



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

ALICE CHARMILENE GOMES LIMA

ESTUDOS DE OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ANODO DE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$

FORTALEZA – CEARÁ

2012



ALICE CHARMILENE GOMES LIMA

**ESTUDOS DE OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ANODO DE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Co-Orientadora: Dra. Maria Ionete Chaves Nogueira

FORTALEZA – CEARÁ

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732e Lima, Alice Charmilene Gomes.
 Estudos de oxidação eletrocatalítica de compostos aromáticos em solução aquosa usando anodo de
 Ti/Ru0,3Ti0,7O2 / Alice Charmilene Gomes Lima. - 2012.
 96 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
 Campus Fortaleza, 2012.

 Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

 1. Gestão ambiental - Dissertação. 2. Reações eletrocatalíticas. 3. Cinética da degradação - Ambientes
 aquáticos.. 4. Compostos aromáticos. I. Título.

CDD 628

ALICE CHARMILENE GOMES LIMA

**ESTUDOS DE OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ANODO DE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Prof. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves
Universidade Estadual do Ceará - UECE

*O Senhor é meu Pastor,
nada me faltará.*

Salmo 23.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar em busca da concretização dos meus objetivos.

A minha mãe, Maria da Conceição, por todo amor e carinho e pela dedicação constante em busca de uma boa educação para seus filhos.

Ao meu pai, José Wilson, pelo exemplo de homem e por todas as batalhas da vida que ganhou em prol de sua família.

A minha tia-avó, Zilda, por seu exemplo de vida e simplicidade.

Aos meus irmãos e cunhadas pelo apoio e incentivo.

Aos meus sobrinhos, Alexandre Júnior e Alessandra, pelo amor, carinho e alegria.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela dedicação, respeito, profissionalismo e amizade.

A Dra. Ionete Nogueira, pela co-orientação, apoio e amizade, sendo marcante sua constante alegria.

As minhas amigas, Aline, Camila, Kênia, Natalya e Suzana que sempre estiveram presentes nos momentos importantes de minha trajetória acadêmica e pessoal.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ): Alyce Hélida, Antônio Hermeson, Carolina, Ivan, Mayara, Mira, Paulo Henrique, Ygor e em especial, a minha equipe de trabalho: Amanda, Bárbara, Carine, Erisandra, Julie e Rinelle, pelo apoio na execução do trabalho e pelos momentos de descontração.

Aos meus colegas de turma do PGTGA por termos iniciados juntos essa jornada, e em especial a Adriana, Karla Mayara e Patrícia, pelo companheirismo e amizade.

Aos professores do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal do Ceará, pela dedicação e por contribuir em minha formação acadêmica.

A todos os meus familiares, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

A CAPES, pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a eficiência da oxidação eletrocatalítica de moléculas aromáticas em solução aquosa e a temperatura ambiente usando anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. A degradação eletroquímica foi realizada com o anodo dimensionalmente estável (ADE) de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por decomposição térmica de cloretos inorgânicos precursores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ até a obtenção de um filme óxido de $2\text{ }\mu\text{m}$ de espessura. Experimentalmente, foram investigados os efeitos do pH inicial (3, 7 e 11), da concentração inicial do substrato (5, 10, 15 e 20 mg/L) e do potencial de eletrólise (1,0; 2,0; 2,5 e $2,8\text{ V}$) sobre a eficiência (%) e cinética de degradação de compostos aromáticos modelo representados pelo clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP). Adicionalmente, foi investigado o efeito de diferentes grupos substituintes ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$), em condições eletroquímicas otimizadas, sobre a performance do processo eletroquímico. A análise por energia dispersiva de raios X (EDX) mostrou uma composição percentual de 28% de RuO_2 e 72% de TiO_2 , a qual é bastante próxima da obtida na solução precursora enquanto que as imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram uma morfologia tipo barro rachado para a fase óxido depositada, tipicamente caracterizada como de elevada área superficial. Estudos por voltametria cíclica permitiram observar elevadas estabilidades mecânica e química da camada de óxido preparada. A atividade eletrocatalítica para a degradação de uma solução aquosa das moléculas aromáticas ($C_0 = 20\text{ mg/L}$) mostrou maiores eficiências de degradação em meio neutro sob potencial de eletrólise de $2,8\text{ V}$; correspondente a remoções de 81,4 % para o clorobenzeno; 91,2 % para o fenol e 96,4 % para o 4-clorofenol. Nestas condições a modelagem cinética segundo o modelo de 1ª ordem mostrou para as diversas espécies substituintes do anel aromático uma ordem de reatividade do tipo: $-\text{Cl}$ e $-\text{OH}$ ($0,451\text{ h}^{-1}$) $>$ $-\text{OH}$ ($0,424\text{ h}^{-1}$) $>$ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($0,352\text{ h}^{-1}$) $>$ $-\text{CH}_3$ ($0,344\text{ h}^{-1}$) $>$ $-\text{H}$ ($0,321\text{ h}^{-1}$) $>$ $-\text{Cl}$ ($0,297\text{ h}^{-1}$) $>$ $-\text{NO}_2$ ($0,110\text{ h}^{-1}$). Estes valores confirmam o efeito positivo do substituinte doador de elétrons na remoção do composto aromático em meio neutro usando um anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Em geral, os resultados obtidos mostram a promissora atividade eletrocatalítica à temperatura ambiente dos anodos de Ru e Ti na degradação de moléculas aromáticas (alquilbenzenos, fenóis e seus derivados, haletos de arilas) recalcitrantes e extremamente danosas aos ambientes aquáticos.

Palavras-Chave: Oxidação eletrocatalítica; Compostos aromáticos, Anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, Cinética de degradação.

ABSTRACT

In this study, the efficiency of the electrocatalytic oxidation of aromatic molecules in aqueous solution was investigated at room temperature (25 °C). The electrochemical degradation was performed with a dimensionally stable anode (DSA) of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ prepared by thermal decomposition of chloride at 500°C until the formation of film with thickness constant of 2µm. Experimentally, the effect of initial pH (3, 7 and 11), initial concentration of substrate (5, 10, 15 and 20 mg/L) and electrolysis potential (1.0, 2.0, 2.5 and 2.8 V) on removal efficiency and degradation kinetic of chlorobenzene (CB), phenol (PH) and 4-chlorophenol (4-CP) was evaluated. Additionally, was also investigated the influence of different substituent groups (–OH, –CH₂CH₃, –CH₃, –H, –Cl, –NO₂), under optimized conditions, on the performance of the electrochemical process. Analysis by energy dispersive X-ray (EDX) showed a composition of 28 % of RuO₂ and 72 % of TiO₂, which is very close to the precursor solution while images by scanning electron microscopy (SEM) showed a morphology type “*cracked mud*”, typically identified as elevated surface area. Cyclic voltammetry studies allowed us to observe appreciable mechanical and chemical stabilities of the oxide layer. The electrocatalytic activity of the Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode for the degradation of aqueous solution of aromatic molecules (C₀ = 20 mg/L) showed high degradation efficiencies in neutral media under electrolysis potential of 2.8 V, which corresponds to removal of 81.4 %, 91.2 % and 96.4% for chlorobenzene, phenol and 4-chlorophenol, respectively. Kinetic modeling using the model of first-order shown for the several substituent species an order of reactivity of the type: –Cl e –OH (0.451 h⁻¹) > –OH (0.424 h⁻¹) > –CH₂CH₃ (0.352 h⁻¹) > –CH₃ (0.344 h⁻¹) > –H (0.321 h⁻¹) > –Cl (0.297 h⁻¹) > –NO₂ (0.110 h⁻¹). These values confirm the positive effect of electron donor substituent on the degradation of the aromatic compound in neutral medium using Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode. In general, the results show promising electrocatalytic activity at room temperature of the anodes of Ru and Ti on the degradation of aromatic molecules (alkyl benzenes, phenols and their derivatives, aryl halides, etc), which are extremely dangerous and recalcitrant in aquatic environments.

Keywords: Electrocatalytic oxidation, Aromatic compounds, Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ Anode, Kinetics of degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais fontes responsáveis pela poluição dos recursos hídricos	19
Figura 2 – Principais processos de tratamento de efluentes líquidos industriais	20
Figura 3 – Esquema generalizado dos processos eletroquímicos sobre a superfície ativa de óxidos MO_x : (1) descarga da H_2O , (2) transição de OH para O na estrutura do anodo, (3,4) reações de evolução simultânea de oxigênio, (5) combustão e (6) conversão catalítica	26
Figura 4 – Representação das estruturas moleculares dos compostos aromáticos	39
Figura 5 – Diagrama esquemático de deposição do óxido para obtenção do anodo dimensionalmente estável (eletrodo de trabalho).....	42
Figura 6 – Representação esquemática da montagem do eletrodo de trabalho empregado nos estudos eletroquímicos.....	42
Figura 7 – Representação esquemática da célula eletroquímica usada na eletrólise dos poluentes.....	44
Figura 8 – Imagens das superfícies do substrato de titânio (a) e do anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ (b) obtido por decomposição térmica	49
Figura 9 – Imagem da superfície do filme do anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	50
Figura 10 – Espectros EDX para o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ por decomposição térmica em diferentes regiões da superfície eletródica	51
Figura 11 – Voltamograma cíclica para os 20 primeiros ciclos consecutivos de varredura sobre o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L, pH = 7,0. Velocidade de varredura de 20 mV/s.....	53
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos 25 °C sobre o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L obtidos a diferentes valores de pH.Velocidade de varredura de 20 mV/s.....	54
Figura 13 – Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L na presença das moléculas aromáticas ($C_0 = 20$ mg/L), pH = 7,0; velocidade de varredura de 20 mV/s.....	55
Figura 14 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C das moléculas de: (a) clorobenzeno, (b) fenol e (c) 4-clorofenol em diferentes valores de pH inicial sobre anodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Potencial de eletrólise = 2,0 V; $C_0 = 20$ mg/L	57
Figura 15 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C em meio neutro para as moléculas de: (a) clorobenzeno, (b) fenol e (c) 4-clorofenol em diferentes valores de concentração inicial sobre anodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Potencial de eletrólise = 2,0 V.....	60

Figura 16 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C e meio neutro para as moléculas de: (a) clorobenzeno, (b) fenol e (c) 4-clorofenol em diferentes valores de potencial sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$	63
Figura 17 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C de aromáticos substituídos. $\text{pH} = 7,0$; $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, potencial de eletrólise = 2,8 V	65
Figura 18 – Espectro de absorção UV da degradação de fenol após 6 h de tratamento eletrocatalítico a 25 °C sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$	68
Figura 19 – Coprodutos de degradação da solução de fenol por cromatografia iônica após 6 h de eletrólise sob potencial de 2,8 V	69
Figura 20 – Mecanismo para a degradação eletroquímica de fenol em meio aquoso neutro sobre anodos de RuO_2 e TiO_2	70
Figura 21 – Espectro de absorção UV da degradação de 4-clorofenol inicial após 6 h de tratamento eletrocatalítico a 25 °C sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$	71
Figura 22 – Coprodutos de degradação da solução de 4-clorofenol por cromatografia iônica após 6 h de eletrólise sob potencial de 2,8 V	72
Figura 23 – Mecanismo para a degradação eletroquímica de 4-clorofenol em meio aquoso neutro sobre anodos de RuO_2 e TiO_2	73
Figura 24 – Espectro de absorção UV da degradação de clorobenzeno após 6 h de eletrólise a 25 °C sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$	74
Figura 25 – Coprodutos de degradação da solução de clorobenzeno por cromatografia iônica após 6 h de eletrólise sob potencial de 2,8 V	75
Figura 26 – Mecanismo para a degradação eletroquímica de clorobenzeno em meio neutro sobre anodos de RuO_2 e TiO_2	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação eletroquímico para vários sistemas oxidantes	23
Tabela 2 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados	24
Tabela 3 – Potencial para evolução do oxigênio em diferentes anodos comerciais em meio ácido	29
Tabela 4 – Poder de oxidação de diversos materiais usados como anodo	32
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas mais comuns dos poluentes ambientais investigados neste trabalho	40
Tabela 6 – Composição química média dos elementos (Ru e Ti) na camada de óxido obtida a partir de soluções precursoras	51
Tabela 7 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica de clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em diferentes valores de pH inicial. Potencial de eletrólise = 2,0 V; C ₀ = 20 mg/L	58
Tabela 8 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C e meio neutro para a oxidação eletrocatalítica de clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . Potencial de eletrólise = 2,0 V	61
Tabela 9 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C e meio neutro para a oxidação eletrocatalítica de clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) em diferentes valores de potencial de eletrólise sobre anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . C ₀ = 20 mg/L	64
Tabela 10 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C e meio neutro para a oxidação eletrocatalítica de aromáticos substituídos sobre o anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . Potencial de eletrólise = 2,8 V, C ₀ = 20 mg/L	66
Tabela 11 – Caracterização final da solução de fenol após tratamento eletrocatalítico a 25 °C com anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . C ₀ = 20 mg/L, potencial de eletrólise = 2,8 V; pH = 7,0	67
Tabela 12 – Caracterização final da solução de 4-clorofenol após tratamento eletrocatalítico a 25 °C com anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . C ₀ = 20 mg/L, potencial de eletrólise = 2,8 V; pH = 7,0	70
Tabela 13 – Caracterização final da solução de clorobenzeno após tratamento eletrocatalítico a 25 °C com anodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . C ₀ = 20 mg/L, potencial de eletrólise = 2,8 V; pH = 7,0.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

•OH	Radical •OH
4CP	4-clorofenol
ADE [®]	Anodo dimensionalmente estável
Al-Fe PILC	Catalisador de argila pilarizada com alumínio e ferro
BDD	Eletrodo de diamante dopado com boro
BET	Área Superficial
<i>C</i>	Concentração residual ou remanescente
<i>C</i> ₀	Concentração inicial
CB	Clorobenzeno
C-MCM-41	Material mesoporoso calcinado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CVD	Deposição química em fase vapor
DQO	Demanda química de oxigênio
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDX	Energia Dispersiva de raios-X
<i>E</i> [°]	Potencial de oxidação
EOI	Índice de oxidação eletroquímica
HFAU	Zeólita faujasita ácida
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IC	Cromatografia de íons
<i>k</i> ₁	Constante cinética de primeira-ordem
<i>k</i> ₂	Constante cinética de segunda-ordem
<i>K</i> _{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
MCM-41	Material mesoporoso MCM-41
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M-(•OH)	Óxido metálico ligado a radical •OH
MO _x	Sítio óxido em seu estado normal
MO _x (•OH)	Sítio óxido metálico com radical •OH adsorvido
MO _{x+1}	Sítio óxido em seu estado oxidado
PH	Fenol
<i>pK_a</i>	Constante de acidez

POAs	Processos de Oxidação Avançada
R	Espécie orgânica
R^2	Coeficiente de correlação linear
RDCI	Reação de desprendimento de cloro
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
t	Tempo reacional
US	Ultrassom
USEPA	U.S. environmental protection agency
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 A Poluição Ambiental dos Recursos Hídricos	19
3.2 Tratamento de Efluentes	20
3.2.1 Processos físicos	21
3.2.2 Processos biológicos	22
3.2.3 Processos Oxidativos Avançados	22
3.3 Processos Eletroquímicos e o Meio Ambiente	25
3.3.1 Princípios e mecanismos	25
3.3.2 Natureza dos eletrodos.....	28
3.3.2.1 Eletrodos de carbono e grafite	29
3.3.2.2 Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD)	30
3.3.2.3 Eletrodo de platina (Pt)	30
3.3.2.4 Eletrodos óxidos de SnO ₂ e PbO ₂	31
3.3.2.5 Anodos dimensionalmente estáveis (ADE)	32
3.4 Técnicas de Fabricação de Eletrodos	33
3.4.1 Decomposição térmica de cloretos	34
3.4.2 Pirólise a spray	34

3.4.3 Técnicas de modificação superficial.....	35
3.4.4 Deposição química em fase vapor	35
3.4.5 Método sol-gel	35
3.5 Aplicações da Eletrocatalise no Meio Ambiente (Breve Revisão)	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 Reagentes	39
4.2 Preparação e Caracterização do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	41
4.2.1 Pré-tratamento do suporte metálico e obtenção dos óxidos eletrocatalíticos	41
4.2.2 Montagem e caracterização físico-química do eletrodo de trabalho	42
4.3 Reator Eletroquímico	43
4.4 Estudos Eletrocatalíticos	44
4.4.1 Preparo e caracterização das soluções aquosas	44
4.4.2 Efeito do pH inicial, concentração do poluente e potencial de eletrólise	45
4.4.3 Avaliação da eficiência de oxidação eletroquímica	45
4.4.3.1 Estudo da influência dos substituintes aromáticos	45
4.4.4 Modelagem cinética da oxidação eletroquímica	46
4.4.4.1 Modelo de primeira ordem	46
4.4.4.2 Modelo de segunda ordem	46
4.5 Caracterização das Soluções Aquosas Após Tratamento Eletrocatalítico	47
4.5.1 Caracterização físico-química	47
4.5.1.1 pH	47
4.5.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	47
4.5.1.3 Carbono Orgânico Total (COT)	47
4.5.1.4 Cloreto	48
4.5.2 Monitoramento da degradação eletrocatalítica	48
4.5.3 Análise dos intermediários e coprodutos de degradação	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49

5.1 Preparação e Caracterização do anodo de Ti/Ti_{0,3}Ru_{0,7}O₂	49
5.1.1 Caracterização eletroquímica (voltamétrica) do eletrodo de trabalho	52
5.2 Estudos Cinéticos de Degradação Eletrocatalítica das Moléculas Aromáticas	56
5.2.1 Efeito do pH inicial	56
5.2.2 Efeito da concentração inicial.....	59
5.2.3 Efeito do potencial de eletrólise	62
5.2.4 Efeito da influência do substituinte aromático	65
5.3 Caracterização Final dos Efluentes e Análise dos Coprodutos de Degradação	67
6 CONCLUSÕES	76
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Dentre os vários tipos de poluição provenientes dos processos industriais, a poluição de recursos hídricos é a que mais causa preocupação, pois estes recursos se encontram em áreas de grande concentração populacional, o que requer monitoramento constante e tratamento adequado de resíduos gerados.

Nas últimas décadas, a poluição gerada por compostos fenólicos, organoclorados, aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e seus derivados tem causado grande preocupação devido a seus efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos (KHAN *et al.*, 2008). Esses compostos são gerados por indústrias de plásticos, corantes, fármacos, antioxidantes, papéis e indústrias petroquímicas.

Visando contaminações de menor escala a maioria das indústrias adota na remediação de seus efluentes uma etapa de pré-tratamento, que emprega sistemas físico-químicos, seguida pelo tratamento biológico (MANAHAN, 2001, FREIRE *et al.*, 2000). A adsorção é uma técnica eficaz para a remoção de poluentes em águas, sendo que o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, devido sua grande área de superfície porosa, estrutura de poros controláveis, alta estabilidade térmica e baixa reatividade ácido/base (MONSALVO *et al.*, 2012). Dentre os processos biológicos, destacam-se os sistemas de biorremediação de lodos ativados, os quais são mais versáteis e eficientes quando comparados a outros tipos de tratamentos. Neste caso, os principais inconvenientes estão relacionados ao custo elevado para sua implantação e à formação de grandes quantidades de lodo. Apesar das propostas de utilização do lodo como adubo, estudos indicam que esse material não pode ser lançado ao solo por conta de sua grande capacidade de adsorver diversos compostos orgânicos e metais pesados presentes nos efluentes (MANAHAN, 2001).

Desta forma, estudos recentes tentam desenvolver tecnologias capazes de minimizar tanto o volume quanto a toxicidade dos efluentes industriais. Entre as várias maneiras de purificação da água, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) se destacam por poderem efetivamente promover a eliminação completa de componentes tóxicos, uma vez que, em geral, destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase, gerando por consequência resíduos mais aceitáveis ambientalmente (LIU *et al.*, 2007; PANIZZA e CERISOLA, 2001).

O tratamento eletroquímico torna-se atrativo neste caso em função da sua versatilidade, maior eficiência de energia, compatibilidade ambiental e custo efetivo de operação (PANIZZA *et al.*, 2000, TORRES *et al.*, 2003). A degradação eletrocatalítica é uma alternativa que permite o tratamento de compostos tóxicos por meio de reações redox,

segundo processos que podem ser mais facilmente controlados e que não requerem grandes quantidades de agentes oxidantes, como no caso da oxidação química (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

O material de composição do eletrodo é um importante parâmetro na eletro-oxidação, já que o mecanismo e os produtos de algumas reações eletroquímicas dependem da natureza do metal empregado e em alguns casos dependem até do método de preparação do eletrodo (SIMOND *et al.*, 1997).

Os Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE[®]) têm sido bastante utilizados por apresentarem alta atividade catalítica e resistência mecânica. Os ADEs são constituídos de um suporte metálico barato, frequentemente titânio, sobre o qual são depositados, por decomposição térmica, os sais precursores dissolvidos em solvente apropriado (TRASATTI e LODI, 1981).

Particularmente quando se visa à remoção ou degradação de poluentes aromáticos ou fenólicos, a Resolução nº 357/2005 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) estabelece limites aceitáveis de concentração em águas potáveis de compostos aromáticos tais como: benzeno (0,005 mg/L), 2-clorofenol (0,1 µg/L), 2,4-diclorofenol (0,3 µg/L), fenóis totais (0,003 mg/L), etilbenzeno (90,0 µg/L), tolueno (2,0 µg/L) e xileno (300 µg/L). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece como limites máximos de concentrações em água potável valores de 0,005; 1,0; 0,7 e 10 mg/L, respectivamente para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (USEPA, 2009). Os limites máximos de concentração para o lançamento de efluentes em corpos receptores é estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 que referencia os seguintes valores: benzeno (1,2 mg/L), tolueno (1,2 mg/L), xileno (1,6 mg/L), etilbenzeno (0,84 mg/L) e fenóis (0,5 mg/L).

Neste contexto, propõe-se neste trabalho avaliar a aplicação da oxidação eletroquímica usando Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) na remoção em solução aquosa de poluentes aromáticos modelo representados pelo clorobenzeno, fenol e 4-clorofenol. O acompanhamento dos parâmetros físico-químicos de concentração do poluente, pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e teor de cloreto no meio reacional, será realizado a fim de se estabelecer a eficiência dos processos de degradação e mineralização atingidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a degradação de poluentes aromáticos em solução aquosa via oxidação eletrocatalítica com anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com vista à melhoria dos parâmetros físico-químicos do efluente.

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar eletrodo tipo anodo dimensionalmente estável de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ para aplicação nos processos de oxidação eletrocatalítica de poluentes aromáticos em meio aquoso;
- Investigar a influência dos parâmetros: concentração inicial do poluente, pH inicial e potencial de eletrólise para a oxidação eletrocatalítica de compostos aromáticos modelo representados pelo clorobenzeno, fenol e 4-clorofenol;
- Realizar modelagem cinética da degradação eletrocatalítica dos compostos aromáticos modelo em estudo;
- Avaliar os parâmetros físico-químicos (pH, DQO, COT e cloreto) das soluções aquosas contendo as moléculas aromáticas após processo oxidativo eletrocatalítico;
- Investigar a influência de diversos substituintes aromáticos sobre a eficiência e cinética da degradação eletrocatalítica sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$;
- Identificar a formação de coprodutos de degradação nos efluentes aquosos após a aplicação do tratamento eletrocatalítico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Poluição Ambiental dos Recursos Hídricos

Com o aumento da população mundial e o desejo por uma melhor qualidade de vida, a produção industrial vem crescendo significativamente nos últimos anos, bem como, sua geração de resíduos.

Parte dos efluentes industriais, mesmo que ilegalmente, é eliminada em áreas de mananciais afetando lençóis freáticos, córregos e rios. Entre os vários tipos de poluição provenientes dos processos industriais, a poluição dos recursos hídricos é a que mais causa preocupação, pois estes recursos se encontram em áreas de grande concentração populacional, o que requer monitoramento constante e tratamento adequado dos resíduos gerados (MOZETO *et al.*, 1998).

Atualmente, as principais formas de contaminação dos recursos hídricos podem ser atribuídas às atividades das refinarias de petróleo e às indústrias químicas, têxteis e farmacêuticas. Outros processos de contaminação podem ser atribuídos às atividades agrícolas, esgotos sanitários e resíduos domésticos. A Figura 1 apresenta as principais fontes responsáveis pela poluição dos recursos hídricos.

