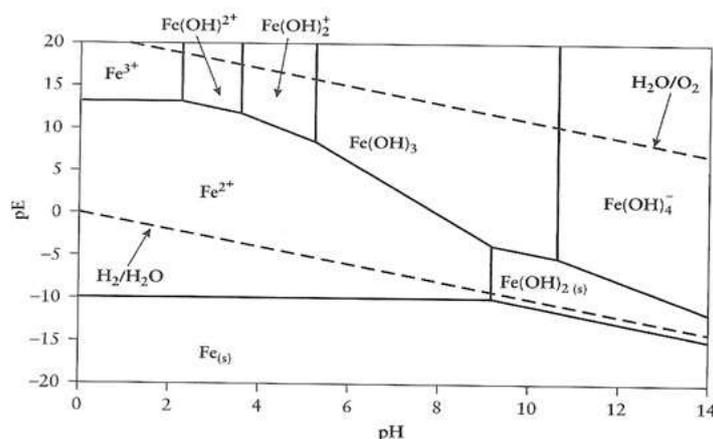


Figura 8: Diagrama da área da predominância do íon ferro presente no meio com água e oxigênio.

Fonte: HARRISSON *et al.*, 1993.

Em experimentos de tratamento de efluentes, o aumento da concentração de ferro auxilia na coagulação, e ainda pode formar hidróxidos, da mesma forma, uma formação intermediária de ferro pode ficar dissolvida no meio.

4.2.1 Eletrogeração de H_2O_2

Para esse processo foi utilizado como solução catódica de trabalho o sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,05 M como eletrólito para a produção de H_2O_2 , com circulação contínua em pH 3.

4.2.1.1 - Medidas espectrofotométricas

Para determinar a concentração de H₂O₂ eletrogerado no processo, foi utilizado o espectrofotometro UV-VIS, da marca HACH, por colorimetria através da complexação do hidrato de oxissulfato de titânio IV-H₂O₂ (TiOSO₄) 0,1 M. O comprimento de onda utilizado para leitura foi 408 nm, metodologia adaptada de EISENBERG (1943). Para confecção da curva analítica foram preparadas soluções em triplicata, contendo 0,5 mL de cada alíquota de solução de H₂O₂ preparada previamente com concentração conhecida, 4,0 mL de solução padrão de TiOSO₄ 0,1 M e completado no balão volumétrico 10 mL com água mili-Q.

4.2.2 Degradação de BTXs via H₂O₂

Foram usados como eletrólitos para a degradação de BTXs via H₂O₂ a solução catódica de Na₂SO₄ 0,05 M, acidificada com solução de H₂SO₄ (1:1) até o pH 3,0 em temperatura ambiente e volume reacional constante de 1 L, os quais foram dopados com as seguintes moléculas de estudo: benzeno, tolueno, xileno. As concentrações dos BTXs foram pré-definidas em 10, 20 e 40 ppm para cada contaminante baseados nos estudos de GAROMA *et al.*, (2008), MAZZEO *et al.*, (2010), ES'HAGHI *et al.*, (2011), KOROLOGOS *et al.*, (2012), SIMANTIRAK *et al.*, (2013).

4.2.2.1 Análise cromatográfica dos BTXs

O método padrão na determinação dos BTXs, referenciado pela US EPA *U.S.Environmental Protection Agency*, é o *Purge and Trap*, que consiste no borbulhamento do gás hélio ultrapuro (gás inerte), a 25 °C, em meio aquoso. Apresenta vantagens por ser uma técnica barata, não requer instrumentação complicada, a utilização de solventes orgânicos não é necessária e a sensibilidade para os BTEXs é melhorada, quando comparada com as técnicas de injeção direta. Desta forma, os BTXs são transferidos da fase aquosa para a fase vapor, com uma coluna recheada de material adsorvente (*trap*), onde os componentes em estudo são retidos. Após o tempo da purga, o *trap* é aquecido sob fluxo de He, proporcionando a dessorção dos analitos, que são transferidos para o cromatógrafo a gás por meio de uma linha de transferência aquecida (MENÉNDEZ *et al.*, 2000).

A Tabela 5 representa as condições analíticas para operação do cromatógrafo CG-MS na determinação das concentrações dos BTXs no Laboratório de Estudos Ambientais – LEA, do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP.

Tabela 5: Parâmetros cromatográficos para determinação de BTXs em amostras sintéticas e reais.

Sistema Purge and Trap	
Tempo de purga com He	10 min
Trap	Carvão ativo
Tempo de dessorção	4 min
Temperatura de dessorção	250 °C
Sistema CG-EM	
Coluna	100 % metil silicone
Gás de arraste	Hélio
Sem divisão (<i>Splitless</i>)	
Temperatura da linha de Transferência	250 °C
Temperatura da coluna	Variável 40 – 220 °C

As amostras foram inseridas e analisadas em um cromatógrafo CG-MS do tipo *purge and trap*, da marca Tekmar Dohrmann 3100 *Sample Concentrator* em uma corrida amostral de 30 min para cada ponto. Os tempos de coleta das amostras foram de 0, 3, 5, 0, 15, 30 e 60 min em um vial de 1,5 ml com vedação.

4.2.3 Degradação de BTXs via EF

Foram usados como eletrólitos para a degradação de BTXs via EF as soluções catódica de Na₂SO₄ 0,05 M, sulfato ferroso (FeSO₄) 0,5 mM, pH 3, em temperatura ambiente e volume reacional constante de 1 L. Esta solução de trabalho também foi dopada com as mesmas condições descritas para as moléculas de estudo do Item 4.2.2. As amostras foram analisadas pelo método CG-MS.

4.3 Separador de membrana - Nafion[®]

Foi utilizado como separador, entre os compartimentos catódicos e anódicos a membrana de Nafion[®], da fabricante DUPONT n° 117, como condutora de prótons e por apresentar alta resistência à solventes, ácidos e bases.

4.4 Reator eletroquímico

O reator tem uma configuração filtro-prensa com dois compartimentos internamente intercalados com borrachas para vedação, folhas de grafite (Papyex – Mersen/França) usadas para conduzir a corrente mediante contato com fios conectados a um potenciostato. Entre os compartimentos anódico e catódico existe uma membrana separadora de Nafion® e pontos de entrada na base do reator com saída no topo onde o eletrólito percola de forma ascendente o eletrodo tridimensional. Esse reator pistonado (Plug Flow Electrochemical Reactor - PFER) trabalha no modo galvanostático, com intensidade de corrente constante e monopolar.

A Figura 9 apresenta o reator com seções e compartimentos anódicos e catódicos internos, com dimensão para acomodação do eletrodo em $4 \times 3 \times 1 \text{ cm}^3$, e pontos de entrada e saída do fluido.

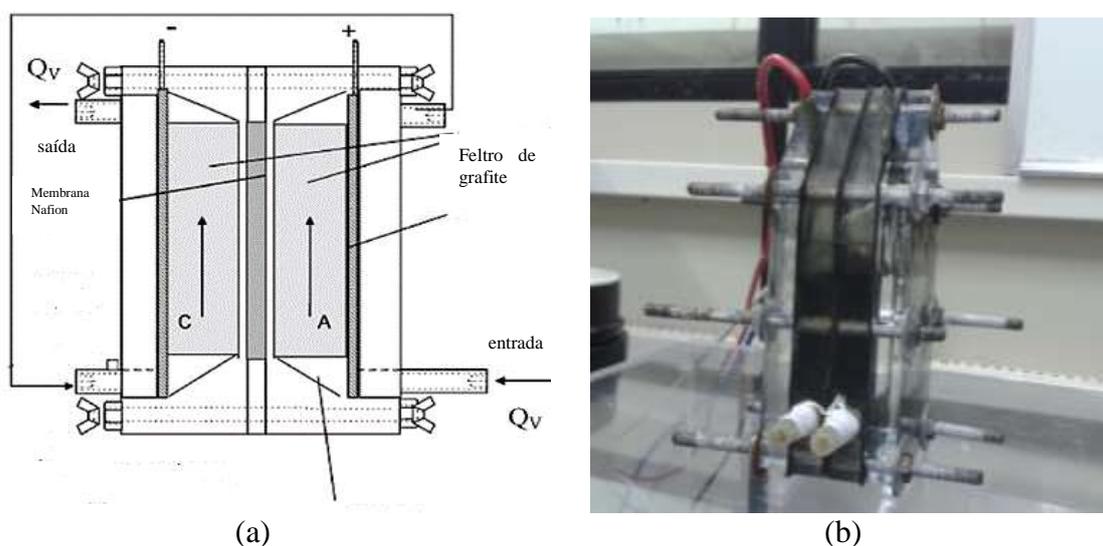


Figura 9: Reator eletroquímico tipo filtro-prensa - PFER (a) ilustração do reator, sendo A o compartimento anódico e C o compartimento catódico (b) reator real. Adaptado de VILAR *et al.*, (2003).

A Figura 10 descreve em AutoCad cada dimensão em cm dos compartimentos e peças do reator com pontos de entrada e saída de fluxo.

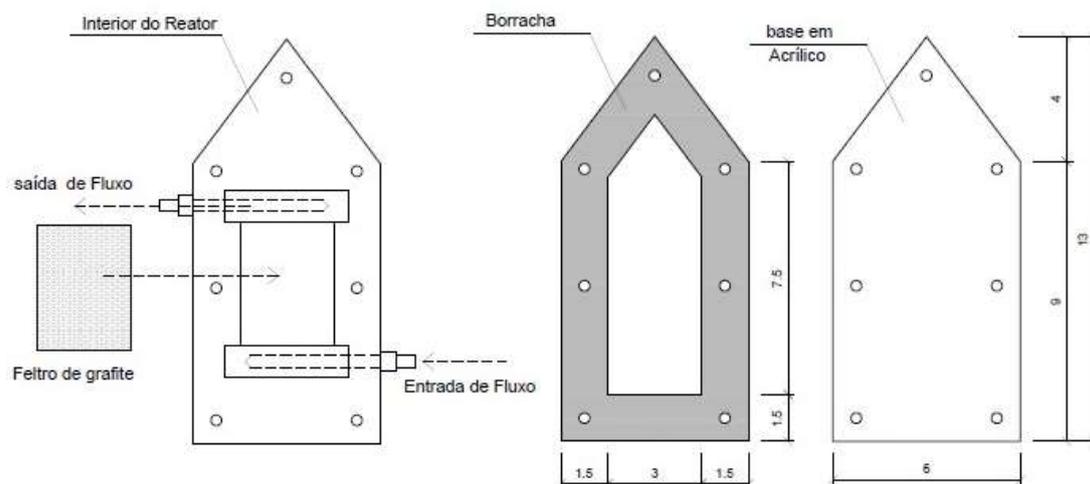


Figura 10: Ilustração das peças para composição do reator catódico em cm.

4.5 Configuração do sistema

Foi confeccionado um aparato experimental no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes – LTRE, no ITP, composto por um reator filtro-prensa, com compartimentos individualizados para promoção de reações catódicas Na_2SO_4 0,5 M e anódicas $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M, BRILLAS *et al.*, (2008), com circulação fluxo contínuo, em reciclo fechado realizado através de uma bomba peristáltica (Milan, modelo 646, 110/220V, 60Hz), e antes da entrada nos compartimentos do reator é feita a leitura da vazões (Q_v) através de rotâmetros (CONAUT, modelo 440), tanto para a solução anódica quanto para a solução catódica separadamente.

No tanque de mistura reacional catódico há uma alimentação de ar para manter a concentração do O_2 dissolvido no meio reacional (pressão 1 bar). O controle galvanostático da intensidade de corrente foi realizado através de uma fonte estabilizadora TCA 15-20 XR1A da TECTROL.

Os parâmetros de estudo foram a intensidade de corrente (I) 0,25, 0,32 e 0,40 A, vazão volumétrica 7, 8 e 9 L h^{-1} , e variação da concentração das moléculas em estudo – BTXs. A Figura 11 mostra o aparato experimental utilizado neste trabalho.

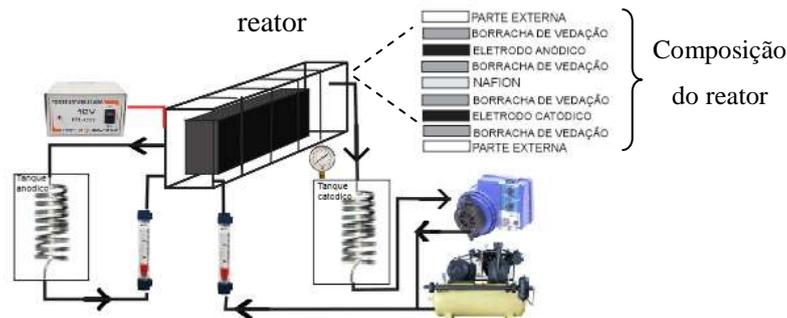


Figura 11: Sistema experimental para reações de eletrogeração de H_2O_2 e degradação de BTXs com representação gráfica em Corel Draw.

Antes de iniciar o processo eletroquímico, as soluções circulavam continuamente até o equilíbrio hidrodinâmico, em pressão de 1 bar, no compartimento catódico. Após essa etapa a intensidade de corrente era ajustada pela fonte de alimentação. Nos tempos pré-estabelecidos às amostras foram coletadas no ponto de saída do reator de mistura e imediatamente realizadas a análise correspondente. No tanque de mistura foi projetado um espiral perfurado com o objetivo de manter a condição de um reator de mistura perfeita (Continuous stirred-tank reactor - CSTR).

4.5.1 Balanço de massa no sistema

A modelagem do sistema foi baseada na variação da concentração de produção de H_2O_2 em função do tempo, em um sistema de reciclo fechado, entre um reator de mistura perfeita (CSTR) e um reator pistonado (PFER).

Para WALSH, (1993), a determinação do modelo da variação da concentração em função do tempo foi feita a partir de algumas hipóteses, tais como o reator possui um escoamento pistão ideal; o reservatório (ou caixa de mistura) do eletrólito é perfeitamente agitado; o transporte dos íons reativos no reator é determinado pela equação de difusão-convecção. Esta aproximação é satisfatória quando a migração iônica é desprezível, isto é, quando o eletrólito suporte está em quantidade suficiente; o coeficiente de transferência de massa é constante no reator e a temperatura e as propriedades físicas do eletrólito são constantes no tempo e no espaço.

A Figura 12 mostra o sistema de recirculação de fluxo no reator, com reação de redução de O_2 para produção de H_2O_2 no reator PFER e recirculação do tanque de mistura, sendo o processo de fluxo contínuo (WALSH, 1993).

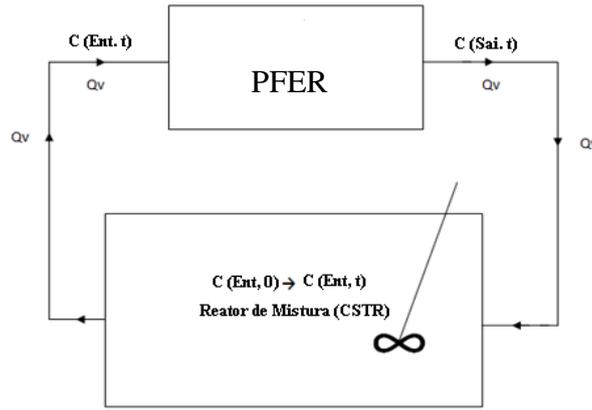


Figura 12: Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico.
 Fonte: WALSH, 1993.

O balanço de massa no tanque de mistura, (CSTR) é apresentado na Equação 26

$$V_T \frac{dC(ent)}{dt} = Q_U C(sai) - Q_U C(ent) \quad (26)$$

Onde V_T é o volume da mistura no tanque, Q_U é a vazão volumétrica, $C(ent)$ a concentração de entrada e $C(sai)$ a concentração de saída. Para um reator tubular (*Plug Flow Reactor*, PFR), no estado estacionário, o balanço de massa é apresentada na Equação 27

$$Q_U C(ent) - Q_U C(sai) = \frac{I}{nF} \quad (27)$$

Substituindo $C(sai)$,

$$C(sai) = C(ent) \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \quad (28)$$

onde K_m é o coeficiente médio de transferência de massa. Substituindo a Equação 28 na Equação 26, temos:

$$V_T \frac{dC(ent)}{dt} = Q_U \left[C(ent) \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \right] - Q_U C(ent) \quad (29)$$

Esta pode ser reescrita substituindo o tempo médio de residência no tanque, por:

$$\tau_t = \frac{V_T}{Q_U} \quad (30)$$

Resultando em:

$$\frac{d C(\text{ent})}{d t} = -\frac{1}{\tau_T} C(\text{ent}) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_U}\right) \right] \quad (31)$$

$$C(\text{ent}, t) = C(\text{ent}, 0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_U}\right) \right)\right] \quad (32)$$

onde, $C(\text{ent}, 0)$ concentrações de entrada no reator no tempo 0 e $C(\text{ent}, t) =$ concentrações de entrada no reator em função do tempo t. Para simplificar, esta equação pode ser escrita, conforme a Equação 33.

$$\frac{C(\text{ent}, t)}{C(\text{ent}, 0)} = \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} X_A^{\text{PFR}}\right] \quad (33)$$

onde X_A^{PFR} é a taxa de conversão de uma simples passagem, conforme a Equação 34.

$$X_A^{\text{PFR}} = 1 - \exp\left(\frac{-K_m A}{Q}\right) \quad (34)$$

A taxa de conversão total no reservatório em circuito fechado com um reator PFR é definido pela Equação 35.

$$X_{A, \tau}^{\text{PFR}} = 1 - \left(\frac{C_{\text{ent}, t}}{C_{\text{ent}, 0}} \right) \quad (35)$$

onde $C_{\text{ent}, t}$ é a concentração em um tempo diferente do instante inicial e $C_{\text{ent}, 0}$ é a concentração no instante inicial Equação 36.

$$X_{A, \tau}^{\text{PFR}} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A^{\text{PFR}}\right) \quad (36)$$

A equação simplificada mostra que a taxa de conversão depende somente do tempo adimensional $\frac{t}{\tau_T}$ e da conversão obtida por uma passagem do reator. A razão

$\frac{t}{\tau_T}$ é efetivamente o número de reciclo do efluente que passa no reator de mistura.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo foram descritos todos os resultados obtidos para caracterização dos eletrodos, eletrogeração de H_2O_2 e degradação de BTXs, com discussões em função das variações da vazão hidrodinâmica, intensidade de corrente e concentração das moléculas orgânicas em estudo.

5.1 Caracterização dos eletrodos

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

Levando em consideração os estudos de VILAR *et al.*, (2003), nesta tese foram realizados experimentos para caracterização do feltro RVG 4000 recoberto com $\text{RuO}_{2(0,9)}/\text{SnO}_{2(0,1)}$, por técnicas de MEV/EDS, DRX e VC.

A Figura 13 (a) representa o MEV/EDS no RVG 4000 comercial com as fibras em seu estado original de fábrica, sem alterações, com uma superfície limpa, e fibras de carbono orientadas aleatoriamente em um plano 3D, formando uma rede porosa 3D. Semelhantes características também foram previamente observadas para o mesmo material por VILAR *et al.*, (2003). Nas análises de EDS da Figura 13 (a), podem ser vistos picos de carbono, com elevada intensidade e composição natural da matriz em todo o material do eletrodo.

Já na Figura 13 (b) a caracterização da morfologia da superfície do RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$ mostra que as superfícies de carbono foram totalmente e uniformemente revestidas por depósitos que se tornam significativamente mais rugosos. Além disso, alguns aglomerados, que são também observados, foram formados durante o processo de deposição e tratamento térmico, talvez devido a um excesso de solução precursora, sendo assim, existe uma camada de recobrimento que se pode atribuir à presença de aglomerado do material depositado.

Medidas de EDS demonstraram a presença de RuO_2 e SnO_2 nos depósitos (espectro da Figura 13 (c) comprovando a deposição. A análise quantitativa produziu as seguintes proporções atômicas: carbono, 28,92 %, oxigênio, 36,55 %, 30,54 % e de rutênio estanho 3,98 %. A quantidade elevada de O_2 sugere a formação de óxidos metálicos nos depósitos. A razão de Ru e Sn foi de 0,88:0,12, que é muito próximo do teórico (0,9:0,1), demonstrando assim a viabilidade do método Pechini para produzir depósitos com composições desejadas. Em comparação com os estudos de WANG *et al.*, (2007), onde foram realizados experimentos

com diferentes concentrações de RuO_2 e SnO_2 , os autores examinaram a microestrutura, morfologia e propriedade eletroquímica da combinação $\text{RuO}_{2(0,70)}\text{SnO}_{2(0,30)}$ molar e revestimentos % mol $\text{RuO}_{2(0,30)}\text{SnO}_{2(0,70)}$. Os ânodos baseados em óxidos $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ foram modificados com diferentes proporções, Sn_3Ru_7 e Sn_7Ru_3 e preparados pela técnica sol-gel.

A nanoestrutura, morfologia, estrutura de grãos e composição dos revestimentos foram investigados por meio de DRX, MEV e TEM. Os resultados retrataram no DRX que o SnO_2 em menor tamanho cristalino (cerca de 20-30 nm) e o RuO_2 é o principal componente (cerca de 100-200 nm). As imagens SEM revelaram o revestimento com alto nível de SnO_2 e estruturas compactas. No EDS, dois ânodos DSA foram revestimentos com SnO_2 . A caracterização por TEM mostrou que os cristalitos poligonais estão presentes nos revestimentos $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ (WANG *et al.*, 2007).

A solução de Ru^{4+} em SnO_2 foi mais estável e os seus cristalitos menores. O revestimento com uma quantidade elevada de SnO_2 possuiu mais estrutura compactada. As análises de imagens de microscopia mostram que, para o óxido com maior quantidade de SnO_2 a estrutura foi mais densa. Assim, o recobrimento proposto neste trabalho apresentou intensidades dos picos que revelaram uma maior quantidade do Ru, em relação ao Sn, o que corrobora com os dados procedimentais propostos nos trabalhos.

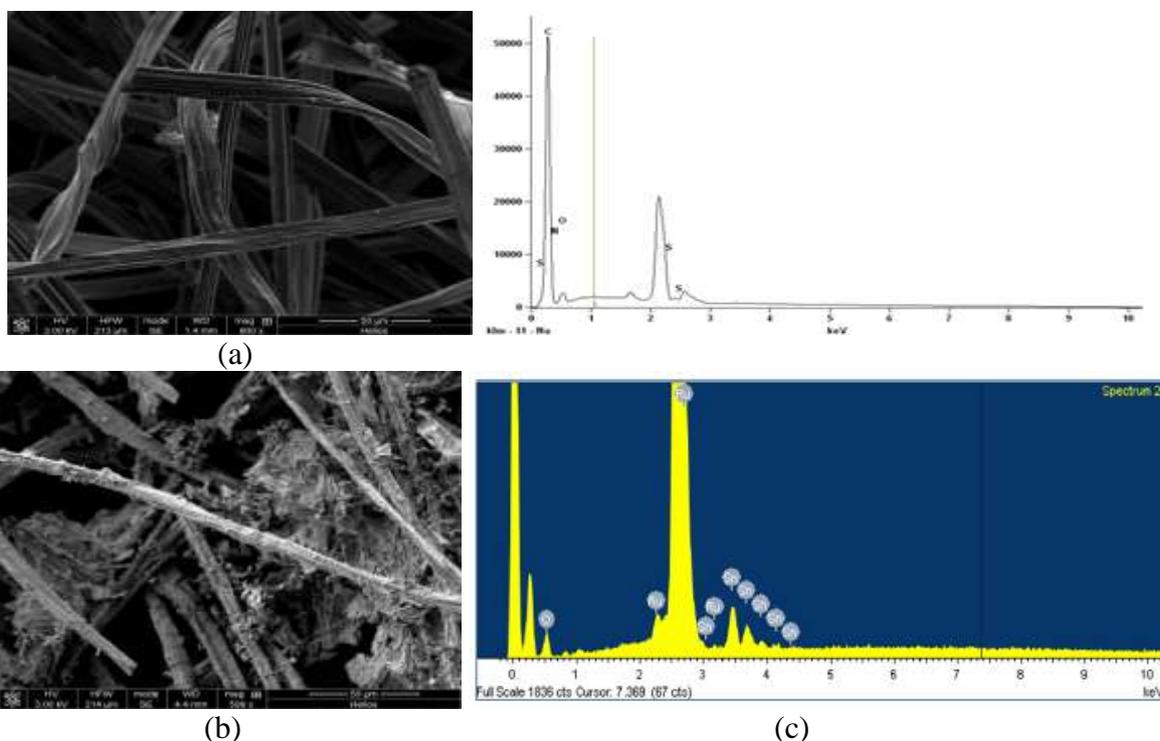


Figura 13: (a) MEV/EDS das fibras do RVG 4000 comercial com imagem aumentada em 50 μm (b) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}\text{-(SnO}_2)_{0,10}$ com imagem aumentada em 50 μm e (c) espectro de EDS do RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}\text{-(SnO}_2)_{0,10}$.