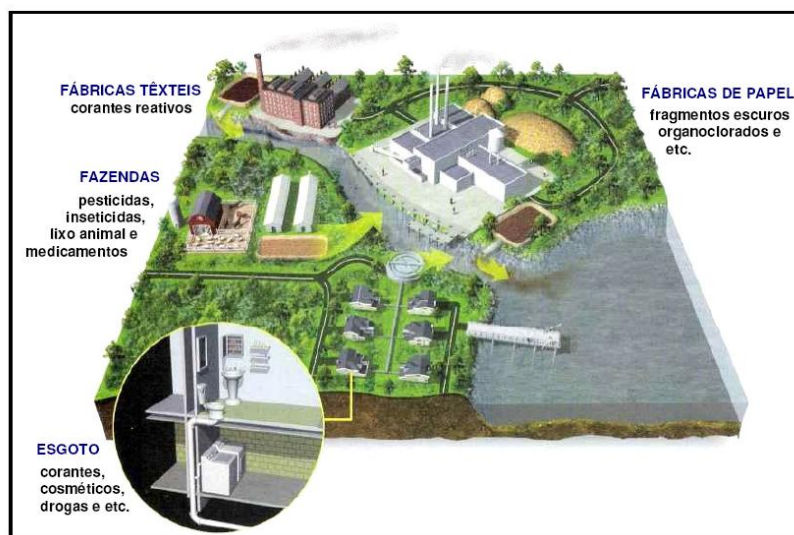


Figura 1 – Principais fontes responsáveis pela poluição dos recursos hídricos. Fonte: Collins e Walter (2006).

Algumas técnicas têm sido desenvolvidas no tratamento de efluentes líquidos visando à degradação completa de compostos orgânicos. Neste caso podemos destacar o tratamento biológico pela sua aplicação na maioria dos casos, embora, para resíduos concentrados, ele se torne inadequado. Adicionalmente, os efluentes líquidos podem conter componentes que

sejam não biodegradáveis ou tóxicos para os microrganismos devido à natureza dos poluentes ou sua presença em altas concentrações, em alguns casos, acima de 500 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (BENALI e GUY, 2007).

Assim, para efluentes extremamente recalcitrantes têm-se buscado métodos alternativos de tratamento que conduzam a eficientes taxas de degradação e mineralização. Entre estes métodos destacam-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs envolvem a geração do radical $\cdot\text{OH}$, um forte oxidante capaz de destruir as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas, convertendo-as sucessivamente em dióxido de carbono e água (BAIRD, 2002). A operação em sistemas de oxidação avançada ocorre em condições de minimização dos problemas de transferência de massa do poluente da fase líquida para a fase sólida. Em geral, as reações entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e os poluentes orgânicos são comumente muito mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos convencionais (DEZOTTI, 2008).

3.2 Tratamento de Efluentes

A busca pela melhoria dos processos de tratamento de efluentes existentes faz surgir novas demandas para o desenvolvimento de tecnologias limpas, com intuito de encontrar alternativas que permitam, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas a sua completa mineralização (FREIRE *et al.*, 2000). As principais tecnologias empregadas na oxidação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais envolvem os processos físicos, biológicos e químicos, ou a combinação deles, quando se visa um melhor desempenho, conforme apresentado na Figura 2.

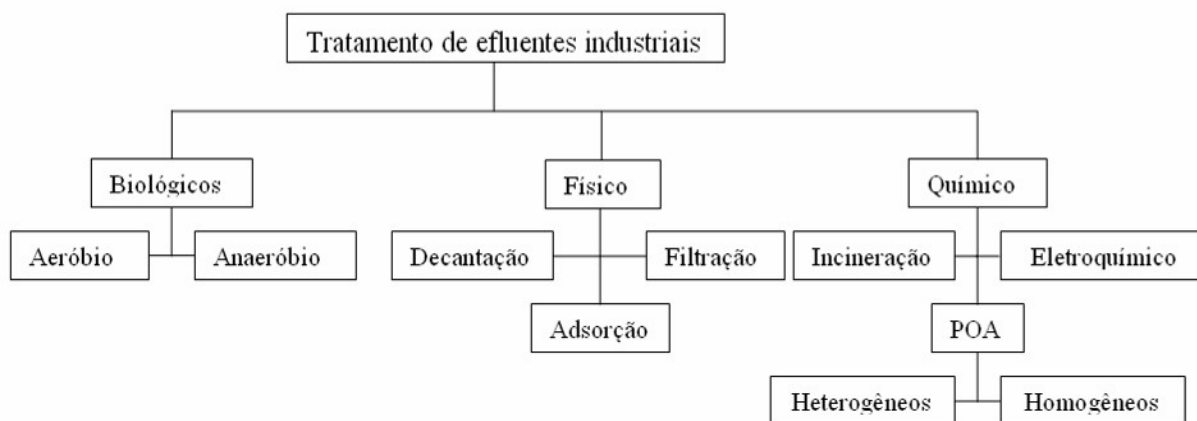


Figura 2 – Principais processos de tratamento de efluentes líquidos industriais. Fonte: Santiago Júnior (2010).

3.2.1 Processos físicos

Nos processos físicos de tratamento, as substâncias contaminantes presentes nos efluentes industriais são removidas por transferência de fase, não sendo degradadas ou eliminadas (FREIRE *et al.*, 2000). Estes processos requerem estocagem dos contaminantes eliminados e não são seletivos no tratamento de águas residuais (BENALI e GUY, 2007). Algumas aplicações da adsorção no tratamento físico de poluentes aromáticos e fenólicos podem ser vistas a seguir.

Monsalvo *et al.* (2012) investigaram o uso de adsorventes tipo lama de esgoto na remoção de 4-clorofenol. Os estudos com os biossólidos secos mostraram adsorventes com área superficial (BET) inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma capacidade máxima de adsorção de $0,73 \text{ mmol 4-CP/g}$ (94 mg/g), a pH 5,0 e 15°C . Já para o uso dos biossólidos carbonizados com área superficial de $45 \text{ m}^2/\text{g}$ houve aumento da capacidade de adsorção para $1,36 \text{ mmol 4-CP/g}$ (175 mg/g) nas mesmas condições de pH e temperatura.

Mangrulkar *et al.* (2008) estudaram a adsorção do fenol e o-clorofenol a 30°C sobre material mesoporoso não-calcinado (MCM-41) e calcinado (C-MCM-41), bem como a influência do pH do meio sobre o equilíbrio de adsorção. Os resultados mostraram um processo bastante dependente do pH e a maior eficiência do material não-calcinado, o que os autores atribuíram a hidrofobicidade do surfactante. Em relação às moléculas estudadas foi constatada uma remoção mais favorável do o-clorofenol sobre o material não calcinado correspondente a 45 % de remoção para uma dosagem de $4,0 \text{ g/L}$ do material a pH 7,0 usando uma concentração inicial de 50 mg/L do composto fenólico. Para o fenol nas mesmas condições a degradação obtida foi de 9,5 %.

Koubaissy *et al.* (2011) estudaram a remoção de alguns poluentes orgânicos como fenóis e o ácido salicílico em água através da adsorção com zeólitas tipo HFAU (área BET = $840 \text{ m}^2/\text{g}$). Os resultados mostraram que o pH da solução tem um efeito significativo sobre a adsorção, sendo o processo mais favorável em meio ácido. Foi observado que quando o pH é maior que o pK_a , os compostos orgânicos não são eficientemente retidos pela zeólita. Segundo a natureza do substituinte os autores relataram a seguinte ordem de remoção a pH 4: orto-nitrofenol > orto-clorofenol > fenol > ácido salicílico. Este mesmo resultado foi obtido a pH 6 no qual ocorre as melhores capacidades de adsorção: orto-nitrofenol ($241,2 \text{ mg/g}$), orto-clorofenol ($212,7 \text{ mg/g}$), fenol ($44,2 \text{ mg/g}$) e ácido salicílico ($24,3 \text{ mg/g}$); e enquanto, a pH = 9 ocorre redução da capacidade de adsorção.

3.2.2 Processos biológicos

Os processos biológicos na literatura são comumente divididos em aeróbios e anaeróbios. Nos processos aeróbios, tipo lodo ativado, os microrganismos presentes consomem a matéria orgânica e utilizam o oxigênio molecular como aceptor de elétrons levando a formação de CO_2 e H_2O . Nos processos anaeróbios, com a ausência do oxigênio molecular, algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio são utilizadas como aceptores de elétrons, conduzindo a formação de CO_2 e CH_4 . A eficiência destes processos biológicos em destruir compostos orgânicos pode ser alta (90 % a 95 %). No entanto, alguns fatores podem afetar esta performance, tais como: elevada ($> 500 \text{ mg/L}$) ou baixa concentração ($< 5 \text{ mg/L}$) de matéria orgânica e baixa temperatura ($< 10^\circ\text{C}$) (BENALI e GUY, 2007).

Banerjee e Ghoshal (2011) estudaram a degradação de fenol por *Bacillus cereus* do tipo AKG1 MTCC 9817 e AKG2 MTCC 9818 isolados e imobilizados em alginato. Os resultados mostraram que para a forma imobilizada dos *Bacillus* AKG1 e AKG2 os pHs ótimos para a degradação do fenol foram de 6,7 e 6,9, respectivamente, enquanto a concentração ótima de alginato foi de 3 %. A degradação das cepas imobilizadas foi maior do que para as cepas livres para altas concentrações de fenol (1500 e 2000 mg/L) e correspondentes a degradações de 50 % de fenol a 2000 mg/L no prazo de 26 e 36 dias para AKG1 e AKG2, respectivamente.

Li *et al.* (2011) investigaram a biodegradação de 4-clorofenol via *Fusarium sp.* HJ01, em diferentes pHs, temperatura e na presença de sacarose. Os resultados mostraram que o *Fusarium sp.* HJ01 tem uma grande capacidade de degradar a solução aquosa de 4-clorofenol e que as condições ótimas para que isto ocorra correspondem a: pH = 7,0; temperatura de 30°C e concentração de sacarose de 1 g/L. Também foi observado que a cepa em estudo pode produzir clorocatecol 1,2-dioxigenase (CC12O) e clorocatecol 2,3-dioxigenase (CC23O), as quais mostram elevadas atividades quando o 4-clorofenol é utilizado como única fonte de carbono e energia.

3.2.3 Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando como uma tecnologia alternativa ao tratamento de vários poluentes ambientais. Isto se deve ao fato de que através desses processos os contaminantes são degradados através de uma série de reações químicas e não simplesmente transferido de uma fase para outra (HIGARASHI *et al.*, 2000, TUNÇ *et al.*, 2012).

Os POAs se baseiam na geração de radicais $\cdot\text{OH}$, os quais reagem com a maioria das classes de compostos orgânicos degradando-as e frequentemente mineralizando-as (BIDGA, 1995; RODRIGUEZ *et al.*, 2003; AL-MONANI, 2003; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012; ZHOU *et al.*, 2012). A combinação de um forte oxidante, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o emprego de catalisadores, como íons de metais de transição ou fotocatalisadores (TiO_2 , ZnO , etc), e irradiação, como ultravioleta (UV), ultrassom (US), ou feixe de elétrons, são utilizadas na maioria dos processos oxidativos avançados (HUANG *et al.*, 1993, GUIMARÃES *et al.*, 2012).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) e Guimarães *et al.* (2012), os processos que apresentam o radical $\cdot\text{OH}$ como agente oxidante são limpos e não seletivos, pois degradam diversos compostos, independentemente da presença de outros, podendo ser aplicados na fase líquida, gasosa ou adsorvidos em matrizes sólidas, para a degradação de compostos orgânicos.

A Tabela 1 lista os potenciais de oxidação de alguns compostos utilizados na degradação de moléculas orgânicas. Em geral, observa-se que o radical $\cdot\text{OH}$ é um forte oxidante, perdendo apenas para o flúor e superando alguns agentes oxidantes comumente utilizados em processos de tratamento de poluentes orgânicos, como o O_3 e o H_2O_2 .

Tabela 1 – Potencial de oxidação eletroquímico para vários sistemas oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
F_2	3,00
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23
$\text{HO}_2^\cdot$	-0,30
$\cdot\text{O}_2^-$	-0,33

Fonte: Rajeshwar e Ibanez (1997).

Os processos oxidativos avançados são comumente divididos em: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, com ou sem radiação ultravioleta. A Tabela 2 apresenta a classificação dos principais processos oxidativos utilizados na degradação de compostos orgânicos.

Tabela 2 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /UV	
	UV	
Heterogêneo	Metal semiconductor/UV	
	Metal	
	semiconductor/H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: adaptado de Huang *et al.*, (1993).

As reações que envolvem o H₂O₂ ou O₃ como agentes oxidantes são, geralmente, espontâneas, entretanto, são cineticamente lentas. Na presença de radicais livres altamente oxidantes, como o radical [•]OH, podem ser obtidas taxas de reação várias vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos convencionais (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 2008).

Em relação às moléculas de interesse neste trabalho destacam-se os trabalhos relatados a seguir:

Zazo *et al.* (2006) estudaram a oxidação catalítica de fenol com peróxido de hidrogênio usando ferro suportado sobre carvão ativo. Os resultados mostraram que elevada mineralização do fenol e dos seus intermediários aromáticos foi atingida à temperatura de 50 °C e pH = 3,0. O carbono orgânico total foi reduzido em aproximadamente 85 %. Os autores comprovaram que as moléculas intermediárias formadas durante o processo oxidativo (catecol, hidroquinona, *p*-benzoquinona) se converteram a ácidos orgânicos mais simples (ácido maleico, oxálico, fórmico, acético e fumárico).

Wu *et al.* (2008) avaliaram a degradação de fenol (1 mmol/L ou 94 mg/L) utilizando um sistema combinado de irradiação de micro-ondas e ultrassom com presença ou não de

H₂O₂ nas temperaturas de 93 °C e 60 °C. Os resultados indicam que o sistema irradiado com micro-ondas combinado ao ultrassom e H₂O₂ a 93 °C apresenta os melhores resultados de degradação, correspondente a 76 % de mineralização num período de 2 horas de tratamento. Sem a presença de H₂O₂ observou-se apenas 27 % de degradação nas mesmas condições citadas acima, o que comprova o elevado poder de oxidação dos radicais $\cdot\text{OH}$.

Catrinescu *et al.* (2012) avaliaram o processo de degradação do 4-clorofenol através dos processos heterogêneos Fenton e foto-Fenton catalisados com Al-Fe PILC (catalisador de argila pilarizada com alumínio e ferro). Os estudos de degradação foram realizados para uma concentração inicial de 4-clorofenol de 1,556 $\mu\text{mol/L}$, concentração do catalisador de 0,5 g/L a temperatura de 30 °C e pH 3,0. Verificou-se que o catalisador é altamente eficiente para a degradação de 4-clorofenol via processos Fenton e foto-Fenton obtendo cerca de 100 % de remoção em 90 min e 75 min de reação, respectivamente.

3.3 Processos Eletroquímicos e o Meio Ambiente

3.3.1 Princípios e mecanismos

Métodos eletroquímicos vêm sendo estudados como alternativa para a degradação de poluentes orgânicos, principalmente porque a reação produzida é capaz de levar à completa mineralização das moléculas recalcitrantes, reduzindo a carga orgânica tóxica lançada no meio ambiente com mínima formação de coprodutos (CAÑIZARES *et al.*, 2004a). Segundo Cañizares *et al.* (2009), pelo fato de também fazer uso de radical $\cdot\text{OH}$ a técnica eletroquímica pode ser classificada como mais um processo oxidativo avançado. O processo eletroquímico é atraente como tecnologia de tratamento ambiental em função do uso do elétron como reagente de transformação. Segundo Panizza *et al.* (2000), o elétron é considerado como uma espécie ecologicamente correta ou reagente “limpo”.

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer direta ou indiretamente. A oxidação eletroquímica é direta quando a oxidação ocorre na superfície do eletrodo (anodo com alta atividade catalítica) e envolve a transferência direta de elétrons ou ainda a reação com radicais $\cdot\text{OH}$, que estão adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e seguidamente são capazes de oxidar os poluentes orgânicos. (SIMOND *et al.*, 1997; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

Na eletrólise direta, a taxa de oxidação é dependente da atividade do eletrodo, taxa de difusão dos poluentes e densidade de corrente. Assim, as propriedades para um anodo adequado são: alto sobrepotencial de oxigênio e estabilidade a corrosão (JUTTNER *et al.*,

2000). Por outro lado, temperatura, pH e taxa de difusão de oxidantes determinam a taxa de oxidação na eletrólise indireta (MOHAN *et al.*, 2007).

A Figura 3 mostra o mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em soluções aquosas, proposto por Comninellis (1994). Este mecanismo considera a natureza do material eletrodico e a oxidação das substâncias orgânicas ocorrendo, simultaneamente com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (MALPASS, 2004, COMNINELLIS, 1994).

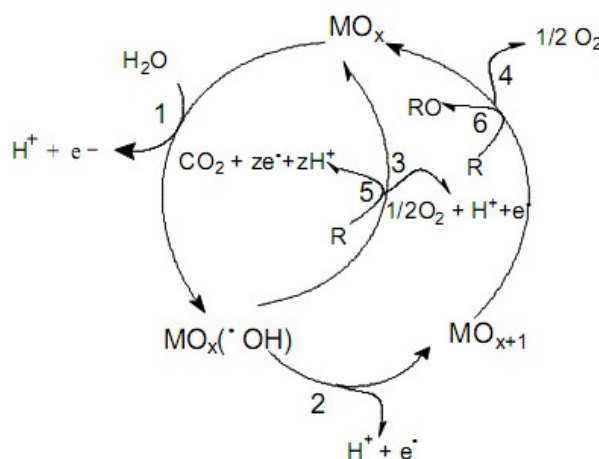
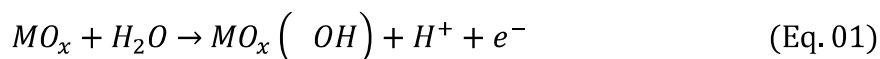
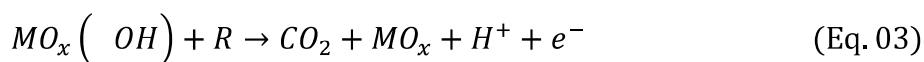
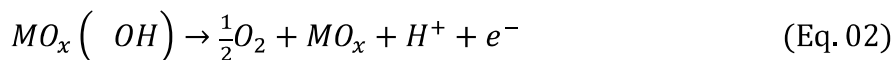


Figura 3 – Esquema generalizado dos processos eletroquímicos sobre a superfície ativa de óxidos MO_x : (1) descarga da H_2O , (2) transição de OH para O na estrutura do anodo, (3,4) reações de evolução simultânea de oxigênio, (5) combustão e (6) conversão catalítica. Fonte: adaptado de Comninellis (1994).

Inicialmente os radicais hidroxilos são formados no anodo pela descarga de H_2O (eletrólise anódica) em meio ácido ou em meio alcalino (Equação 01), sendo adsorvidos nos sítios do óxido em seu estado normal (MO_x). O potencial de redução padrão do radical $\cdot OH$ é de 2,8 V, o que o torna mais forte oxidante que o ozônio (2,07 V) ou um átomo de oxigênio (2,42 V):

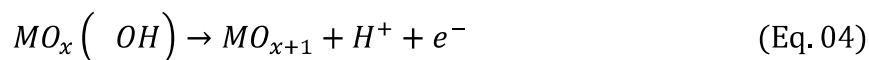


A fase seguinte é extremamente dependente da natureza do eletrodo. Para óxidos que não possuem estado de oxidação mais elevados, o sítio $MO_x(\cdot OH)$ torna-se a única espécie catalítica, como no caso de Sn e Sb, por exemplo. Desta forma, o oxigênio pode ser desprendido (Equação 02) ou reage com as espécies orgânicas (R) no meio reacional (Equação 03):



Esse tipo de comportamento em um eletrodo o caracteriza como “não ativo” e os principais exemplos são os óxidos de chumbo e estanho (PbO_2 e SnO_2). A geração *in situ* de um agente oxidante também é obtida com outros eletrodos, e nestes casos, ozônio pode ser formado (ANDRADE, 2006).

De outra forma, se o óxido pode formar estados de oxidação superiores, Ru e Ir por exemplo, interagindo com o oxigênio presente no anodo, a reação a seguir (Equação 04) pode ocorrer:



Neste caso, o estado elevado do óxido será a espécie catalítica, conduzindo ao desprendimento de oxigênio (Equação 05) ou a oxidação da espécie orgânica (R) no meio reacional (Equação 06):



Os eletrodos que apresentam estados de oxidação superiores são chamados “ativos” e neles se dá uma forte interação do radical $\cdot OH$ com a superfície metálica. São exemplos de eletrodos ativos os óxidos de RuO_2 e IrO_2 . Assim, se o objetivo é a combustão completa do substrato orgânico a CO_2 , um eletrodo não ativo é atraente. Por outro lado, se for necessário a produção seletiva de um composto, um eletrodo “ativo” é o mais apropriado. Eletrodos desta natureza são bastante indicados para a degradação eletroquímica de compostos orgânicos em águas residuais (MALPASS, 2004).

Para as espécies metálicas que produzem oxidação seletiva, a concentração de radical $\cdot OH$ adsorvidos na superfície do anodo deve ser praticamente zero. Para satisfazer esta condição, a taxa de conversão de oxigênio para óxido (Equação 04) deve ser muito mais

rápida do que a taxa de formação de radical $\cdot\text{OH}$ conforme a Equação 01 (COMNINELLIS, 1994).

A eficiência de corrente depende da velocidade de oxidação dos compostos orgânicos (Equação 06), da velocidade de evolução de oxigênio (reação secundária Equações 02 e 05) e da taxa de decomposição dos óxidos estruturais. Altas eficiências de correntes e de degradação podem ser obtidas com compostos orgânicos reativos e anodos de baixa velocidade de decomposição de seus óxidos. Neste caso a interação entre o radical $\cdot\text{OH}$ e a superfície do eletrodo tem influência na competição entre as reações de degradação do composto e de evolução do oxigênio. Quanto mais fraca a interação, menor é a atividade eletroquímica para a evolução do oxigênio e mais favorecida é a reação de oxidação (combustão) dos compostos orgânicos (KAPALKA *et al.*, 2008).

Particularmente para meios contendo cloreto ou poluentes clorados, a oxidação por espécies geradas no anodo é de suma importância para o tratamento dos efluentes. Se a espécie gerada for o cloro livre ou cloro monoatômico, ocorre reação com a espécie orgânica dissolvida, ou com os intermediários de oxidação de forma mais rápida. Quando, porém, os compostos formados são mais tóxicos do que seus antecessores, a oxidação com cloro é inaceitável e a reação de evolução de Cl_2 deve ser minimizada (ALVES, 2010). Neste caso, catalisadores pobres para a evolução de cloro (SnO_2 , por exemplo) devem ser usados como material anódico (GUTIÉRREZ e CRESPI, 1999).

3.3.2 Natureza dos eletrodos

De acordo com Comninellis (1994), a natureza do material do eletrodo influencia fortemente a seletividade e eficiência do processo e, em particular, favorece a oxidação parcial dos poluentes, enquanto outros favorecem a completa combustão a CO_2 . Para interpretar essas observações, os autores propuseram um modelo para a oxidação de compostos orgânicos em eletrodos óxidos metálicos com evolução simultânea de oxigênio. Baseado nesse modelo, os materiais anódicos foram divididos em duas classes (COMNINELLIS e CHEN, 2010):

- Anodos classe 1 ou anodos ativos: têm baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio e, conseqüentemente, são bons eletro-catalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio. Citam-se os eletrodos de carbono e grafite, a base de platina (Pt) e os óxidos a base de irídio (IrO_2) e rutênio (RuO_2).

- Anodos classe 2 ou não ativos: têm elevado sobrepotencial de evolução de oxigênio, e conseqüentemente, são pobres eletro-catalisadores para a reação de desprendimento de

oxigênio. Citam-se os óxido de estanho dopado com antimônio (Sn/SbO_2), diamante dopado com boro (BDD) e dióxido de chumbo (PbO_2).

A Tabela 3 a seguir apresenta os potenciais para evolução do oxigênio em ácido sulfúrico sobre diferentes materiais anódicos.

Tabela 3 – Potencial para evolução do oxigênio em diferentes anodos comerciais em meio ácido.

Anodo	E° (V/SHE)	Condições
RuO_2	1,47	0,5 mol/L H_2SO_4
IrO_2	1,52	0,5 mol/L H_2SO_4
Pt	1,6	0,5 mol/L H_2SO_4
Grafite Pirolítico	1,7	0,5 mol/L H_2SO_4
SnO_2	1,9	0,05 mol/L H_2SO_4
PbO_2	1,9	1,0 mol/L H_2SO_4
BDD	2,3	0,5 mol/L H_2SO_4

Fonte: Panizza e Cerisola (2006).

3.3.2.1 Eletrodos de carbono e grafite

Os eletrodos de carbono e grafite são baratos e apresentam uma grande área superficial. Eles vêm sendo amplamente utilizados para a remoção de compostos orgânicos em reatores eletroquímicos em arranjos de leito fixo, eletrodos porosos e leitos fluidizados com partículas de carbono. No entanto, com esses materiais a eletro-oxidação é geralmente acompanhada por corrosão da superfície, especialmente quando se opera com altas densidades de corrente (COMNINELLIS e CHEN, 2010).

O tratamento eletroquímico de fenol utilizando eletrodos de grafite foi investigado por Awad e Abuzaid (2000). A maior eficiência de remoção encontrada (50 %) foi obtida para um tempo de residência de 35 min sob corrente de 2,0 A a temperatura ambiente.

Outros tipos de eletrodos a base de carbono, como carvão ativado (CAÑIZARES *et al.*, 1999), lama de carbono (BOUDENNE E CERCLIER, 1999), anéis de Rashing-grafite (OGUTVEREN *et al.*, 1999) e partículas de grafite (PIYA-AREETHAM *et al.*, 2006) também têm sido utilizados no tratamento de compostos orgânicos.

3.3.2.2 Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD)

Os eletrodos BDD são considerados de alta qualidade e apresentam características tecnologicamente importantes, tais como: superfície inerte com baixas propriedades de adsorção, estabilidade à corrosão, mesmo em meio ácido, e elevado sobrepotencial para a evolução de oxigênio. Durante a eletrólise na região de descarga de água, o anodo BDD produz uma grande quantidade de radical $\cdot\text{OH}$, o qual é fracamente adsorvido na superfície anódica e, conseqüentemente, apresenta uma elevada reatividade para a oxidação orgânica o que proporciona a possibilidade de eficiente aplicação para o tratamento de águas (COMNINELLIS *et al.*, 2005; PANIZZA e CERISOLA, 2005).

Numerosos estudos têm demonstrado a versatilidade dos anodos BDD na mineralização completa de vários compostos orgânicos, tais como: ácidos carboxílicos (GANDINI *et al.*, 2000; CAÑIZARES *et al.*, 2003), herbicidas (BRILLAS *et al.*, 2004), águas residuais provenientes de indústrias automobilísticas (TROSTER *et al.*, 2002), naftol (PANIZZA e CERISOLA, 2001), fenol (PERRET *et al.*, 1999; INIESTA *et al.*, 2001; CAÑIZARES *et al.*, 2002; MORAO *et al.*, 2004), clorofenol (GHERARDINI *et al.*, 2001; RODRIGO *et al.*, 2001; CAÑIZARES *et al.*, 2004a), nitrofenol (CAÑIZARES *et al.*, 2004b) e corantes sintéticos (HATTORI *et al.*, 2003; FERNANDES *et al.*, 2004).

3.3.2.3 Eletrodo de platina (Pt)

O eletrodo de platina devido a sua boa resistência química à corrosão é o mais indicado para aplicações industriais. O comportamento deste eletrodo na oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos tem sido bastante relatado na literatura, pois sua atividade eletrocatalítica se mostra significativa, conforme relatado a seguir.

Gattrell e Kirk (1993) estudaram a oxidação de fenol com os anodos de platina e de platina oxidada usando voltametria cíclica e cronoamperometria. Os estudos mostraram que sobre a platina metálica o fenol pode ser irreversivelmente adsorvido passivando-a, o que não ocorre sobre o óxido. Entretanto, na eletrólise a longo prazo, a platina e o óxido de platina apresentam o mesmo comportamento.

A oxidação de fenol e outros compostos orgânicos biorrefratários (etanol, ácidos alifáticos, naftaleno, nitrobenzeno etc.) sobre titânio platinizado foi estudada por Kotz *et al.* (1991). Segundo os autores a eliminação de carbono orgânico total foi ineficaz devido às correntes de fuga que promovem a evolução de oxigênio e ao baixo índice de oxidação eletroquímica (EOI) verificado, neste caso em torno de 0,05.

3.3.2.4 Eletrodos óxidos de SnO₂ e PbO₂

A reação de oxidação que ocorre sobre anodos ativos é mais seletiva que a reação com anodos não-ativos, embora a oxidação completa do composto orgânico também possa ocorrer quando o anodo é ativo. A mesma é mais favorável em superfícies com alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, representada por eletrodos que contêm óxidos como PbO₂, SnO₂ ou SbO₅ (PELEGRINO *et al.*, 2002).

Pelegrini *et al.* (2000) compararam a eficiência de eletrodos com diferentes composições na degradação de lignina. Os eletrodos de TiO₂/RuO₂ (90 %/10 %), TiO₂/SnO₂/RuO₂ (70 %/20 %/10 %) e TiO₂/SnO₂/RuO₂ (30 %/60 %/10 %) foram empregados na remoção do carbono orgânico total (COT) por processo fotoeletroquímico, com resultados de 30, 35 e 70 % de degradação, respectivamente. A maior porcentagem de SnO₂ (óxido não ativo) no eletrodo melhorou o processo provavelmente por favorecer a formação de radical [•]OH e também por promover melhor separação de cargas, evitando a recombinação de espécies na superfície do eletrodo.

Os anodos de SnO₂, entretanto, apresentam um tempo de vida curto, limitando as suas aplicações práticas. Correa-Lozano *et al.* (1997) investigaram a estabilidade do eletrodo de Ti/Sb₂O₅-SnO₂ e descobriram que o tempo de vida dos eletrodos produzidos por pirólise pode ser melhorado utilizando elevadas relações massa/carga no eletrodo (> 100 g/m²) e uma temperatura de preparação de 550 °C. Mesmo nestas condições, a vida do eletrodo permaneceu inferior a 12 h para operações com 100 mA/cm² em 1 mol/L de H₂SO₄ a 25 °C.

Os anodos de PbO₂, por sua vez, têm uma longa história de utilização como materiais eletródicos para a oxidação de compostos orgânicos, principalmente devido à sua boa condutividade e grande sobrepotencial para a evolução de oxigênio em meio ácido, permitindo a produção de radicais hidroxilo, durante a descarga de água. A liberação de íons tóxicos, especialmente em soluções básicas, é a principal desvantagem deste eletrodo (COMNINELLIS e CHEN, 2010).

Martinez-Huitle *et al.* (2004) avaliaram a oxidação eletroquímica de ácido oxálico em eletrodos de Ti/PbO₂, BBD, Pt, Au e Ti/IrO₂-Ta₂O₅ e mostraram que o composto foi oxidado a CO₂ com resultados diferentes em vários substratos. As mais elevadas eficiências de mineralização de substrato (88-97 %) foram obtidas com o eletrodo de Ti/PbO₂ em 14 Ah/dm³ em comparação com o eletrodo BDD que utilizou 23 Ah/dm³ porque a interação do ácido oxálico com a superfície PbO₂ foi particularmente forte e a oxidação anódica foi limitada apenas pela transferência de massa nas mais elevadas densidades de corrente e baixas concentrações de substrato.

3.3.2.5 Anodos dimensionalmente estáveis (ADE)

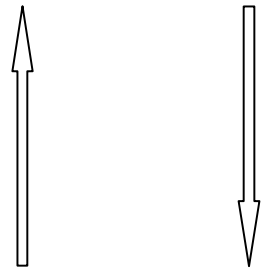
O material do eletrodo é uma característica importante para a oxidação eletroquímica, pois o mecanismo de reação entre os compostos a serem degradados bem como a natureza dos produtos da reação depende da composição química do anodo (SIMOND *et al.*, 1997).

Anodos dimensionalmente estáveis (ADE) foram inicialmente empregados por Henry Beer em 1964. ADE são eletrodos de óxidos de metais nobres suportados em substrato de titânio metálico. Os principais óxidos utilizados são os de rutênio e irídio, mas também é comum ocorrer combinações com óxidos de irídio (IrO₂), tálio (Ta₂O₅) e estanho (SnO₂) (TRASATTI, 2000). Quando óxidos de metais nobres são misturados com óxidos de não condutores ou semicondutores como tálio, zircônio e cobalto estes contribuem para melhoria da estabilidade e aumento das propriedades catalíticas dos mesmos (PANIC *et al.*, 2005).

Um avanço importante trazido pelo uso dos eletrodos ADEs na tecnologia eletroquímica está relacionado à vantagem que os mesmos apresentam de serem confeccionados em diferentes formas como: placas, telas, grades e até mesmo em metal expandido, o que favorece a aplicação.

A Tabela 4 apresenta o poder de oxidação para diferentes eletrodos, com destaque para o BDD, anodo onde mais se inibe a reação de evolução do oxigênio e se propicia a reação de oxidação dos compostos orgânicos. Entretanto, os custos elevados deste tipo de material ainda tornam proibitivo seu uso para aplicações ambientais em escala industrial.

Tabela 4 – Poder de oxidação de diversos materiais usados como anodo.

Eletrodo	Potencial de Oxidação	Sobrepotencial de evolução do O₂	Entalpia de adsorção M-OH	Poder de oxidação do anodo
RuO ₂ – TiO ₂	1,4-1,7 V	0,18 V	Adsorção química	
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅	1,5-1,8 V	0,25 V		
Ti/Pt	1,7-1,9 V	0,3 V		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0 V	0,5 V		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2 V	0,7 V		
p-Si/BDD	2,2-2,6 V	1,3 V	Adsorção física	

Fonte: Kapalka *et al.* (2008).

Particularmente, filmes de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ depositados sobre titânio são excelentes eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de cloro (RDCI), apresentando tempos de vida útil elevados para este processo. O comportamento anódico do óxido de RuO_2 é caracterizado por uma forte afinidade pelo oxigênio e baixo sobrepotencial para a RDO, o que justifica seu uso principal como anodo na eletrólise da água. Por outro lado, eletrodos de rutênio metálico (Ru) apresentam alta tendência à corrosão anódica em meio ácido e em potenciais localizados na região de desprendimento de O_2 , e neste caso, óxidos superiores (ex: RuO_4) voláteis podem ser formados (LASSALI, 1995).

Em geral, quando se trabalha com potencial de eletrólise superior ao potencial de descarga para a oxidação da água (1,2 V), garante-se a evolução do oxigênio no processo e assim, consequentemente, impede-se a formação do filme polimérico de coprodutos que bloqueiam os sítios catalíticos do eletrodo (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; EZERSKIS e JUSYS, 2002).

Iniesta *et al.* (2001) mostraram que a eletro-oxidação de fenol sobre a superfície de eletrodos de diamantes dopados com boro depende do potencial de trabalho do reator. Os autores demonstraram que em potenciais de trabalho inferiores ao potencial de eletrólise da água, ocorre a transferência de elétrons direta na superfície do eletrodo levando à formação de filme polimérico e consequente inativação do mesmo. Por outro lado, eletrólises realizadas no potencial de decomposição da água, ocorreram através de oxidação indireta por intermediários ativos, provavelmente radicais $\cdot\text{OH}$ que minimizam a produção do filme, evitando desta forma a inativação do eletrodo.

3.4 Técnicas de Fabricação de Eletrodos

Diversos métodos são relatados na literatura para a elaboração de eletrodos com aplicações em química, biologia, ciência dos materiais, catálise, microeletrônica, etc. (FIERRO, 2006). Para se obter eletrodos com características apropriadas deve-se levar em consideração o método de preparação utilizado, pois é ele quem direciona as propriedades e características dos eletrodos formados. Assim, uma boa técnica de preparação de eletrodos deve levar em consideração alguns pré-requisitos tais como:

Suporte metálico barato e que apresente boa condutividade elétrica;

Maneira fácil e rápida de construção do eletrodo;

Alta estabilidade mecânica da camada ativa;

Alta capacidade catalítica dos óxidos ou da mistura de óxidos;

Espessura da camada ativa o mais fina possível para minimizar o custo do eletrodo.

As técnicas mais comuns de preparo de eletrodos para aplicações na área ambiental envolvem os processos de (Comninellis e Chen, 2010):

3.4.1 Decomposição térmica de cloretos

Segundo Trasatti (1991), os óxidos metálicos do tipo Anodos Dimensionalmente Estáveis podem ser obtidos através de vários processos, no entanto, o mais utilizado é o método de decomposição térmica. Esta técnica consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos (por exemplo, cloretos tais como: RuCl_3 , SnCl_2 , $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TaCl_5 , TiCl_3) dissolvidos em solventes apropriados. Desta forma, são realizadas etapas sucessivas de aplicação da solução precursora sobre um substrato metálico, geralmente de titânio, e de calcinação em temperaturas elevadas ($T > 350^\circ\text{C}$) sob fluxo de O_2 adequado. As principais vantagens deste método são: facilidade de preparação, disponibilidade e baixo custo.

Para uma melhor eficiência do processo é necessário um pré-tratamento do substrato metálico antes da deposição térmica, a fim de melhorar a aderência de óxido metálico produzido no substrato. Normalmente, o processo de pré-tratamento inclui: primeiro, a limpeza completa do substrato via solventes orgânicos e agentes desengordurantes e segundo, decapagem do substrato em ácido clorídrico concentrado a uma temperatura elevada durante 30 minutos a 1 hora, para remover os óxidos originais da superfície e aumentar a rugosidade. A composição química, cristalinidade e tamanho dos grãos de cristal, morfologia da superfície, condutância elétrica, desempenho eletrocatalítico e estabilidade do eletrodo são determinados pela composição do precursor, tipo de solvente, temperatura e tempo de preparação e calcinação (TRASATTI, 1991; SANTANA *et al.*, 2005).

3.4.2 Pirólise a spray

Outra metodologia de fabricação de eletrodos encontrada na literatura é a aspersão da solução precursora dos óxidos sobre um substrato aquecido. A operação é auxiliada por um gás, geralmente o N_2 , de forma que a solução precursora adere ao substrato aquecido, formando uma camada eletródica homogênea sem a presença de poros. Neste processo de revestimento deve-se levar em consideração a composição da solução precursora e a resistividade elétrica. A formação dos filmes finos por esta técnica foi relatada por CORREA-LOZANO *et al.* (1997).

3.4.3 Técnicas de modificação superficial

Esta técnica se baseia através das reações que ocorrem entre a superfície do eletrodo e o meio. Modificações na superfície do eletrodo podem melhorar as propriedades de catálise heterogênea, principalmente a seletividade e atividade catalítica. A escolha do material utilizado para a modificação superficial deve ser feita de maneira a fornecer um melhor desempenho mecânico, químico, eletroquímico e estrutural ao eletrodo.

Os principais métodos de modificação da superfície envolvem: deposição do filme metálico (GUZSVANY *et al.*, 2006), implantação do íon metálico (IVANDINI *et al.*, 2006), ativação eletroquímica (AGUI *et al.*, 2005), revestimento superficial com orgânicos (LUZ, *et al.*, 2006) e deposição de nanopartículas (CUI *et al.*, 2005).

3.4.4 Deposição química em fase vapor

A deposição química em fase vapor, designada por CVD, é um processo em que um material sólido é depositado a partir da fase vapor por uma reação química que ocorre sobre ou na vizinhança de um substrato (PIERSON, 1999). O processo CVD permite a obtenção de filmes uniformes, aderentes, com baixa porosidade, mesmo em substratos de formas complexas. As velocidades de deposição são controladas pela atividade dos reagentes, temperatura do substrato e pressão total. Como desvantagens pode-se citar a existência de produtos químicos tóxicos, inflamáveis, explosivos ou corrosivos. Devido ao grande número de variáveis envolvidas, o CVD requer um elevado número de testes para obter os parâmetros corretos.

3.4.5 Método sol-gel

O método sol-gel consiste em uma solução contendo os precursores orgânicos (alta pureza) ou inorgânicos transformados em um gel polimérico com distribuição molecular homogênea. Normalmente o precursor metálico usado é um alcóxido. Uma reação de hidrólise, seguida de condensação forma a ligação M-O-M, dando início ao processo de geleificação. A cinética da hidrólise na preparação do filme sol-gel é bastante sensível e de difícil reprodução especialmente na preparação de óxidos mistos. O processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade, o que fornece uma boa homogeneização em um curto espaço de tempo. A principal vantagem do processo sol-gel é a de produzir filmes homogêneos e possuir estequiometria controlada. PANIC *et al.* (1999) relataram que anodos obtidos pelo método sol-gel apresentam propriedades similares aos preparados pela técnica tradicional durante a reação de desprendimento de cloro, porém o revestimento sol-gel possibilita um maior tempo de vida dos eletrodos.

3.5 Aplicações da Eletrocatalise no Meio Ambiente (Breve Revisão)

A aplicação de sistemas eletroquímicos no tratamento ambiental de poluentes ambientais fenólicos e aromáticos foi estudada por diversos autores. Algumas delas estão relatadas a seguir:

Fornazari *et al.* (2009) aplicaram a degradação eletroquímica em efluente composto por uma mistura de fenol e formaldeído. O estudo foi realizado sobre um anodo dimensionalmente estável de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ sendo investigado em 2 horas de eletrólise o efeito do pH (3, 7, 9 e 12), da densidades de corrente (10, 20, 40 e 50 mA/cm^2) e eletrólitos suporte (Na_2SO_4 , NaNO_3 e NaCl) na eficiência de eletro-oxidação. Os produtos de degradação foram identificados e quantificados pelos métodos de cromatografia líquida de alta eficiência e carbono orgânico total. Os resultados mostraram que a degradação eletroquímica é uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos e que a remoção eletroquímica das substâncias orgânicas ocorre melhor em 40 mA/cm^2 , com valores em torno de 100 % para ambas as moléculas após 7200 s de eletrólise.

Wang *et al.* (2008) realizaram estudo para investigar a influência das variáveis: densidade de corrente, pH e concentração do eletrólito na degradação eletroquímica de clorobenzeno (CB). Os estudos foram realizados utilizando valores de concentração inicial de 50 mg/L de CB, densidade de corrente de 15 mA/cm^2 , pH inicial igual a 10 e concentração do eletrólito (Na_2SO_4) de 0,1 mol/L a temperatura de 25 °C em 90 min de eletrólise. Os resultados mostraram que a eletrocatalise heterogênea utilizando catalisador de Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 apresentou degradação de quase 100 %, enquanto a eletroquímica realizada em um eletrodo de β - PbO_2 (homogêneo) foi de apenas 51 %.

Zhang *et al.* (2011) investigaram um método para tratamento eficaz de remoção de fenol na presença de sais inorgânicos, combinando fotocatalise com TiO_2 imobilizado e oxidação eletroquímica (com anodo de Ti/RuO_2 -Pt). Neste processo, 100 % do fenol e 75 % de carbono orgânico total foram removidos após 6 h de tratamento usando 0,3 g/L de NaCl (eletrólito), pH 6,0 e densidade de corrente de 30 mA/cm^2 . A taxa de reação do processo combinado foi cerca de 20 vezes maior que a dos tempos fotocatalíticos e 2,6 vezes a dos eletroquímicos, confirmando o efeito sinérgico dos oxidantes nos sistemas combinados.

Zheng *et al.* (2011) prepararam eletrodos tipo: $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$, $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ e $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ para a verificação da atividade de degradação frente ao fenol e ao 4-clorofenol. Os autores observaram que o eletrodo $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ é mais reativo com valores de remoção de DQO e as eficiências de corrente de 94 % e 53 % para degradar uma solução 500 mg/L de fenol utilizando uma corrente de 100

A/m^2 é de 82 % e 25 %, respectivamente para o 4-clorofenol (1 mmol/L ou 128,5 mg/L) sob uma densidade de corrente de $200 A/m^2$.

Li *et al.* (2005) estudaram a degradação eletrocatalítica de fenol em três diferentes tipos de anodos (Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ e Pt) a uma densidade de corrente de $20 mA/cm^2$. Os resultados mostraram que a solução inicial de fenol (490 mg/L) foi completamente degradada no anodo de Ti/SnO₂-Sb em 5 h de eletrólise e uma degradação mais lenta foi observada nos anodos Ti/RuO₂ e Pt, correspondente a tempos de 36 h e 18 h de eletrólise, respectivamente. As análises de carbono orgânico total mostraram a formação e acumulação de produtos orgânicos intermediários, especialmente nos anodos de menor eficiência (Ti/RuO₂ e Pt).

Chen *et al.* (2010) estudaram a degradação eletroquímica de 4-clorofenol utilizando um reator com grafite granular como material de eletrodo. Os resultados mostraram que a remoção atingida para a molécula de 4-clorofenol foi de 90 % em todas as condições experimentais após 12 h de eletrólise, e de 99 % após 24 h de operação sob uma corrente de 300 mA.

Azzam *et al.* (2000) estudaram a oxidação eletroquímica do 4-clorofenol utilizando um Anodo Dimensional Estável obtido através de uma placa de titânio puro revestido por uma camada de filme de Ti/TiO₂ e RuO₂. A influência da densidade de corrente (6,51-21,58 mA/cm^2), do pH (2,0-12,6) e da concentração inicial de 4-clorofenol (25-100 mg/L) foram investigadas. Uma nova abordagem para calcular a eficiência de corrente (CE) da célula foi proposta, através dos volumes dos gases produzidos no anodo e no cátodo. Observou-se que a pior CE foi de aproximadamente 20 %, e a melhor CE foi de aproximadamente 89 %. A degradação completa foi obtida nas seguintes condições otimizadas: pH 12,6; densidade de corrente de $11,39 mA/cm^2$ e concentração inicial de 100 mg/L em 2 h de tratamento.

Oliveira *et al.* (2007) investigaram o processo de oxidação eletroquímica do benzeno em solução aquosa sobre diamante dopado com boro (BDD). Além disso, determinaram os principais produtos gerados durante o processo de oxidação eletrocatalítica através da cromatografia de alta eficiência (HPLC). Os estudos de voltametria cíclica indicaram que o benzeno é oxidado de forma irreversível nas seguintes condições: meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol/L) e potencial de eletrólise de 2,0 V. As eletrólises foram realizadas com concentração inicial de benzeno de 1×10^{-2} mol/L, potenciais de eletrólise de 2,4 V e 2,5 V e tempo reacional de 3 e 5 h, respectivamente. Os principais produtos encontrados foram: hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona, catecol e fenol. A degradação eletroquímica completa de benzeno sobre o eletrodo BDD foi obtida quando se aplicou potencial de

eletrólise de 2,5 V, durante 5 h e os principais produtos detectados apresentavam concentrações inferiores a 10^{-5} mol/L nesta condição.

Coteiro *et al.* (2007) investigaram a degradação eletroquímica em meio ácido de 4-clorofenol (5 mmol/L) e de seus principais co-produtos (1,4-benzoquinona e ácido oxálico) utilizando eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por decomposição térmica de precursores inorgânicos dissolvidos em isopropanol e precursores poliméricos (PPM). As eletrólises foram realizadas utilizando uma célula de fluxo tipo filtro-prensa (fluxo de 6,0 mL/min e 100 mA/cm^2) e o monitoramento foi realizado por HPLC, COT e cloreto. As maiores porcentagens de degradação de 4-clorofenol, 65 % e 56 % com 2 h de eletrólise, foram obtidas quando se utilizou eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado pelo método de decomposição de precursores inorgânicos e o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ pelo método de precursores poliméricos. Na degradação dos subprodutos o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparado a partir da técnica de decomposição de precursores inorgânicos apresentou os melhores resultados (> 90 %) para 1,4-benzoquinona, enquanto o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado pela técnica de precursores poliméricos apresentou os melhores resultados para o ácido oxálico (> 95 %).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

As soluções dos compostos aromáticos em estudo foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico fornecidos pela Sigma-Aldrich ou Vetec. Água ultra pura (condutividade $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$) foi obtida de uma unidade UHQ OS-MK3 ELGA. Sulfato de sódio, utilizado como eletrólito, em grau analítico, foi fornecido pela Analyticals, enquanto o metanol de grau HPLC foi fornecido pela Sigma.

As estruturas moleculares dos compostos estudados estão representadas na Figura 4.