O mapeamento gera imagens de óxidos dispersos por diferentes regiões da amostra, a partir de uma área escolhida. O mapeamento realizado por EDS exibido na Figura 14 mostra os elementos de Ru, Sn e oxigênio uniformemente distribuído na região destacada da imagem MEV. A Figura 14 (a) é a imagem da amostra após o recobrimento dos óxidos, na Figura 14 (b) a coloração vermelha representa a deposição em toda a matriz do elemento rutênio, na Figura 14 (c) a coloração verde é característica da presença do estanho e, já na Figura 14 (d) a coloração branca é representada do oxigênio. Pelas Figuras pode-se confirmar que os elementos estão regularmente distribuídos na matriz de carbono.

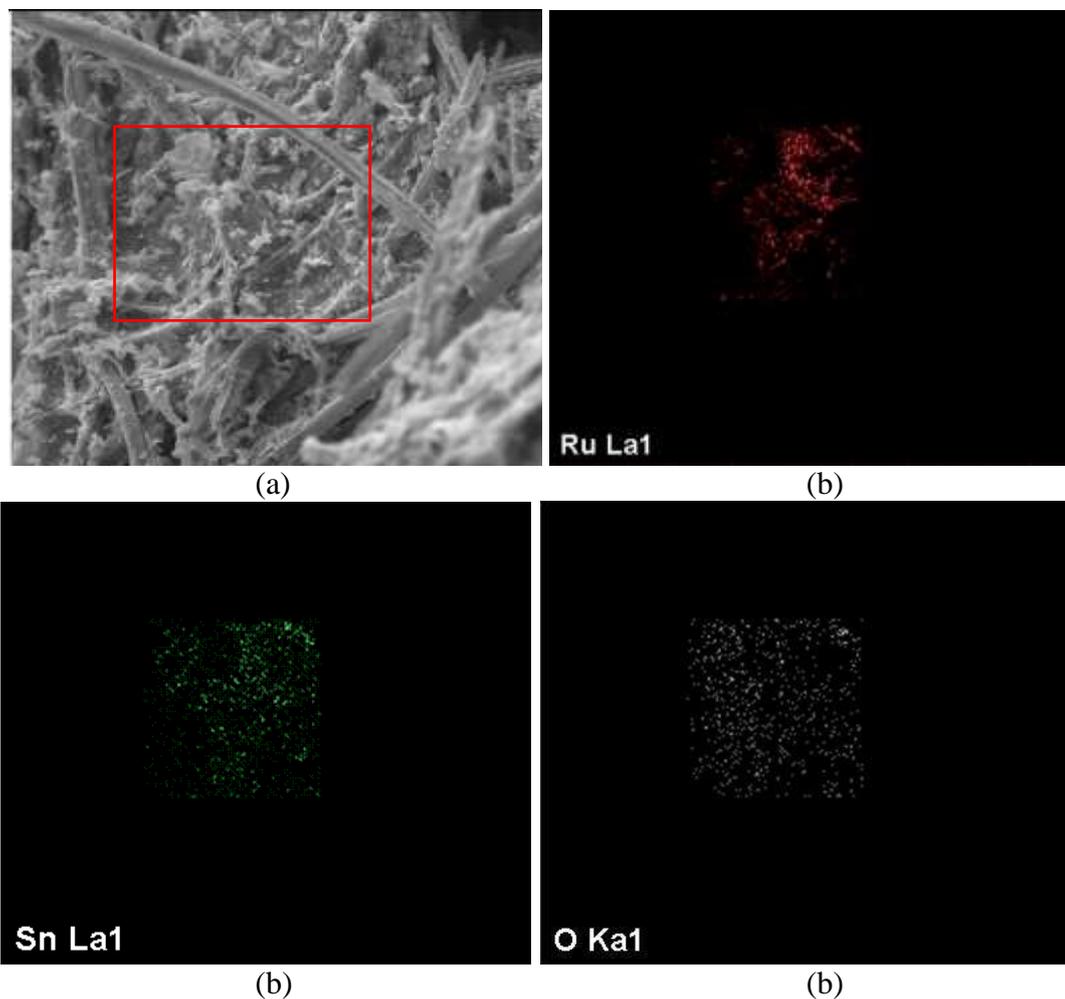


Figura 14: Mapeamento do (a) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$ (b) com identificação dos elementos Ru, Sn e O.

Assim, a Figura 14 mostra que pode-se afirmar que os materiais estão dispersos uniformemente na amostra.

5.1.2 Difratomia de Raios X

Os difratogramas de raios X para o feltro RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}\text{--}(\text{SnO}_2)_{0,10}$ são apresentados na Figura 15. O pico característico do (002) estrutura hexagonal do carbono é observado em ambos padrões (JCPDS: 74-2329) a 25° . Picos minúsculos em $2\theta = 28,0, 35,0$ e $54,2^\circ$, são identificados como RuO_2 tetragonal (110), (101) e (211) (JCPDS nº 21-1172) foram observadas no feltro modificado, já que suas propriedades são fortemente influenciadas pela estrutura de revestimento de óxidos mistos (WANG *et al.*, 2007).

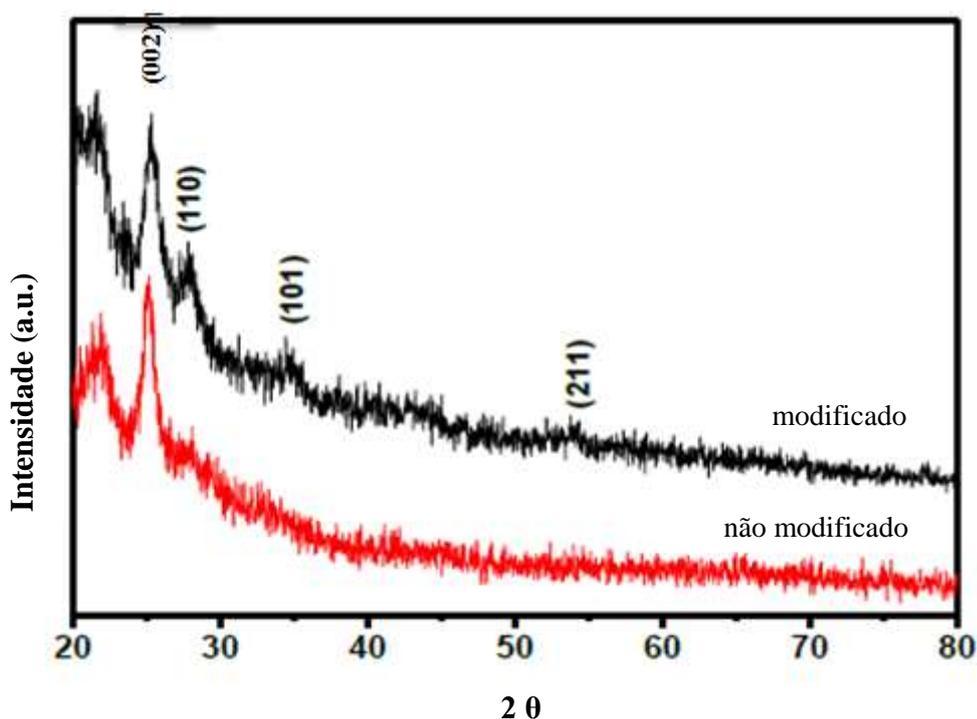


Figura 15: Difratograma de raios X para a amostra de feltro de grafite RVG 4000 e feltro de grafite recoberto com $\text{RuO}_{2(0,9)}/\text{SnO}_{2(0,1)}$

A fase SnO_2 não foi identificada devido a sua baixa concentração no eletrodo e, pelo fato de que seus principais picos característicos aparecem muito perto das posições RuO_2 , ou seja, em $26,6, 33,8$ e $51,7^\circ$ (JCPDS nº 41-1445), esta observação também foi relatada por LEE *et al.*, (2010). Na tese de COSTA *et al.*, (2011) para o controle morfológico de nanopartículas de prata e nanoestruturas do tipo caraco casca Ag/SnO_2 e por SUN *et al.*, (2012) no estudo do comportamento eletroquímico de compósitos porosos com SnO_2 derivados da pirólise de poli fluoreto de vinilideno.

5.1.3 Voltametria Cíclica

Foram realizados estudos de estabilidade eletroquímica usando a técnica de voltametria cíclica em tempos de até 18 h, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} numa faixa de potencial entre 0,4 e 1,4 vs. EHMS em eletrólito suporte de cloreto de sódio - NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

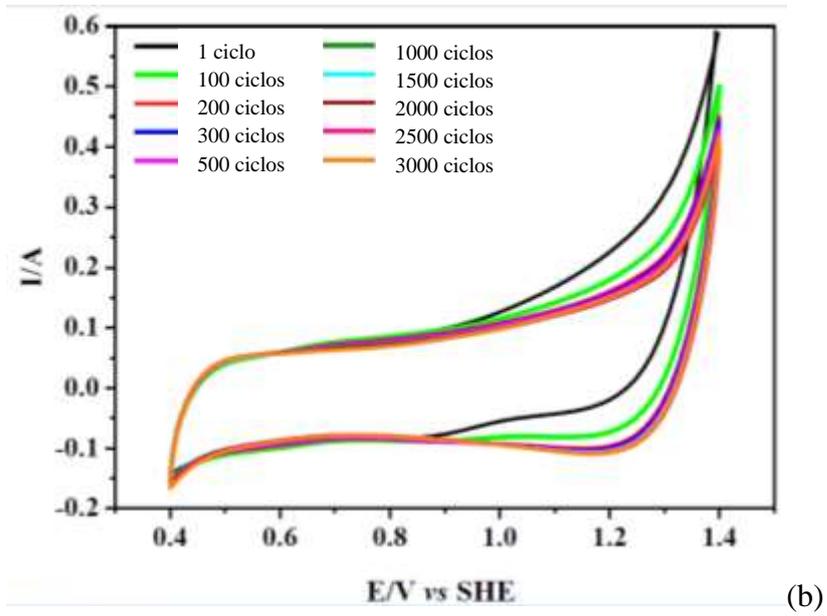
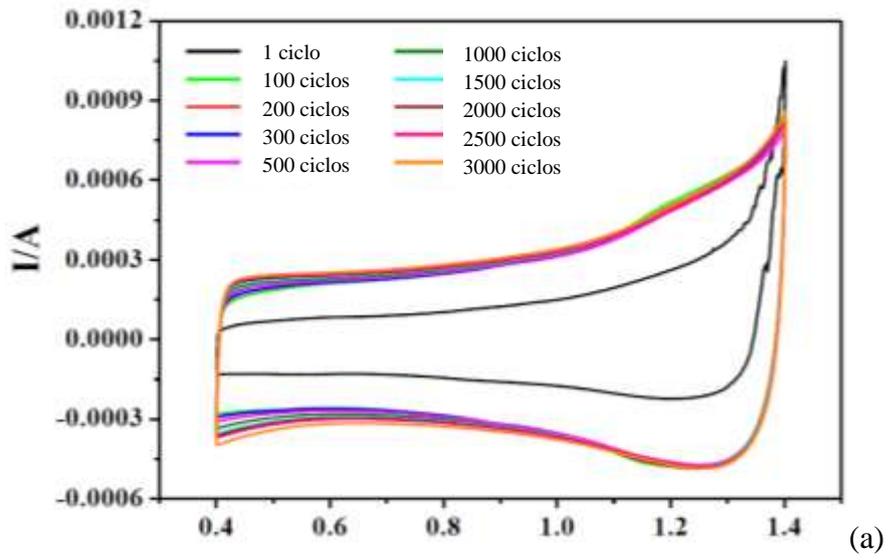
A Figura 16 mostra as estabilidades eletroquímicas para o RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $\text{RuO}_{2(0,9)}\text{-SnO}_{2(0,1)}$.

Na Figura 16 (a) são vistos voltamogramas cíclicos do RVG 4000 comercial, nestes é observado um aumento inicial na área voltamétrica devido à limpeza da superfície. Observa-se que após 100 ciclos, o eletrodo apresentou um aumento significativo da área eletroativa, seguido de pequenas variações de correntes faradaicas, quando comparados com o número de ciclos de 100 e, após 3000 ciclagens, como também é observada uma estabilidade eletroquímica para o RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}\text{-}(\text{SnO}_2)_{0,10}$.

Na Figura 16 (b), no entanto, ambos os materiais (não modificados e modificados) foram muito estáveis durante o intervalo de tempo dos experimentos.

É evidente que, na Figura 16 (c), em que a área ativa eletroquímica (ligada a área voltamétrica) aumentou enormemente depois da modificação química com RuO_2 e SnO_2 (aproximadamente 250 vezes), provavelmente devido a um aumento da rugosidade das superfícies de feltro e a formação de aglomerados de óxidos metálicos, como observado por medidas de MEV/EDS (Figura 13).

Assumindo a área específica do eletrodo RVG 4000 comercial $a_e = 18400 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, informação obtida por VILAR *et al.*, (2003) e sabendo que o volume do reator é $12 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ podemos concluir que a área ativa deste eletrodo é $0,2208 \text{ m}^2$. Então com os resultados obtidos da voltametria cíclica pode-se correlacionar que a área eletroativa do eletrodo modificado seja de $55,2 \text{ m}^2$.



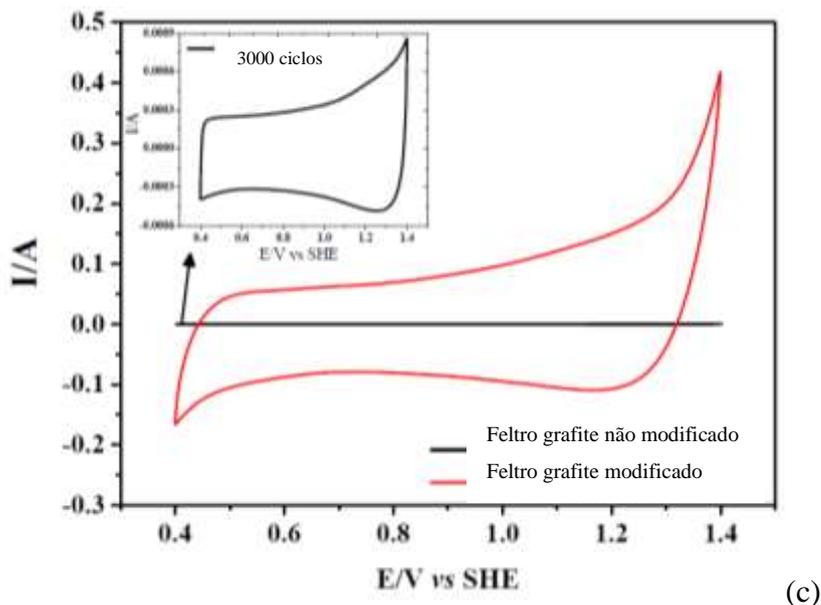


Figura 16: (a) Voltamogramas cíclicos do RVG 4000 comercial; (b) RVG 4000 com $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$ e (c) comparação do voltamograma na ausência e presença $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$ após 3000 ciclos em eletrólito de suporte de $[\text{NaCl}] 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo de hidrogênio como referência, em 100 mV s^{-1} de velocidade de varredura.

Dessa forma pode-se concluir que o depósito dos óxidos foi realizado com sucesso, conforme proposta inicialmente descrita, observando um aumento de rugosidade aumentando assim a área ativa no eletrodo modificado.

5.2 Eletrogeração de H_2O_2

Nesta etapa do processo, os experimentos foram realizados mantendo o pH constante 3 e em solução catódica. Para este fim, foi efetuada uma curva de calibração do H_2O_2 que se encontra no Anexo I, Figura 36.

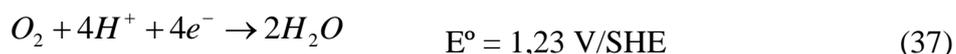
5.2.1 Efeito da intensidade de corrente

As Figura 17 (a) e (b) apresentam o acúmulo no tanque de mistura da geração eletroquímica do H_2O_2 no compartimento catódico em função do tempo de processamento para diferentes condições hidrodinâmicas, tendo como parâmetro de avaliação a vazão volumétrica de percolação da solução eletrolítica de $0,05 \text{ M}$ de Na_2SO_4 , para cada intensidade de corrente aplicada.

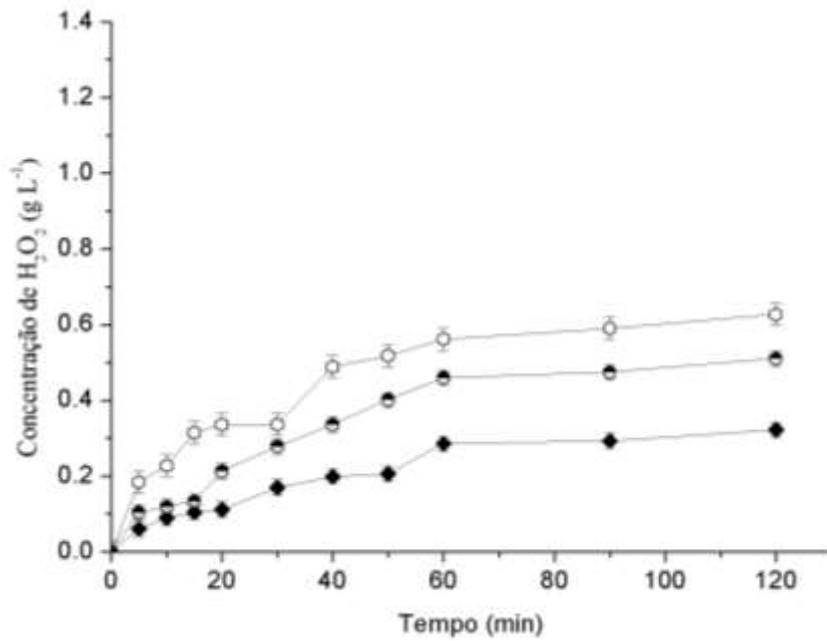
Na Figura 17 (a) observa-se uma produção constante de H₂O₂ a partir de 90 min de processamento, quando se utiliza o eletrodo RVG 4000 comercial, para uma intensidade de corrente 0,25 A, gerando um acúmulo constante de 0,29 mg L⁻¹ com vazão 7 L h⁻¹. Com vazão 8 L h⁻¹, há elevação da concentração de H₂O₂ para 0,66 mg L⁻¹. Porém ao aumentar a vazão para 9 L h⁻¹, ocorre um decréscimo do acúmulo do H₂O₂ para 0,45 mg L⁻¹ quando atinge o valor constante aos 90 min, exibindo assim uma tendência para estabilização da produção. Este fato pode ser justificado pela redução do tempo de residência, $\tau_R = 5,9$ s (vazão 7 L h⁻¹), $\tau_R = 5,2$ s (vazão 8 L h⁻¹) e $\tau_R = 4,6$ s (vazão 9 L h⁻¹) e pela concentração de O₂ dissolvido na solução.

A estabilização da concentração de H₂O₂ pode ser também o resultado da eletrogeração e consumo de H₂O₂ ocorrendo em taxas semelhantes no sistema. Segundo SHENG *et al.*, (2014), a eletrogeração de H₂O₂ ocorre a partir da redução do O₂ dissolvido no meio eletrolítico, e para PLAKAS *et al.*, (2013) o consumo do H₂O₂ pode ser atribuído a possíveis reações paralelas no sistema, como a redução eletroquímica do H₂O₂ no eletrodo catódico, conforme Equação 13.

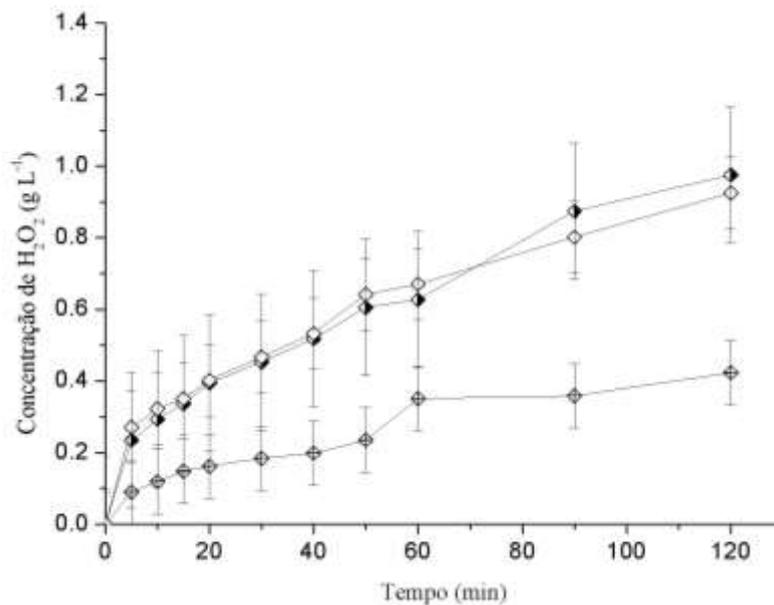
Isso implica que, praticamente após 60 min de reação a eletrogeração de H₂O₂ manteve-se quase que constante para todas as intensidades de corrente possivelmente devido à formação de H₂O pela redução do H₂O₂ acumulado na interface na solução catódica, ou a redução de O₂ diretamente no meio em uma reação com 4 elétrons, conforme Equação 37.



Este fato não foi observado quando se utilizou o eletrodo RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}, pois houve um aumento contínuo na produção do H₂O₂, para os mesmos comportamentos hidrodinâmicos, Figura 17 (b). As curvas de eletrogeração de H₂O₂ neste tipo de feltro seguiram padrões similares ao do feltro comercial, com algumas diferenças observadas, como a produção contínua de H₂O₂, sem início de ponto de estabilização, até 120 min de reação de eletrólise para a intensidade de corrente 0,25 A e 0,32 A, no entanto, para intensidade de corrente 0,40 A, houve uma redução na produção em 60 min, possivelmente devido à redução no τ_R , com isto, houve um aumento significativo de aproximadamente 64 % na produção de H₂O₂ na intensidade de corrente 0,32 A. Isso é atribuído à presença dos óxidos e, conseqüentemente, ao aumento da área eletroativa neste feltro, já comprovada pela técnica da voltametria cíclica em aproximadamente 250 vezes.



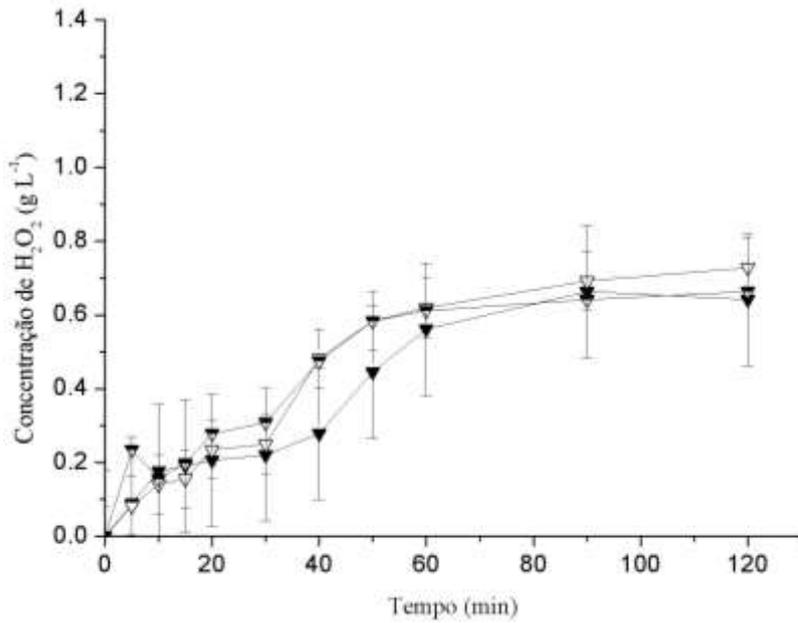
(a)



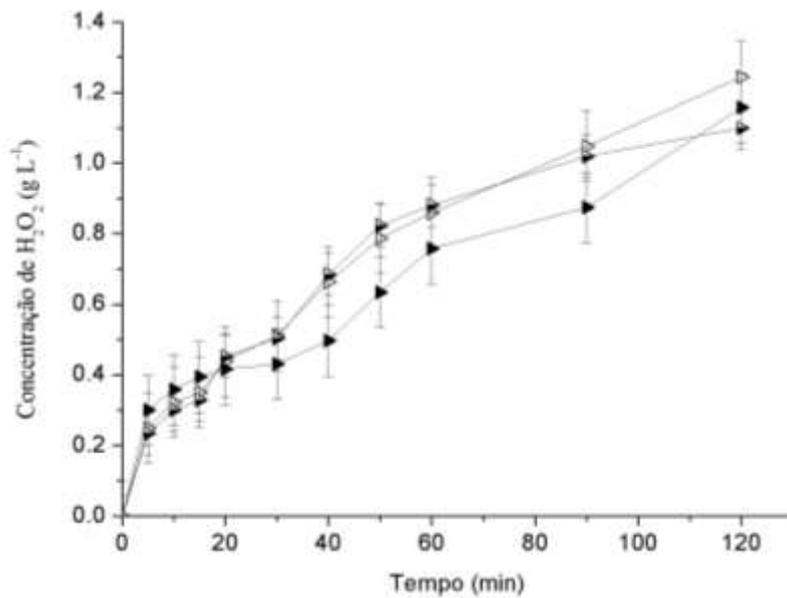
(b)

Figura 17: Acúmulo da concentração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrolise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, Q_v 7 L h^{-1} (a) RVG 4000 (●) $I = 0,25$ A, (○) $I = 0,32$ A e (◐) $I = 0,40$ A, e (b) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, (◐) $I = 0,25$ A, (◑) $I = 0,32$ A e (◒) $I = 0,40$ A.