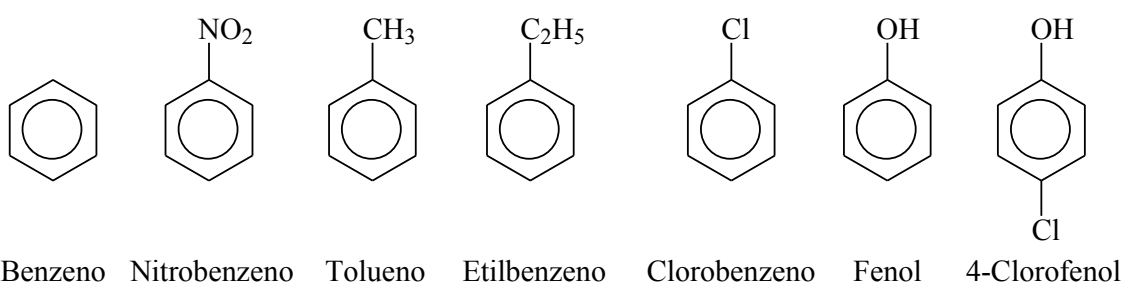


Figura 4 – Representação das estruturas moleculares dos compostos aromáticos.

A Tabela 5, a seguir, mostra as principais propriedades físico-químicas das moléculas em estudo.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas mais comuns dos poluentes ambientais invest

Propriedades	Benzeno (I)	Tolueno (II)	Etilbenzeno (III)	4-Clorofenol (IV)	Clorobenzeno (V)
Fórmula	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₅ Cl
Peso molecular (g/mol)	78,11	92,14	106,11	128,56	112,56
Solubilidade em água a 20°C (mg/L)	1770	534,8	152	27	500
Densidade a 20°C (g/mL)	0,879	0,867	0,867	1,224	1,106
Pressão de vapor a 25°C (mmHg)	75	28,4	9,53	0,23	8,81
Coefficiente de partição octanol-água (Log K _{ow})	2,13	2,72	3,15	2,41	2,84
Ponto de fusão (°C)	5,5	- 95	- 95	44	-45,6
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	136,2	220	132
Classificação de risco	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3
Características	carcinogênico inflamável tóxico	inflamável nocivo	inflamável nocivo	nocivo tóxico	inflamável nocivo

Fonte: I - ATSDR (2007 a), II - ATSDR (2000), III - ATSDR (2007 b), IV – ASTDR (1999), V- ASTDR (1990 b).

4.2 Preparação e Caracterização do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$

Nesta etapa foi preparado o eletrodo óxido tipo anodo dimensionalmente estável (ADE) de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ para os estudos de oxidação eletrocatalítica. O anodo foi obtido pelo método da decomposição térmica de precursores inorgânicos a partir da deposição da fase ativa por pincelamento (*brushing coating*), a qual envolve a pintura da superfície do substrato com uma solução precursora, seguido de evaporação do solvente por meio de secagem com jato de ar quente (80-90 °C) e posterior calcinação em forno mufla a 500 °C até a formação da fase óxida (LASSALI *et al.*, 1994; ALVES *et al.*, 1994; BARCELLOS, 2009; ZHENG *et al.*, 2011). Experimentalmente, sais de RuCl_3 e TiCl_3 (Sigma-Aldrich) solubilizados em álcool isopropílico (Vetec) foram utilizados no preparo das soluções precursoras (1 mol/L) empregadas para a obtenção do filme de óxido sobre o substrato de titânio. Segundo a literatura, a composição $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ é a mais indicada comercialmente na indústria de cloro-álcalis e na oxidação de compostos orgânicos, pois nesta condição se combinam os efeitos importantes de atividade eletrocatalítica (atribuído ao RuO_2) e resistência e estabilidade química (atribuído ao TiO_2) (LASSALI, 1995; FORNAZARI *et al.*, 2009).

A massa de óxido depositada sobre o suporte de titânio foi calculada a fim da obtenção de uma camada de óxido de 2 μm , o que corresponde a uma densidade de corrente de 1,02 mg/cm^2 do óxido ativo. Para o cálculo foi levado em consideração a espessura da camada, a percentagem de cada óxido e suas respectivas densidades (d), conforme representado na Equação 07:

$$m(g) = \text{volume da camada (cm}^3) \times [\% \text{TiO}_2 \times d(\text{TiO}_2) + \% \text{RuO}_2 \times d(\text{RuO}_2)] \quad (\text{Eq. 07})$$

4.2.1 Pré-tratamento do suporte metálico e obtenção dos óxidos eletrocatalíticos

A placa de titânio (área de 1 cm^2) proveniente da Ti Brasil® foi polida com lixa d'água com granulometria 120 seguido de desengraxe por imersão em NaOH 10 % por 10 minutos. Após a eliminação do NaOH por lavagem exaustiva com água destilada, a chapa de titânio foi submetida à ataque químico por 5 minutos em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10 % a quente com a finalidade de aumentar a rugosidade e facilitar a adesão da solução precursora à superfície do substrato.

O excesso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi removido por meio de lavagem com água destilada. Em seguida, o substrato foi seco com jato de ar quente (90 °C) e acondicionado em dessecador até atingir a temperatura ambiente para então ser obtido a sua massa final.

Após pesagem, o substrato de titânio foi pintado com a solução precursora contendo RuCl_3 e TiCl_3 misturados na proporção de 30 % Ru e 70 % Ti. A placa então foi seca com jato de ar quente e levada ao forno mufla por 5 minutos a 500 °C (etapa de calcinação), sendo posteriormente transferida para dessecador até atingir a temperatura ambiente para pesagem. Este procedimento foi repetido até a obtenção de uma massa depositada de 2,5 0,5 mg; conforme a composição desejada, e que corresponde a um revestimento com espessura de 2 μm .

Por fim, atingida a composição desejada, deixou-se o eletrodo no forno mufla a 500 °C por mais 1 hora para a estabilização da camada de óxido formado e eliminação de impurezas residuais. A Figura 5 mostra uma representação do procedimento para a deposição da camada de óxido.

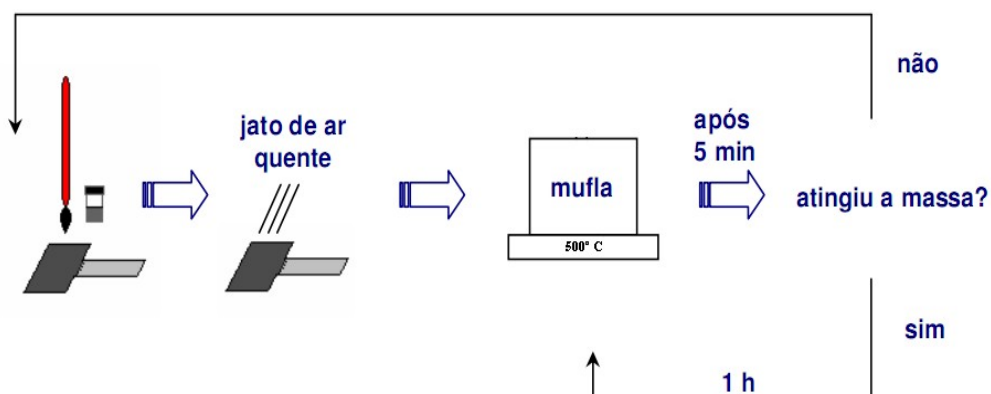


Figura 5 – Diagrama esquemático de deposição do óxido para obtenção do anodo dimensionalmente estável (eletrodo de trabalho). Fonte: adaptado de Coteiro (2006).

4.2.2 Montagem e caracterização físico-química do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho destinado aos estudos de oxidação eletrocatalítica foi devidamente construído de forma a adquirir a configuração mostrada na Figura 6.

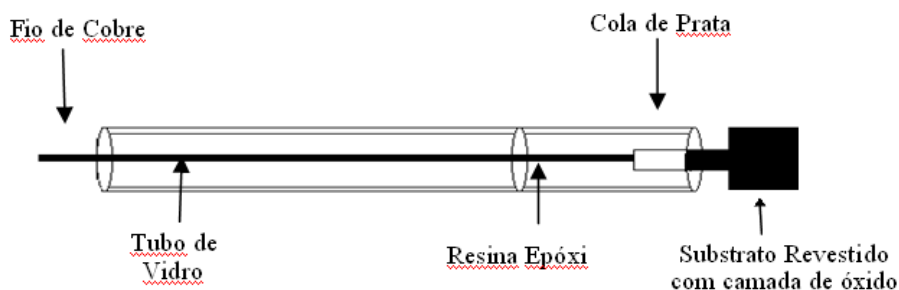


Figura 6 – Representação esquemática da montagem do eletrodo de trabalho empregado nos estudos eletroquímicos. Fonte: adaptado de Nogueira (2009).

A operação de montagem do eletrodo ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) consistiu em fazer o contato elétrico entre a placa metálica (substrato de titânio) e um fio de cobre, utilizando para isto cola condutora de prata. Depois de 24 horas, o conjunto foi inserido em um tubo em vidro de aproximadamente 10 cm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro interno. Introduziu-se na extremidade do eletrodo uma vedação em papel e resina epóxi para evitar infiltração de líquidos durante o uso dos eletrodos.

A caracterização física da superfície do eletrodo de trabalho ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio PHILIPS, modelo XL-30, a fim de se determinar a morfologia superficial das camadas obtidas. A análise da composição química do óxido obtido foi feita por meio da técnica semiquantitativa de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um sistema LINK Analytical, modelo QX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico.

A caracterização eletroquímica do eletrodo, indicativa da estabilidade e da natureza das reações redox superficiais, foi verificada por meio da técnica de voltametria cíclica (VC). No desenvolvimento de uma curva voltamétrica a superfície é oxidada e reduzida reversivelmente através de um processo de troca de H^+ com a solução. Na varredura catódica íons H^+ são adsorvidos ou introduzidos na superfície óxida, enquanto que na varredura anódica, os mesmos são expulsos (TRASSATI e BUZZANCA, 1971; WESTON e STEELE *et al.*, 1980; ARDIZZONE *et al.*, 1982; LODI *et al.*, 1978).

Experimentalmente, as curvas voltamétricas foram obtidas em um sistema potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 101, utilizando um software NOVA 1.5, que permite a aquisição e tratamento dos dados experimentais. Inicialmente, para avaliação da estabilidade do eletrodo foram realizados 20 ciclos voltamétricos sucessivos sobre a superfície do anodo de trabalho preparado.

4.3 Reator Eletroquímico

A célula eletroquímica utilizada na eletrólise dos poluentes está representada na Figura 7. Este reator comporta um volume reacional máximo de 30 mL e consiste de um único compartimento e uma tampa de Teflon, a qual apresenta quatro orifícios, três destinados à fixação dos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho e, um destinado à saída de gases gerados durante o processo de degradação eletrocatalítica.

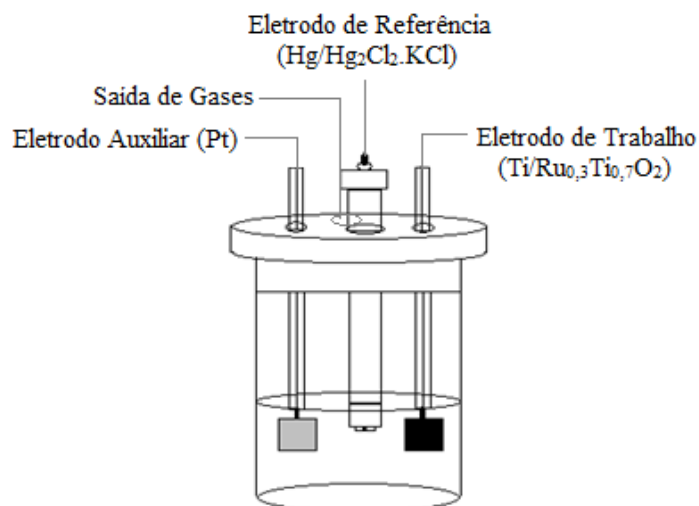


Figura 7 – Representação esquemática da célula eletroquímica usada na eletrólise dos poluentes. Fonte: adaptado de Nogueira (2009).

Em todos os experimentos eletroquímicos utilizou-se como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado - ECS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$). O eletrodo de referência é caracterizado por servir de padrão para a aplicação de um potencial fixo sobre o eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar também conhecido como contraeletrodo é utilizado para fechar o circuito possibilitando o processo redox. É este eletrodo que recebe a corrente gerada quando se aplica um potencial ao eletrodo de trabalho, impedindo que ocorra a polarização do eletrodo de referência. O eletrodo auxiliar utilizado nos experimentos eletroquímicos foi o eletrodo de platina. O eletrodo de trabalho utilizado foi representado pelo anodo dimensionalmente estável de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ obtido através da técnica de decomposição térmica descrita anteriormente.

4.4 Estudos Eletrocatalíticos

Nesta parte do trabalho estão descritos os principais procedimentos envolvendo os estudos de avaliação da eficiência de degradação e de modelagem cinética do tratamento eletrocatalítico aplicado.

4.4.1 Preparo e caracterização das soluções aquosas

Fenol, clorobenzeno e 4-clorofenol foram selecionadas como moléculas modelo para o preparo das soluções aquosas a serem eletrodegradadas.

4.4.2 Efeito do pH inicial, concentração do poluente e potencial de eletrólise

Para investigar o efeito do pH inicial sobre a eficiência de remoção, o pH natural dos poluentes modelos (clorobenzeno, fenol e 4-clorofenol) foi ajustado para 3,0; 7,0 e 11,0 usando soluções de H_2SO_4 (0,1 mol/L) e NaOH (0,1 mol/L).

O efeito da concentração inicial para as moléculas modelo em estudo foi realizado utilizando quantidades iniciais (C_0) de: 5, 10, 15 e 20 mg/L de cada poluente.

O efeito do potencial de eletrólise foi realizado aplicando-se potenciais de: 1,0; 2,0; 2,5 e 2,8 V vs ECS sobre a superfície do eletrodo de trabalho ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$). Os valores de potencial variaram entre o mínimo valor de potencial para a RDO e condições de sobrepotencial que favorecem a oxidação do composto orgânico com inibição da formação do filme polimérico de coprodutos que bloqueiam os sítios ativos do catalisador (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; EZERSKIS e JUSYS, 2002). O valor máximo adotado de potencial corresponde ao potencial de oxidação do radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$).

4.4.3 Avaliação da eficiência de oxidação eletroquímica

Os estudos de degradação eletrocatalítica foram realizados na célula eletroquímica descrita na Figura 7. Experimentalmente foram empregadas soluções sintéticas dos poluentes modelos (fenol, clorobenzeno e 4-clorofenol) na mesma concentração inicial ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$) e usando Na_2SO_4 0,25 mol/L como eletrólito suporte. Antes de cada ensaio o eletrólito suporte era desaerado sob fluxo de N_2 durante 30 min para evitar interferência do O_2 adsorvido. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (25°C) para o mesmo valor de pH inicial (pH = 7,0) em todos os potenciais inicialmente selecionados (1,0; 1,5; 2,0 e 2,8 V).

4.4.3.1 Estudo da influência dos substituintes aromáticos

Com a finalidade de se avaliar o efeito do substituinte no anel aromático sobre a eficiência e cinética de degradação foram realizados tratamentos eletrocatalíticos nas condições otimizadas de tratamento para os seguintes substituintes: $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ e $-\text{NO}_2$.

Os reagentes benzeno, tolueno, etilbenzeno, clorobenzeno, nitrobenzeno, fenol e 4-clorofenol foram fornecidos pela Vetec/Sigma-Aldrich do Brasil, sendo os mesmos utilizados sem qualquer procedimento prévio de purificação. As soluções estoque foram preparadas em uma concentração equivalente a 1000 mg/L de benzeno, tolueno, etilbenzeno e nitrobenzeno, enquanto para o clorobenzeno, fenol e 4-clorofenol foram preparadas soluções 200 mg/L

usando metanol grau cromatográfico como solvente. A solução estoque alcoólica foi diluída em água ultrapura até atingir a concentração desejada dos aromáticos.

4.4.4 Modelagem cinética da oxidação eletroquímica

A modelagem cinética de degradação das soluções aquosas para os processos estudados foi realizada para dois modelos cinéticos distintos, a fim de se verificar qual deles melhor se correlaciona aos dados experimentais obtidos.

4.4.4.1 Modelo de primeira ordem

Inicialmente, realizou-se a modelagem cinética segundo o modelo clássico de primeira-ordem, representado na Equação 08.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (\text{Eq. 08})$$

Onde: C é a concentração da molécula orgânica na amostra a um dado tempo t reacional e k_1 é a constante cinética de primeira ordem.

Realizando o procedimento de linearização da equação 08 obtém-se de forma direta o valor de k_1 , conforme a Equação 09:

$$\frac{\ln C}{C_0} = -k_1 C \quad (\text{Eq. 09})$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do poluente orgânico.

4.4.4.2 Modelo de segunda ordem

A modelagem cinética de segunda ordem foi realizada a partir da Equação 10:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: C é a concentração da amostra a um dado tempo t reacional e k_2 é a constante cinética de segunda ordem.

Considerando $C = C_0$ e $t = 0$, a Equação 10 pode ser integrada até a forma linear apresentada na Equação 11:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do poluente orgânico.

4.5 Caracterização das Soluções Aquosas Após Tratamento Eletrocatalítico

4.5.1 Caracterização físico-química

As análises físico-químicas para caracterização das soluções aquosas dos poluentes foram realizadas segundo as metodologias descritas no “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (APHA, 2005). Assim, para o monitoramento da qualidade do tratamento na degradação das matrizes aquosas foram executadas as análises de pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO) e teor de cloreto. O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado usando uma metodologia descrita pela Hach (HACH, 2003). Os métodos analíticos como foram empregados estão sucintamente descritos a seguir.

4.5.1.1 pH

Os valores de pH das soluções aquosas dos fenóis e aromáticos foram medidos usando um pHmetro da marca Marconi (modelo MA-522).

4.5.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Esta análise permite mensurar, de maneira indireta, a quantidade total de oxigênio requerida para oxidação de uma amostra com uma dada carga de matéria orgânica a dióxido de carbono e água. Quanto maior o valor da DQO, menos biodegradável será a amostra. A determinação da DQO foi realizada pelo método titrimético com refluxo fechado (APHA 5220 C), onde a amostra é oxidada em meio ácido na presença de um catalisador (prata) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a 150 °C por duas horas.

4.5.1.3 Carbono Orgânico Total (COT)

A medida da matéria orgânica via análise de carbono orgânico total, foi realizada segundo o método espectrofotométrico direto 10129 (HACH, 2003) pela digestão da amostra em ácido e persulfato a 103-105 °C por 2 horas em reator digestor DRB200. A leitura das amostras foi realizada exclusivamente em espectrofotômetro HACH 2800.

4.5.1.4 Cloreto

A determinação do teor do íon cloreto foi realizada segundo o método argentométrico (4500-Cl⁻ B - APHA, 2005). A metodologia se dá em titular uma solução neutra ou ligeiramente alcalina de íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata, usando como indicador uma solução de cromato de potássio.

4.5.2 Monitoramento da degradação eletrocatalítica

A degradação dos compostos foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência usando um HPLC Varian ProStar com detector de arranjo de diodos (DAD/HPLC), coluna C18 ODS Hypersil (25 cm x 4,6 mm x 5 µm), fase móvel metanol/água (70:30 v/v) a uma vazão de 1,0 mL/min e comprimento de onda de 270 nm para o fenol, benzeno, tolueno, etilbenzeno e nitrobenzeno. Para o clorobenzeno e clorofenol os comprimentos de onda empregados foram de 275 e 215 nm, respectivamente. Para estas moléculas a fase móvel usada foi de (60:40 v/v) de metanol/água sob fluxo de 1,5 mL/min.

4.5.3 Análise dos intermediários e coprodutos de degradação

Para a determinação de possíveis coprodutos de degradação formados durante o processo eletrocatalítico, utilizaram-se técnicas de espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia de íons (IC).

A análise via absorção molecular foi realizada em espectrofotômetro modelo Thermo Genesys 10 UV, com varredura espectral entre 190 e 800 nm, em cubeta de quartzo retangular com caminho ótico de 1 cm.

A cromatográfica líquida de alta eficiência foi realizada em cromatógrafo Varian ProStar acoplado a um detector de arranjos de diodos (HPLC/DAD) para determinação dos intermediários reacionais. A fase móvel usada foi água (W) e metanol (M). A melhor separação cromatográfica foi obtida em uma coluna ODS Hypersil (25 cm x 4,6 mm x 5 µm), a 254 e 280 nm, usando um fluxo de 1 mL/min e um gradiente de eluição de 0 min - 95% W / 5% M; 3 min - 50% W / 50% M; 6 min - 60% W / 40% M; 9 min - 70% W / 30% M.

A análise por cromatografia iônica foi realizada em cromatógrafo Thermo-Dionex modelo ICS 2100, usando uma coluna Dionex IonPac AS11-HC (2 x 250 mm) à temperatura de 30 °C, com um fluxo de 0,38 mL/min, uma corrente de 33 mA e tendo como eluente uma solução de KOH, com um gradiente de eluição de 0 min – 1 mM; 5 min – 15 mM; 20 min – 35 mM; 27 min – 1 mM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação e Caracterização do anodo de $\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_2$

As características superficiais do substrato de titânio e do filme de óxido depositado sobre o mesmo foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 8.

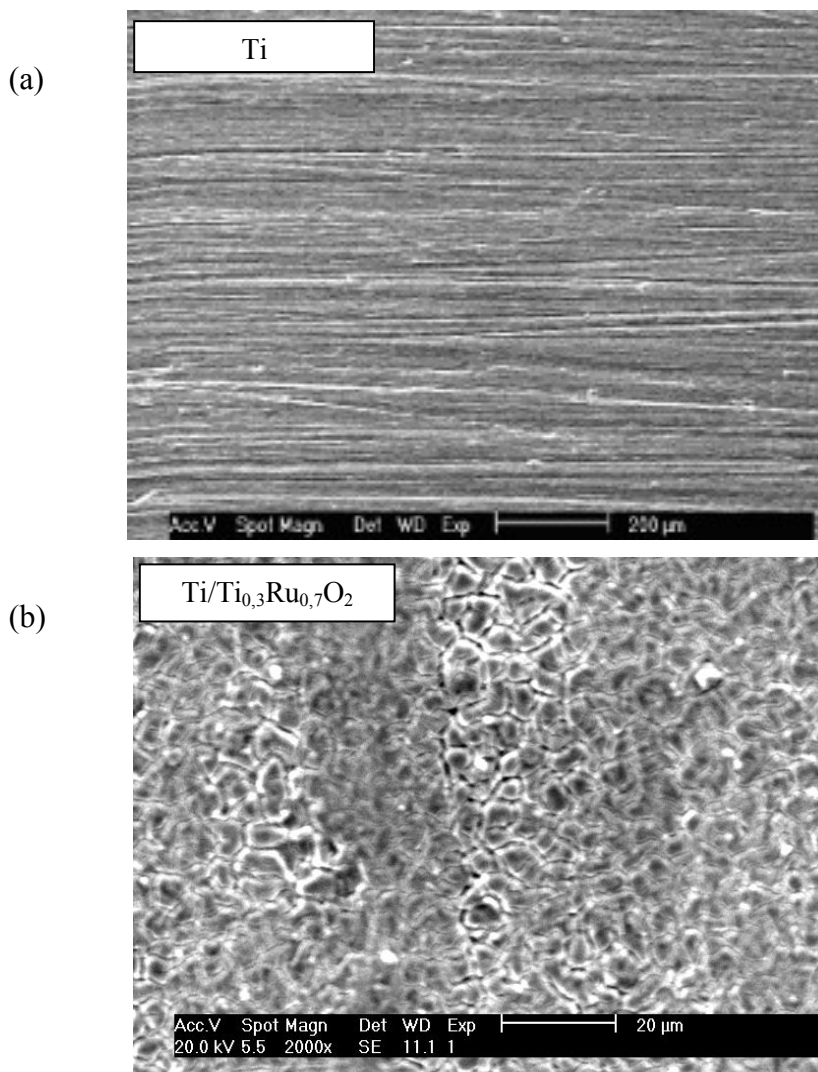


Figura 8 – Imagens das superfícies do substrato de titânio (a) e do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (b) obtido por decomposição térmica.

Na Figura 8, a micrografia da superfície do substrato de titânio (a) mostra uma textura homogênea com ranhuras provenientes do polimento. No caso do substrato de Ti revestido com o óxido catalítico (b) observou-se rachaduras características de uma morfologia tipo barro rachado (*cracked-mud surface*), caracterizada por fendas, fissuras e micro-rachaduras, que conferem ao eletrodo uma elevada área superficial, conforme relatado por Lipp e Pletcher (1997) e Lanza e Bertazzoli (2002).