Com a vazão 8 L h^{-1} , na Figura 18 (a) e (b) o comportamento é similar a Figura 17. No entanto, na Figura 18 (b), observa-se que as curvas obtiveram maiores alcances de concentração de produção de H_2O_2 em comparação com a Figura 18 (a), utilizando a mesma intensidade de corrente 0,32 A, com a eficiência de produção de aproximadamente 73 %.



(a)



(b)

Figura 18: Acúmulo da concentração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, Q_v 8 L h^{-1} (a) RVG 4000 (\blacktriangledown) $I = 0,25$ A, (∇) $I = 0,32$ A e (\blacktriangledown) $I = 0,40$ A, e (b) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, (\blacktriangle) $I = 0,25$ A, (\triangle) $I = 0,32$ A e (\blacktriangle) $I = 0,40$ A.

Na Figura 19 (a) e (b) com vazão hidrodinâmica de 9 L h^{-1} , os resultados da eletrogeração de H_2O_2 foram concordantes com os anteriores, com comportamento análogo e maiores resultados de produção na intensidade de corrente 0,32 A, atingindo aproximadamente 67 %.

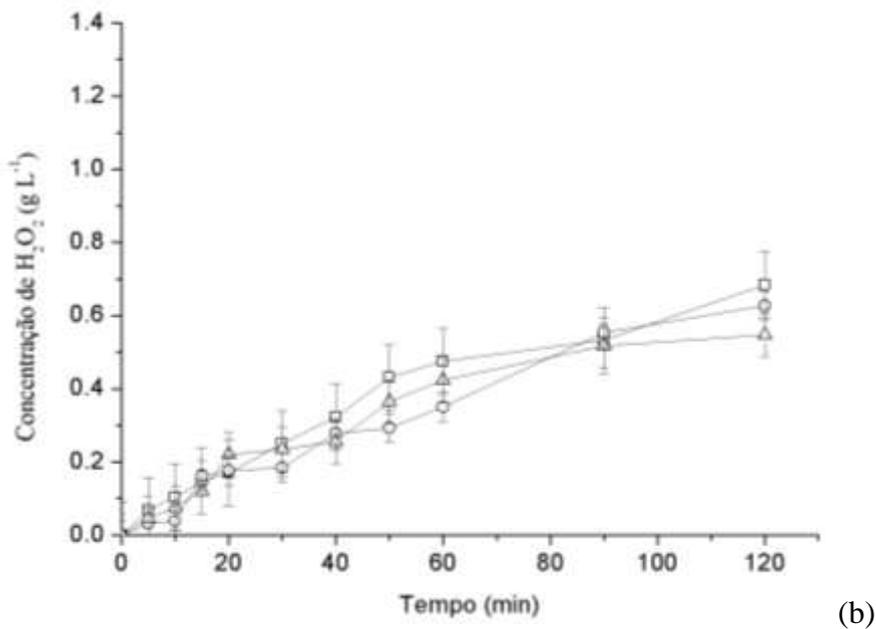
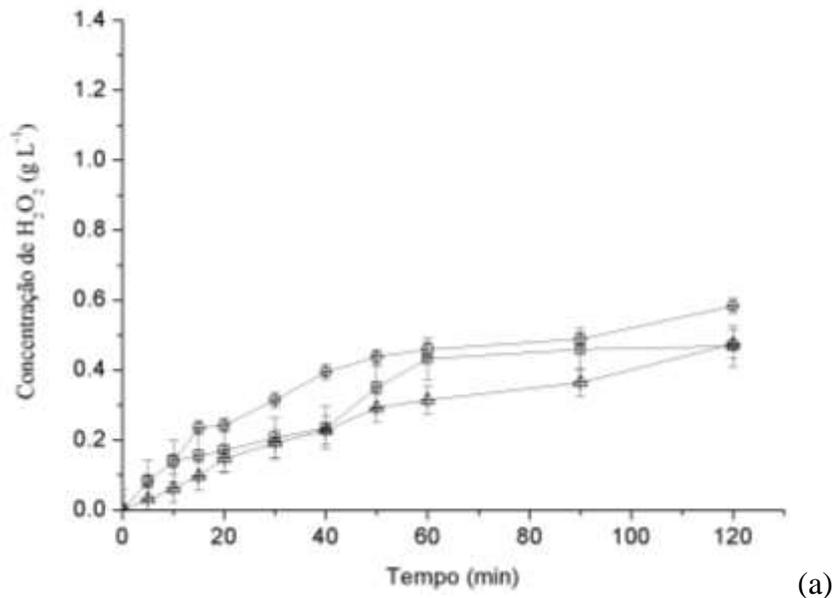


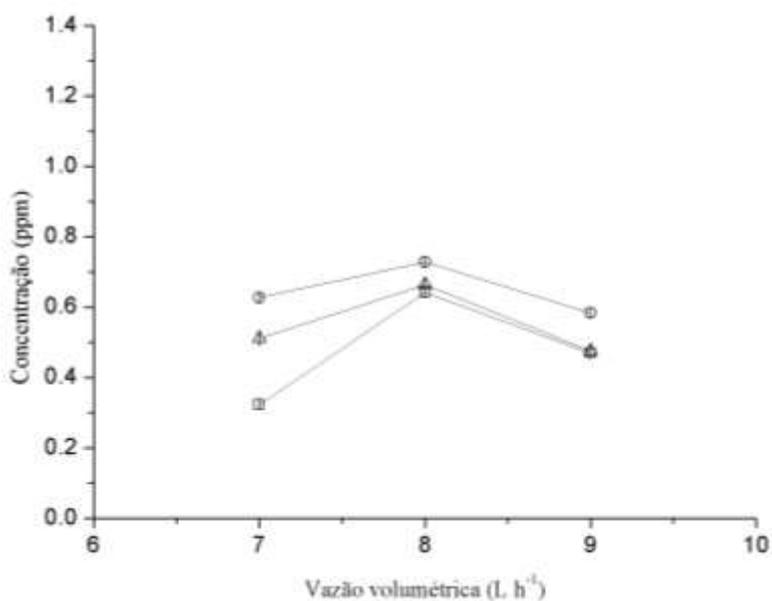
Figura 19: Acúmulo da concentração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrolise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, Q_v 9 L h^{-1} (a) RVG 4000 (▼) $I = 0,25$ A, (▽) $I = 0,32$ A e (▼) $I = 0,40$ A, e (b) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, (□) $I = 0,25$ A, (⊙) $I = 0,32$ A e (△) $I = 0,40$ A.

Observa-se que em todas as Figuras estão representadas a margem de erro, com faixas dentro do limite de aceitabilidade experimental. Todas as Figuras a seguir, também estarão com a representação dos seus respectivos erros.

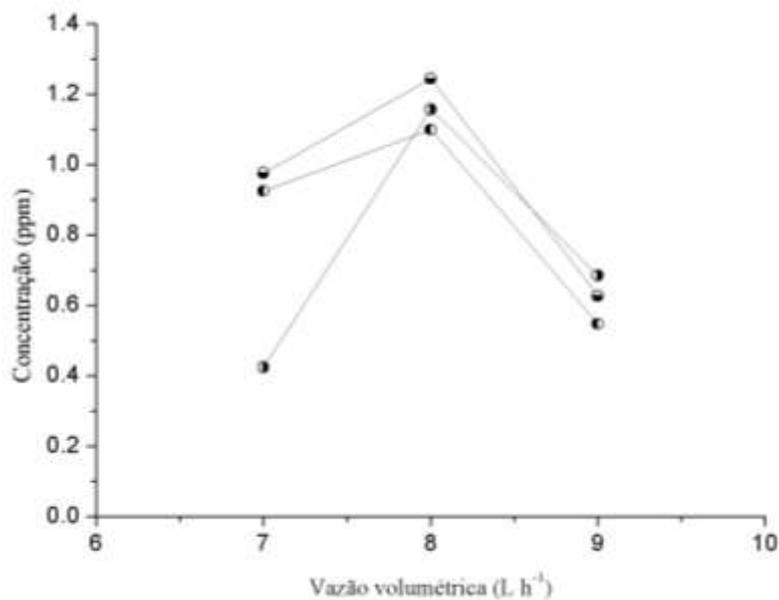
5.2.2 Efeito da vazão volumétrica

A Figura 20 mostra o comportamento da vazão com a eletrogeração de H_2O_2 em ppm quando aplicadas intensidades de corrente 0,25 A, 0,32 A e 0,40 A, nas vazões de 7, 8 e 9 L h^{-1} , nos dois eletrodos com distribuição de gás. Analisando os dados de produção de H_2O_2 nas Figura 20 (a) e (b), vê-se que o melhor desempenho foi em vazão de 8 L h^{-1} e intensidade de corrente 0,32 A, notoriamente com maior eficiência reacional e produção de H_2O_2 atingindo 0,72 e 1,24 ppm nos feltros RVG 4000 comercial, Figura 20 (a) e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, Figura 20 (b), respectivamente. A única diferença entre as figuras está no percentual de produção de H_2O_2 .

Um fator importante para justificar estes dados é a diferença do tempo de residência de $\tau_R = 5,9$ s para vazão 7 L h^{-1} , $\tau_R = 5,2$ s em vazão de 8 L h^{-1} e $\tau_R = 4,6$ s em vazão 9 L h^{-1} , como o aumento da vazão influencia a quantidade de O_2 dissolvido na solução, conseqüentemente quanto maior o τ_R menor será a vazão hidrodinâmica, no entanto, nas Figura 20 (a) e (b) observa-se que na vazão 9 L h^{-1} a concentração de H_2O_2 foi reduzida, devido a possível ocorrência de reações competitivas, como por exemplo a de formação da H_2O .



(a)



(b)

Figura 20: Comportamento da vazão volumétrica $L h^{-1}$ na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, com (a) eletrodo RVG 4000 comercial (\square) $Q_v = 7 L h^{-1}$ e $I = 0,25 A$, (\oplus) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e $I = 0,32 A$, (\triangle) $Q_v = 9 L h^{-1}$ e $I = 0,40 A$ e (b) eletrodo RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ (\bullet) $Q_v = 7 L h^{-1}$ e $I = 0,25 A$, (\ominus) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e $I = 0,32 A$ e (\circ) $Q_v = 9 L h^{-1}$ e $I = 0,40 A$.

Comparando assim os resultados da eletrogeração de H_2O_2 nas vazões e intensidades propostas neste trabalho observa-se que a mobilidade de elétrons para promoção da reação é aumentada à medida que aumenta a intensidade de corrente até as condições mais favoráveis de interatividade reacional de oxirredução do O_2 no meio, devido a maior reatividade química entre as reações oxidantes e redutoras.

Em relação ao tipo de eletrodo, o RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ mostra que há um sinergismo maior com a mistura deste, em comparação com o eletrodo RVG 4000 comercial, sendo capaz de promover maiores percentuais de produção de H_2O_2 .

Os dados da Tabela 6 exibem os resultados de eletrogeração de H_2O_2 em todas as vazões aplicadas no processo com os dados comparativos dos eletrodos em percentuais. Observe pela Tabela 6 que, a intensidade de corrente 0,32 A mostrou dados mais eficientes de eletrogeração de H_2O_2 em todas as vazões estudadas, exibindo maior percentual de produção na vazão $8 L h^{-1}$.

Tabela 6: Resultados do acúmulo da concentração de H₂O₂, em g L⁻¹, no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na₂SO₄, tempo 120 min, pH 3, para os dois tipos de eletrodos RVG 4000 e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} em função da vazão volumétrica e da intensidade de corrente.

Eletrodo RVG 4000	Q_v L h⁻¹	Valores da [H₂O₂] I = 0,25 A	% H₂O₂	Valores da [H₂O₂] I = 0,32 A	% H₂O₂	Valores da [H₂O₂] I = 0,40 A	% H₂O₂
comercial	7	0,32	-	0,63	-	0,51	-
	8	0,64	-	0,72	-	0,66	-
	9	0,47	-	0,58	-	0,47	-
(RuO₂)_{0,9}- (SnO₂)_{0,1}	7	0,42	31,25	0,97	53,96	0,92	60,78
	8	1,16	64,06	1,24	72,22	1,09	66,67
	9	0,68	44,68	0,63	8,62	0,55	14,89

Analisando todo o exposto pode-se inferir que na vazão de 8 L h⁻¹ e intensidade de corrente 0,32 A, houve continuamente a eletrogeração de H₂O₂, devido a interação entre o O₂ e o meio ácido da solução catódica, para o feltro RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}, principalmente, pois sua área de atividade eletroquímica mostrou-se mais elevada, devido a presença do RuO₂, fato comprovado pelas análises de MEV/EDS e VC, já que este óxido tem superfície mais porosa, aumentando significativamente o número de sítios eletroquimicamente ativos na superfície do material, com melhor efetividade eletrolítica para potencializar as reações eletroquímicas no eletrodo do reator, com maior mobilidade de elétrons e eficiência reacional, estas observações também são descritas nos trabalhos dos pesquisadores ITO *et al.*, (1996), CHOI *et al.*, (2004) e KIM *et al.*, (2005). Outro fato importante que assegura ao feltro RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} maior produção de H₂O₂ é explicado por SHENG *et al.*, (2012) que retrata a influência da sinergia entre a estabilidade, condutividade e área de superfície do eletrodo.

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar que o rendimento obtido de H₂O₂ foi elevado em comparação com os obtidos por AGLADZE *et al.*, (2007) usando um eletrodo de difusão de gás de carbono com politetrafluoroetileno alcançando uma produção de 1,0 g L⁻¹ e de DA POZZO *et al.*, (2005) usando um eletrodo de grafite, gerando uma concentração máxima de H₂O₂ de 0,8 g L⁻¹.

BADELINO *et al.* (2007) relataram uma produção de 0,85 g L⁻¹ de H₂O₂ utilizando RVC, SHENG *et al.*, (2014) obtiveram uma acumulação de 677,5 mg L⁻¹ de H₂O₂ e HUANG *et al.*, (2013) utilizaram radiação do tio UV e eletrodo de fibra de carbono ativada (ACF) no

cátodo à base de poliacrilonitrilo e Pt, grafite, e fibra de carbono ativada, produzindo H_2O_2 na ordem de $24,3 \text{ mg L}^{-1}$ com ACF, $4,9 \text{ mg L}^{-1}$ com grafite, e 1 mg L^{-1} com Pt.

Ressalta-se ainda que, os resultados apresentados neste capítulo foram bem expressivos devida à configuração do reator filtro-prensa, que facilitou a aproximação do O_2 dissolvido na solução com a superfície do eletrodo, RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, havendo assim melhor eficiência na eletrogeração do H_2O_2 .

5.2.3 Modelagem do sistema

O modelo de recirculação utilizado para este trabalho foi definido por WALSH (1993) segundo Equação 38, na Figura 21 representada pela linha contínua.

A coleta da solução foi realizada no tanque de mistura, o que representa o acúmulo do produto eletrogerado em função do tempo. A Figura 21 apresenta os valores dos resultados experimentais para geração das curvas de produção de H_2O_2 nas condições de intensidade de corrente $0,32 \text{ A}$ e vazão 8 L h^{-1} , utilizando o eletrodo comercial e modificado com óxidos. Através do software *OriginPro 8*, foi gerada a equação de modelagem do sistema para as duas condições de trabalho escolhidas por terem apresentado uma maior produção de H_2O_2 .

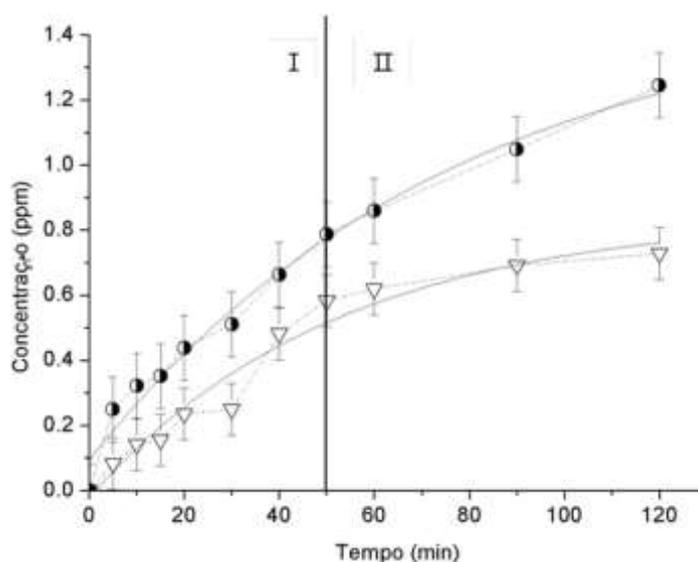


Figura 21: Comportamento da concentração em ppm de H_2O_2 eletrogerado no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com $0,05 \text{ M}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH } 3$, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e $I = 0,32 \text{ A}$, sendo ▽ eletrodo RVG 4000 comercial e ● eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$.

A equação exponencial da modelagem obtida foi do tipo:

$$C(t) = C_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right) \quad (38)$$

Sendo $C(t)$ a concentração de acúmulo do H_2O_2 produzido em ppm em função do tempo no tanque de mistura, C_0 a concentração inicial, t_1 um parâmetro que é função do coeficiente médio de transferência de massa, da área ativa do eletrodo, da velocidade de escoamento, do coeficiente de difusão, do coeficiente cinético da reação como também da eficiência de corrente. Na Tabela 7 estão descritos os valores das constantes C_0 , A_1 , t_1 e os coeficientes de correlação das duas condições experimentais em análise, onde R^2 indica o coeficiente de correlação da modelagem empírica obtida.

Tabela 7: Valores das constantes y_0 , A_1 , t_1 e R^2 e os coeficientes de correlação das condições experimentais $I = 0,32$ A, $Q_v = 8$ L h^{-1} e pH 3.

Eletrodo RVG 4000	C_0	A_1	t_1	R^2
comercial	0,84	-0,87	51,91	0,9563
recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$	1,52	-1,42	77,09	0,9882

O parâmetro t_1 é uma função da hidrodinâmica do meio reacional, da área ativa do eletrodo, dos fenômenos de transferência de massa, convecção e difusão, pois o efeito migrativo foi eliminado com a presença do eletrólito suporte, e do volume do reator através da relação $k_m A Q^{-1}$. Para avaliar o aumento da produtividade utilizando este termo, podemos propor a seguinte linha de raciocínio: como nas duas condições trabalhamos com a mesma vazão de escoamento num sistema contínuo, e havendo um acréscimo de massa no eletrodo RVG 4000 ocorreu assim, uma redução da área de escoamento através do eletrodo volumétrico modificado, e conseqüentemente, uma elevação na velocidade intrínseca do mesmo, favorecendo uma redução da camada limite difusional, provocando um aumento no coeficiente de transferência de massa. E também um aumento da velocidade de reação devido a melhora eletrocatalítica do eletrodo modificado. Porém, estes parâmetros não foram determinados separadamente, fazendo a análise de uma forma globalizada.

Como se trata de um processo eletroquímico onde podem ocorrer reações paralelas não desejáveis, as quais não foram quantificadas, não podemos calcular o valor real do coeficiente médio de transferência de massa. Dessa forma, a análise foi realizada de forma simplificada onde o parâmetro t_1 do RVG 4000 modificado obteve um aumento de 48 % em relação ao RVG 4000 comercial.

Pode-se observar na Figura 21 que até 2 h de processo de eletrólise foi obtido uma concentração acumulada de $0,72 \text{ g L}^{-1}$ para o eletrodo comercial, enquanto que, utilizando o eletrodo com recobrimento de óxidos a concentração máxima acumulada foi $1,24 \text{ g L}^{-1}$. Foi encontrado na literatura de WANG *et al.*, (2007), AGLADZE *et al.*, (2007), BRILLAS *et al.*, (2008), ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, (2010) e HUANG *et al.*, (2013), resultados de produção de H_2O_2 igual ou abaixo de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em pH 3, com eletrodos de DDB, grafite ou feltro de grafite. Este fato pode ser justificado pelo aumento da área eletroativa do eletrodo com recobrimento, com aumento do sítio ativo na ordem de aproximadamente 250 vezes, comprovado pelos testes de MEV/EDS e VC, apresentados no Item 5.1 deste trabalho e aumento da velocidade intersticial.

Assim, como efeito comparativo nas condições operacionais de intensidade de corrente $0,32 \text{ A}$ e vazão 8 L h^{-1} para os eletrodos, a Figura 21 ilustra o comportamento do acúmulo de H_2O_2 em dois momentos, de 0 a 50 min, e entre 50 e 120 min. Para o RVG 4000 comercial, a curva de acúmulo de H_2O_2 tende ao comportamento estável após 50 min, e para o RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ até 120 min a curva ainda não apresentou o comportamento de estabilização. Este fato pode ser afirmado em função do declive de cada trecho descrito em I e II, no trecho I a inclinação dC/dt para as duas condições são quase idênticas de 0,011 e 0,013, respectivamente, a partir deste tempo, trecho II, houve uma variação do comportamento onde a inclinação de dC/dt tornou-se 3 vezes maior em relação ao acúmulo do H_2O_2 no tanque de mistura, sendo o declive 0,002 e 0,0006 para os eletrodos comercial e recoberto, respectivamente.

Foi realizado o cálculo do N° de Reynolds para determinação do tipo de regime para o escoamento, os valores obtidos caracterizam um regime de transição em escoamento em meios porosos $n^\circ \text{ Re} = 66,93$. Nesta condição não há na literatura equação para determinação do coeficiente de atrito para esta situação. No entanto, pode-se inferir que para o feltro recoberto com óxido, a velocidade intersticial no meio poroso aumentou favorecendo a formação de turbilhões, aumentando a transferência de massa beneficiando assim a reação pela redução da camada limite difusional. Além de que, houve um aumento da área ativa corroborando com o aumento da produção do H_2O_2 . Não foi encontrado na literatura eletrodo modificado com óxidos de metais para eletrogeração de H_2O_2 , como cátodo.

5.2.4 Eficiência de corrente - EC

Como o cálculo da eficiência de corrente - EC é utilizado para avaliar o percentual de aproveitamento da corrente aplicada no processo, ou seja, o êxito da operação pela sua eficiência, sendo ponderada a razão entre a quantidade da substância desejada que foi eletrolisada, e a quantidade que seria, pela mesma corrente, se não existisse reações paralelas. Assim, a eficiência de corrente (%) para o acúmulo de H₂O₂ foi calculada a partir a Equação 39 também utilizada por BRILLAS *et al.*, (2009) e SHENG *et al.*, (2014)

$$EC(\%) = \frac{nF_{(H_2O_2)}V}{1000M_{(H_2O_2)}Q} 100 \quad (39)$$

onde, n é o número de elétrons participantes da reação, F é a constante de Faraday (C mol⁻¹), [C] é a concentração em (mg L⁻¹), V é o volume em L, M é a massa molar do composto (g mol⁻¹) e Q é a intensidade de corrente multiplicada pelo tempo (A s).

A Figura 22 mostra a eficiência da corrente em função do tempo na eletrólise de 2 horas, com vazões 7, 8 e 9 L h⁻¹, e intensidade de corrente 0,32 A, em (a) RVG 4000 comercial e (b) RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}. Estas eficiências obtiveram pontos mais altos nos 5 minutos iniciais, podendo ser calculada em aproximadamente 11 % com vazão 7 L h⁻¹ na Figura 22 (a) e aproximadamente 15 % na vazão 8 L h⁻¹ na Figura 22 (b) a partir do H₂O₂ produzido, porém com a vazão 9 L h⁻¹, em nenhum eletrodo foi observada eficiência de corrente expressiva, isto porque, ocorre reações paralelas desfavoráveis, conforme Equações 13 e 37, que em meio ácido promove a reação devido a concentração constante do O₂ dissolvido na solução, como também a própria de degradação do H₂O₂ no reator eletroquímico, como também a dissociação do H₂O₂ no tanque de mistura, pela Equação 40 em função do acúmulo da concentração de H₂O₂.



ou, eventualmente o excesso de H₂O₂ produzido pode se decompor em O₂ e H₂O, reduzindo assim a eficiência da corrente, este fato foi estudado por ALVAREZ-GALLEGOS e PLETCHER (1998) e BRILLAS *et al.*, (2010), quando foi estudada a produção de peróxido de hidrogênio para remoção de compostos orgânicos, com membrana de Nafion 450, em eletrodo tridimensional (50 mm x 50 mm x 12 mm), eletrodo de referência de calomelano

saturado, e uma célula de cátodo de carbono vítreo reticulado, atingindo assim uma eficiência de corrente entre 40 e 70 % para a formação do H_2O_2 .