Em geral, a técnica de preparação por decomposição térmica conduz a uma estrutura de camadas de óxidos compacta e pouco hidratada sobre o suporte ou substrato metálico. Eletrodos com superfície depositada morfologicamente identificadas como “barro rachado” apresentam em média condutividade três vezes inferior que a do tipo camada de mono cristais caracterizando-as como semicondutoras (TRASATTI e O’GRADY, 1980). As propriedades elétricas do RuO_2 governam as propriedades da mistura ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$) para composições acima de 30-40 % em mol de RuO_2 e temperaturas de calcinação acima de 500 °C.

A composição química da superfície do substrato de titânio e do óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ depositado sobre a mesma foi realizada pela técnica semiquantitativa de EDX. Os espectros foram determinados em diferentes posições sobre a superfície anódica (global, rachadura, interior da rachadura) de acordo com a Figura 9:

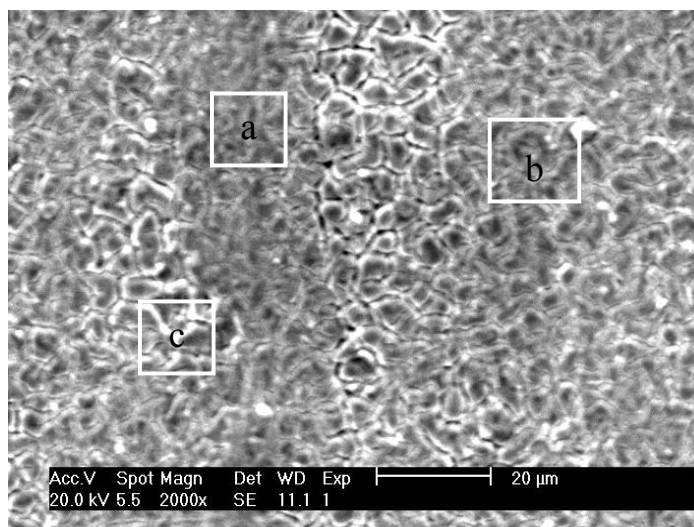


Figura 9 – Imagem da superfície do filme do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

A Figura 10 mostra os espectros de EDX para o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em diferentes pontos da superfície eletródica.

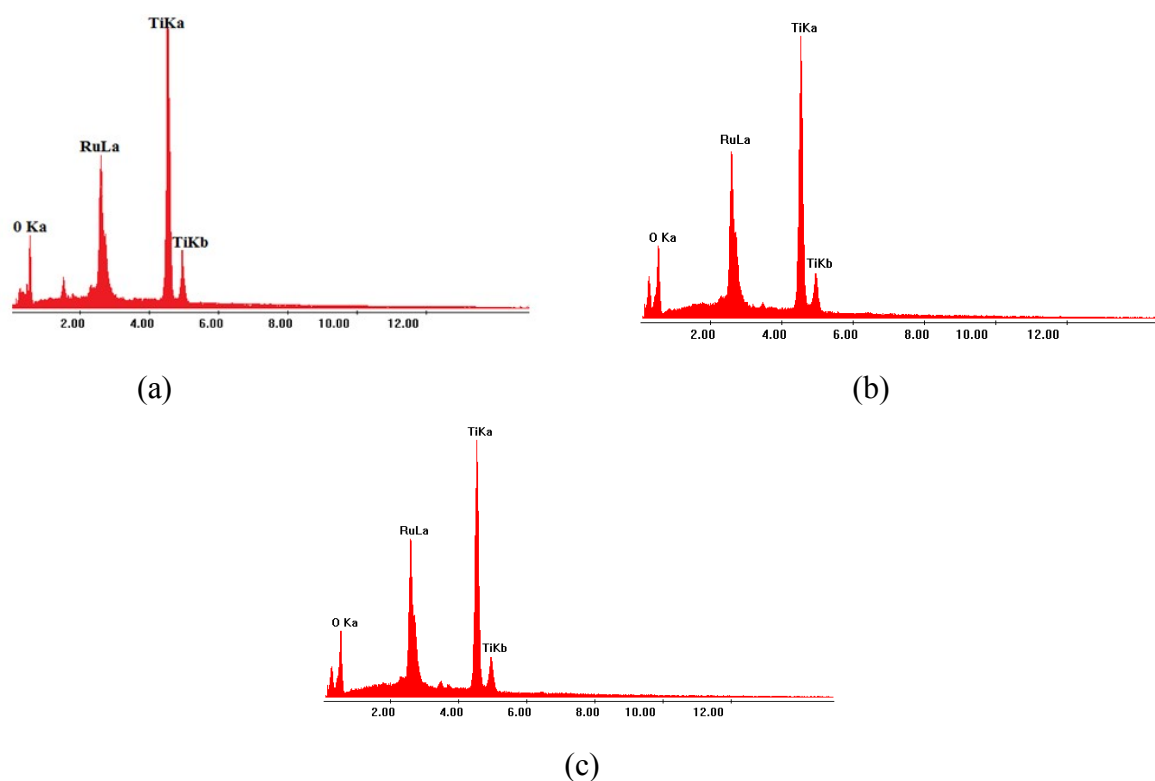


Figura 10 – Espectros EDX para o anodo de $\text{Ti/RuTi}_{0,7}\text{O}_2$ obtido por decomposição térmica em diferentes regiões da superfície eletródica.

A Tabela 6 apresenta a média dos resultados de determinação da composição química do óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ obtido por EDX.

Tabela 6 – Composição química média dos elementos (Ru e Ti) na camada de óxido obtida a partir de soluções precursoras.

Composição		Composição	
Nominal/at%		Experimental/at%	
Ru (%)	Ti (%)	Ru (%)	Ti (%)
30	70	28	72

Do ponto de vista químico a composição média percentual detectada por EDX: 28 % de RuO_2 e 72 % de TiO_2 , é muito próxima daquela presente na solução precursora (30 % de RuO_2 e 70 % TiO_2). Tal proximidade entre os valores apresentados na composição nominal da solução precursora e os valores obtidos pela técnica de EDX para a camada de óxido depositada, permitem constatar a boa eficiência do processo utilizado para obtenção do eletrodo de trabalho utilizado. Adicionalmente, a obtenção de óxido com percentuais de

rutênio inferiores a 30 % (composição nominal) pode ser atribuída, neste caso, a falhas na formação da camada do óxido, como por exemplo, aquelas decorrentes de rachaduras largas, que possibilitariam uma incidência maior de radiação sobre o substrato de titânio, implicando na quantificação de maiores teores deste elemento, decorrente assim não de sua presença na camada do óxido binário, mas sim da exposição do suporte de Ti (NOGUEIRA, 2009). Outra possibilidade diz respeito à difusão preferencial do Ti para superfície durante a calcinação (segregação superficial), conforme relatado por Battisti *et al.* (1989) e Lin e Wen (1993).

5.1.1 Caracterização eletroquímica (voltamétrica) do eletrodo de trabalho

A caracterização eletroquímica do eletrodo de óxido de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi verificada por meio de voltametria cíclica à temperatura ambiente (25 °C). As curvas voltamétricas foram registradas dentro do intervalo de potenciais de desprendimento de H_2 (fase catódica) e O_2 (fase anódica), correspondente a valores de potencial entre -0,6 e 1,1 V vs ECS. Em geral, os ensaios voltamétricos permitem observar as características de estabilidade, a natureza e localização dos processos redox sobre o eletrodo, a distribuição e heterogeneidade dos sítios eletrocatalíticos e ocorrência indesejável de processos de corrosão ou erosão da superfície eletródica ativa (TRASATTI, 1984; TRASATTI, 1991).

Na Figura 11 estão apresentados os voltamogramas cíclicos com os limites catódico (-0,6 V) e anódico (1,1 V) para o anodo de trabalho. O condicionamento da superfície do eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi feito a partir do levantamento dos vinte primeiros ciclos voltamétricos usando como eletrólito uma solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L em meio neutro (pH = 7), sob velocidade de varredura de 20 mV/s.

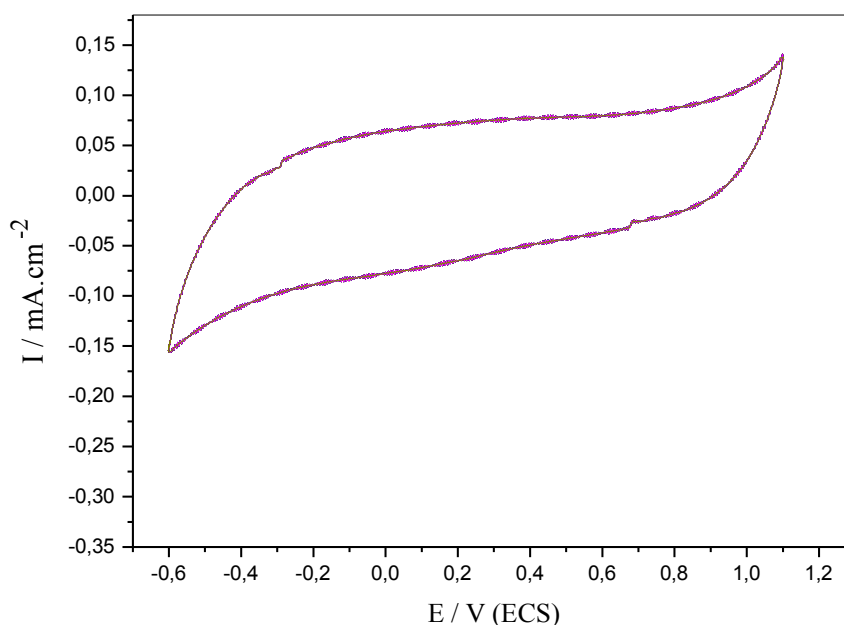


Figura 11 – Voltamograma cíclica para os 20 primeiros ciclos consecutivos de varredura sobre o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L, pH = 7,0. Velocidade de varredura de 20 mV/s.

A análise da Figura 11 permite observar uma elevada estabilidade do óxido preparado, haja vista que todos os ciclos voltamétricos (20 varreduras) estão praticamente sobrepostos e quase nenhuma variação de corrente se evidencia ao longo do voltamograma. Segundo Alves *et al.* (2004), Murakami *et al.* (1997), Trasatti e Lodi (1981) e Kötzt e Stucki (1986), três processos redox são identificados sob anodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio neutro: o primeiro ocorre entre -0,4 – 0,0 V e corresponde a transição redox Ru(II)/Ru(III) , o segundo ocorre entre 0,2 – 0,6 V e se refere a transição redox Ru(III)/Ru(IV) e o terceiro entre 1,0 – 1,3 V que corresponde a reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

O efeito do pH inicial sobre a natureza das reações eletródicas para o anodo de trabalho foi verificado a partir das voltametrias cíclicas realizadas em meios ácido (3,0), neutro (7,0) e alcalino (11,0). Na Figura 12 estão apresentadas as sobreposições dos voltamogramas cíclicos realizados sobre o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L para uma velocidade de varredura de 20 mV/s e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1 V vs ECS.

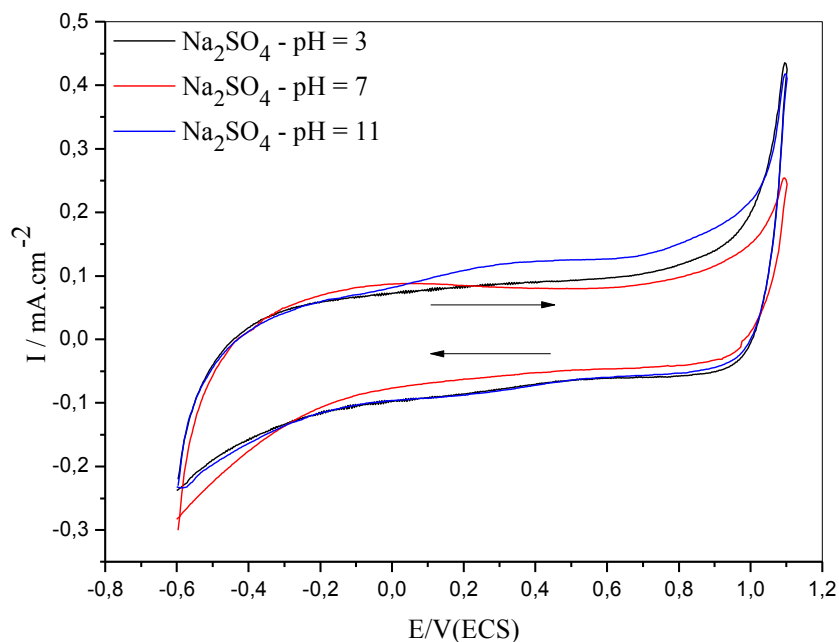


Figura 12 – Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de Na_2SO_4 0,25 mol/L obtidos a diferentes valores de pH. Velocidade de varredura de 20 mV/s.

A Figura 12 apresenta os voltamogramas nos diferentes pHs para o eletrodo de trabalho. Em geral observa-se que a janela de potencial não se desloca em função do pH do meio. Para os meios ácido (pH = 3,0) e neutro (pH = 7,0) os voltamogramas não apresentam picos definidos para as transições redox dos pares Ru(II)/Ru(III) e Ru(III)/Ru(IV) . Por outro lado em meio alcalino (pH = 11) a transição Ru(III)/Ru(IV) está bem evidenciada e um terceiro par redox pode ser observado em torno de 0,90 - 1,0 V, o qual corresponde a transição Ru(IV)/Ru(VI) em eletrodos de Rutênio, conforme relatado por Lin e Wen (1993) e Ito *et al.* (1994).

Na Figura 13 estão apresentadas as sobreposições dos voltamogramas cíclicos realizados sobre o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L e no mesmo meio eletrolítico contendo os compostos: clorobenzeno, fenol e 4-clorofenol. A velocidade de varredura aplicada foi de 20 mV/s para uma faixa de potencial entre -0,6 e 1,1 V vs ECS.

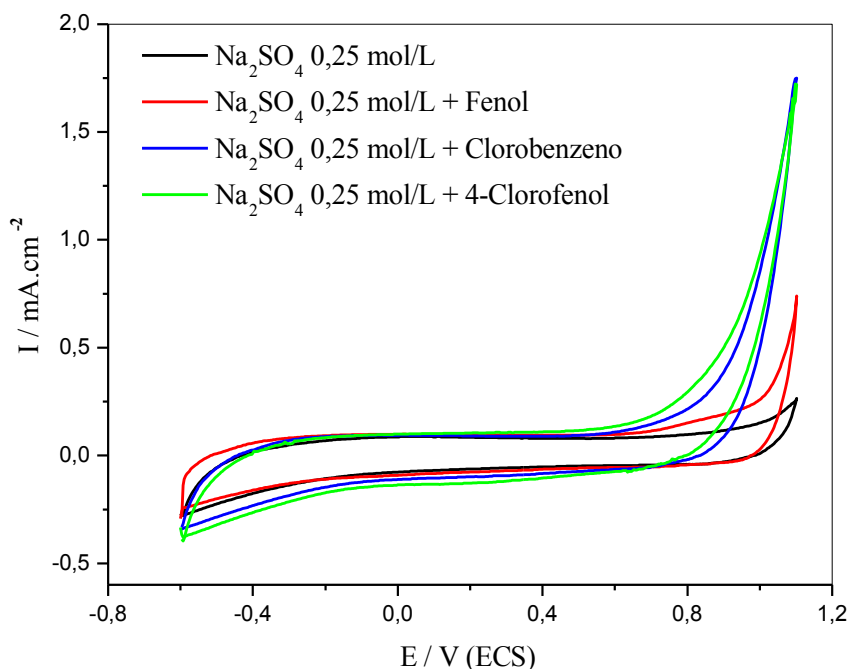


Figura 13 – Voltamogramas cíclicos a 25 °C sobre o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L na presença das moléculas aromáticas ($C = 20$ mg/L), pH = 7,0; velocidade de varredura de 20 mV/s.

Na Figura 13, observa-se que os voltamogramas obtidos em meio de Na_2SO_4 0,25 mol/L e de Na_2SO_4 0,25 mol/L contendo fenol, clorobenzeno e 4-clorofenol na concentração de 20 mg/L são muito semelhantes até potencial próximo a 0,5 V na varredura anódica (oxidação). A partir desse potencial os compostos clorados (clorobenzeno e 4-clorofenol) apresentam uma significativa elevação da corrente entre os potenciais de 0,60 - 0,65 V enquanto que para fenol este aumento ocorre em torno de 0,65 - 0,7 V. Como no voltamograma realizado no meio suporte (Na_2SO_4 0,25 mol/L) o aumento de corrente só ocorre em aproximadamente 1,0 V; infere-se que as reações de oxidação dos compostos orgânicos iniciam em potencial inferior ao da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), minimizando assim o efeito competitivo entre as duas reações e aumentando a eficiência eletrocatalítica para a reação de interesse (NOGUEIRA, 2009).

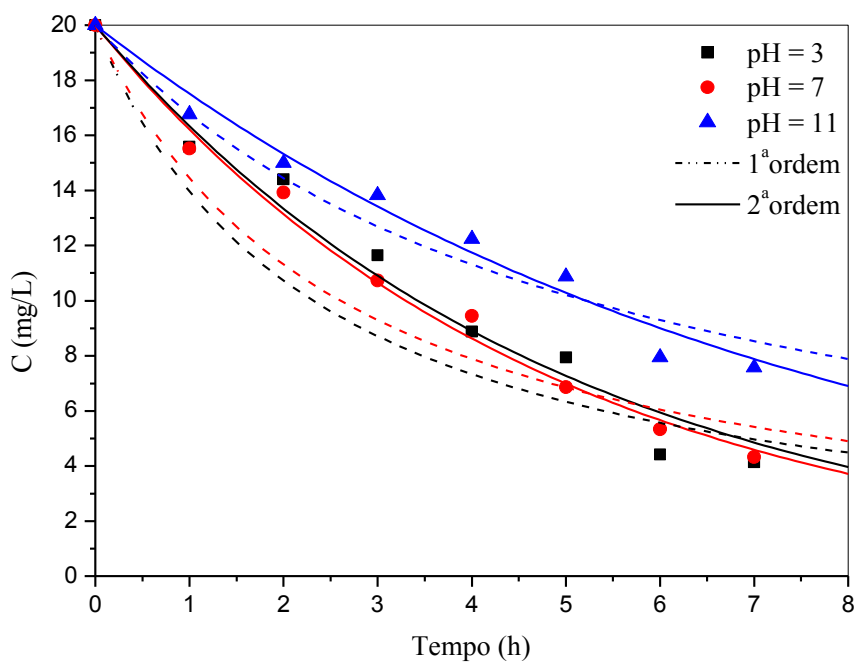
Segundo Li *et al.* (2005), a evolução de oxigênio causa uma diminuição da eficiência de corrente para oxidação direta e indireta de compostos orgânicos. Por isso, o uso de materiais anódicos com elevados potenciais de evolução de oxigênio é desejável, já que os mesmos podem diminuir a produção de gás. Assim, quanto maior o sobrepotencial de um dado material para a reação de desprendimento de oxigênio, maior será também o tempo de

vida dos radicais $\cdot\text{OH}$ no anodo, permitindo uma maior transferência do oxigênio adsorvido para conversão (oxidação) da matéria orgânica.

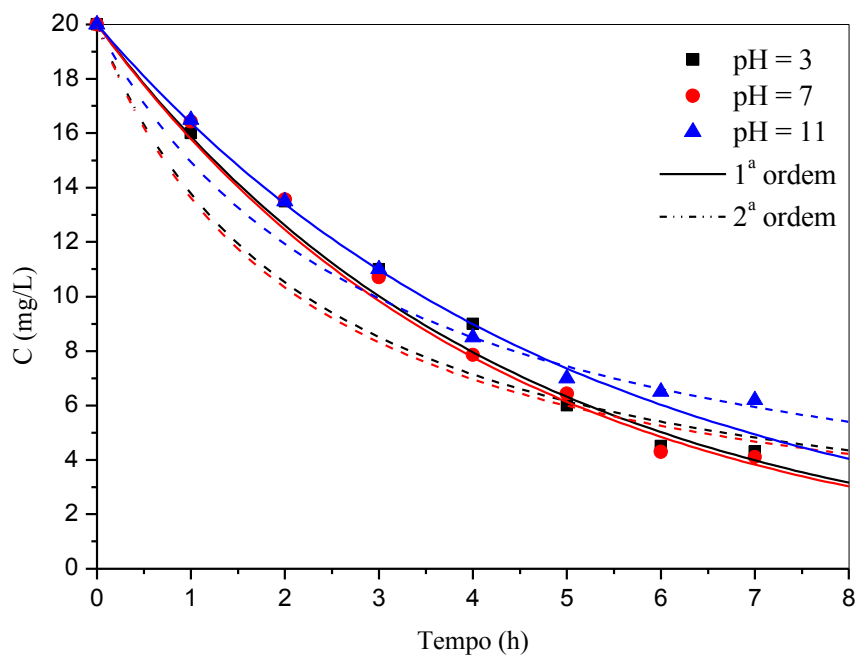
5.2 Estudos Cinéticos de Degradação Eletrocatalítica das Moléculas Aromáticas

5.2.1 Efeito do pH inicial

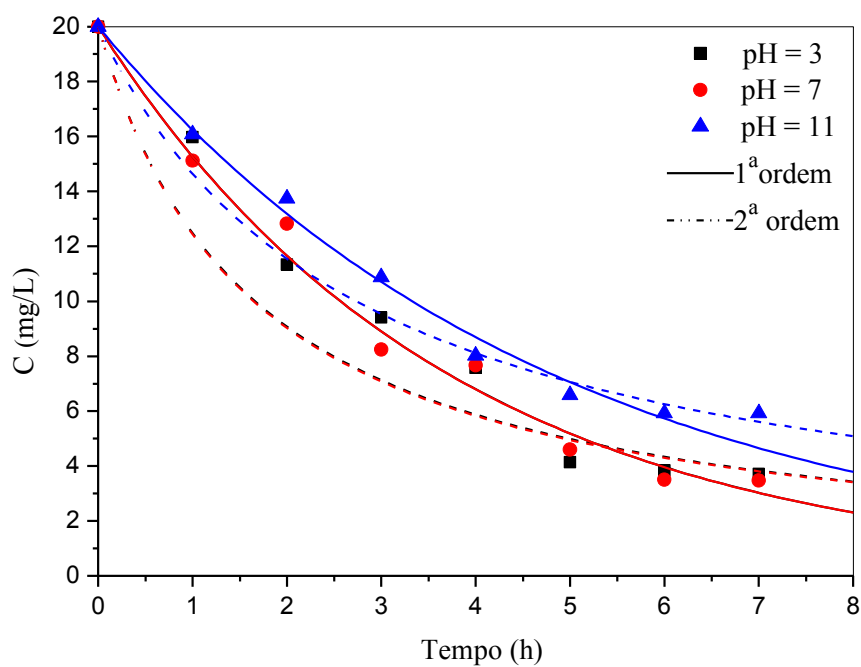
Experimentalmente, as eletrólises foram realizadas em diferentes meios: neutro (pH = 7,0); ácido (pH = 3) e alcalino (pH = 11), sob potencial fixo de 2,0 V; concentração inicial de 20 mg/L de cada poluente orgânico modelo e à temperatura ambiente (25 °C). A Figura 14 apresenta os perfis cinéticos de primeira e segunda ordem para as moléculas investigadas.



(a) Clorobenzeno



(b) Fenol



(c) 4-Clorofenol

Figura 14 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C das moléculas de: (a) clorobenzeno, (b) fenol e (c) 4-clorofenol em diferentes valores de pH inicial sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Potencial de eletrólise = 2,0 V; $C_0 = 20$ mg/L.

A Tabela 7 apresenta as eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos relativos às modelagens cinéticas de 1ª e 2ª ordem aplicadas aos dados de oxidação eletrocatalítica das moléculas de Clorobenzeno (CB), Fenol (PH) e 4-Clorofenol (4-CP) utilizando o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ nos diferentes pHs estudados.

Tabela 7 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C para a oxidação eletrocatalítica de clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes valores de pH inicial. Potencial de eletrólise = 2,0 V; $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.