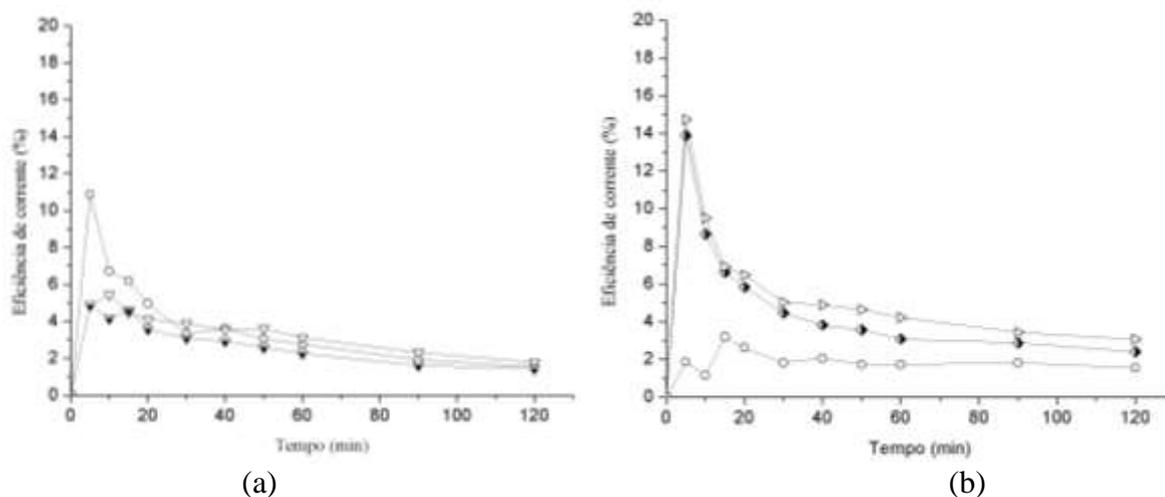


Figura 22: Eficiência da corrente na produção de H_2O_2 em $I = 0,32 A$, sendo (a) no eletrodo RVG 4000 comercial, com $Q_v = 7 L h^{-1}$ (\circ), $Q_v = 8 L h^{-1}$ (∇) e $Q_v = 9 L h^{-1}$ (\triangle) e (b) no RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ com $Q_v = 7 L h^{-1}$ (\triangle), $Q_v = 8 L h^{-1}$ (\blacklozenge) e $Q_v = 9 L h^{-1}$ (\circ).

Sendo assim, a Figura 23 destaca a eficiência de corrente nas condições de vazão $8 L h^{-1}$ e intensidade de corrente $0,32 A$ para os eletrodos em função da produção acumulativa de H_2O_2 . Na Figura 23 (a) com o eletrodo RVG 4000 observa-se que a corrente aplicada vai perdendo sua eficiência devido às outras reações que estão acontecendo paralelamente, com redução da área da superfície do eletrodo, em virtude da presença do gás O_2 , que recobre a superfície do eletrodo.

Com o aumento da velocidade de escoamento de $7 L h^{-1}$ para $8 L h^{-1}$ há uma remoção da presença das bolhas sob a superfície do eletrodo, como também reduz o tempo de residência para a geração das reações paralelas, porém se houver uma maior redução do tempo de residência esse efeito é desfavorecido, pelo fato do tempo de residência ser pequeno, e como o estudo está na zona de regime de escoamento de transição, a formação dos turbilhões não foi favorável a reação desejada, reduzindo assim a eficiência da corrente, para ambos eletrodos.

Como a taxa produzida de H_2O_2 , é função da área geométrica do eletrodo (via efeito de difusão e convecção), observa-se na Figura 22 (b) que a maior área do eletrodo com óxidos depositados de fato representa uma melhor curva de produção em função da corrente pois

para ALVAREZ-GALLEGOS e PLETCHER (1998), o sal aumenta a eficiência de corrente na produção de H_2O_2 , devido a maior condução da corrente, principalmente na superfície do eletrodo relacionando com a presença de RuO_2 e SnO_2 .

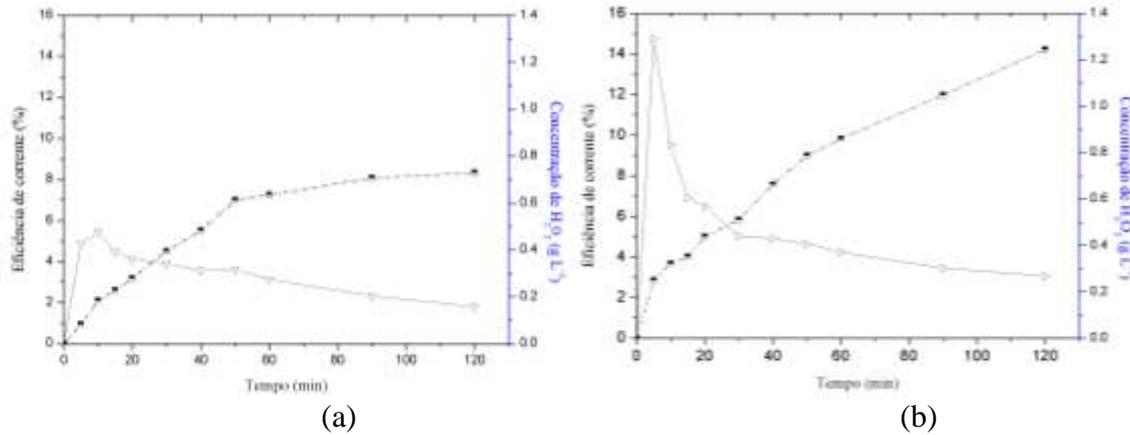


Figura 23: Curva da eficiência de corrente versus produção de H_2O_2 nas condições $I = 0,32 A$ e $Q_v = 8 L h^{-1}$ no eletrodo (a) RVG 4000 comercial e (b) RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$.

Uma alternativa para aumentar a eficiência da corrente no processo seria utilizar um NaOH, ou uma base forte com maior força iônica do que o Na_2SO_4 , (GALLEGOS e PLETCHER, 1998).

5.2.5 Consumo Energético - CE

O estudo da energia gasta para produção de cada grama de H_2O_2 foi proposto para avaliar a rentabilidade operacional deste processo. SHENG *et al.*, (2014) usaram o consumo energético para avaliar a produção da eletrogeração de H_2O_2 , nas condições operacionais de $108 mA cm^{-2}$ de densidade de corrente, em pH 3, sob 2,5 h de eletrólise atingindo uma produção acumulada de $54,2 mg L^{-1}$, eficiência de corrente 79,1 % e consumo energético de $27,5 KW h Kg^{-1}$. Para os autores, a Equação 41 foi utilizada em suas pesquisas e também foi aplicada para esta tese para avaliar a rentabilidade do processo.

$$CE_{(\Delta C)H_2O_2} (KWhL^{-1}H_2O_2) = \frac{E_{(C_{cel})}It}{V_{s(L)}\Delta c_{H_2O_2}(mgL^{-1})} \quad (41)$$

Sendo $E_{(cel)}$ o potencial da célula em volts, I a intensidade da corrente aplicada em Ampere, t o tempo em hora, V o volume em litros e Δc a concentração final menos a inicial de

produção de H₂O₂. Assim a Tabela 8 mostra a relação da intensidade de corrente com a energia consumida em KWh L⁻¹ neste processo. A Tabela 8 mostra a relação da vazão com a energia consumida em K Wh L⁻¹ neste processo em intensidade de corrente constante 0,32 A. Pela Tabela 8 o consumo de energia é proporcional à vazão volumétrica e o tipo do eletrodo. Analisando ainda os custos para a aplicação deste processo, na mesma Tabela, foi representado os dados em reais referente a cada KWh L⁻¹. Segundo a ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica, a ESE – Energisa Sergipe – Distribuidora de energia S.A, 1 KWh equivale a R\$ 0,36977, tarifas com vigência válida em 03/04/2015.

Tabela 8: Consumo de energia e custos econômicos para o sistema da eletrogeração de H₂O₂ em I = 0,32 A em função da Q_v com RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}.

Eletrodo RVG 4000	Q_v (L h⁻¹)	Energia (K Wh L⁻¹)	Custos por hora (R\$)
Comercial	7	0,7292	26,96
	8	0,5489	20,29
	9	0,6043	22,35
Recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}	7	0,4868	17,33
	8	0,3251	11,88
	9	0,5672	20,97

Com os dados expressos pode-se deduzir que o processo para eletrogeração de H₂O₂ mais econômico é com RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} nas condições de vazão 8 L h⁻¹ e intensidade de corrente 0,32 A, com custo de operação R\$ 11,88 por hora.

5.2.6 Produtividade na produção de H₂O₂

A análise da produtividade foi realizada pela Equação 42.

$$P(\text{mol} / \text{m}^3 \text{s}) = \frac{CEia_e}{100nF} \quad (42)$$

onde CE é a eficiência da corrente, *i* é a densidade de corrente em (mA m⁻²), a_e é a superfície específica do reator (m² m⁻³), n é o número de elétrons que participa na reação de produção de H₂O₂ e F é a constante de Faraday 96487 (C mol⁻¹).

A produtividade na produção de H_2O_2 leva em consideração o tempo de residência (5,2 s) nas condições de vazão 8 L h^{-1} e intensidade de corrente 0,32 A. Assim, observa-se na Figura 24 que, em 5 min a produtividade máxima foi de aproximadamente $8 \text{ mol m}^3\text{s}^{-1}$ e $21 \text{ mol m}^3\text{s}^{-1}$, para os eletrodos RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, respectivamente. Com esses valores podemos determinar que em 5 min o volume reacional passou 58 vezes no reator eletroquímico, a partir daí, com o aumento da concentração de H_2O_2 começou a ter uma forte competição entre a geração e decomposição do mesmo, como também o processo de decomposição do tanque de mistura. Se o objetivo for uma maior produção de H_2O_2 seria necessário apenas 5 min de reação do meio em reciclagem 100 %, a partir desse ponto máximo de produção, o fluxo de saída poderia ser redirecionado para o objetivo final.

Utilizando o reator tridimensional, na equação de produtividade, em um pico máximo de 5 min de processamento, obteve-se uma produtividade $979,2 \text{ kg m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para o eletrodo RVG 4000 comercial e produtividade $2570 \text{ kg m}^{-3}\text{h}^{-1}$ com o eletrodo modificado, e comparando com SCOTT (1978) produtividade para eletrossíntese de adiponitrila, utilizado um reator bidimensional, observou-se que sua faixa de produtividade ficou entre 300 a $800 \text{ kg m}^{-3}\text{h}^{-1}$.

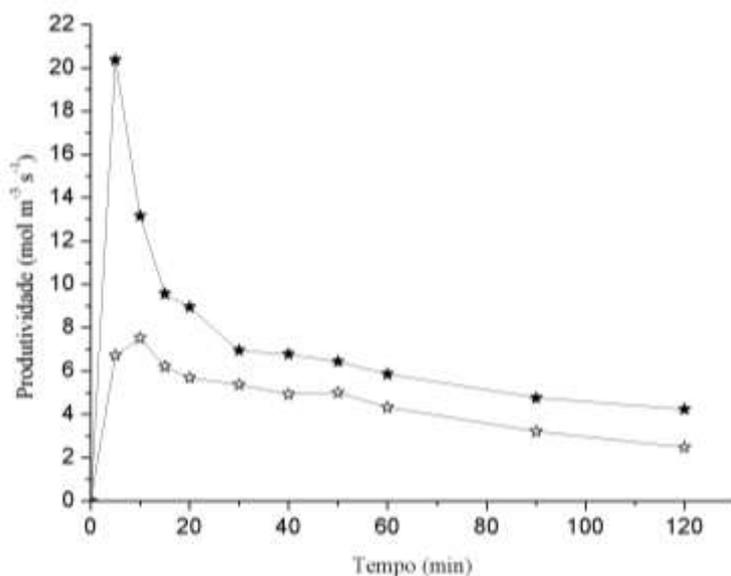


Figura 24: Produtividade em função do tempo do eletrodo RVG 4000 comercial (☆) e do com RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ (★) nas condições operacionais de $I = 0,32 \text{ A}$ e $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$.

Pode-se observar através dos estudos que houve uma melhora significativa na produção de H_2O_2 através da modificação do eletrodo, observou-se que para o sistema estudado, a maior produção de H_2O_2 foi obtida em 5 min, em ambos eletrodos. A eficiência de corrente não foi representativa devido às reações paralelas indesejáveis que ocorreram no processo, e este fenômeno foi acentuado quando se atingiu a maior produção do produto. A produção do H_2O_2 , em 120 min de trabalho foi na ordem de 0,72 e 1,24 g L^{-1} e o consumo de energia em 0,6043 e 0,3251 KWh L^{-1} , para os eletrodos comercial e modificado, respectivamente, e o menor custo para as reações de produção de H_2O_2 deu-se também em vazão 8 L h^{-1} , intensidade de corrente 0,32 A em RVG 4000 com óxidos, com gasto por hora de R\$ 11,88. No entanto, para efeitos comparativos com a literatura, apenas no trabalho de (SHENG *et al.*, 2014) foi encontrado com análise da produtividade de H_2O_2 em circuito fechado.

5.3 Degradação de BTXs via H_2O_2

Nesta etapa foram realizados todos os experimentos com a mistura dos componentes BTXs, observando assim o comportamento de sua degradação ou minimização no meio reacional, avaliando e dissertando sobre cada molécula orgânica individualmente.

No entanto, para efeito ilustrativo, serão observadas, no corpo desta tese, as análises com o benzeno, composto orgânico com maior potencial toxicológico, elevado poder destrutivo ao meio ambiente e a saúde humana, e com elevada propensão à solubilidade e cossolvência em águas, e conseqüentemente maior abrangência na contaminação das águas subterrâneas, segundo ABLAT *et al.*, (2008) e FRANCO *et al.*, (2012), pois, dentre os BTXs, é o composto com maior característica recalcitrante. Sendo assim, as Figuras com tolueno, xileno (m+p) e xileno (o) estão disponibilizadas no Anexo III e as tabelas com os valores experimentais obtidos nos processos de degradação de cada composto orgânico também estão no Anexo IV nas Tabela 13, 14, 15 e 16.

Um ponto importante a ser destacado antes do início da discussão dos dados de degradação foi o estudo de DONAIRE *et al.*, (2007), que ao analisar a degradação de BTXs foi estudado o branco com mistura de BTXs, com o objetivo de determinar o percentual de perda gasosa, por volatilização de cada composto orgânico, quando submetidos à circulação contínua de O_2 , por um tempo de 30 min em reator tubular fotocatalítico sem uso da radiação. Os dados desta literatura mostraram que houve 10 % de perda para benzeno, 8 % para o

tolueno e 7 % para o xileno. Assim, neste trabalho não foi realizado o branco, em função do resultado da literatura assumimos que não houve mudanças significativas na volatilização destes compostos.

A reação de degradação foi realizada no compartimento catódico, o H_2O_2 é produzido tanto na superfície do eletrodo quanto no seio da solução, através do O_2 em meio ácido, via reação eletroquímica, Equação 6, em seguida, o H_2O_2 passa pela cisão homolítica onde é gerado o $\cdot OH$, conforme Equação 43, que ataca a molécula orgânica em estudo, por exemplo, o benzeno por meio de reação química, reduzindo sua toxicidade levando a degradação, segundo proposta de mecanismo a seguir para os BTXs:



Para o benzeno, o ataque do $\cdot OH$, classificado como ativante forte e orientador (orto e para) no anel benzênico, tem maior probabilidade para a posição orto, formando o fenol, conforme Figura 25. A decomposição do fenol está representada no Anexo II, Figura 37.

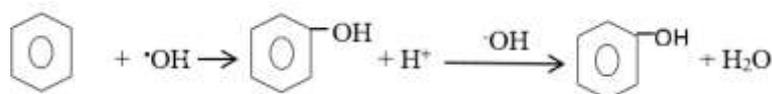


Figura 25: Mecanismo reacional do benzeno com radical hidroxil para formar o fenol

No caso do tolueno, devido à presença do radical metil, o $\cdot OH$, ataca o carbono da posição orto e para no anel benzênico, com maior probabilidade para a posição orto, conforme BRILLAS *et al.*, 2010.

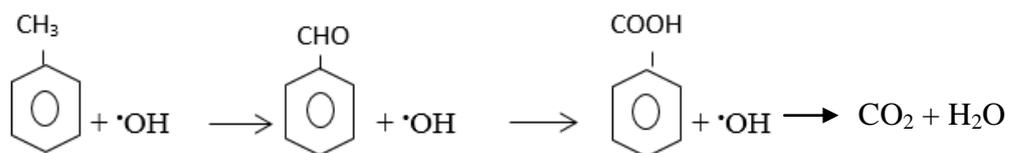


Figura 26: Mecanismo de degradação do tolueno

O ataque do $\cdot OH$ com o *meta* xileno pode ser proposto na Figura 27, nela observa-se que o $\cdot OH$ assume a posição orto no anel, e a sequência da reação para formação do fenol é mostrada no Anexo II, Figura 37. O mesmo raciocínio é aplicado para as outras formas do xileno.

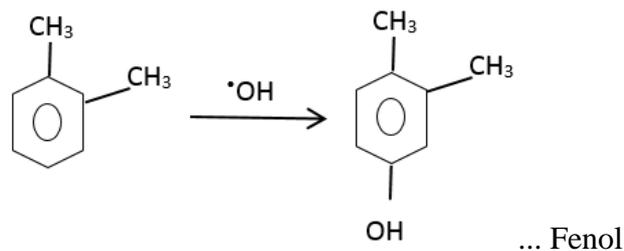
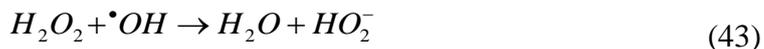


Figura 27: Reação do *meta* xileno com o radical hidroxil.

Para todos os compostos orgânicos estudados, observa-se que, pelas reações suas reatividades e sítios de substituição podem ser preditos a partir de efeitos cumulativos de seus substituintes. O H_2O_2 é um facilitador para as reações, devido à geração do $\cdot OH$, como já mencionado, porém havendo excesso de H_2O_2 , este agirá como capturador de $\cdot OH$ gerando a Equação 43.



Levando em consideração todo o exposto, e após a determinação da vazão de 8 L h^{-1} e intensidade de corrente $0,32 \text{ A}$, mais eficientes para eletrogeração de H_2O_2 *in situ*, foi realizado o estudo da degradação das moléculas orgânicas em uma solução sintética composta por BTXs com concentrações iniciais constantes.

5.3.1 Efeito da vazão volumétrica

Como o efeito do processo degradativo é realizado através da reação química do H_2O_2 com os compostos orgânicos, o resultado alcançado no tópico anterior mostra que a maior produção de H_2O_2 foi alcançada com intensidade de corrente $0,32 \text{ A}$, em função destes resultados foi decidido trabalhar com uma intensidade de corrente constante.

Inicialmente foi observado o comportamento da degradação dos BTXs com 60 min de eletrólise, com vazões $7, 8, \text{ e } 9 \text{ L h}^{-1}$, e intensidade de corrente $0,32 \text{ A}$, no eletrodo RVG 4000.

A Figura 28 apresenta os resultados do comportamento da concentração normalizada (C/C_0) da degradação do benzeno com concentração inicial de 10 ppm em função das variações das vazões volumétricas. Inicialmente ocorre uma degradação acentuada com vazão 8 L h^{-1} até os 5 min e, logo após há uma redução na velocidade de degradação até atingir, em 60 min $51,4 \%$, situação diferente foi observada com vazões $7 \text{ e } 9 \text{ L h}^{-1}$, onde até 20 min para a vazão 7 L h^{-1} a degradação foi aproximadamente em uma velocidade constante, após este

tempo, ocorreu uma redução na velocidade de degradação com resultados mínimos desprezíveis. Para a vazão 9 L h^{-1} , o comportamento foi similar, pois nos 30 min iniciais a velocidade de degradação manteve-se constante, em seguida houve uma estabilidade de degradação deste composto.

Este fato também foi observado para analisar a vazão para eletrogeração de H_2O_2 . Como o maior poder de degradação é correlacionado com a quantidade de $\cdot\text{OH}$ no meio reacional, observa-se que, a degradação de benzeno atingiu um total de aproximadamente 90 % em 10 ppm.

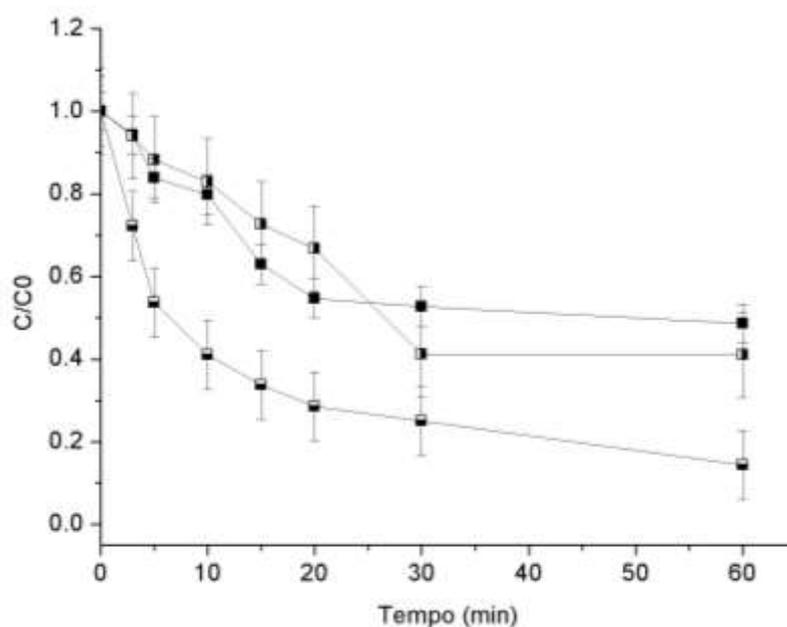


Figura 28: Comportamento de Q_v em L h^{-1} na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, com concentração inicial de benzeno em 10 ppm e $I = 0,32 \text{ A}$, em eletrodo RVG 4000 comercial, com (●) $Q_v = 7 \text{ L h}^{-1}$ (■) $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e (▲) $Q_v = 9 \text{ L h}^{-1}$.

As Figura 29 (a) e (b) representam a variação das concentrações normalizadas do benzeno no tanque de mistura em função do tempo, tendo como concentração inicial Figura 29 (a) 20 ppm e Figura 29 (b) 40 ppm em função da variação da vazão com uma intensidade de corrente constante de 0,32 A. O comportamento foi similar a uma concentração de 10 ppm como também a melhor condição de degradação foi para uma condição de vazão 8 L h^{-1} .

Ainda assim, analisando a Figura 29 (b) degradação do benzeno 40 ppm em vazão 8 L h^{-1} , pode ser visto uma curva mais inclinada, em aproximadamente 15 min de reação, com degradação de praticamente 82 % do benzeno e com os demais compostos orgânicos tolueno, xileno (m+p) e xileno (o), esse mesmo comportamento foi observado nas mesmas condições, conforme Anexo III, Figura 38, 39 e 40, respectivamente, ocorrendo em aproximadamente 15

min. Quando comparado com os valores de degradação em g L^{-1} da Tabela 9, evidencia-se que a melhor degradação foi em vazão 8 L h^{-1} , com dados de menor concentração de benzeno encontrado $1,419 \text{ g L}^{-1}$ em 10 ppm e 85 % de degradação deste poluente.

Embora as Figuras do Anexo III, Figuras 41 e 41 elucidem melhores degradações de tolueno em 40 ppm, xileno (m+p) em 10 ppm e xileno (o) em 20 ppm levou-se em consideração a definição da concentração em função do poluente mais recalcitrante, neste caso o benzeno.