Moléculas	pH	k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R^2	Eficiência de Degradação (%)
CB	3	0,2022	0,8896	0,0192	0,6991	77,9
	7	0,2101	0,8199	0,0216	0,6405	80,6
	11	0,1329	0,9327	0,0096	0,8471	60,3
PH	3	0,2304	0,9747	0,0225	0,8506	77,5
	7	0,2363	0,9815	0,0234	0,8545	78,6
	11	0,1999	0,9897	0,0169	0,9689	67,5
4-CP	3	0,2696	0,9498	0,0301	0,8281	80,8
	7	0,2697	0,9558	0,0304	0,8121	82,5
	11	0,2081	0,9689	0,0184	0,9427	70,4

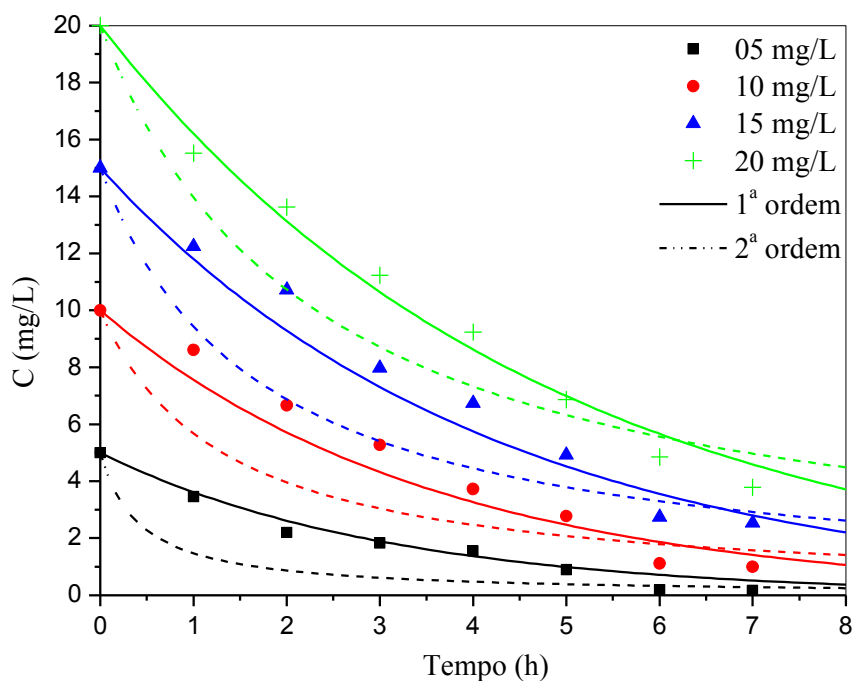
Em geral, as eficiências de degradação para as moléculas em estudo foram maiores em meios neutro e ácido, com uma ligeira vantagem para a operação em meio neutro, onde os coeficientes de transferência de massa são mais elevados e favorecem o mecanismo catalítico na superfície do eletrodo óxido (YAVUZ e KOPARAL, 2006). Segundo Chellammal *et al.* (2012), a eficiência de degradação é praticamente independente do pH numa faixa de valores entre 2 e 10 quando se utiliza eletrodos óxidos de Sn, Ir, Ti e Ru sobre titânio. Notadamente o meio alcalino ($\text{pH} = 11$) desfavoreceu o processo, provavelmente devido a um efeito de solubilidade do óxido de RuO_2 que se intensifica em meio básico (BARONI, 2010). Os valores máximos de eficiência de degradação foram 82,5 % para o 4-clorofenol; 80,6 % para o fenol e 78,6 % para o clorobenzeno a $\text{pH} = 7,0$ e sob potencial de 2,0 V. Nas condições experimentais testadas optou-se operacionalmente pela utilização do meio neutro ($\text{pH} = 7,0$);

em função das elevadas eficiências de oxidação alcançadas e por não demandar qualquer custo operacional com a neutralização em um futuro *scale-up* do processo. Este mesmo comportamento foi verificado por Yavuz e Koparal (2006) em seus estudos de oxidação eletroquímica de fenol (50 mg/L) a 15 mA/cm² usando um eletrodo tipo Ti/RuO₂.

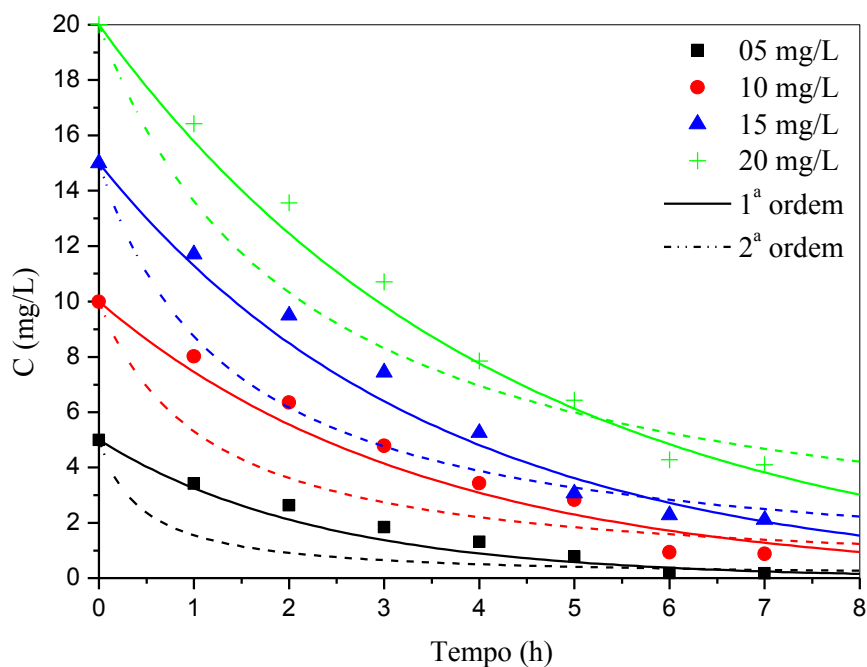
Do ponto de vista cinético, o modelo de primeira ordem foi o que melhor adequou os resultados obtidos com valores de R^2 entre 0,81 e 0,99; os quais são bem superiores aos encontrados para o ajuste de segunda ordem, cujos valores correspondentes variaram entre 0,64 e 0,97. Os valores das constantes cinéticas de primeira-ordem (k_1 , h⁻¹) apresentados na Tabela 7 mostram valores bastante próximos e mais elevados para os pHs 3,0 e 7,0; se comparados ao meio alcalino, onde os valores são em média 10 % inferiores.

5.2.2 Efeito da concentração inicial

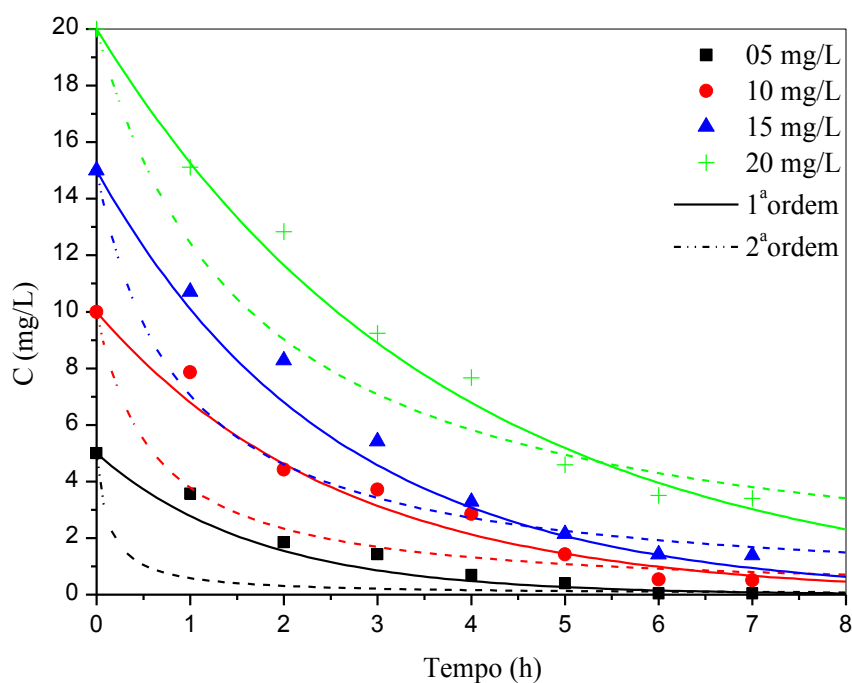
Nesta etapa do trabalho foi investigada a influência da concentração inicial dos poluentes modelos em estudo sobre a eficiência e cinética do processo de degradação eletrocatalítica. Experimentalmente, as concentrações estudadas foram de: 5, 10, 15 e 20 mg/L e o potencial fixo aplicado foi de 2,0 V em meio de sulfato de sódio 0,25 mol/L. Os resultados da modelagem cinética estão apresentados na Figura 15.



(a) Clorobenzeno



(b) Fenol



(c) 4-Clorofenol

Figura 15 – Cinética de degradação electrocatalítica a 25 °C em meio neutro para as moléculas de: (a) clorobenzeno, (b) fenol e (c) 4-clorofenol em diferentes valores de concentração inicial sobre anodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Potencial de eletrólise = 2,0 V.

Na Tabela 8 estão apresentados as eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos relativos às modelagens cinéticas de 1ª e 2ª ordem aplicadas a oxidação electrocatalítica das

moléculas estudadas utilizando o anodo óxido de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ para as concentrações investigadas.

Tabela 8 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C e meio neutro para a oxidação eletrocatalítica de clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) em diferentes valores de concentração inicial sob anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Potencial de eletrólise = 2,0 V

Molécula	C_0 (mg/L)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	k_2 (L.mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	Eficiência de Degradação (%)
CB	05	0,3239	0,9475	0,4776	0,4778	96,2
	10	0,2793	0,8535	0,0762	0,5766	88,9
	15	0,2395	0,8321	0,0394	0,5848	85,7
	20	0,2101	0,8199	0,0216	0,6405	80,6
PH	05	0,4289	0,8775	0,4442	0,4761	96,3
	10	0,2932	0,8373	0,0882	0,5397	90,7
	15	0,2839	0,9411	0,0477	0,7841	84,8
	20	0,2363	0,9815	0,0234	0,8545	78,6
4-CP	05	0,5855	0,8572	1,5048	0,3905	99,1
	10	0,3857	0,8595	0,1644	0,5547	94,6
	15	0,3592	0,9545	0,0753	0,7489	90,5
	20	0,2698	0,9558	0,3004	0,8121	82,5

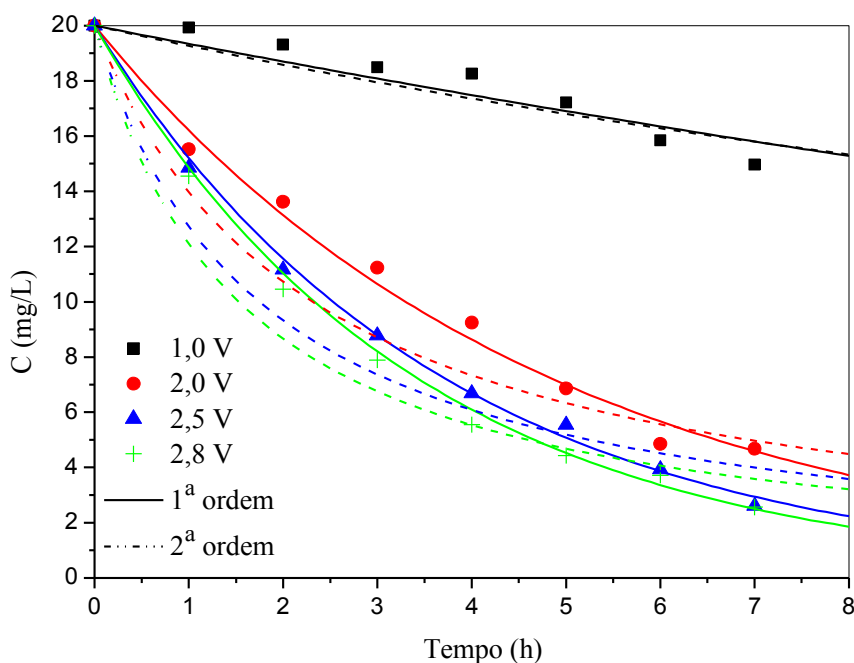
Como esperado, os valores das constantes cinéticas de primeira-ordem linear (k_1 , h⁻¹) apresentados na Tabela 8 mostram uma cinética muito mais favorável com a diminuição da concentração na faixa de valores investigados para as moléculas monitoradas. Particularmente este efeito foi mais destacado para as moléculas fenólicas, visto que para fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) os valores encontrados a 5 mg/L, respectivamente de 0,4289 h⁻¹ e 0,5855 h⁻¹ são cerca de 2 a 2,5 vezes superiores aos encontrados para a concentração inicial de 20 mg/L de cada poluente. Para o clorobenzeno (CB) a razão entre os valores de k_1 a 5 e 20 mg/L foi somente de 1,5; denotando uma cinética mais homogênea e menor influência da concentração na faixa de valores investigados. Em geral para concentrações de todos os poluentes até 10 mg/L as degradações encontradas (> 90 %) podem ser consideradas muito promissoras para aplicações futuras. Apesar das maiores variações observadas nos valores

de k_1 , visto que, por exemplo, a cinética para o 4-clorofenol (4-CP) é cerca de 55 % mais rápida que para o clorobenzeno (CB), os valores observados para as eficiências de degradação foram muito semelhantes com desvios máximos entre si de aproximadamente 5,7 %. A mesma tendência foi observada por Yavuz e Koparal (2006) ao investigar a degradação de fenol em níveis de 50, 200 e 500 mg/L em meio neutro usando um eletrodo tipo Ti/RuO₂ a pH = 7.

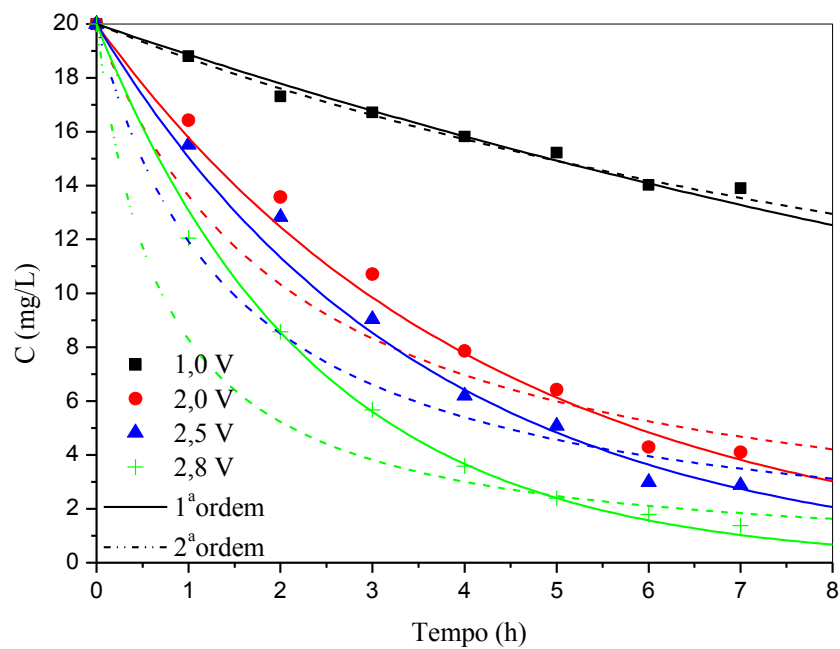
Assim, para a continuidade do estudo, optou-se por utilizar uma C_0 de 20 mg/L, a qual corresponde a uma situação mais severa de aplicabilidade ambiental quando da aplicação tecnológica do anodo óxido preparado.

5.2.3 Efeito do potencial de eletrólise

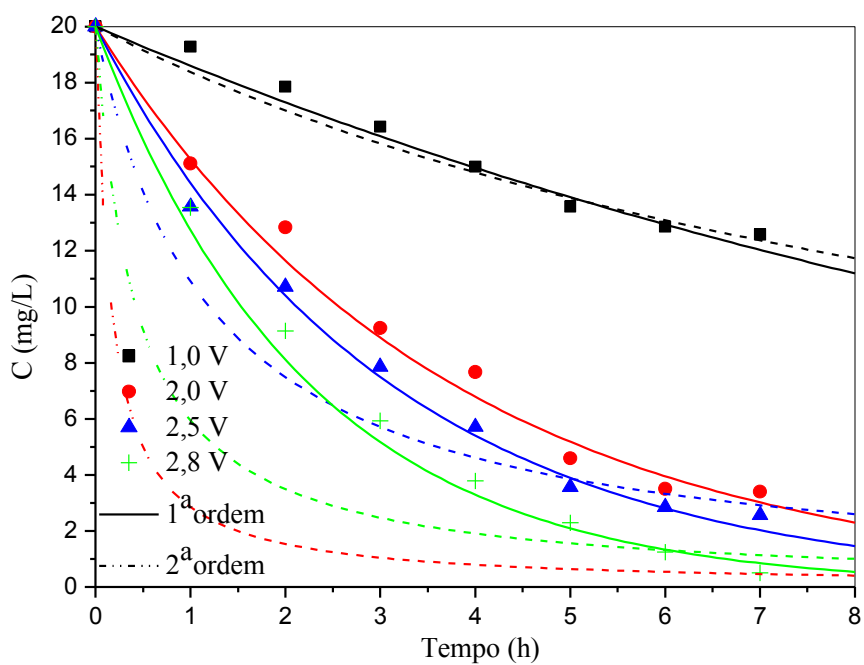
Os estudos de influência do potencial de eletrólise na eletro-oxidação de fenol, clorobenzeno e 4-clorofenol foram realizados em meio neutro (pH = 7,0), para uma concentração inicial (C_0) de 20 mg/L. Os valores de potenciais investigado foram de: 1,0; 2,0; 2,5 e 2,8 V. Os resultados da modelagem cinética estão apresentados na Figura 16.



(a) Clorobenzeno



(b) Fenol



(c) 4-Clorofenol

Figura 16 – Cinética de degradação electrocatalítica a 25 °C e meio neutro para as moléculas de: (a) clorobenzeno, (b) fenol e (c) 4-clorofenol em diferentes valores de potencial sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.

Na Tabela 9 estão apresentados as eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos relativos às modelagens cinéticas de 1ª e 2ª ordem aplicadas a oxidação eletrocatalítica das moléculas estudadas utilizando o anodo óxido de Ti/Ru $_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ sob potenciais constantes de 1,0; 1,5; 2,0 e 2,8 V.

Tabela 9 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C e meio neutro para a oxidação eletrocatalítica de clorobenzeno (CB), fenol (PH) e 4-clorofenol (4-CP) em diferentes valores de potencial de eletrólise sobre anodo de Ti/Ru $_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20$ mg/L.

Moléculas	Potencial	k_1 (h ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	Eficiência de Degradação (%)
CB	1,0	0,0336	0,7788	0,0019	0,7441	24,9
	2,0	0,2101	0,8199	0,0216	0,6405	80,6
	2,5	0,2738	0,9681	0,0286	0,9327	80,4
	2,8	0,2968	0,9575	0,0327	0,9661	81,4
PH	1,0	0,0584	0,9871	0,0034	0,9885	29,9
	2,0	0,2363	0,9815	0,0234	0,8545	78,6
	2,5	0,2839	0,9549	0,0338	0,7806	85,1
	2,8	0,4240	0,9728	0,0587	0,7502	91,2
4-CP	1,0	0,0725	0,9804	0,0044	0,9633	35,7
	2,0	0,2698	0,9558	0,3004	0,8121	82,5
	2,5	0,3268	0,9941	0,0417	0,8823	85,7
	2,8	0,4506	0,9065	0,1181	0,5011	96,4

Os valores da constante cinética de primeira ordem linear (melhor ajuste) apresentados na Tabela 9 mostram uma cinética mais favorável com o aumento do potencial de eletrólise na faixa de valores investigados para as moléculas monitoradas, conforme evidenciado por outros autores (YANG *et al.*, 2009). Particularmente, o potencial de 2,8 V apresentou a melhor performance eletro-oxidativa, pois neste caso as degradações foram superiores a 80% para todos os poluentes. Do ponto de vista da cinética reacional os valores de k (h⁻¹) no potencial mais ativo para a eletrocatalise (2,8 V) obedeceram à ordem: 4-CP > PH >> CB, demonstrando a maior reatividade do 4-clorofenol e fenol em relação ao clorobenzeno nas

condições experimentais empregadas. Este resultado corrobora os obtidos por Torres *et al.* (2003) que observaram uma maior eficiência degradativa e cinética para compostos fenólicos contendo grupo eletro-doadores ($-\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{Cl} > -\text{H}$) como *p*-substituinte na estrutura aromática. Apesar do efeito eletro-retirador apresentado pelo cloro na estrutura aromática, os autores explicam a maior reatividade do *p*-clorofenol em função do surgimento de espécies cloradas oxidantes no meio (por ex. HOCl/OCl^-), conforme relatado por Rodgers *et al.* (1999). Os estudos foram realizados em Na_2SO_4 0,7 mol/L a $\text{pH} = 2,0$ usando anodo de Pt.

5.2.4 Efeito da influência do substituinte aromático

O estudo de influência do substituinte na estrutura aromática sobre a eficiência e cinética de eletro-oxidação foi realizado para as moléculas de: benzeno (substituinte, $-\text{H}$), tolueno (substituinte, $-\text{CH}_3$), etilbenzeno (substituinte, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), fenol (substituinte, $-\text{OH}$), tipicamente contendo grupos elétron-doadores e clorobenzeno (substituinte, $-\text{Cl}$) e nitrobenzeno (substituinte, $-\text{NO}_2$), tipicamente contendo grupos elétron-retiradores e ainda para o 4-clorofenol (substituintes, $-\text{OH}$ e $-\text{Cl}$). Os testes eletrocatalíticos foram realizados a $\text{pH} = 7,0$ para uma concentração inicial (C_0) de 20 mg/L e sob potencial de eletrólise de 2,8 V. Os resultados da modelagem cinética estão apresentados na Figura 17 a seguir.

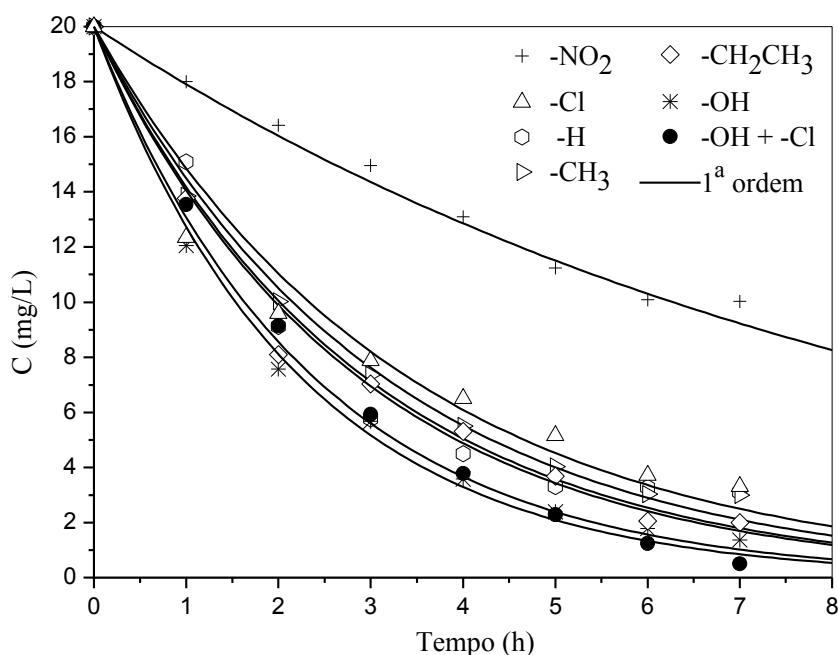


Figura 17 – Cinética de degradação eletrocatalítica a 25 °C de aromáticos substituídos. $\text{pH} = 7,0$; $C_0 = 20$ mg/L, potencial de eletrólise = 2,8 V.

Na Tabela 10 estão apresentados as eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos relativos à modelagem cinética de 1ª ordem aplicada a oxidação eletrocatalítica das moléculas estudadas utilizando o anodo óxido de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ sob potencial constante de 2,8 V, pH = 7,0 e para uma concentração inicial de 20 mg/L.

Tabela 10 – Eficiências de degradação (%) e parâmetros cinéticos a 25 °C e meio neutro para a oxidação eletrocatalítica de aromáticos substituídos sobre o anodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Potencial de eletrólise = 2,8 V, C₀ = 20 mg/L.

Molécula	Substituinte	k_1 (h ⁻¹)	R ²	Eficiência de Degradação (%)
Nitrobenzeno	–NO ₂ , desativante forte	0,1104	0,9902	49,6
Clorobenzeno	–Cl, desativante fraco	0,2968	0,9575	81,4
Benzeno	–H, ativante fraco	0,3213	0,9486	83,6
Tolueno	–CH ₃ , ativante fraco	0,3437	0,9972	84,4
Etilbenzeno	–CH ₂ CH ₃ , ativante fraco	0,3521	0,9607	89,7
Fenol	–OH, ativante forte	0,4241	0,9728	91,2
4-Clorofenol	–Cl e –OH	0,4506	0,9065	96,4

A Tabela 10 mostra que em meio neutro, a ordem de reatividade por substituinte para oxidação eletroquímica foi: (–Cl e –OH) > –OH > –CH₂CH₃ > –CH₃ > –H > –Cl >>> –NO₂. De acordo com Yuan *et al.* (2006) e Kavitha e Palanivelu (2005), o radical $\cdot\text{OH}$ tem forte caráter eletrofílico e ataca o átomo de carbono do anel aromático com maior densidade eletrônica, sendo esta característica do carbono relacionada à presença de substituintes doadores ou retiradores de elétrons na estrutura aromática. O caráter retirador de elétrons (desativante forte) do grupo nitro (–NO₂) torna os carbonos parcialmente positivos diminuindo a densidade eletrônica na estrutura, o que desfavorece significativamente a oxidação pelo $\cdot\text{OH}$. Por outro lado o caráter doador dos grupos doadores: –OH (doador forte) e (–CH₂CH₃, –CH₃ e –H, doadores fracos) aumenta a densidade eletrônica no anel aromático tornando-o mais suscetível ao ataque das espécies eletrofílicas. Assim, quanto maior o caráter doador do grupo substituinte, mais favorável será o processo de degradação e a cinética reacional, conforme observado por Torres *et al.* (2003) para a oxidação eletrocatalítica de

uma série de compostos fenólicos com *p*-substituintes doares e retiradores de elétrons ($-\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{Cl} > -\text{H} > -\text{COOH} > -\text{NO}_2$) em meio ácido e sobre eletrodo de platina.

Torres *et al.* (2003) e Rodgers *et al.* (1999) justificam as elevadas reatividades das moléculas cloradas, como o clorobenzeno e principalmente 4-clorofenol, em função da ocorrência no meio de rotas reacionais que envolvem a liberação de íons cloretos, os quais oxidam rapidamente para formar cloro e/ou ácido hipocloroso (PANIZZA *et al.*, 2000; POLCARO *et al.*, 2000). Neste caso a ação oxidante forte do sistema HOCl/OCl^- e do próprio Cl_2 favorecem a oxidação.

5.3 Caracterização Final dos Efluentes e Análise dos Coprodutos de Degradação

Nesta etapa foram executadas as análises físico-químicas de caracterização das soluções aquosas de modo a se obter os valores dos principais parâmetros de monitoramento da qualidade dos efluentes investigados.

Tabela 11 – Caracterização final da solução de fenol após tratamento eletrocatalítico a 25 °C com anodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, potencial de eletrólise = 2,8 V; pH = 7,0.

Parâmetro	Valores após 6 h de eletrólise
pH	4,7
Remoção de fenol (%)	91,1
Remoção de DQO (%)	62,5
Remoção de COT (%)	47,8

A Tabela 11 mostra uma acidificação do meio reacional após tratamento eletrocatalítico. Esta acidez é comumente atribuída à formação de ácidos orgânicos de cadeia curta (succínico, maleíco, malônico, oxálico e acético) originados a partir da abertura do anel aromático durante o ciclo oxidativo (DUPREZ *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2008). As eficiências de remoção de fenol, DQO e COT podem ser consideradas promissoras para futuras aplicações ambientais.

A Figura 18 mostra o espectro de absorção no ultravioleta da solução de fenol antes e depois do tratamento eletrocatalítico.

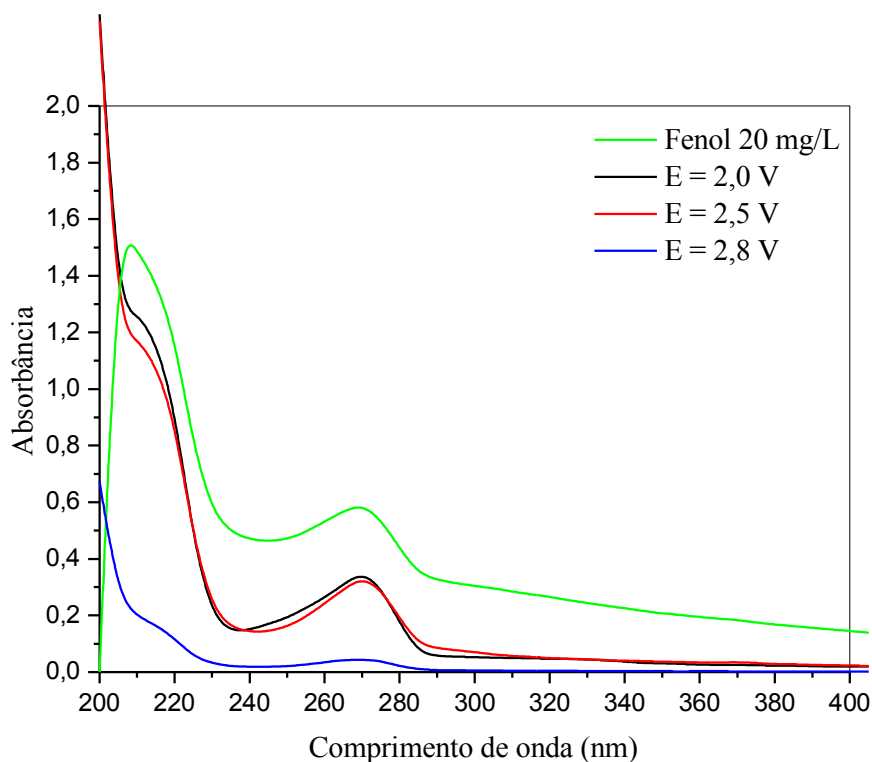


Figura 18 – Espectro de absorção UV da degradação de fenol após 6 h de tratamento eletrocatalítico a 25 °C sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$.

Como pode ser visto na Figura 18, em todos os potenciais testados há uma redução progressiva da banda principal em torno de 270 nm, caracterizando a abertura do anel aromático. Considerada a forte atividade eletrocatalítica, não foram observadas na amostra ao fim da reação as bandas características a 275, 245 e 220 nm típicas dos intermediários orgânicos mais tóxicos representados pelo catecol, benzoquinona e hidroquinona (MOONSIRI *et al.*, 2004; COTEIRO, 2006; LI *et al.*, 2005). Catecol, hidroquinona e benzoquinona foram identificados por HPLC nas primeiras horas de reação e acabaram sendo prontamente consumidos durante os ciclos oxidativos subsequentes.

O perfil de identificação por cromatografia iônica dos coprodutos de degradação após 6 h de eletrólise e potencial fixo de 2,8 V da solução de fenol está apresentado na Figura 19.

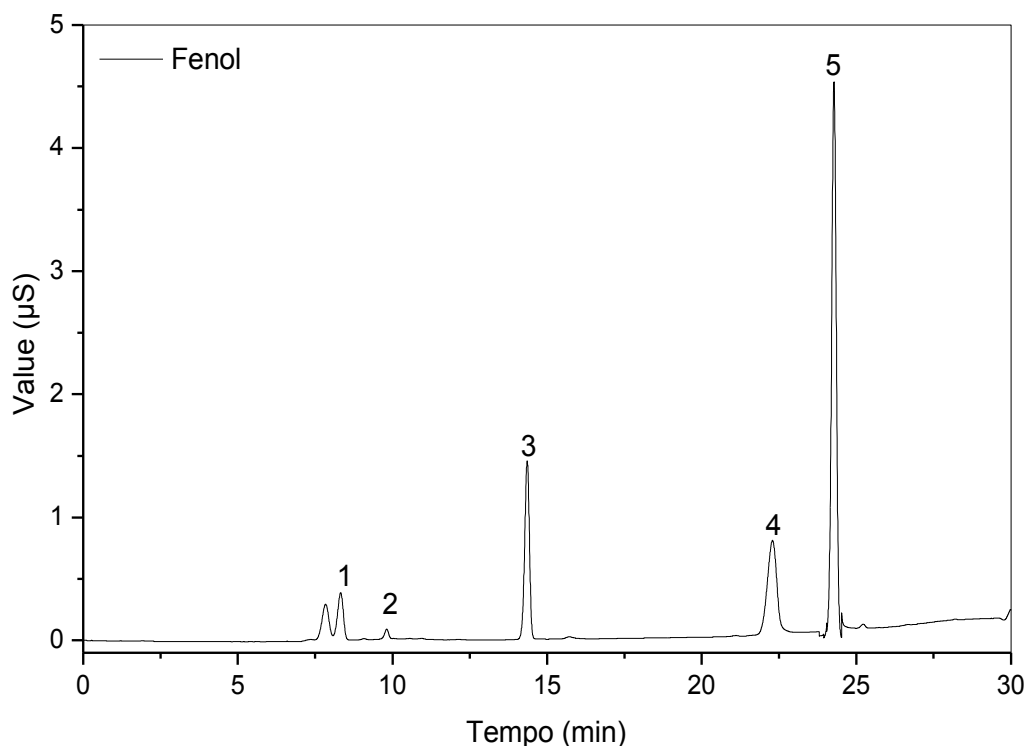


Figura 19 – Coprodutos de degradação da solução de fenol por cromatografia iônica após 6 h de eletrólise sob potencial de 2,8 V.

De acordo com o perfil cromatográfico da Figura 19, observa-se a presença dos ânions: acetato (1), formato (2), valerato (3) e malato/succinato e sulfato (5) na solução aquosa após tratamento eletrocatalítico. O aparecimento desses coprodutos está associado à quebra do anel aromático na posição orto, conforme a orientação do grupo substituinte $-OH$ o qual orienta o ataque eletrofílico para as posições orto e para. Os mesmos subprodutos foram encontrados por Alves *et al.* (2004), Duprez *et al.* (1996), Feng e Li (2003), Comninellis e Pulgarin (1993).

Uma provável rota mecanística para o processo de degradação do fenol está apresentada na Figura 20.

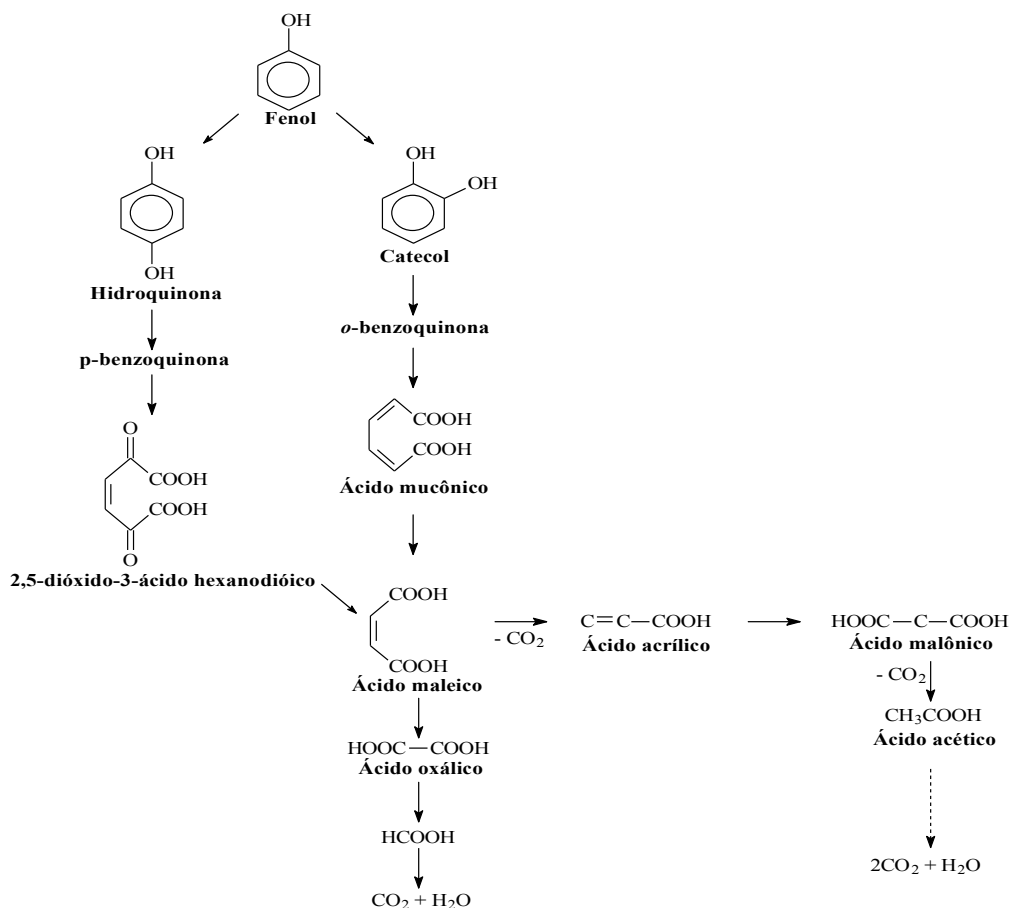


Figura 20 – Mecanismo para a degradação eletroquímica de fenol em meio aquoso neutro sobre anodos de RuO_2 e TiO_2 . Fonte: adaptado de Devlin e Harris (1984).

A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos adotados na caracterização da solução aquosa de 4-clorofenol.

Tabela 12 – Caracterização final da solução de 4-clorofenol após tratamento electrocatalítico a 25 °C com anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, potencial de eletrólise = 2,8 V; pH = 7,0.

Parâmetro	Valores após 6 h de eletrólise
pH	4,6
Remoção de 4-clorofenol (%)	96,4
Remoção de DQO (%)	64,1
Remoção de COT (%)	52,7
Cloreto (%)	39,5

A Figura 21 mostra o espectro de absorção no ultravioleta da molécula de 4-clorofenol antes e depois do tratamento eletrocatalítico.

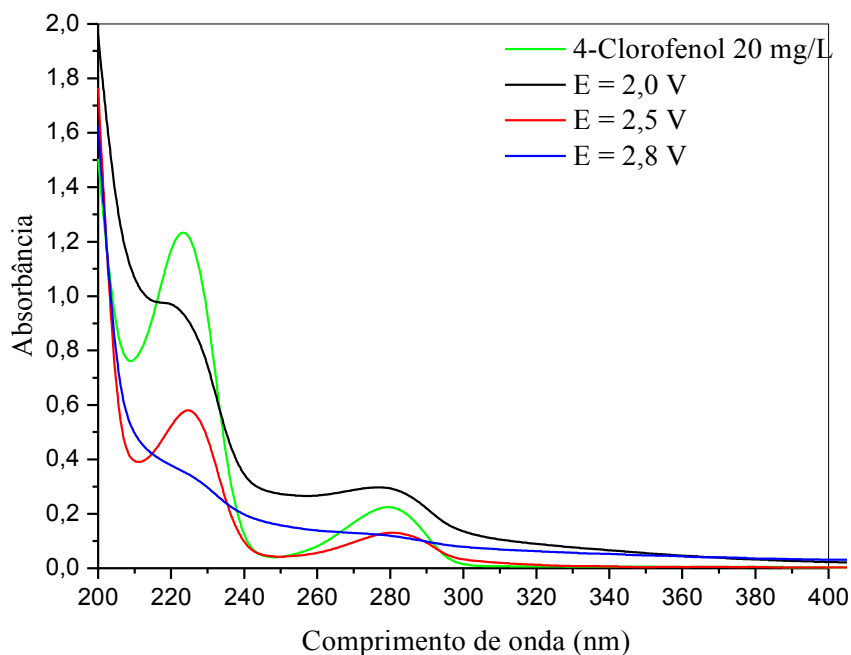


Figura 21 – Espectro de absorção UV da degradação de 4-clorofenol inicial após 6 h de tratamento eletrocatalítico a 25 °C sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 20$ mg/L, pH = 7,0.

Na Figura 21 observa-se um forte decaimento das bandas de absorção molecular característica da molécula de 4-clorofenol em 199, 225 e 280 nm, indicando altas eficiências de degradação do poluente (FU *et al.*, 2010). Como observado para o fenol não se verificou ao final do tratamento o surgimento das bandas que pudessem evidenciar a formação dos coprodutos hidroxilados ou cetônicos. Com relação à DQO, observa-se uma moderada remoção (64,1 %) correspondente à degradação do poluente.

O perfil de identificação por cromatografia iônica dos coprodutos de degradação após 6 h de eletrólise sob potencial fixo de 2,8 V da solução de 4-clorofenol está apresentado na Figura 22.

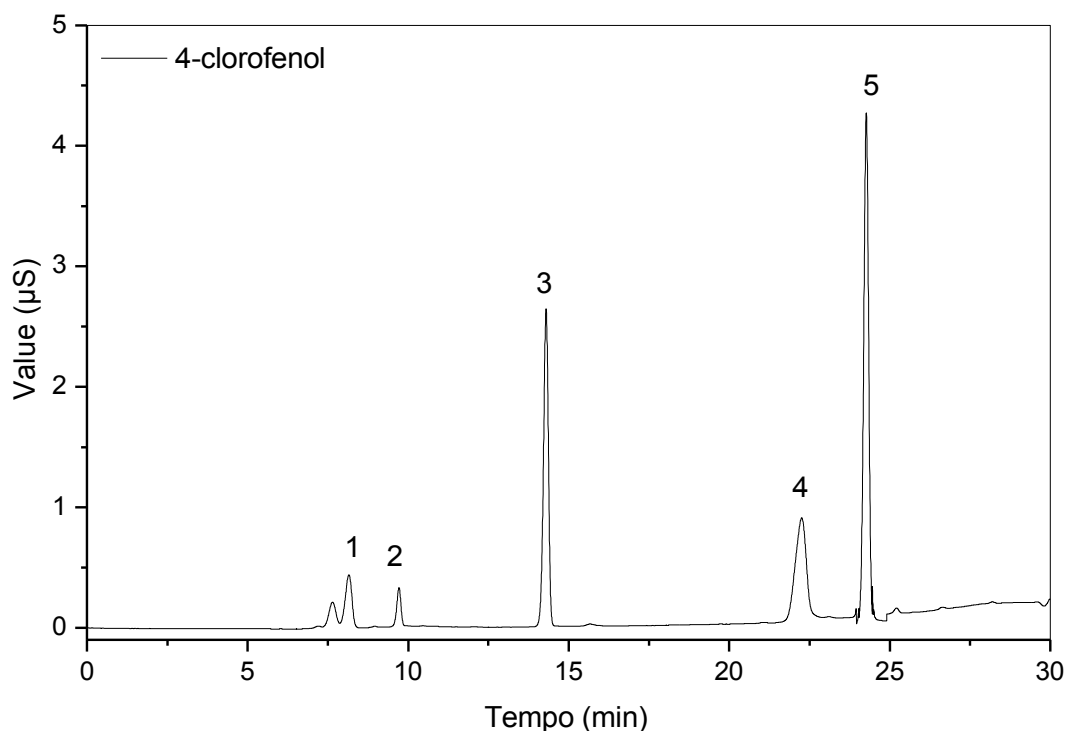


Figura 22 – Coprodutos de degradação da solução de 4-clorofenol por cromatografia iônica após 6 h de eletrólise sob potencial de 2,8 V.

Na degradação do 4-clorofenol foram encontrados os mesmos subprodutos que na solução de fenol e o aparecimento do cloreto liberado durante o ciclo oxidativo. Assim foram identificados os ânions: acetato (1), formato (2), cloreto/valerato (3), malato/succinato (4) e sulfato (5), presente na composição do eletrólito suporte. Coteiro *et al.* (2007) e Johnson *et al.* (1999) também encontraram os mesmos co-produtos em estudos de degradação do 4-clorofenol ao utilizarem eletrodos titânio e platina recoberto por misturas óxidas de Ti, Ru, Sn e Sb, respectivamente.

Uma provável rota mecanística para o processo de degradação do 4-clorofenol está apresentada na Figura 23.

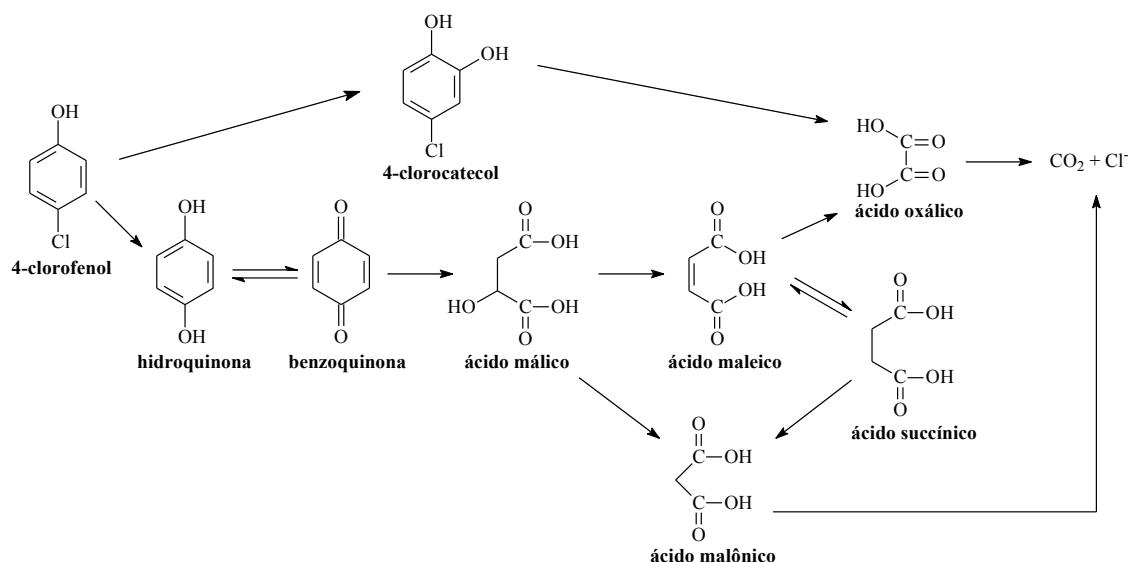


Figura 23 – Mecanismo para a degradação eletroquímica de 4-clorofenol em meio aquoso neutro sobre anodos de RuO_2 e TiO_2 . Fonte: adaptado de Coteiro *et al.* (2007).

A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos adotados na caracterização da solução aquosa do clorobenzeno.

Tabela 13 – Caracterização final da solução de clorobenzeno após tratamento eletrocatalítico a 25 °C com anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, potencial de eletrólise = 2,8 V; pH = 7,0.

Parâmetro	Valores após 6 h de eletrólise
pH	4,4
Remoção % clorobenzeno	81,4
Remoção % DQO	67,3
Remoção % COT	43,1
% de cloreto	36,2

A Figura 24 mostra o espectro de absorção no ultravioleta da molécula de clorobenzeno antes e depois do tratamento eletroquímico.

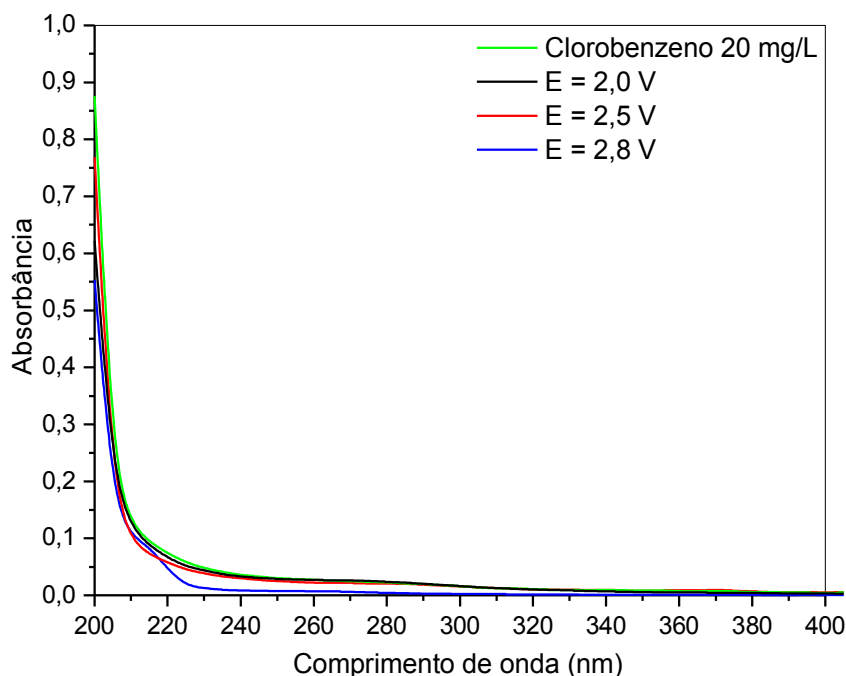


Figura 24 – Espectro de absorção UV da degradação de clorobenzeno após 6 h de eletrólise a 25 °C sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$.