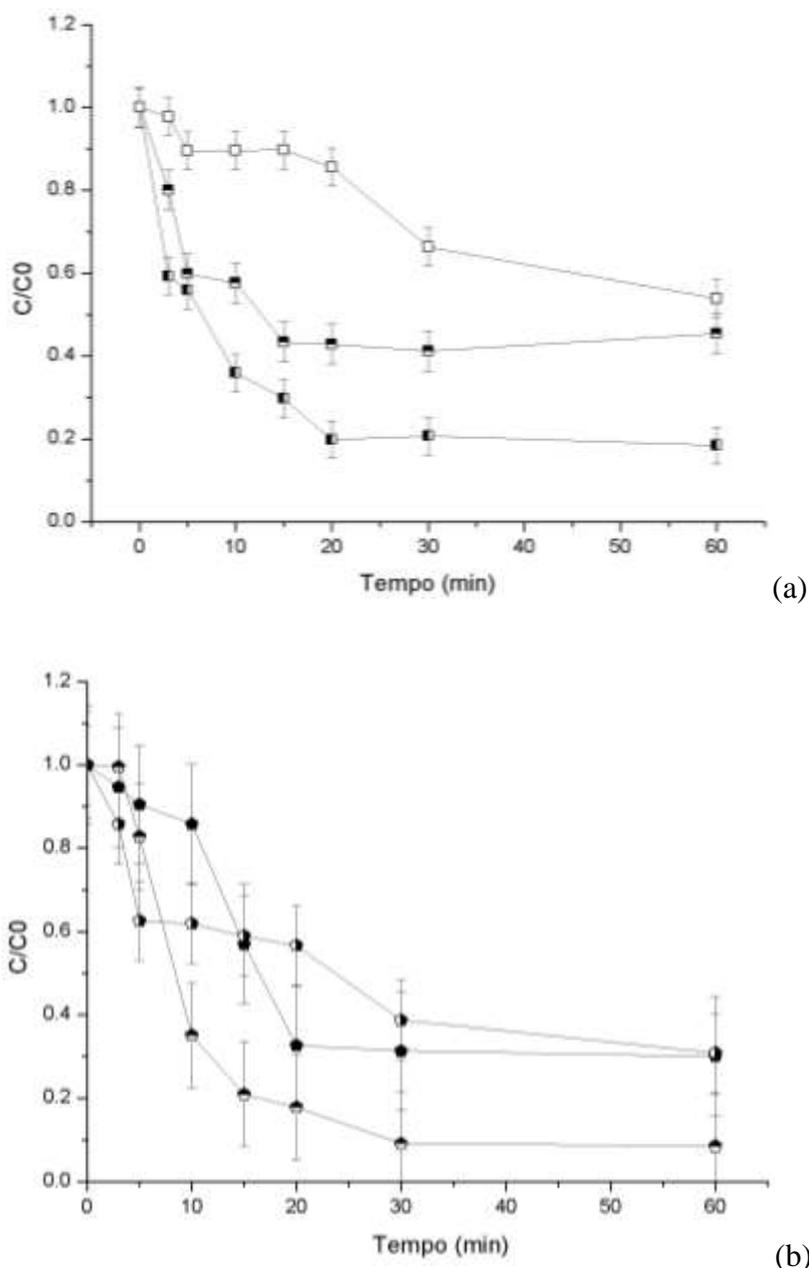


Figura 29: Comportamento de Q_v em L h^{-1} na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3 e $I = 0,32 \text{ A}$, em eletrodo RVG 4000 comercial, com concentração inicial de benzeno em 20 ppm para (a) (■) $Q_v = 7 \text{ L h}^{-1}$ (●) $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ (□) $Q_v = 9 \text{ L h}^{-1}$ e concentração inicial de benzeno em 40 ppm (b) (●) $Q_v \text{ O}_2 = 7 \text{ L h}^{-1}$ (●) $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ (●) $Q_v = 9 \text{ L h}^{-1}$

Assim, analisando as Figuras de degradação dos componentes benzeno, tolueno e xileno e calculando o percentual de degradação destes compostos, pode-se observar os resultados deste processo na Tabela 9. Observou-se que a vazão foi mais eficaz em 8 L h⁻¹. Os valores confirmam que nesta vazão há um fornecimento adequado de quantidade de O₂ para que haja a formação do H₂O₂ em meio ácido, sem que haja excesso de O₂ (formação da H₂O) ou insaturação do meio por falta de O₂, descrito anteriormente na Equação 6, e para as condições de trabalho a concentração de BTXs em 10 ppm representou um melhor resultado de degradação. Pelos resultados obtidos, os trabalhos de GAROMA *et al.*, (2008), MAZZEO *et al.*, (2010), ES'HAGHI *et al.*, (2011), KOROLOGOS *et al.*, (2012), SIMANTIRAK *et al.*, (2013), apresentaram dados de degradação mais relevantes em concentrações iguais ou abaixo de 10 ppm, sendo assim, levou-se em consideração também as pesquisas anteriores para a escolha da concentração 10 ppm nesta tese, pois houve uma corroboração dos dados.

Tabela 9: Resultados do processo degradativo dos BTXs para as diferentes concentrações iniciais e vazões volumétricas, após 1 h de processamento aplicando I = 0,32 A no eletrodo RVG 4000.

[BTXs] inicial (ppm)	Qv (L h ⁻¹)	Benzeno (g L ⁻¹)	Degradação (%)	Tolueno (g L ⁻¹)	Degradação (%)	Xileno (m+p) (g L ⁻¹)	Degradação (%)	Xileno (o) (g L ⁻¹)	Degradação (%)
10	7	4,82	51,38	3,47	59,36	4,23	55,30	6,03	35,21
20		8,21	54,61	7,53	59,36	10,46	31,79	11,34	38,80
40		11,84	69,92	11,09	70,71	10,37	73,07	22,13	43,17
10	8	1,41	85,64	4,38	64,71	2,42	74,49	2,44	73,51
20		3,41	81,58	2,84	84,73	1,29	72,63	3,85	79,11
40		3,31	83,89	0,31	88,57	10,41	72,95	11,21	71,29
10	9	3,97	58,98	3,46	64,45	3,59	60,79	3,60	62,00
20		10,65	46,08	8,81	52,67	7,88	57,38	10,02	49,33
40		11,85	69,12	9,55	74,46	10,29	73,16	12,36	67,03

5.3.2 Efeito da concentração

Após as análises de eletrogeração de H₂O₂, com resultados mais expressivos para a produção de H₂O₂ *in situ* e degradação de BTXs 10 ppm com feltro de grafite RVG 4000, nas condições de vazão 8 L h⁻¹ e intensidade de corrente 0,32 A, foram realizados testes eletroquímicos com o feltro RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}.

Mesmo com os estudos utilizando o feltro RVG 4000 comercial comprovando que, em 10 ppm os resultados foram satisfatórios para a degradação dos BTXs, ainda assim foram realizados experimentos de degradação dos poluentes nas 3 concentrações já estudadas, agora em feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$.

A Figura 30 mostra a degradação do benzeno nas 3 concentrações iniciais, e pelo perfil das curvas, pode-se observar que a degradação para 10 ppm foi mais rápida, atingindo uma concentração final 0,14 ppm em 60 min reacionais, fato igual ao realizado com o RVG 4000 comercial, atingindo percentuais de degradação em 10 ppm, 20 ppm e 40 ppm na ordem de 98,48 %, 81,01 % e 80,05 %, respectivamente. No caso das Figuras com tolueno, xileno (m+p) e xileno (o), no Anexo III Figuras 38, 39 e 40, respectivamente, as curvas são similares com as apresentadas para o benzeno. Neste mesmo Anexo III, as Figuras 38 (a), 38 (b) e 38 (c), para o tolueno, xileno (m+p) e xileno (o) existe uma comparação entre a degradação dos compostos orgânicos com os dois tipos de eletrodos RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$, observa-se que o percentual de degradação foi mais eficaz com o eletrodo modificado com óxidos, nos 15 minutos de reação, atingindo em média 90 % de degradação dos compostos orgânicos, situação também apreciada com o benzeno.

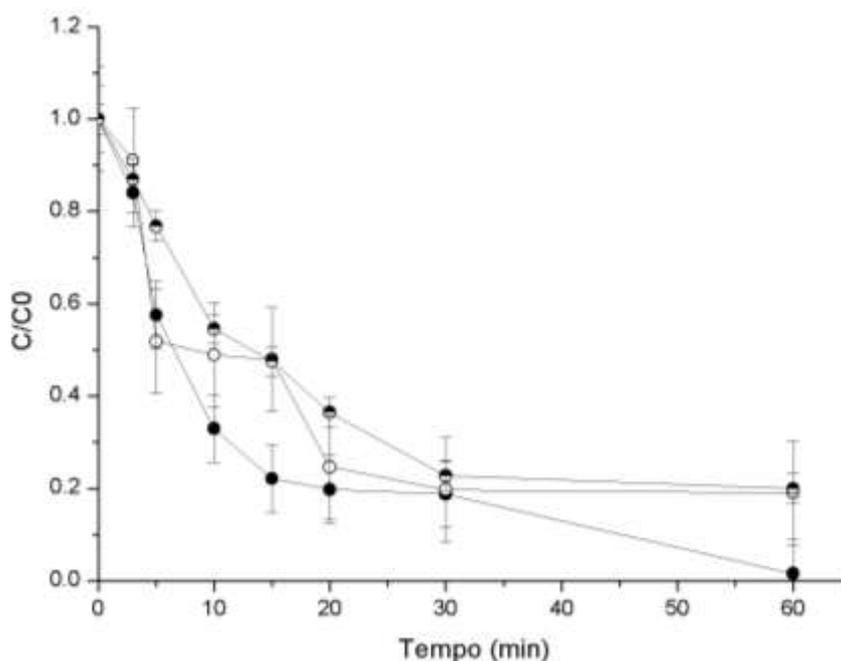


Figura 30: Degradação de benzeno em $I = 0,32 \text{ A}$, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$, com eletrodo de feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ e concentração inicial de benzeno (●) 10 ppm (○) 20 ppm e (◐) 40 ppm.

A Figura 31 apresenta os picos cromatográficos do CG-MS do experimento com o BTXs nas melhores condições da eletrogeração de H_2O_2 e degradação dos compostos orgânicos, com feltro de grafite RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$. Observe que, existem espaços bem definidos entre, aproximadamente 9, 14 e 18 min, que representam o tempo de retenção específico, ou seja, leitura de intensidade dos compostos do benzeno, tolueno e xileno (m+p) e xileno (o), respectivamente. Certamente, no tempo inicial, praticamente todo o composto orgânico foi identificado no espectro, e com o decorrer da análise, até atingir 60 min, houve uma redução gradativa dos BTXs, e conseqüentemente remoção praticamente completa ou mineralização do BTXs presente na solução.

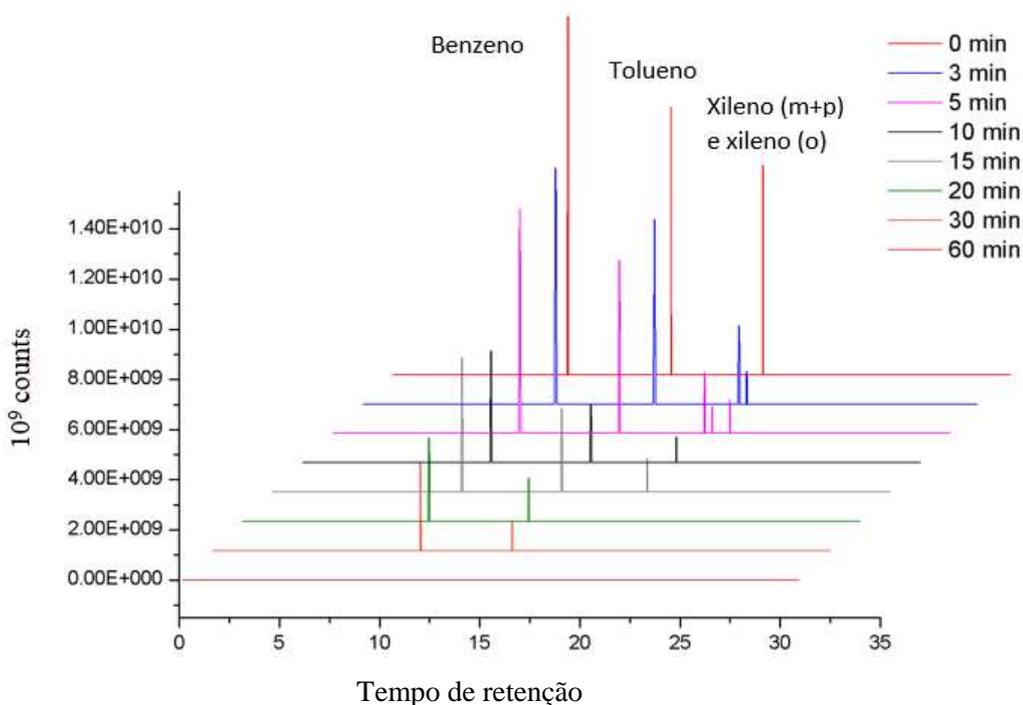


Figura 31: Perfil das curvas de degradação de BTXs em $I = 0,32$ A, $Q_v = 8$ L h^{-1} de O_2 em solução, [BTXs] 10 ppm em feltro RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$.

Para justificar os dados apresentados na Figura 31, a Tabela 10 mostra os valores das concentrações finais em $mg L^{-1}$ dos BTXs, em vazão 8 L h^{-1} e intensidade de corrente $0,32$ A. Pelos resultados pode-se evidenciar a maior degradação de todos os compostos orgânicos com o feltro recoberto com os óxidos metálicos.

Tabela 10: Degradação expressa em % dos BTXs com concentração inicial 10 ppm e $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ com feltro de grafite RVG 4000 e feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$

Tipo de feltro de grafite RVG 4000	Poluente orgânico	Concentração final BTXs mg L^{-1}	% de degradação
Comercial	Benzeno	1,419	85,64
	Tolueno	3,389	64,71
	Xileno (m+p)	2,424	74,49
	Xileno (o)	2,442	73,51
Recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$	Benzeno	0,141	98,48
	Tolueno	1,137	88,40
	Xileno (m+p)	0,423	95,40
	Xileno (o)	0,435	95,37

A Tabela mostra que houve um aumento do percentual de degradação dos BTXs após a modificação do eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, na ordem de aproximadamente 15 % para benzeno, 37 % para o tolueno, 28 % para xileno (m+p) e 30 % para o xileno (o).

Correlacionando os dados de consumo energético com a resolução 396/2008 do CONAMA trata do limite de enquadramento de águas subterrâneas, assim, admitindo o benzeno com composto orgânico mais recalcitrante, de difícil degradação dentre os BTXs, com o processo EF atingiu-se uma degradação de 0,1 mg em 1 h reacional, ou seja, inicialmente a concentração inicial dos BTXs era 10 ppm, e após este tempo alcançou-se 1 ppm, mas o ideal seria atingir 0,005 mg.

Assim, na Figura 32 estão representadas as curvas de degradação dos BTXs em função do tempo de 60 min de reação, e da produção de H_2O_2 , nas condições de intensidade de corrente 0,32 A e vazão 8 L h^{-1} , sendo em Figura 32 (a) com eletrodo RVG 4000 comercial e Figura 32 (b) com RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$.

Analisando os dados experimentais destas Figuras observa-se que nas curvas degradativas dos BTXs, o início da estabilização da degradação mostrou um comportamento similar para os compostos, no entanto, com velocidades de degradação diferentes, sendo na Figura 32 (a) no tempo de 10 min, o início da estabilização com aproximadamente 50 % dos compostos removidos, já na Figura 32 (b), em 15 min iniciou a curva de estabilização dos BTXs com velocidade de degradação elevada, alcançando praticamente 80 % de mineralização dos compostos neste tempo.

Isto pode ser explicado baseado na curva de produção de H_2O_2 , nota-se que a produção máxima deste composto com eletrodo comercial foi de aproximadamente 64 % e com eletrodo modificado em aproximadamente 86 %, assim neste último caso houve uma

maior produção do $\cdot\text{OH}$, o que propiciou uma facilidade na degradação dos BTXs, nos minutos iniciais, com decaimento rápido de concentração, e a partir dos 10 e 15 min para as Figura 32 (a) e (b), respectivamente, as concentrações variaram com uma taxa reduzida de degradação até o final do experimento.

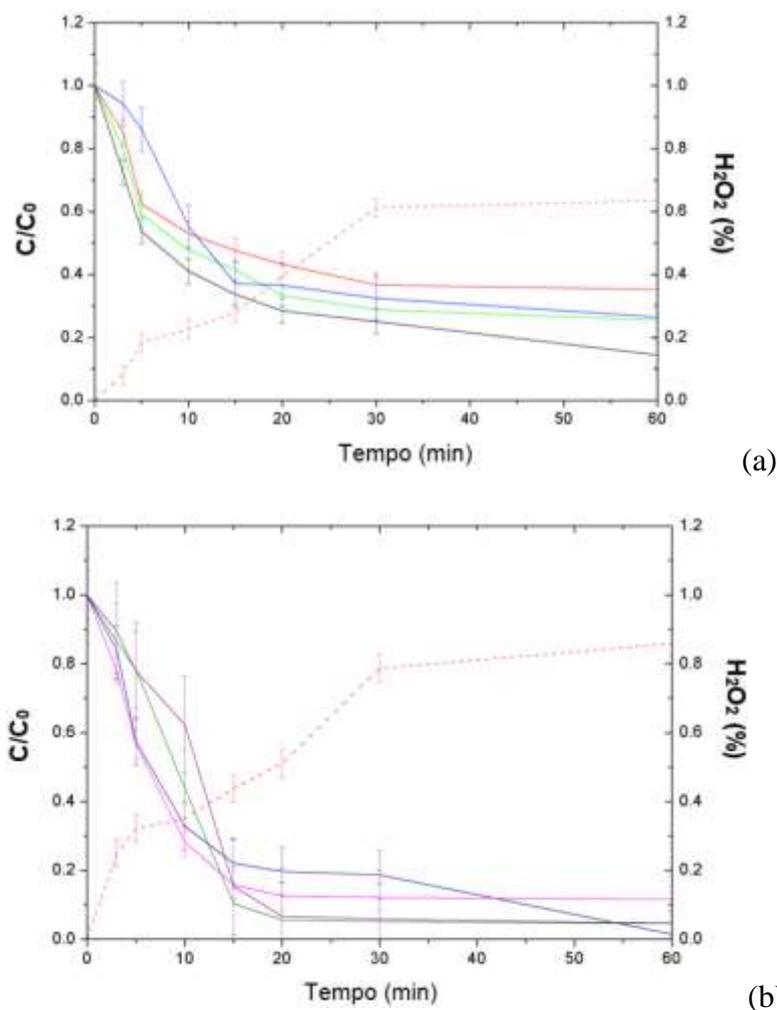


Figura 32: Degradação dos BTXs no compartimento catódico em função de tempo e da produção de H_2O_2 (%) nas condições de $I = 0,32 \text{ A}$, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ com (a) eletrodo RVG 4000 comercial para (—) benzeno, (—) tolueno, (—) xileno (m+p), (—) xileno (o) e (---) H_2O_2 e com (b) eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ para (---) benzeno, (---) tolueno, (---) xileno (m+p), (---) xileno (o) e (---) H_2O_2

Analisando os percentuais de degradação da literatura de TUBURTIUS *et al.*, (2009), observou-se que eles alcançaram uma degradação de BTXs de aproximadamente 90 %, em 90 min de reação, com identificação dos compostos fenólicos formados. Já ES'HAGHI *et al.*, (2011), utilizaram fibra de carbono revestida com polipropileno pela técnica sol-gel, eles obtiveram uma degradação de BTXs entre 74 e 87 % em 60 min de reação.

SIMANTIRAK *et al.*, (2013) utilizaram concentração inicial de BTXs 10 ppm, pH 4,93 e leitura das análises em CG-MS, eles mostraram valores de degradação em torno de 70 % dos BTXs, e (DONAIRE *et al.*, 2007) que mostrou uma degradação de 94 % em 120 min de reação pelo tratamento de fotodegradação, com tempo de residência 9,5 min, vazão de recirculação de 280 mL min⁻¹ e 10 ppm de concentração inicial de BTXs. Ainda assim, DONAIRE *et al.*, (2007) ainda afirmaram que somente o benzeno não alcançou o limite da legislação vigente para águas subterrâneas e superficiais, embora tendo atingido 95,9% de remoção.

5.4 Degradação BTXs via EF

O uso do processo EF tem a finalidade de potencializar a ação do agente oxidante com o catalisador Fe²⁺ na degradação dos compostos orgânicos, segundo estudos de NEYENS e BAEYENS (2003).

Sendo assim, foi utilizada a concentração de 0,5 mM de íons Fe²⁺ para o estudo da degradação dos BTXs, mais uma vez a discussão será sobre todos os compostos orgânicos, e as Figuras serão baseadas na degradação do benzeno, porém as Figuras do tolueno, xileno (m+p) e xileno (o), estão no Anexo III, Figura 42.

A Figura 33 correlaciona a degradação do benzeno entre os processos com e sem uso de Fe²⁺ com feltro RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}. Na Figura 33 (a) estão representadas as curvas de degradação de benzeno, em 60 min do processamento, somente com H₂O₂, observa-se então que o comportamento de degradação foi igual até os 5 min iniciais, a partir deste ponto, houve uma diferença na velocidade de degradação favorecendo mais a condição de processamento com o uso do eletrodo RVG 4000 modificado. Analogamente, nas mesmas condições experimentais. A Figura 33 (b) mostra o comportamento da degradação com feltro RVG 4000 e feltro RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} no processo químico e EF, onde também é exibida a melhor curva eletroquímica para o processo EF eletrodo recoberto com óxidos metálicos, com aproximadamente 100 % de remoção do benzeno.

Comparando os processos H₂O₂ e EF sem óxidos, observa-se que na Figura 33 (a) o comportamento cinético das curvas de degradação do RVG 4000 modificado foram acentuadas a partir dos 20 min iniciais, chegando a quase 90 % de remoção do benzeno no EF, e 80 % de remoção no processo H₂O₂, isto acontece devido à presença do catalisador íon

Fe^{2+} para o aumento na produção de H_2O_2 na superfície do eletrodo Equação 1, o que potencializa o efeito oxidante do $\cdot\text{OH}$ eletrogerado continuamente, e conseqüentemente a regeneração deste catalisador no meio reacional pela Equação 10.

As análises, nas mesmas condições também foram realizadas para o tolueno, xileno (m+p) e xileno (o), com os resultados encontrados mais eficientes também foram com aplicação do processo EF e uso do eletrodo de feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, conforme Figuras no Anexo III, Figuras 39 (a), 39 (b) e 39 (c), com mais de 90 % de degradação dos compostos nos 20 minutos iniciais.

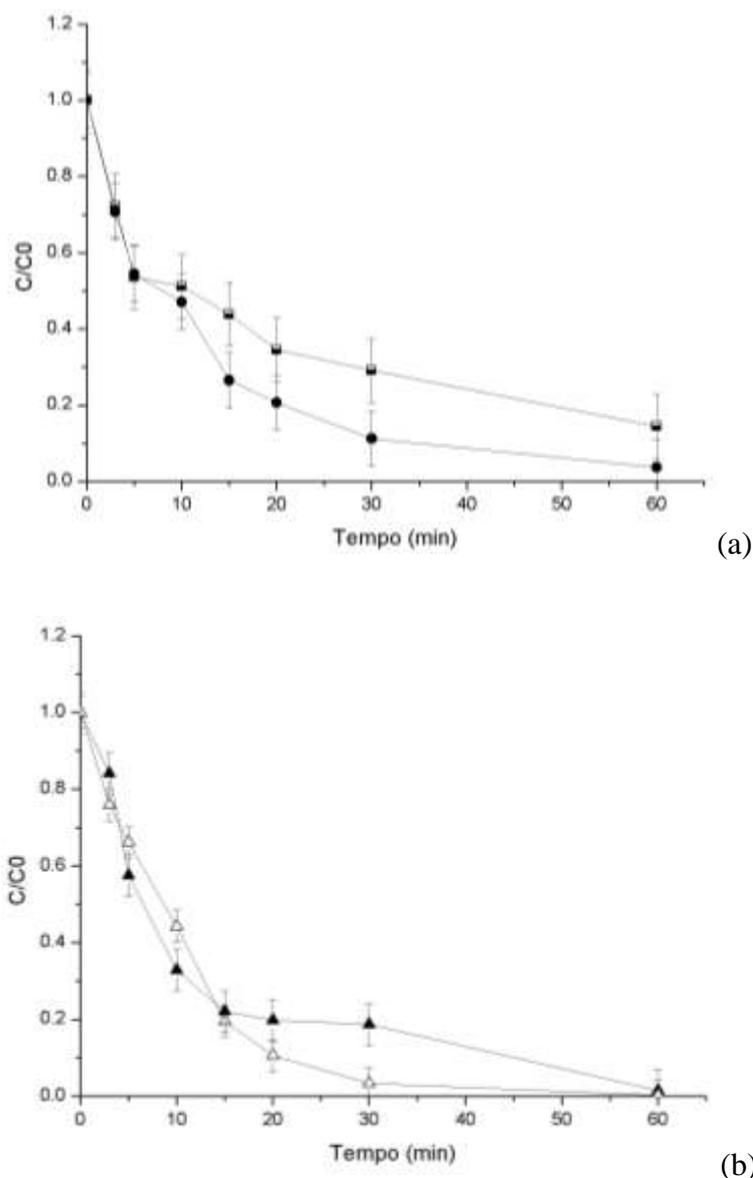
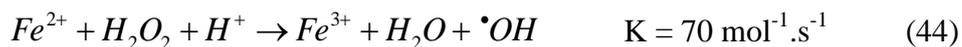


Figura 33: Representação das curvas de degradação de Benzeno em $I = 0,32 \text{ A}$, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$, concentração inicial de benzeno 10 ppm, em 60 min de processamento para (a) em presença de H_2O_2 com feltro RVG 4000 (■) e feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ (●) e (b) em presença de EF com 0,05 mM de Fe^{2+} com feltro RVG 4000 (▲) e feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ (△).

Esta interação entre o Fe^{3+} e os $\cdot OH$ em meio ácido na degradação do benzeno é explicada por SÍRES *et al.*, (2010), nesse trabalho relatam que o Fe^{3+} age como agente oxidante dos radicais $R\cdot$ proveniente da ação do $\cdot OH$ sobre a matéria orgânica em estudo. Ainda segundo estes pesquisadores no processo EF, também ocorrem reações de regeneração de Fe^{2+} que, juntamente com o H_2O_2 gerado, oxidam os BTXS, neste caso o benzeno, Equação 44.



Vale ressaltar que para uma melhor eficiência do processo EF com o íon Fe^{2+} , deve haver uma rápida regeneração do íon no meio, sendo esta reação favorecida pelos eletrodos, (RVG 4000 com e sem recobrimento de óxidos metálicos).

Na literatura pode-se encontrar explicações para as reações com EF, no entanto, nos trabalhos de HU *et al.*, (2006) é explicado que em eletroquímica, no caso do feltro modificado com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$, e devido a presença em maior proporção do RuO_2 , acontece um armazenando densidades de energia, e com isso um elevado desprendimento de O_2 . Associando os estudos de HU *et al.*, (2006) com os dados obtidos nesta tese, infere-se que de fato o maior rendimento em termos de aproveitamento de degradação da reação dar-se-á pela presença dos óxidos metálicos no eletrodo, e ademais, a presença do Fe^{2+} potencializa mais ainda a ação e degradação dos poluentes orgânicos. Como mostrado nos experimentos de eletrogeração de H_2O_2 , o feltro com tais óxidos é mais resistente e eletroquimicamente mais ativos nos processos propostos nesta.

BRILLAS *et al.*, (2008) utilizaram o processo de EF para degradar o corante índigo, com 0,5 mM de Fe^{2+} , ISARAIN-CHÁVES *et al.*, (2010) estudaram a eletrogeração de H_2O_2 com feltro de grafite no processo EF com 0,5 mM Fe^{2+} na condição experimental de 12 mA, para degradar Atenolol, foi observado que, com a adição do Fe^{2+} aumentou a produção $\cdot OH$ e a cinética da reação foi de pseudo primeira ordem. No entanto, esse aumento da produção de H_2O_2 em presença dos íons Fe^{2+} , provocou o efeito negativo com formação de reações indesejáveis no sistema, fato explicado pelo aumento da velocidade da reação de produção do H_2O_2 e recombinação deste com $\cdot OH$ presente no processo, gerando a formação de H_2O (PANIZZA e OTURAN, 2011). Estes mesmos pesquisadores então utilizaram 0,2 mM de Fe^{2+} para degradação do corante vermelho Alizarina com feltro de grafite comercial com cinética de decaimento de primeira ordem.

A Tabela 11 mostra os dados experimentais das análises de degradação dos BTXs no processo EF com 0,5 mM de Fe^{2+} como catalisador. Através desta observa-se que os valores

de degradação de BTXs em intensidade de corrente 0,32 A, concentração inicial dos BTXs 10 ppm e vazão de 8 L h⁻¹ no compartimento catódico do reator com RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} apresentou maiores percentuais de degradação, quando comparados com os dados do feltro RVG 4000 comercial, sob as mesmas condições experimentais, a diferença do percentual aproximado de degradação de cada poluente orgânico foi benzeno 4,5 %, tolueno 4,16 %, xileno (m+p) 28,50 % e xileno (o) 21,4 % a mais que o feltro RVG 4000 puro.

Tabela 11: Degradação dos BTXs com concentração inicial de 10 ppm, I = 0,32 A e Q_v = 8 L h⁻¹ no compartimento catódico do reator, utilizando 0,5 mM de Fe²⁺ com feltro RVG 4000 comercial e feltro RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}.

Tipo de feltro de grafite RVG 4000	Poluente orgânico	Concentração final BTXs g L⁻¹	% de degradação
Comercial	Benzeno	0,3405	96,38
	Tolueno	0,5931	93,61
	Xileno (m+p)	2,0886	74,98
	Xileno (o)	2,1902	77,70
Recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}	Benzeno	0,0281	99,71
	Tolueno	0,2019	97,86
	Xileno (m+p)	0,3465	96,30
	Xileno (o)	0,276	94,30

Analogamente aos testes realizados com o RVG 4000 comercial, a Figura 34 mostra os picos cromatográficos com o BTXs nas condições mais favoráveis para a eletrogeração de H₂O₂ e degradação dos compostos orgânicos, em feltro RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}. Observa-se que, igualmente à Figura 31 existe espaços definidos com tempo de retenção específico dos compostos do benzeno, tolueno e xileno (m+p) e xileno (o), respectivamente. Observe nesta Figura que praticamente nos 30 min finais, não são evidenciados picos cromatográficos.

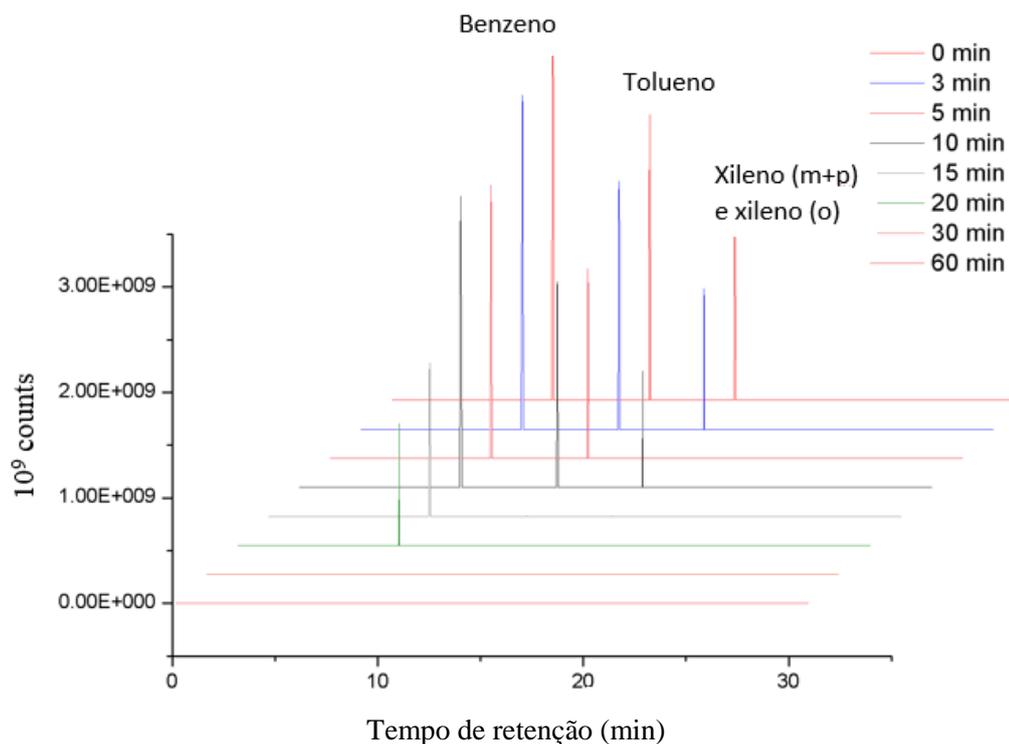


Figura 34: Cromatograma de degradação de BTXs em $I = 0,32 \text{ A}$, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$, [BTXs] 10 ppm com eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$.

Os dados apresentados mostram uma alta influência do íon Fe^{2+} nas reações, fato explicado pela especiação do íon, ou seja, pela transformação deste em diferentes formas ou espécies, em que um elemento existe e se modifica num sistema reacional.

5.4.1 Modelagem do sistema

De uma forma generalizada, a modelagem que melhor expressa os resultados da equação exponencial deste processo degradativo dos BTXs, no tanque de mistura em um sistema de fluxo contínuo de reciclo fechado, é expressa na Equação 46, onde é obedecida a lei da velocidade integrada.

$$Y = A_1 \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + Y_0 \quad (45)$$

$$\frac{C}{C_0} = A_1 \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right) + Y_0 \quad (46)$$

Pelo fato da complexidade das reações eletroquímica e químicas, paralelas e em série dos produtos e coprodutos gerados em um sistema em série de circuito fechado, não foi

possível analisar a cinética e taxa de reação de uma forma individualizada, porém, baseado na equação modelada que é similar ao modelo da equação obtida através do balanço de massa efetuado nos dois reatores que compõem o sistema (PFER e CSTR), podemos concluir, observando a Figura 35 (a), onde temos $X_a(t)$, sendo a variação da taxa de conversão em função do tempo no processo degradativo com a geração de H_2O_2 para os dois tipos de eletrodo, nas condições fixas de vazão, intensidade de corrente e concentração de BTXs, que a resposta mais favorável para o processo de degradação do benzeno, em termos de eficiência de resposta em comparação com a modelagem proposta, foi com o feltro modificado, sendo observa da proximidade das curvas experimental e teórica.

Fato também visto no Anexo III, Figura 43, que representa o comportamento do modelo de Walsh para os compostos tolueno, xileno (m+p) e xileno (o), nas mesmas condições experimentais, as curvas experimentais foram quase que sobrepostas à curva do modelo sugerido neste trabalho, o que resulta na conclusão de uma boa correlação entre a teoria (Modelo) e a prática (proposta da tese).

Assim, analisando a Figura 35 (b), nas mesmas condições, alterando apenas o processo para EF, observa-se que a degradação que mais se sobrepôs ao modelo estimado de Walsh foi também com o feltro modificado. Fato este explicado pelo aumento da rugosidade das fibras, elevando assim a área de atividade eletroquímica.

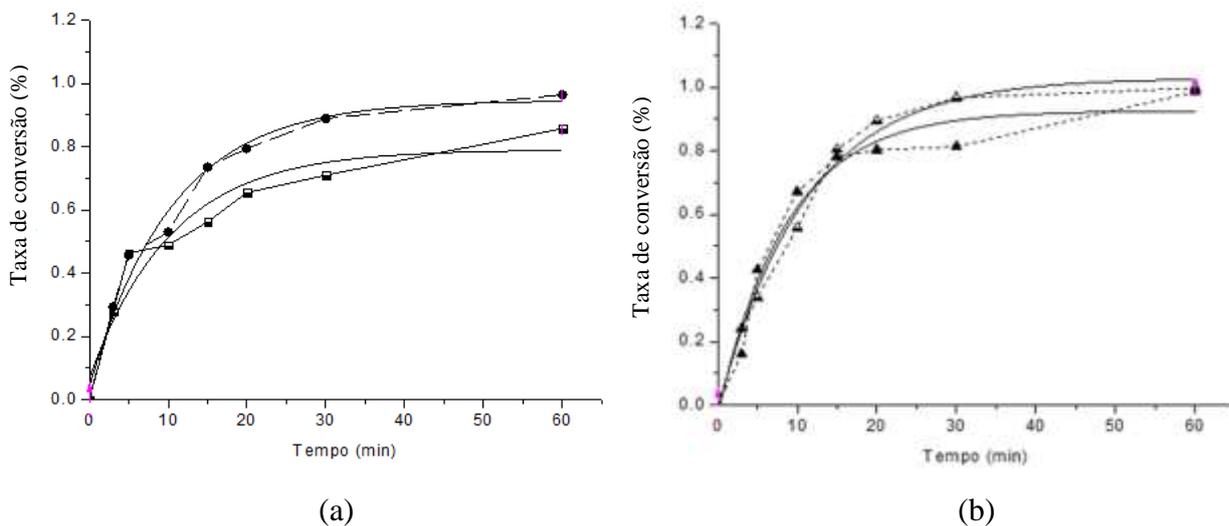


Figura 35: Modelo de Walsh para o processo de degradação do benzeno, nas condições operacionais $I = 0,32 \text{ A}$, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e concentração do benzeno inicial 10 ppm, no processo (a) (■) com H_2O_2 e RVG 4000, (●) com H_2O_2 e RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$, e (b) (▲) com EF e RVG 4000 comercial e (△) com EF e RVG 4000 recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1}$ em (---) modelagem dos processos.

Na Figura 35 observa-se que o modelo matemático ajustado é similar ao experimental. Na Tabela 12 estão descritos os dados da análise exponencial para as Figura 35 (a) e (b), podendo ser visto que, os coeficientes de correlação R^2 para a curva de degradação do benzeno, que apresentou maior confiabilidade foi justamente o da curva do tratamento do benzeno no processo EF com o eletrodo modificado. PANIZZA e OTURAN (2011), também estudaram o comportamento dos coeficientes de correlação obtendo valores na ordem de 0,94, superior ao trabalho de COELHO *et al.*, (2006) que apresentou R^2 igual a 0,64.

Tabela 12: Dados da análise exponencial da degradação do benzeno com concentração inicial de 10 ppm, $I = 0,32$ A e $Q_v = 8$ L h⁻¹ com RVG 4000 comercial e RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}, pelos processos H₂O₂ e EF.

	H ₂ O ₂		EF	
	RVG 4000	RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}	RVG 4000	RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}
Y ₀	0,79	0,94	0,92	1,03
A ₁	-0,72	-0,90	-0,95	-1,04
t ₁	10,42	10,49	8,69	10,97
R ²	0,913	0,975	0,960	0,989

Diante dos experimentos químico e eletroquímico, com os eletrodos comercial e modificados com óxidos, associados às condições hidrodinâmicas de intensidade de corrente 0,32 A e vazão 8 L h⁻¹ para degradação dos BTXs que o eletrodo mais eficaz foi RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}, devido principalmente o aumento de aproximadamente 250 vezes da sua área eletroativa, ainda observando este eletrodo, e associando com os testes de concentração inicial de BTXs, observamos que o aumento da vazão de 7 para 8 L h⁻¹ promoveu a formação de \cdot OH, facilitando o processo de degradação de BTXs, no entanto, ao elevar a vazão para 9 L h⁻¹, houve uma redução na taxa de degradação e velocidade da reação, isto possivelmente pelas bolhas contendo O₂ que, com o aumento da vazão se formaram em maior proporção na superfície do eletrodo, no reator, impedindo ou bloqueando a ação deste sítio ativo, reduzindo assim a sua eficiência na degradação.

SHENG *et al.*, (2014) estudaram os ângulos de contato entre uma gota depositada no cátodo sem revestimento, e sua influência nos processos com H₂O₂ com variação da tensão, para os autores a vida útil do cátodo é um fator preponderante, sua vida mais longa foi proposta

pelo revestimento com prova de umidade. É importante avaliar o tempo de meia-vida para garantir uma maior capacidade de transporte de corrente, e assim promover mais a produção de H_2O_2 ou degradação de compostos.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

Observando os resultados obtidos para este trabalho, pode-se concluir que, com o feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$, houve maior percentual de produção de H_2O_2 com degradação dos BTXs mais eficiente, atingindo praticamente 90 % de degradação nos 20 minutos iniciais da reação, nas condições de intensidade de corrente 0,32 A e vazão 8 L h⁻¹. Quando foi acrescido o íon ferroso como catalisador, este percentual aumentou para praticamente 99 % de degradação destes compostos, devido a maior área eletroativa deste eletrodo, aproximadamente 250 vezes a mais do que o RVG 4000.

Estes dados corroboraram com as condições apresentadas nos experimentos com os processos químicos, em comparação com a modelagem do sistema, o coeficiente de correlação, R^2 na maioria dos casos, mostrou-se acima de 0,95 o que demonstra que o processo EF aplica-se bem para este tipo de efluente.

O consumo de energia também foi outro parâmetro essencial. Observou-se que o consumo reduziu de 0,6043 para 0,3251 KWh L⁻¹, nos eletrodos comercial e modificado, respectivamente, com menor custo para as reações de produção de H_2O_2 nas mesmas condições de vazão e intensidade de corrente com RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$, com gasto por hora de R\$ 11,88 com uma produtividade máxima alcançada de 979,2 kg m⁻³h⁻¹ para o eletrodo RVG 4000 e 2570 kg m⁻³h⁻¹ com o eletrodo modificado.

Outro fator importante para destacar é que, mesmo com os estudos da literatura para degradação dos BTXs serem em torno de 10 ppm, quando aplicamos uma concentração mais elevada dos BTXs na mistura de efluente sintético, também obtivemos resultados satisfatórios e dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA, a única exceção foi o benzeno, por ser mais recalcitrante.

Diante de todo o exposto, levando em consideração todas as condições apresentadas para o desenvolvimento desta tese e os resultados obtidos, podemos concluir que o feltro RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,90}-(\text{SnO}_2)_{0,10}$, é mais uma opção para a produção de H_2O_2 *in situ*, com maior promoção para estas reações, e quanto ao problema ambiental da contaminação das águas subterrâneas, destacado inicialmente neste trabalho, podemos inferir que ambos processos (químico, com utilização do H_2O_2 e eletroquímico, utilizando o Fe^{2+} como catalisador) podem ser aplicados para a

descontaminação destas águas, com custo mais baixo para o processo eletroquímico, e com maior potencial de degradação dos poluentes orgânicos – BTXs.

Sugestões para trabalhos futuros

- Propor um tratamento do benzeno, após o processo EF com filtro de adsorção (refino da remoção) do efluente final por 2 vezes, a fim de atender a Resolução CONAMA 396/2008 e com a Portaria 1.469/2000;
- Associar o tratamento dos compostos com a radiação solar ou artificial, para potencializar a degradação dos mesmos;
- Analisar a formação dos intermediários até sua mineralização completa, com testes toxicológicos.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABLAT, H.; YIMIT, A.; MAHMUT, M.; ITOH, K. Nafion Film/K⁺-Exchanged Glass Optical Waveguide sensor for BTXS Detection. *Analysis Chemical.*, 80, pg.7678–7683, 2008.

AGLADZE, G.R.; TSURTSUMIA, G.S.; JUNG, B-I, KIM, J.S.; GORELISHVILI, G. The “In-cell” and “Ex-cell” Fenton treatment of phenol, 4-chlorophenol and aniline. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, pg. 375-383, 2007.

AIVALIOT, M.; PAPOULIAS, P.; KOUSAITI, A.; GIDARAKOS, E. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 117, pg. 207–208, 2012.

ALVAREZ-GALLEGOS, A. e PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochimical Acta*, 44, pg. 853-861, 1998.

AMIRI, S. A.; BOLTON, R. J. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 37, pg.787–798, 1997.

BADELLINO, C.; RODRIGUES, C.A. e BERTAZOLLI, R. Oxidation of herbicides by in situ synthesized hydrogen peroxide and fenton’s reagent in an electrochemical flow reactor: study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (4), pg. 451-459, 2007.

BOVERIS, A.; OSHINO, N.; CHANCE, B. The cellular production of hydrogen peroxide. *Journal of Biochemical*. 128, pg 617-630, 1972.

BOVERIS, A. e CHANCE, B. The Mitochondrial Generation of Hydrogen Peroxide general properties and effect of hyperbaric oxygen. *Journal Biochemical*. 134, pg. 707-716, 1973.

BRASIL; Portaria n° 518, Ministério da Saúde: Brasília, 2004.

BRILLAS, E.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; ARIAS, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS F. Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a DDB anode and electrogenerated H₂O₂ with Fe(II) and UVA light as catalysts, *Portugalia e Electrochimica Acta*, 26, pg 15-46, 2008.

BRILLAS, E.; SIRÉS, L.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*. 109, pg. 6570-6631, 2009.

BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*. 109, 6570–6631, 2009.

BRITTO-COSTA, P. H.; PEREIRA-FILHO, E. R.; RUOTOLO, L. A. M.; Copper electrowinning using a pulsed bed three-dimensional electrode, *Hydrometallurgy*, v 15, pg. 144-145, 2014.

BURKE, L.D. e WHELAN, D.P. Behavior of ruthenium anodes in base, *Journal of electroanalytical chemistry*, 103 (2), pg. 179-187, 1979.

CAO,L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 53, p. 2177–2182, 2008.

CHOI, S. H.; KIM, J. S.; YOON, Y. S. Fabrication and characterization of SnO₂-RuO₂ composite anode thin film for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 50, pg 547–552, 2004.

CHOU, J.; ILGEN, T.J.; GORDON, S.; RANASINGHE, A.D.; MCFARLAND, E.W.; METIU, H.; BURATTO, S.K.J. Investigation of the enhanced signals from cations and dopamine in electrochemical sensors coated with Nafion. *Electroanalytical Chemical*. 632, pg. 97-101, 2009.

COELHO, A.; CASTRO, A.V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JUNIOR, G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 137, pg. 178–184, 2006.

COMNINELLIS, Ch. e DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal de Chimie physique*, v 9, pg. 673, 1996.

CONAMA 396/2008. Disponível em: www.conama.com.br. Acessado em: 04 ago 2013.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSÁRIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation. *Environmental Science & Technology*, 45, pg. 3422-3429, 2011.

COSTA, L.P. **Controle morfológico de nanopartículas de prata e nanoestruturas do tipo caroço casca Ag SnO₂**. Tese apresentada na Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP, Brasil. 2011.

COSTA, F.R. **Preparação e caracterização de filmes de β -pbo₂ suportados em tecido de carbono do tipo sarja para uso como anodos permeáveis a fluidos em reatores do tipo filtro-prensa**. Dissertação apresentada na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, BRASIL, 2011.

CUI, G.; ZHOU, X.; ZHI, L.; THOMAS, A.; MÜLLEN, K. Carbon/nanostructured Ru composites as electrodes for supercapacitors. *New Carbon Materials*, 22: pg. 302-306, 2007.

DA POZZO, A.; DI PALMA, L.; MERLI, C.; PETRUCCI, E. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, pg. 413-419, 2005.

DA SILVA, L.M.; FRANCO, D.V.; SOUSA, L.G.; e GONCALVES, I.C. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. *Journal Applied Electrochemistry*, 40 (4), pg. 855-864, 2010.

DEVADAS, S.; ZARITSKAYA, L.; RHEE, S.G.; OBERLEY, L.; WILLIAMS, M.S. Discrete Generation of Superoxide and Hydrogen Peroxide by T Cell Receptor

Stimulation: Selective Regulation of Mitogen-Activated Protein Kinase Activation and Fas Ligand Expression. *Journal of Experimental Medicine*. 195, pg 59-70, 2002.

DEVLIN, H. R., HARRIS, I. J., Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 23, pg. 387 1984.

DO CARMO, D.R.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N.R. Electrocatalysis and Determination of Ascorbic Acid Through Graphite Paste Electrode Modified With Iron Nitroprusside, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22, pg. 71-79, 2004.

DONAIRE, P. P. R.; Moraes, S. G.; DURAN, N. Heterogeneous photocatalysis and its application. *Catalysis and Photochemistry in Heterogeneous Media*. 1ed. *Kerala: Research Network*, 1, pg. 115-139, 2007.

EISENBERG, G. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 15, pg. 327–328, 1943.

ELBAUM, L. K.; WITMER, M.; YEE, D. S. Characterization of reactively sputtered ruthenium dioxide for very large scale integrated metallization. *Applied Physics Letters*, 50: pg. 1879-1881, 1987.

EPA – OFFICE OF COMPLIANCE, *Profile of The Petroleum Refining Industry*, Washington, D.C., EPA, 1995.

ES'HAGHI, Z.; EBRAHIMI, M.; HOSSEINI, M. Optimization of a novem method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in hair and waste water sample by carbon nanotubes reinforced sol-gel based hollow fiber solid phase microextraction and gás chromatography using factorial experimental design. *Journal of Chromatography A*, 1218, pg 3400-3406, 2011.

FAROU, M.H.E.; Método Pechini para preparação de nanopartículas. ISSN 2175-3067, 2011.

FENG, J.R. e JOHNSON, D.C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions-Fe-doped bata-lead dioxide electrodeposited on noble metals. *Journal Eletrochemical*, 137 (2), pg. 507-510, 1990.

FORNAZARI, A.L.T.; MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MOTHEO, A.J. Application of Electrochemical Degradation of Wastewater Comprising Mixtures of Phenol - Formaldehyde. *Key Elements for a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change*, 2009.

FORTI, J.C.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V.; BERTAZZOLI R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 601 (1-2), pg. 63-67, 2007.

FRANCO, D.V.; JARDIM, W.F.; BOODTS, J.F.C.; DA SILVA, L.M. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. *Clean*, 36, pg 34-44, 2008.

FRANCO, M.; CHAIREZB, I.; POZNYAKA, T.; POZNYAKC, A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *Journal of Environmental Management*. 36, pg. 34-44, 2008.

FRANCO, M., CHAIREZB, I., POZNYAKA. T., POZNYAKC. A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *Journal of Environmental Management*, 95, pg. 55-60, 2012.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G.S.; COUTINHO, C.F.B.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; MACHADO, S.A.S. *Química Nova*, 29, 105, 2006.

GARCIA-SEGURA, S.; GARRIDO, J.A.; RODRIGUEZ, R.M.; CABOT, P.L.; CENTELLAS F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of flumequine in acidic médium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Water Research*, 46, pg. 2067-2076, 2012.

GAROMA, T.; GUROL, M.D.; OSIBODU, O.; THOTAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*, 73, pg. 825–831, 2008.

GÜLTEKIN, I. e INCE, N.H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal Environmental Manage*, 85, pg 816-832, 2007.

HIDALGO, P., CASTRO, R.H.R, COELHO, A.C.V., Coelho and GOUVEA, D., Surface Segregation and Consequent SO₂ Sensor Response in SnO₂-NiO, *Chemical Materials*, 17(16), pg. 4149 (2005).

HU, C.C.; CHANG, K.H.; LIN, M.C.; WU, Y.T. Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrus RuO₂ for Next Generation Supercapacitors. *Nano Letters*, 6, pg. 2690–2695, 2006.

HUANG, G.; OUYANG, J.; BACYENS, W.R.G.; YANG, Y.; TAO, C. High-performance liquid chromatographic assay of dichlorvos, isocarbophos and methylparathion from plant leaves using chemiluminescence detection, *Analytica Chimica Acta*, 474, pg 21-29, 2002.

HUANG, S.W.; HYUN, S.H.L. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power sources*, 172, pg. 451-459, 2007.

HUANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 76, pg. 301–308, 2008.

HUANG, K-Y.; WANG, C-T.; CHOU, W-L.; SHU, C-M. Removal of polyvinyl alcohol using photoelectrochemical oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. *International Journal of Photoenergy*. 9 pg 1-9, 2013.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ARIAS, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R.M.; GARRIDO, J.A.; BRILLAS, E. Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, pg. 361–369, 2010.

ITO, M.; MURAKAMI, Y.; KAJI, H.; YAHIKOSAWA, K.; TAKASU, Y. Surface characterization of RuO₂-SnO₂ Coated Titanium Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 143, pg. 32, 1996.

- KAVITHA V, e PALANIVELU K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 170, pg. 83-95, 2005.
- KIM, H. K.; CHOI, S. H.; YOON, Y. S.; CHANG, S. Y.; Ok, Y. W.; SEONG, T. Y. Characteristics of RuO₂-SnO₂ nanocrystalline-embedded amorphous electrode for thin film microsupercapacitors. *Thin Solid Films*, 475, pg. 54 -57, 2005.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, pg 402-407, 2009.
- KOROLOGOS, C.A.; NIKOLAKI, M.D.; ZERVA, C.N.; PHILIPPOPOULOS, C.J.; POULOPOULOS, S.G. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 244, pg. 24-31, 2012.
- LEE, J.; HAN, S.; LEE, Y.; SONG, Y.; KIM, J.; PARK, K. RuO₂-SnO₂ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 506, pg.57-62, 2010.
- LI, C.; THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their com-posites: a review. *Composites Science and Technolo-gy*, v. 68, n. 6, pg. 1227-1249, 2008.
- LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. *Journal of Chemical Engineering*, 8(1), pg. 1-10, 2010.
- LI, H.; ZHANG, Q.; WANG, X.; MA, X.; LIN, K.; LUI, Y.; GU, J.; LU, S.; SHI, L.; LU, Q.; SHEN, T. Biodegradation of benzene homologues in contaminated sediment of the East China Sea. *Bioresource Technology*, 124, pg 129-136, 2012.
- LI, B.; ZAI, J.; XIAO, Y.; HAN, Q.; QIAN, X. SnO₂/C composites fabricated by a biotemplating method from cotton and their electrochemical performances. *CrystEngComm - Royal Society of Chemistry*, 16, pg. 3318-3322, 2014.

LIN, H.S. e HUANG, C.Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solutions by Macroreticular Resins, *Journal of Hazardous Material*, 70, pg. 21-37, 1999.

LOURENÇO, E.S.O.; CARDOSO, D.L.; MATEUS, F.H. Ação dos meios reativos peróxido de hidrogênio e carvão ativado na remediação de solos contaminados por BTEX. Engenharia Agrícola. Volume 30 nº.1, Jaboticabal, 2010.

MARCOLINO-JUNIOR, L.H.; JANEGITZ, B.C.; LOURENÇÃO, B.C.; FATIBELLO-FILHO, O. Anodic stripping voltammetric determination of mercury in water using a chitosan modified carbon paste electrode. *Journal Analytical Letters*, 40. pg. 3119-3128, 2007.

MCCREERY, R. L. Em *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., ed.; Dekker: New York, v. 17, pg. 221-374, 1991.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., e BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, pg. 105⁻¹45, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.; e ANDRADE, L. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Química Nova*, 34, pg. 850-858, 2011.

MAURITZ, K. e MOORE, R. State of understanding of Nafion. *Chemical Review*, 104, pg. 4535-4585, 2004.

MAZZEO, D.E.C.; LEVY, C.E.; ANGELIS, D.F.; MARIN-MORALES, M.A. BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. *Science of the total environment*, 408, pg 4334-4340, 2010.

MELLO, J.M.M.; BRANDÃO, H.L.; DE SOUZA, A.A.U.; SILVA, A.; SOUZA, S.M.A.G.U. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor Modeling and simulation. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 70, pg. 131-139, 2010.

MENÉNDEZ, J.C.F.; SÁNCHEZ, M.L.F.; URÍA, J.E.S.; MARTÍNEZ, E.F.; SANZ-MEDEL, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*. 415, pg. 9-20, 2000.

MIN, M.; MACHIDA, K.; JANG, J.H.; NAOI, K. Hydrous RuO₂/carbon black nanocomposites with 3D porous structure by novel incipient wetness method for supercapacitors. *Journal Electrochemical Societ*, 153, pg. 334-338, 2006.

MOLINER-MARTÍNEZ, Y.; HERRAEZ-HERNANDEZ, R.; VERDÚ-ANDRES, J.; CAMPÍNS-FALCÓ, P; GARRIDO-PALANCA, C.; MOLINS-LEGUA, C.; SECO, A. Study of the influence of temperature and precipitations on the levels of BTEX in natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 263, pg. 131-138, 2013.

MORAES, A.; ASSUMPCAO, M.H.M.T.; PAPAI, R.; GAUBEUR, I.; ROCHA, R.S.; REIS, R.M.; CALEGARO, M.L.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Use of a vanadium nanostructured material for hydrogen peroxide electrogeneration. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 719, pg. 127–132, 2014.

MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Management (Elmsford)*, 33, pg. 89-101, 2013.

MURRAY, R.W.; MOSES, P.R.; WIER, L. Chemically modified tin oxide electrode. *Analytical Chemistry, Washington*, 47 (12), pg.1882-1886, 1975.

NEYENS, E.; BAEYENS; J. A review of classic Fenton's peroxidation as advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98, pg. 33-50, 2003.

PANIZZA, M. e CERISOLA, G. Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109, pg. 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M. e OTURAN, M.A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta*, 56, pg 7084-7087, 2011.

PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form a capacitor. *US Patent* 3, 330697, 7 nov. (1967).

PERALTA-ZAMORA, P.G.; TIBURTIUS, E.R.L.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 126 (1-3), pg. 86-90, 2005.

PETROBRAS. Disponível em: www.petrobras.br. Acessado em 10 fev. 2015.

PLAKAS, K.V.; KARABELAS, A.J.; SKLARI, S.D.; ZASPALIS, V.T. Toward the development of a novel Electro-Fenton system for eliminating toxic organic substances from water. Part 1. In situ generation of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, pg. 13948-13956, 2013.

POCRIFKA, L.A. **Síntese e Caracterização de capacitores eletroquímicos à base de RuO₂** Tese apresentada a Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP, 2009.

RAHMAN, M.M. e JEON, I.C. Studies of electrochemical behavior of SWNT- film electrodes. *Journal Brazilian, Chemical Society*, 18, pg. 561-756, 2007.

RAZAKKADIR, A.; ABLAT, H.; AHMUT, M. Optical waveguide BTXS gas sensor based on polyacrylate resin thin film. *Envirometal Scienc. Technology*, 43, pg. 5113-5116, 2009.

REIS, R.M.; BEATI, A.A.G.F.; ROCHA, R.S.; ASSUMPCÃO, M.H.M.T.; SANTOS, M.C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M.R.V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in na electrochemical flow-by reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2), pg. 649-654, 2012.

REVISTA CONSCIENCIA. Disponível em: www.conscienciaomciencia.com. Acessado em: 23 out. 2013.

RIBEIRO, P.C.; COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI, R.H.G.A.; SASAKI, J.M.; LIRA, H.L. Synthesis of TiO₂ by the Pechini Method and photocatalytic degradation of methyl red. *Materials Research.*, 16(2) pg. 468-472, 2013.

ROSA, A.H.; FRACETO, L.F.; CARLOS, V.M. **Meio ambiente e Sustentabilidades**. Bookman Companhia Editora Ltda, 1ª Edição, Porto Alegre, 2012.

RUOTOLO, L.A.M. e GUBULIN, J.C. Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: kinetic and hydrodynamic study. *Brazilian journal of Chemical Engineering*, 19, pg. 105-118, 2002.

SALVADOR, T.; MARCOLINO JUNIOR, L.H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. *Química Nova*, 35, pg. 932-938, 2012.

SHENG, Y.; ZHAO, Y.; WANG, X.; WANG, R.; TANG, T. Electrogenation of H₂O₂ on a composite acetylene black – PTFE cathode consisting of a sheet active core and a dampproof coating. *Electrochimica Acta*, 133, pg. 414-421, 2014.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42 (13), pg. 2009-2012, 1997.

SIMANTIRAKI, F.; KOLLIAS, C.G.; MARATOS, D.; HAHLADAKIS, J.; GIDARAKOS, E. Qualitative determination and application of sewage sludge and municipal solid waste compost for BTEX removal from groundwater *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, pg 9-17, 2013.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.A. The deposition of nanostructured β -PbO₂ coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants. *Electrochemistry Communications*, 12, pg. 70-74, 2010.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Fundamentos de química analítica. 8ª edição, Thompson, São Paulo, 2006.

SOUZA, M.F.B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados À Eletroanálise: Uma Breve Abordagem, *Química Nova*, 20(2), 1997.

SOUZA, G.M.A.; LUZ, A.D.da ; MELLO, J.M.M ; SOUZA, A.A.U. Removal of Toxic Contaminants from Petrochemical Effluents using Adsorption and Biodegradation Processes. Sustainable water management in the tropics and subtropics and Case Studies in Brazil. *Kassel*, 1, pg. 1-20. 2011.

SOUZA, S.M.A.G.U.; LUZ, A.D.; SILVA, A.; SOUZA, A.A.U. Removal of Mono- and Multicomponent BTXS Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Engineering Chemistry Research*, 51, pg. 6461-6469, 2012.

STARKEBAUM, G. e HARLAN, J.M. Endothelial Cell Injury Due to Copper-catalyzed Hydrogen Peroxide Generation from Homocysteine. *Journal of Clinical Investigation*, 77, pg. 1370-1376, 1986.

SUN, X.; WANG, X.; QIAO, L.; HU, D.; FENG, N.; LI, X.; LIU, Y., HE, D. Electrochemical behaviors of porous SnO₂-Sn/C composites derived from pyrolysis of SnO₂/poly(vinylidene fluoride). *Electrochimica Acta*, 66, pg. 204-209, 2012.

SURI, R.P.S.; LIU, J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.L.; MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental. Research*, 65(5), pg. 665-73, 1993.

SZKLO, A.S.; ULLER, V.C.; BONFÁ, M.H.P. **Fundamentos do refino de petróleo tecnologia e economia** Editora Interciência, 3ª edição, 2012.

TECNOHIDRO. Disponível em: www.tecnohidro.com.br. Acessado em: 10 jul. 2013.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 126, pg 86-90, 2009.

TING, W.-P.; HUANG, Y-H.; LU, M-C. Catalytic treatment of petrochemical wastewater by electroassisted Fenton technologies, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 92, pg. 41-48, 2007.

TRAN, L.H.; DROGUI, P.; MERCIER, G. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *Journal of Hazardous Materials*, 164, pg 1118-1129, 2009.

TREMBLAY, M.L.; MARTIN, M.H.; LÉBOUIN, C.; LASIA, A.; GUAY, D. Determination of the real surface area of powdered materials in cavity microelectrodes by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochemical Acta*, 55, pg. 6283-6291, 2010.

VALIM, R.B.; REIS, R.M.; BEAT, A.A.G.F.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with *tert*-butyl-anthraquinone on carbon black support. *Carbon*, 61, pg. 236-244, 2013.

VIDACKOVIC, T. e CHRISTOV, M.; SUNDMACGER, K. A method for rough estimation of the catalyst surface area in a fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, pg. 213-225, 2009.

VILAR, E.O.; CAVALCANTI, E. B.; CARVALHO, H. R.; SOUSA, F. B. Cr (VI) electromechanical reduction using RVG 4000 graphite felt as the electrode. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20 (3), pg. 291-303, 2003.

WALSH, F.C.; A first course in electrochemical engineering. *The electrochemical consultancy*. England. (1993).

WANG, C.C.; HU, C.C. Electrochemical catalytic modification of activated carbon fabrics by ruthenium chloride for supercapacitors. *Carbon*, 43, pg. 1926-1935, 2005.

WANG X.; TANG D.; ZHOU J. Microstructure, morphology and electrochemical property of (RuO₂)₇₀(SnO₂)₃₀ mol% and (RuO₂)₃₀(SnO₂)₇₀ mol% coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 430, pg. 60-66, 2007.

WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P.; TEEL, A.L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials B*, 76, pg. 73–89, 2000.

XU, X; MILLER, L.; GRGICAK-MANNION, A.; BROOK, J.; WHEELER, A. Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment*, 61, pg. 305–315, 2012.

YAGHOUB, A.; FARDIN, A.; MOHAMMAD, H.; MILANI, R. Determination of BTEX compounds by dispersive liquid–liquid microextraction with GC-FID *Chromatographia*, 71, pg. 1137–1141, 2010.

YAMANAKA, I.; HASHIMOTO, T.; ICHIHASHI, R.; OTSUKA, K. Direct synthesis of H₂O₂ acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-growing-carbon-fiber by a H₂/O₂ fuel cell. *Electrochimical Acta*, 53, pg. 4824, 2008.

YAN, S.; QU, P.; WANG, H.; TIAN, T.; XIAO, Z. Synthesis of Ru/multiwalled carbon nanotubes by microemulsion for electrochemical supercapacitor, *Materials Research Bulletin*, 43, pg. 2818-2824, 2008.

YOKOSHIMA, K.; SHIBUTANI, T.; HIROTA, M.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y. Electrochemical supercapacitor behavior of nanoparticulate rutile-type $Ru_{1-x}V_xO_2$. *Journal of Power Sources*, 160, pg. 1480, 2006.

YONG, T.L-K. e MATSUMURAB, Y. Kinetics analysis of phenol and benzene decomposition insupercritical water. *Journal. of Supercritical Fluids* 87, pg. 73–82, 2014.

ZEYAUULLAH. M.; ATIF, M.; ISLAM, B.; ABDELKAFE, A. S.; SULTAN, P.; ELSAADY, M. A.; ALI, A. Bioremediation: A tool for environmental cleaning. *African Journal of Microbiology Research*. 3(6) pg. 310-314, 2009.

ZHANG, L.; SHAO, Z-G.; WANG, X.; YU, H.; LIU, S.; YI, B. The characterization of graphite felt electrode with surface modification for H_2/Br_2 fuel cell. *Journal of Power Sources*, 242, pg. 15-22, 2013.

ZHOU, L.; HU, Z.; ZHANG, C.; BI, Z.; JIN, T.; ZHOU, M. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. *Separation and Purification Technology*, 111, pg. 131–136, 2013.

ANEXOS

O anexo é composto por figuras e tabelas que forneceram subsídios para as discussões da degradação dos compostos orgânicos neste trabalho. Ele está dividido da seguinte forma: Anexo I (destinado ao processo de eletrogeração de H_2O_2), Anexo II (mecanismo da degradação do fenol até sua mineralização, principal composto orgânico formado pela degradação dos BTXs) e Anexo III (direcionado para os processos químicos e eletroquímicos para degradação dos BTXs). Ainda neste anexo, encontra-se tabelas com dados experimentais necessários para a interpretação das Figuras dos compostos orgânicos estudados.

ANEXO I

Curva de Calibração de H₂O₂

A curva de calibração de H₂O₂ mostra que existe uma linearidade entre a concentração e a absorvância da amostra, seguindo o que descreve a Lei de Lambert-Beer, no entanto, esta proporcionalidade na linearidade destoa inicialmente, como mostra a Figura 36. Partindo do ponto inicial até a concentração 0,1 mol L⁻¹, pode-se observar que nos dois pontos iniciais o gráfico gerou duas curvas, não estando no limite de confiabilidade da reta, porém a partir deste ponto, praticamente os resultados experimentais são ajustáveis à reta.

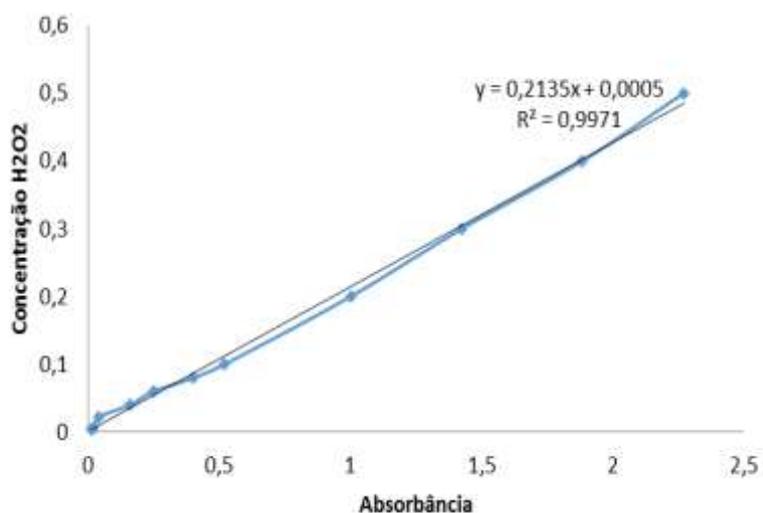


Figura 36: Curva de calibração de H₂O₂ utilizada para os experimentos de eletrogeração de H₂O₂.

ANEXO II

Mecanismo de Oxidação do Fenol

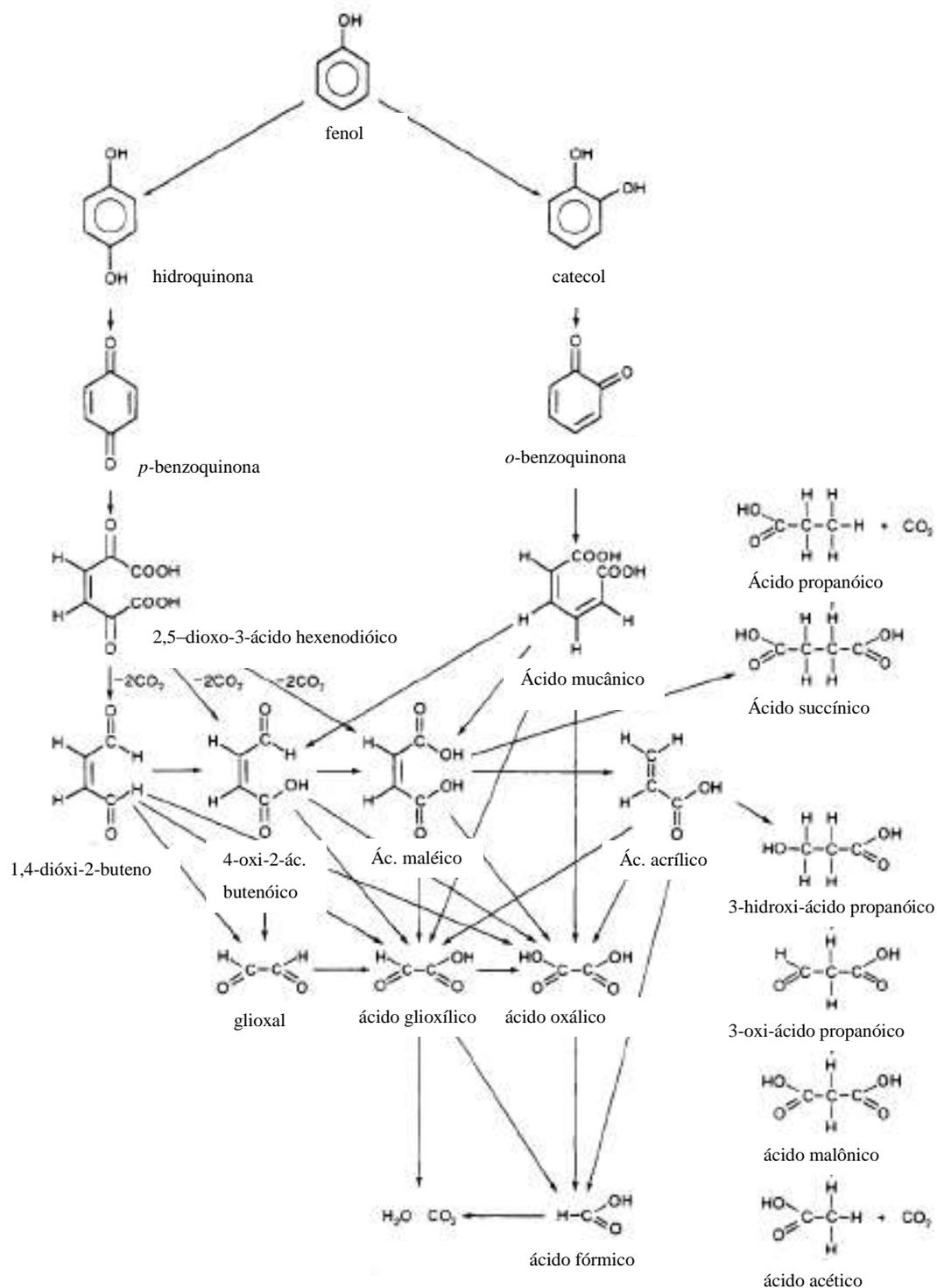


Figura 37: Mecanismo de oxidação do fenol com geração de CO_2 e H_2O .
 Fonte: Adaptado de DEVLIN e HARRIS, 1984.

ANEXO III

Variação da concentração normalizada do tolueno em função do tempo

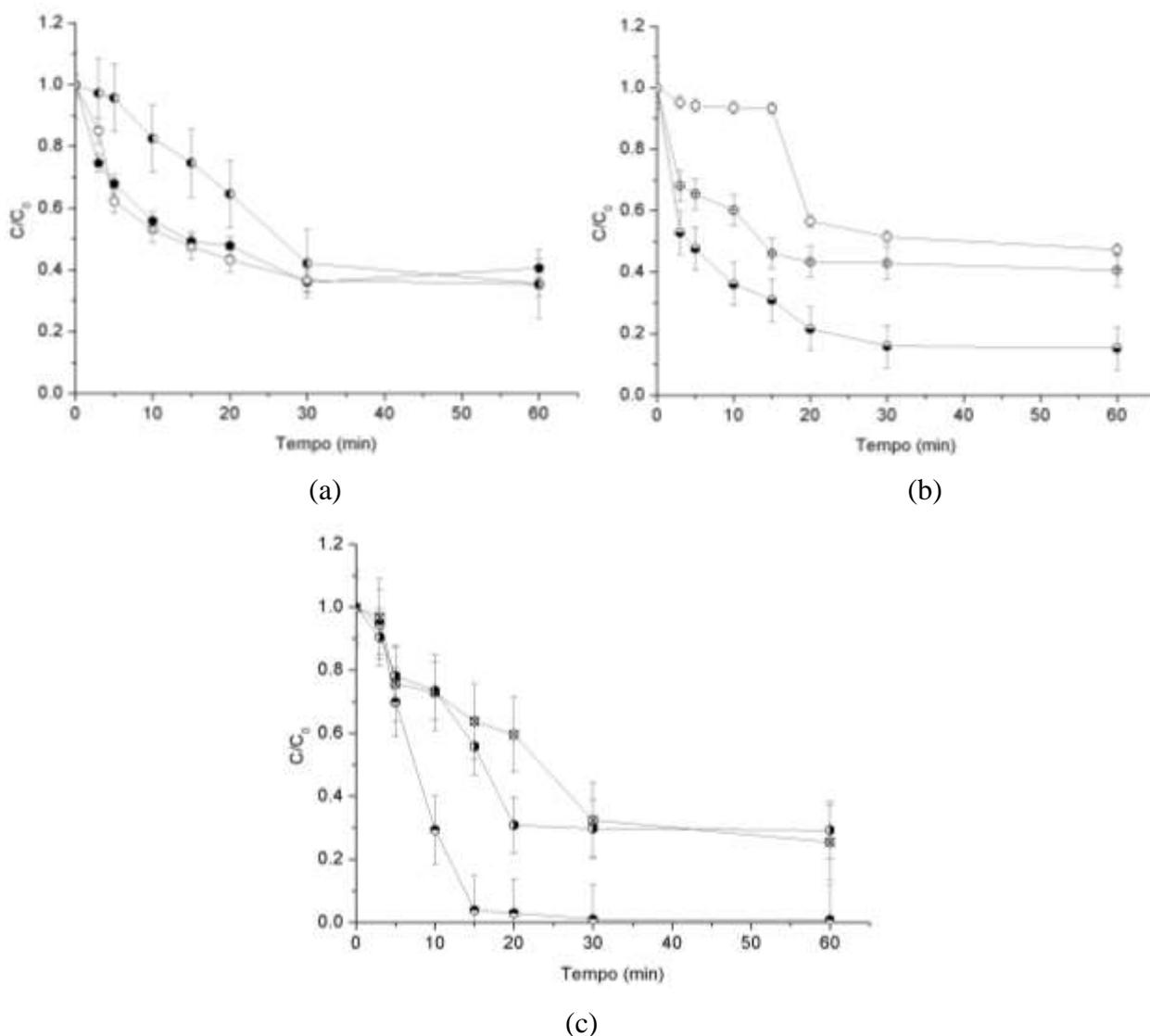
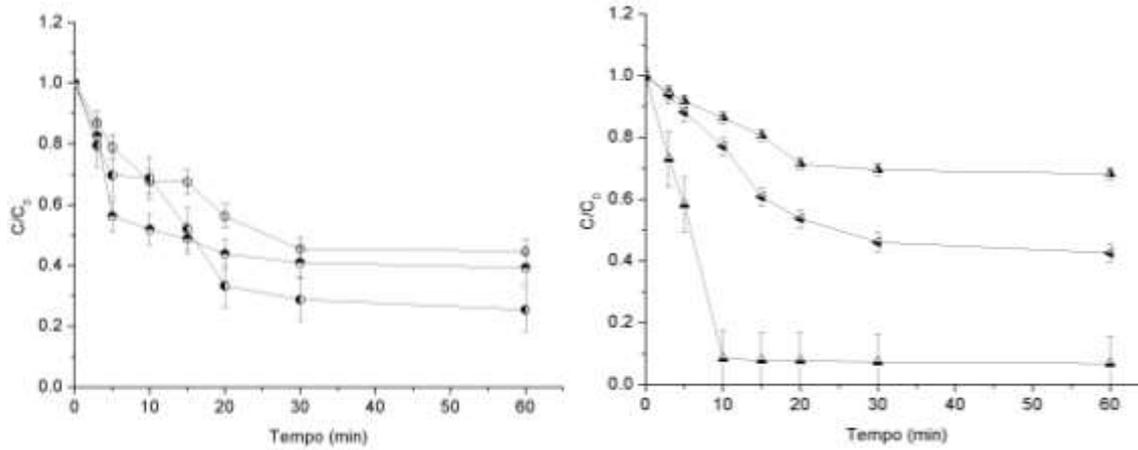


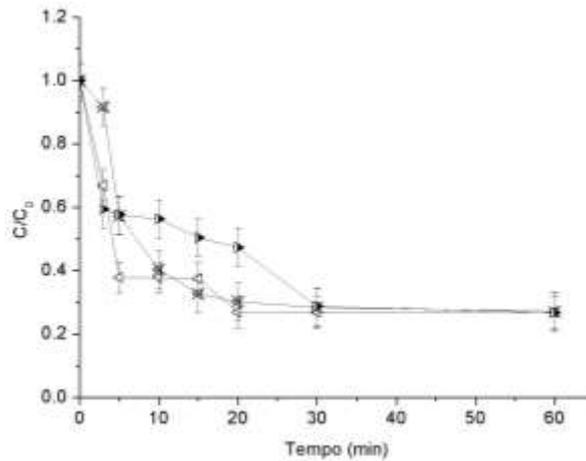
Figura 38: Comportamento da vazão Q_v em L h^{-1} na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, com RVG 4000 nas concentrações iniciais de tolueno em (a) 10 ppm com (●) $Q_v = 7 \text{ L h}^{-1}$ (○) $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e (●) $Q_v = 9 \text{ L h}^{-1}$ (b) 20 ppm com (○) $Q_v = 7 \text{ L h}^{-1}$ (○) $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e (●) $Q_v = 9 \text{ L h}^{-1}$ e (c) 40 ppm. com (●) $Q_v = 7 \text{ L h}^{-1}$ (●) $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e (⊗) $Q_v = 9 \text{ L h}^{-1}$

Variação da concentração normalizada do xileno (m+p) em função do tempo



(a)

(b)



(c)

Figura 39: Comportamento da vazão Q_v em $L h^{-1}$ na eletrogeração de H_2O_2 no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3, com RVG 4000 nas concentrações iniciais de xileno (m+p) em (a) 10 ppm com (\oplus) $Q_v = 7 L h^{-1}$ (\ominus) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e (\otimes) $Q_v = 9 L h^{-1}$ (b) 20 ppm com (\blacktriangle) $Q_v = 7 L h^{-1}$ (\triangle) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e (\blacktriangleleft) $Q_v = 9 L h^{-1}$ e (c) 40 ppm. com (\blacktriangleleft) $Q_v = 7 L h^{-1}$ (\otimes) $Q_v = 8 L h^{-1}$ e (\blacktriangleright) $Q_v = 9 L h^{-1}$

Variação da concentração normalizada do xileno (o) em função do tempo

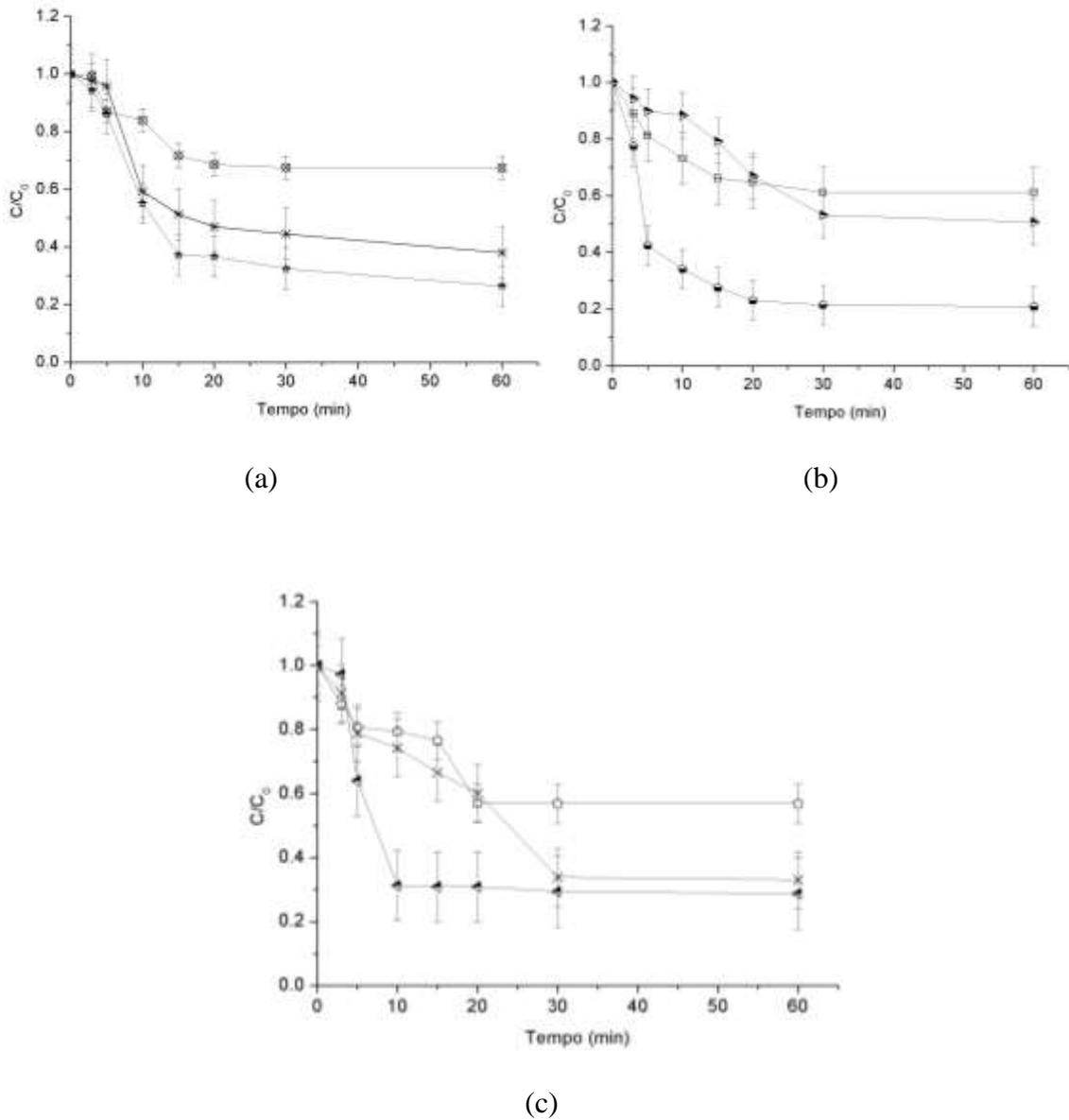
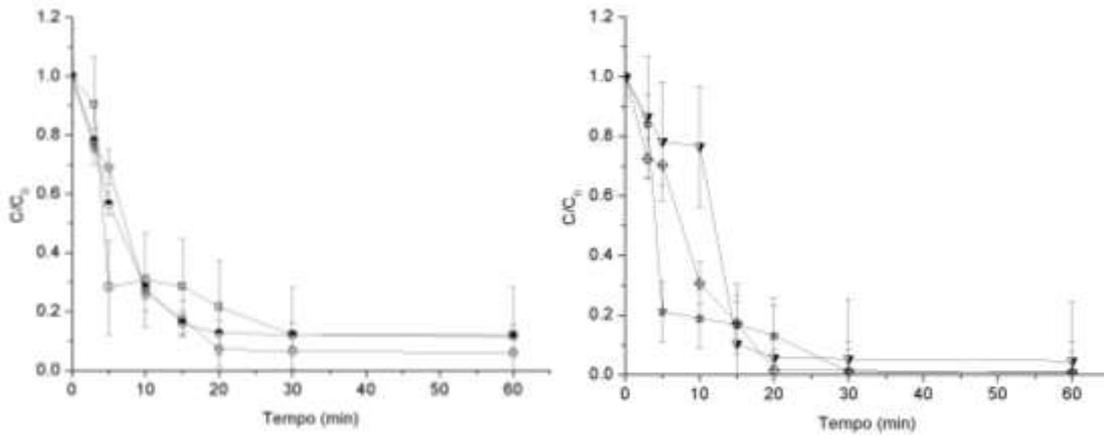


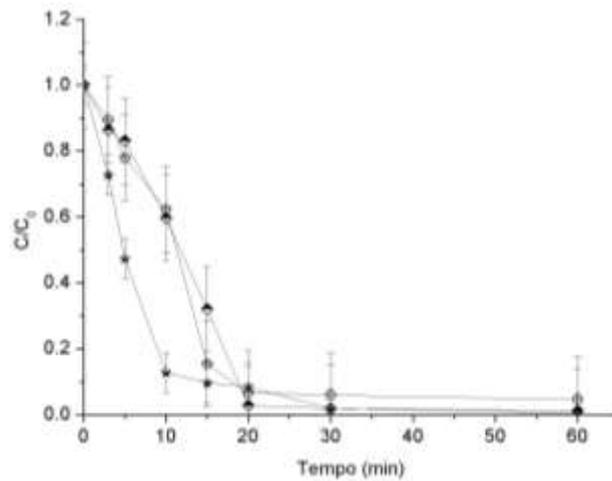
Figura 40: Comportamento da vazão Q_v em L h⁻¹ na eletrogeração de H₂O₂ no compartimento catódico, durante a eletrólise de 1 L de solução com 0,05 M de Na₂SO₄, pH 3, com RVG 4000 nas concentrações iniciais de xileno (o) em (a) 10 ppm com (◻) $Q_v = 7$ L h⁻¹ (★) $Q_v = 8$ L h⁻¹ e (⊗) $Q_v = 9$ L h⁻¹ (b) 20 ppm com (◻) $Q_v = 7$ L h⁻¹ (◼) $Q_v = 8$ L h⁻¹ e (◼) $Q_v = 9$ L h⁻¹ e (c) 40 ppm. com (◻) $Q_v = 7$ L h⁻¹ (◼) $Q_v = 8$ L h⁻¹ e (⊗) $Q_v = 9$ L h⁻¹

Variação da concentração normalizada do tolueno, xileno (m+p) e xileno (o) em função do tempo



(a)

(b)



(c)

Figura 41: Degradação dos compostos orgânicos nas condições experimentais $I = 0,32$ A, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$ e eletrodo RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ nas concentrações iniciais de (a) tolueno (\bullet) 10 ppm, (\blacksquare) 20 ppm e (\blacktriangle) 40 ppm, (b) xileno (m+p) (\blacktriangledown) 10 ppm, (\blacklozenge) 20 ppm e (\star) 40 ppm e (c) xileno (o) (\oplus) 10 ppm, (\blacklozenge) 20 ppm e (\star) 40 ppm

Variação da concentração normalizada do tolueno, xileno (m+p) e xileno (o) em função do tempo para os processos EF

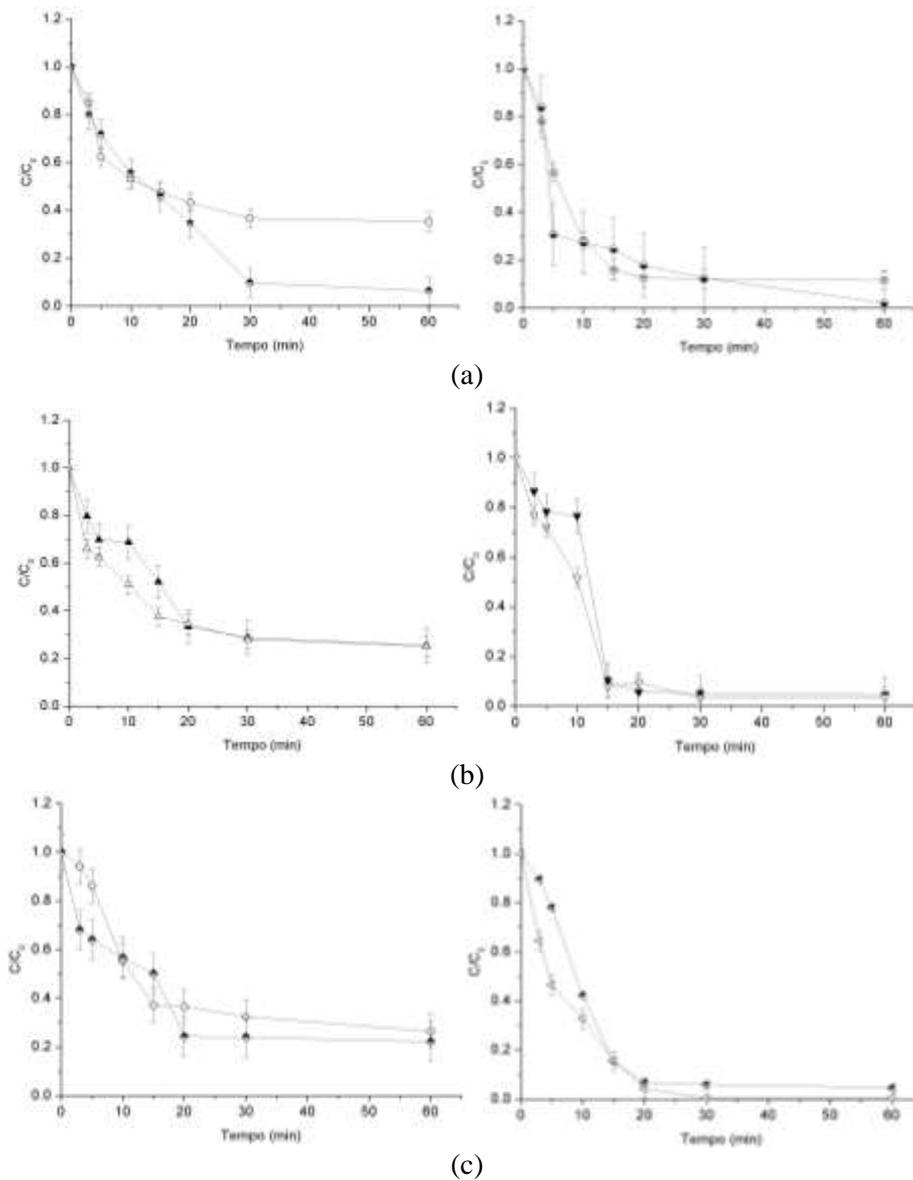


Figura 42: Degradação dos compostos orgânicos nas condições operacionais $I = 0,32$ A, $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$, concentração inicial dos compostos em 10 ppm, com tempo de 60 min de processamento para (a) tolueno (H_2O_2 (◻) com RVG 4000 comercial, (●) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$, EF (○) com RVG 4000 comercial, (◐) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$) (b) xileno (m+p) (H_2O_2 (▲) com RVG 4000 puro, (◄) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$, EF (▼) com RVG 4000 comercial, (▽) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$) e (c) xileno (o) (H_2O_2 (◇) com RVG 4000 comercial, (◆) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$, EF (◀) com RVG 4000 comercial, (◂) RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0,1}$).

Variação da taxa de conversão do tolueno, xileno (m+p) e xileno (o) em função do tempo

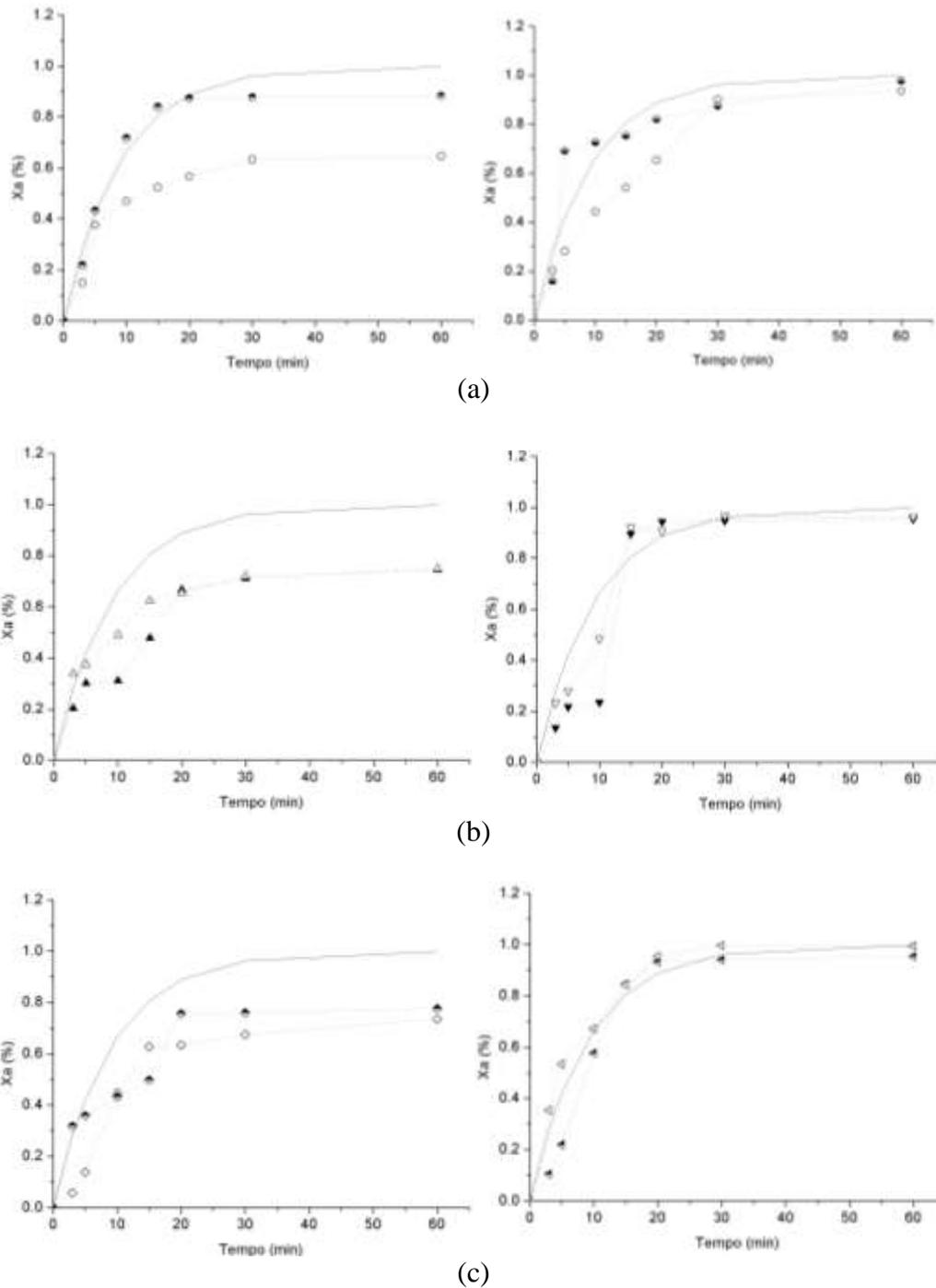


Figura 43: Modelagem para o processo de degradação dos compostos orgânicos nas condições operacionais $I = 0,32 \text{ A}$ e $Q_v = 8 \text{ L h}^{-1}$, na concentração inicial dos compostos em 10 ppm, com tempo de 60 min de processamento para (a) tolueno (H_2O_2) com RVG 4000 comercial, RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, EF com RVG 4000 comercial, RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ (b) xileno (m+p) (H_2O_2) com RVG 4000 comercial, RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, EF com RVG 4000 comercial, RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ (c) xileno (o) (H_2O_2) com RVG 4000 comercial, RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$, EF com RVG 4000 comercial, RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$

(SnO₂)_{0,1}) e (c) xileno (o) (H₂O₂ (◊) com RVG 4000 comercial, (◈) RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}, EF (◀) com RVG 4000 comercial, (◁) RVG 4000 recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}) em (___) modelagem dos processos.

ANEXO IV – Tabelas

Tabela 13: Valores obtidos para o Benzeno, variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H₂O₂ e EF.

Q _v (L h ⁻¹)		RVG 4000 comercial						RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}					
		10 ppm H ₂ O ₂	erro	20 ppm H ₂ O ₂	erro	40 ppm H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro	H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro
7	Y ₀	0.461	0.042	0.425	0.027	0.211	0.138						
	A ₁	0.562	0.047	0.579	0.048	0.866	0.142						
	T ₁	13.857	2.960	5.502	1.095	17.116	7.111						
	R ²	0.956		0.953		0.862							
8	Y ₀	0.209	0.066	0.200	0.026	0.028	0.099	0.054	0.043	0.075	0.052	-0.028	0.033
	A ₁	0.722	0.084	0.775	0.045	1.094	0.126	0.906	0.054	0.953	0.073	1.044	0.041
	T ₁	10.421	3.092	5.817	0.816	10.463	3.078	10.494	1.607	8.696	1.688	10.969	1.109
	R ²	0.913		0.976		0.914		0.975		0.960		0.989	
9	Y ₀	0.310	0.110	-0.047	1.027	0.322	0.088						
	A ₁	0.710	0.103	1.043	1.008	0.621	0.095						
	T ₁	24.879	8.658	101.12	131.3	14.940	5.843						
	R ²	0.927		0.910		0.868							

Tabela 14: Valores obtidos para o tolueno, variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H₂O₂ e EF.

Q _v (L h ⁻¹)	RVG 4000 comercial							RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}					
		10 ppm H ₂ O ₂	Erro	20 ppm H ₂ O ₂	erro	40 ppm H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro	H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro
7	Y ₀	0.403	0.024	0.426	0.030	0.231	0.085						
	A ₁	0.575	0.038	0.544	0.052	0.803	0.094						
	T ₁	7.136	1.175	5.761	1.336	14.530	4.329						
	R ²	0.969		0.937		0.919							
8	Y ₀	0.366	0.030	0.201	0.036	0.077	0.075	0.008	0.058	0.021	0.049	0.099	0.080
	A ₁	0.639	0.045	0.766	0.070	1.015	0.104	0.972	0.060	1.023	0.069	0.9268	0.136
	T ₁	7.457	1.325	4.813	1.029	8.653	2.258	17.150	2.693	8.432	1.453	6.057	2.149
	R ²	0.965		0.943		0.929		0.978		0.968		0.864	
9	Y ₀	0.221	0.121	0.329	0.281	0.168	0.120						
	A ₁	0.827	0.112	0.714	0.259	0.838	0.113						
	T ₁	28.747	8.903	30.987	24.94	23.889	7.807						
	R ²	0.951		0.748		0.932							

Tabela 15: Valores obtidos para o xileno (m+p), variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H₂O₂ e EF.

Q _v (L h ⁻¹)	RVG 4000 comercial							RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}					
		10 ppm H ₂ O ₂	Erro	20 ppm H ₂ O ₂	erro	40 ppm H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro	H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro
7	Y ₀	0.429	0.036	0.660	0.025	0.291	0.033						
	A ₁	0.554	0.040	0.349	0.027	0.714	0.070						
	T ₁	13.720	2.548	14.985	3.031	3.678	0.829						
	R ²	0.966		0.962		0.934							
8	Y ₀	0.222	0.067	0.029	0.058	0.256	0.052	0.274	0.033	-0.051	0.176	-0.025	0.088
	A ₁	0.753	0.074	1.023	0.098	0.793	0.082	0.686	0.049	1.137	0.202	1.068	0.111
	T ₁	14.061	3.545	6.215	1.450	6.896	1.771	7.625	1.369	13.058	5.903	10.616	2.812
	R ²	0.940		0.938		0.928		0.964		0.822		0.930	
9	Y ₀	0.414	0.032	0.388	0.040	0.315	0.085						
	A ₁	0.594	0.057	0.646	0.043	0.576	0.113						
	T ₁	5.436	1.246	15.480	2.639	9.386	4.706						
	R ²	0.938		0.973		0.774							

Tabela 16: Valores obtidos para o xileno (o), variando a concentração inicial, vazão e intensidade de corrente 0,32 A, com os eletrodos comercial e modificado com óxidos metálicos, para os processos de degradação com H₂O₂ e EF.

Q _v (L h ⁻¹)	RVG 4000 comercial								RVG 4000 recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(SnO ₂) _{0,1}				
		10 ppm H ₂ O ₂	Erro	20 ppm H ₂ O ₂	erro	40 ppm H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro	H ₂ O ₂	erro	H ₂ O ₂ /EF	erro
7	Y ₀	0.652	0.034	0.607	0.006	0.543	0.057						
	A ₁	0.377	0.042	0.394	0.009	0.440	0.064						
	T ₁	10.875	3.105	8.180	0.475	13.53	5.035						
	R ²	0.919		0.996		0.875							
8	Y ₀	0.241	0.064	0.211	0.038	0.254	0.073	0.207	0.073	-0.035	0.118	0.023	0.060
	A ₁	0.831	0.079	0.808	0.070	0.827	0.117	0.736	0.089	1.126	0.139	0.911	0.097
	T ₁	11.130	2.717	5.320	1.090	6.777	2.361	11.141	3.462	12.237	3.866	6.595	1.722
	R ²	0.940		0.949		0.872		0.906		0.905		0.925	
9	Y ₀	0.360	0.077	0.424	0.091	0.253	0.095						
	A ₁	0.718	0.092	0.594	0.086	0.743	0.092						
	T ₁	11.868	3.873	25.045	8.639	21.68	6.625						
	R ²	0.898		0.929		0.935							