Como observado na Tabela 13 a caracterização final da solução de clorobenzeno mostra também uma diminuição do pH inicial devido à formação dos ácidos de cadeia curta. Em relação à DQO e COT, os valores de remoção foram de 67,3 e 43,1 %, respectivamente, os quais são inferiores aos encontrados por Liu *et al.* (2009) que investigaram a eletro-oxidação de clorobenzeno à temperatura de 22 °C em eletrodos de diamante dopado com boro e platina, em meio de sulfato de sódio 0,05 mol/L e obtiveram reduções de DQO e COT de 85,2 e 94,3 %.

A Figura 24 mostra apenas uma fraca redução das bandas a 215 e 225 nm, indicativo da maior estabilidade da molécula de clorobenzeno.

O perfil de identificação por cromatografia iônica dos coprodutos de degradação após 6 h de eletrólise sob potencial fixo de 2,8 V da solução de clorobenzeno está apresentado na Figura 25.

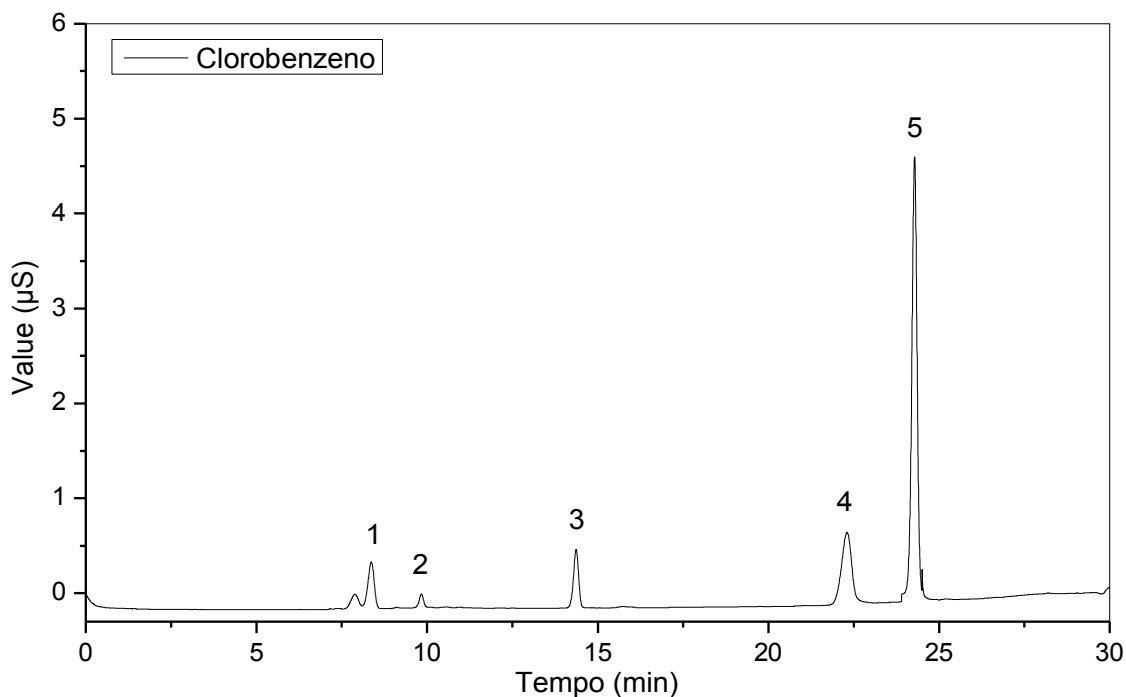


Figura 25 – Coprodutos de degradação da solução de clorobenzeno por cromatografia iônica após 6 h de eletrólise sob potencial de 2,8 V.

Ao final da degradação de clorobenzeno foram encontrados como coprodutos os ânions: acetato (1), formato (2), cloreto/valerato (3), malato/succinato (4) e sulfato (5). Os mesmos subprodutos foram encontrados por Liu *et al.* (2009) após eletrólise de clorobenzeno utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e platina.

Uma provável rota mecanística para a oxidação do clorobenzeno está apresentada na Figura 26.

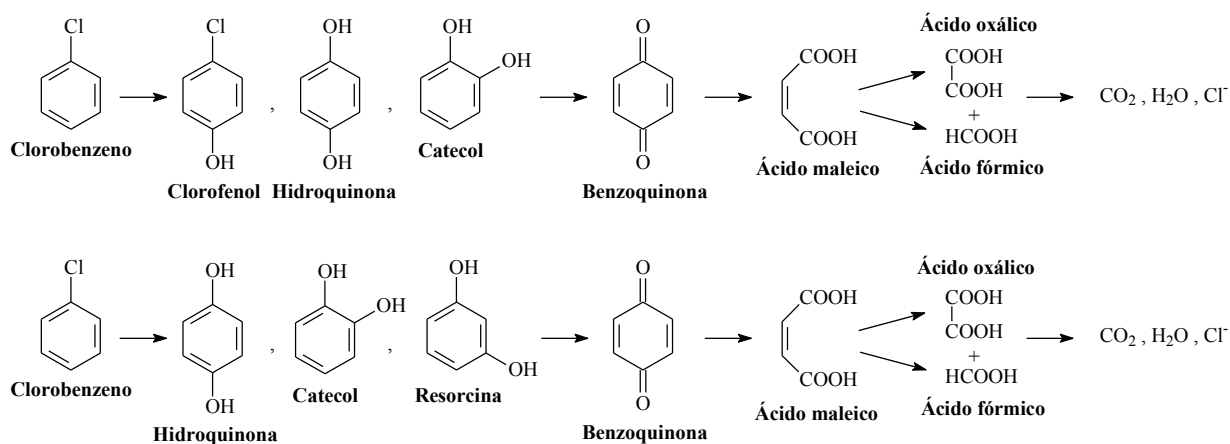


Figura 26 – Mecanismo para a degradação eletroquímica de clorobenzeno em meio aquoso neutro sobre anodos de RuO_2 e TiO_2 . Fonte: adaptado de Liu *et al.* (2009).

6 CONCLUSÕES

De forma geral, o desenvolvimento do trabalho permite concluir que:

- O óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ obtido segundo a técnica de pincelamento seguido de decomposição térmica apresenta na fase depositada (Ti) uma composição química muito próxima a apresentada na solução precursora de rutênio/titânio (desvios médios de 2 %), o que demonstra a elevada eficiência desta metodologia na preparação de eletrodos para aplicações ambientais.
- Nas condições de síntese utilizadas a metodologia empregada favorece de forma reprodutiva a produção de uma superfície anódica com morfologia tipo barro rachado, a qual possui elevada área superficial e favorece a atividade catalítica para a degradação de poluentes ambientais, representado por moléculas de natureza aromática.
- Em geral, para o efeito de pH observa-se em meio ácido ($\text{pH} = 3,0$) e neutro ($\text{pH} = 7,0$) eficiências de degradações elevadas e muito próximas. Em oposição, sob condições alcalinas ($\text{pH} = 11,0$) para o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ sob um potencial de 2,0 V as degradações foram inferiores (entre 60 e 70 %), provavelmente devido a problemas de solubilidade do óxido de Rutênio nesta condição experimental.
- A atividade eletrocatalítica do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ sob um potencial de 2,0 V para concentrações até 10 mg/L das moléculas de fenol, 4-clorofenol e clorobenzeno é muito promissora (> 90 %). A partir de uma concentração de 15 mg/L a eficiência eletro-oxidativa diminui, principalmente para o clorobenzeno que se apresenta como a espécie mais recalcitrante nas condições do estudo.
- Potenciais de eletrólise entre 2,0 e 3,0 V mostraram-se suficientes para degradações quantitativas de fenol, 4-clorofenol e clorobenzeno (80%) a temperatura ambiente (25 °C). Por outro lado para um potencial aplicado de 1,0 V as eficiências de degradação são pobres e não devem ser consideradas (entre 25 e 35 %) para o sistema em estudo representado pelo anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ a $\text{pH} = 7,0$ para uma concentração inicial de poluente de 20 mg/L.

- Os valores máximos de degradação eletrocatalítica para uma concentração inicial 20 mg/L das moléculas em estudo foram de: 81,4 % para o clorobenzeno, 91,1 % para o fenol e 96,4 % para o 4-clorofenol aplicando-se condições otimizadas de potencial de 2,8 V a 25 °C em meio neutro (Na_2SO_4 0,25 mol/L) sobre um anodo de trabalho de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. A degradação de clorobenzeno pode ser considerada muito promissora quando se leva em conta a reduzida reatividade (e recalcitrância) de compostos aromáticos mais simples.
- No estudo cinético de degradação das moléculas aromáticas de fenol, 4-clorofenol e clorobenzeno os processos eletrocatalíticos podem ser melhor descritos a partir do modelo de primeira ordem caracterizando um mecanismo reacional controlado pela concentração da espécie orgânica no meio. A ordem de reatividade encontrada para a aplicação de um potencial de 2,8 V a $\text{pH} = 7,0$ sobre um anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi do tipo: 4-clorofenol ($0,4506 \text{ h}^{-1}$) > fenol ($0,4241 \text{ h}^{-1}$) > clorobenzeno ($0,2968 \text{ h}^{-1}$).
- Para a oxidação eletrocatalítica de moléculas aromáticas sobre anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ sob potencial de 2,8 V à temperatura ambiente e em meio neutro observa-se um efeito positivo dos grupos substituintes doadores de elétrons (ativantes) sobre a degradação e um efeito inibidor de grupos retiradores de elétrons (por ex. o grupo nitro). Para as espécies estudadas as sequências de eficiência de degradação (%) e dos valores da constante cinética de primeira ordem (k_1 , h^{-1}) foram do tipo: ($-\text{Cl}$ e $-\text{OH}$) > $-\text{OH}$ > $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ > $-\text{CH}_3$ > $-\text{H}$ > $-\text{Cl}$ > $-\text{NO}_2$.
- A análise dos intermediários reacionais e coprodutos da degradação eletrocatalítica por espectrofotometria UV-Vis e cromatografias líquida (HPLC e IC) das moléculas aromáticas em solução aquosa evidenciaram os mecanismos descritos na literatura de hidroxilação/oxidação do anel benzênico com subsequente quebra da cadeia e formação de ácidos de cadeia curta (oxalato, formato, acetato, malato, succinato, etc). As remoções de DQO e COT foram semelhantes e podem ser consideradas promissoras para este tipo de aplicação.
- Em geral os resultados de atividade catalítica mostram uma perspectiva promissora para utilização do anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em sistemas ambientais aquosos contendo contaminantes aromáticos (clorados, fenóis, oxigenados, nitroderivados, etc).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade do trabalho sugere-se:

- Avaliar a influência do eletrólito suporte e de outros métodos de preparação do eletrodo na eficiência de processos eletrocatalíticos usando anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.
- Avaliar a influência de outras composições de Ru e Ti e uso de outros metais de dopagem (Sn, Pb, Sb) sobre as eficiência (%) e cinética de degradação eletroquímica dos compostos em estudo.
- Aplicar a técnica da degradação eletrocatalítica para outras moléculas de interesse como nitrofenóis, compostos sulfurados, compostos aminados, pesticidas, etc.
- Aplicar o estudo da degradação eletrocatalítica em efluentes reais.

REFERÊNCIAS

AGUI, L.; VEGA-MONTENEGRO, D.; YANEZ-SEDENO, P.; PIGARRON, J. M. Rapid voltammetric determination of nitroaromatic explosives at electrochemically activated carbon-fibre electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, n. 2, p. 381-387, 2005.

AL-MONANI, F. **Combination of photo-oxidation processes with biological treatment**. Tesis (doctorado), Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Departament d'enginyeria química/Metal-Lúrgia, Barcelona, 334 p., 2003.

ALVES, P. A. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A. R. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 626-634, 2004.

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1585-1589, 1994.

ANDRADE, L. S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 112 p., 2006.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARDIZZONE, S.; CARUGATTI, A.; LODI, G.; TRASATTI, S. Surface structure of ruthenium dioxide electrodes and kinetics of chlorine evolution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, n. 8, p. 1689-1693, 1982.

AWAD, Y. M.; ABUZAIID, N. S. The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol. **Separation and Purification Technology**, v.18, n. 3, p. 227-236, 2000.

AZZAM, M. O.; AL-TARAZI, M.; TAHBOUB, Y. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 75, p. 99–113, 2000.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Removal of phenol by heterogeneous photo electro fenton-like process using nano-zero valent iron. **Separation and Purification Technology**, 2012.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BANERJEE, A.; GHOSHAL, A. K. Phenol degradation performance by isolated *Bacillus cereus* immobilized in alginate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 7, p. 1052-1060, 2011.

BARCELLOS, T. S. **Eletro-oxidação do ácido maleico utilizando diferentes composições de anodos dimensionalmente estáveis**. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2009.

BARONI, P. **Degradação de fenol por processo eletroquímico foto-assistido em escala piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 98p., 2010.

BATTISTI, A.; LODI, G.; CAPPADORIA, M.; BATTAGLIN, G.; KOTZ, R.I. Influence of the valve metal oxide on the properties of ruthenium based mixed oxide electrodes. **Electrochemical Society**, v. 136, p. 2596-2598, 1989.

BENALI, M.; GUY, C. Thermochemical oxidation of phenolic-laden liquid effluent models. **Journal of Environmental Engineering Science**, v. 6, p. 543-552, 2007.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 12, p. 62-66, 1995.

BOUDENNE, J. L.; CERCLIER, O. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 494-504, 1999.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/ 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, alterada pelas Resoluções nº 410/ 2009 e 430/ 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, nº 053, em 18 de março de 2005, págs. 58-63.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/ 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, nº 92, em 16 de maio de 2011, pág. 89.

BRILLAS, E.; BOYE, B.; SIRE, I.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4487-4496, 2004.

CAÑIZARES, P.; DIAZ, M.; DOMINGUEZ, J. A.; GARCIA-GOMES, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4187-4194, 2002.

CAÑIZARES, P.; DOMINGUEZ, J. A.; RODRIGO, M. A.; VILLASENOR, J.; RODRIGUEZ, J. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 3779-3785, 1999.

CAÑIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous carboxylic acid wastes using diamond thin-film electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 5, p. 956-962, 2003.

CAÑIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 1, p. 87-94, 2004a.

CAÑIZARES, P.; SAEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 26, p. 4641-4650, 2004b.

CAÑIZARES, P.; PAZ, R.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 410-420, 2009.

CATRINESCU, C.; ARSENE, D.; APOPEI, P.; TEODOSIU, C. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process catalyzed by Al-Fe PILC. **Applied Clay Science**, v. 58, p. 96-101, 2012.

CHELLAMMAL, S.; KALAISELVI, P.; GANAPATHY, P.; SUBRAMANIAN, G. Anodic incineration of phthalic anhydride using $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ coated on Ti anode, **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

CHEN, J-L.; CHIOU, G-C.; WU, C-C. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes. **Desalination**, v. 264, n. 1-2, p. 92-96, 2010.

COLLINS, T. J.; WALTER, C. Pequenas moléculas verdes. **Scientific American**, Ano 4, v. 48, p.66-73, 2006.

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

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment**. New York: Springer, 2010.

COMNINELLIS, C.; DUO, I.; MICHAUD, P.A.; MARSELLI, B.; PARK, S. M. **Application of synthetic boron-doped diamond electrodes in electrooxidation processes**. *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, p. 449-476, 2005.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 8, p. 703-708, 1991.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Eletrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 . **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, n. 2, p. 108-112, 1993.

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Service life of $\text{Ti/SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, n. 8, p. 970-974, 1997.

COTEIRO, R. D. **Preparação, caracterização e aplicação de ânodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_y\text{Ti}(1-y-x)\text{Sn}_x\text{O}_2$ na degradação eletroquímica de clorofenóis**. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, São Paulo, 142p, 2006.

COTEIRO, R. D.; DE ANDRADE, A. R. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{M}_{0.7}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 691–698, 2007.

CUI, X. L.; LIU, G. D.; LI, L.Y.; YANTASEE, W.; LIN, Y. H. Electrochemical sensor based on carbon paste electrode modified with nanostructured cryptomelane-type manganese oxides for detection of heavy metals. **Sensor Letters**, v. 3, n. 1-4, p. 16-21, 2005.

DEVLLIN, H. R.; HARRIS, I. J.; Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, p. 387-392, 1984.

DEZOTTI, M. C. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**, v. 5, Série Escola Piloto de Engenharia Química, 2008.

DUPREZ, D.; DELANOE, F.; BARBIER Jr, J.; ISNARD, P.; BLANCHARD, G. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. **Catalysis Today**, v.29, p.317-322, 1996.

EZERSKIS, Z.; JUSYS, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline. Part IV: A gas chromatography mass spectrometry study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 5, p. 543-550, 2002.

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

FERNANDES, A.; MORAO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONÇALVES, I. Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004.

FIERRO, J. L .G. **Metal Oxides: Chemistry and Applications**. CRC Ed., Boca Raton, Florida, USA, 2006.

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA , D. W.; MOTHEO, A. J. **Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol –Formaldeído**. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil, 2009.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-512, 2000.

FU, J.; CHEN, G.; YANG, Y.; ZHANG, Z.; ZENG, Q. ; AN, S.; ZHU, H. Ultraviolet irradiation combined with manganese ore catalyzed ozonation of 4-chlorophenol in aqueous solution. **Water Science & Technology**, v. 10, n. 1, 97-104, 2010.

GANDINI, D.; MAHE, E.; MICHAUD, P.A.; HAENNI, W.; PERRET, A. ; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1345-1350, 2000.

GHERARDINI, L.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; COMNINELLIS, C.; VATISTA, N. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency (j). **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 6, p. D78-D82, 2001.

GATTRELL, M.; KIRK, D.A. Study of the oxidation of phenol at platinum and peroxidized platinum surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 1534-1540, 1993.

GUIMARÃES, J. R.; FARAH, C. R. T.; MANIERO, M. G.; FADINI, P. S. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 96-101, 2012.

GUTIÉRREZ, M. C.; CRESPI, M. A review of electrochemical treatments of colour elimination. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 115, n. 11, p. 342-345, 1999.

GUZSVANY, V.; KADDAR, M.; GAAL, F.; BJELICA, L.; TOTH, K. Bismuth film electrode for the cathodic electrochemical determination of thiamethoxam. **Electroanalysis**, v.18, n. 13-14, p.1363-1371, 2006.

HACH COMPANY. Total Organic Carbon (TOC) Method. 2003.

HATTORI, S.; DOI, M.; TAKAHASHI, E.; KUROSU, T.; NARA, M.; NAKAMATSU, S.; NISHIKI, Y.; FURUTA, T.; IIDA, M. Electrolytic decomposition of amaranth dyestuff using diamond electrodes. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 1, p. 85-91, 2003.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, F. L. V. **A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente**. Química-Boletim SPQ, Lisboa, n. 79, p. 16-20, 2000.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 3573–3578, 2001.

ITO, M.; MURAKAMI, Y.; KAJI, H.; OHKAWAUCHI, H.; YAHIKOZAWA, K; TAKASU, Y. Preparation of ultrafine RuO₂-SnO₂ binary oxide particles by a sol-gel process. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p.1243-1245, 1994.

IVADINI, T. A.; SATO, R.; MAKIDE, Y.; FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y. Electrochemical detection of arsenic (III) using iridium-implanted boron-doped diamond electrodes. **Analytical Chemistry**, v.78, n. 18, p. 6291-6298, 2006.

JOHNSON, S. K.; HOUK, L. L.; FENG, J.; HOUK, R. S.; JOHNSON, D. C. Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry, **Environmental Science and Technology**, v.33 p.2638–2644, 1999.

JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p.7-16, 2008.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 170, p. 83-95, 2005.

KHAN, M. A. Q.; KHAN; S. F.; SHATTARI, F. Halogenated hydrocarbons. **Encyclopedia of Ecology**, p. 1831–1843, 2008.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO_2 by IrO_2 for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1311-1316, 1986.

KOTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical wastewater treatment using high over-voltage anodes. Part I: physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14-20, 1991.

KOUBAISSY, B.; TOUFAILY, J.; EL-MURR, M.; HAMIEH, T.; MAGNOUX, P.; JOLY, G. Elimination of aromatic pollutants present in wastewater by adsorption over zeolites. **Physics Procedia**, v. 21, p. 220 – 227, 2011.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 345-351, 2002.

LASSALI, T. A. F. **Propriedades eletrocatalíticas e superficiais de eletrodos revestidos por óxidos de composição $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{O}_2$: reações de desprendimento de O_2 e Cl_2** . Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 219 p., 1995.

LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic Activity of the Ternary Oxide $\text{Ru}_{0,3}\text{Pt}_x\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{O}_2$ for Chlorine Evolution. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1545-1549, 1994.

LI, J.; CAI, W.; ZHU, L. The characteristics and enzyme activities of 4-chlorophenol biodegradation by *Fusarium sp.* **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2985–2989, 2011.

LI, X.; CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, n. 10, p. 1972-1981, 2005.

LIN, S-M; WEN, T-E. Oxygen Evolution on Ir-Ru-Sn Ternary Oxide-Coated Electrodes in H_2SO_4 Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 8, p. 2265-2271, 1993.

LIPP, L.; PLETCHER, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 7, p. 1091-1099, 1997.

LIU, L.; ZHAO, G.; WU, M.; LEI, Y.; GENG, R. Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 179-186, 2009.

LIU, Y.; LIU, H.; LI, Y. Comparative study of the electrocatalytic oxidation and mechanism of nitrophenols at Bi-doped lead dioxide anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p.297-302, 2008.

LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, H. T. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 1-6, 2007.

LODI, G.; ZUCCHINI, G.; DEBATTISTI, A.; SIVIERI, E.; TRASATTI, S. On some debated aspects of the behavior of RuO₂ film electrodes. **Materials Chemistry**, v. 3, p. 179-188, 1978.

LUZ, R. D. S.; DAMOS, F. S.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T. Dissolved oxygen sensor based on cobalt tetrasulphonated phthalocyanine immobilized in poly-L-lysine film onto glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 114, n. 2, p. 1019–1027, 2006.

MALPASS, G. R. P. **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. Tese (Doutorado em Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 136 p. 2004.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2^a ed. CRC Press. New York, p. 1003, 2001.

MANGRULKAR, P. A.; KAMBLEA, S. P.; MESHRAMB, J.; RAYALU, S. S. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, p. 414–421, 2008.

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

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 4027-4034, 2004.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Research and Design**, 2012.

MOONSIRI, M.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADEJ, S.; GULARI, E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, p. 241–248, 2004.

MORAO, A.; LOPES, A.; AMORIM, M. T. P.; GONÇALVES, I. C. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9-10, p. 1587-1595, 2004.

MOZETO, A. A.; JARDIM, J. R.; GUIMARÃES, J. R. **Curso de qualidade de águas interiores**. Departamento de química. Ribeirão Preto, 1998.

MURAKAMI, Y.; ITO, M.; KAJI, H.; TAKASU, Y. Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes. **Applied Surface Science**, v. 121, p. 314-318, 1997.

NOGUEIRA, M. I. C. **Tratamentos adsortivos e de oxidação avançada de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em solução aquosa**. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 87-89, 2009.

OGUTVEREN, U. B. ; TORU, E.; KOPARAL, S. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. **Water Research**, v. 33, n. 8, p. 1851-1856, 1999.

OLIVEIRA, R. T. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SANTOS, M. C.; CALEGARO, M. L.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 66, p. 2152–2158, 2007.

PANIC, V.V.; DEKANSKI, A.; MILONJIC, S. K.; ATANASOSKI, R. T.; NIKOLIC, B.Z. RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by sol-gel procedure and their electrochemical behavior in the chlorine evolution reaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.157, p. 269-274, 1999.

PANIC, V.; DEKANSKI, A.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B.; MILONJIC, S.; NIKOLIC, B. On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, p. 67-76, 2005.

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

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v.51, n. 2, p. 191-199, 2005.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. **Advances in Chemistry Research**, v. 2, p. 31-38, 2006.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.

PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P.P.; ANDRADE, A.R. Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 8, p. 953-958, 2000.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.

PERRET, A.; HAENNI, W.; SKINNER, N.; TANG, X. M.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; CORREA, B.; FOTI, G. Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 820-823, 1999.

PIERSON, H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. Noyes Publication, Norwich, New York, 1999.

PIYA-AREETHAM, P.; SHENCHUNTHICHA, K.; HUNSOM, M. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. **Water Research**, v. 40, n. 15, p. 2857-2864, 2006.

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

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. Environmental electrochemistry. San Diego: Academic Press, 776 p., 1997.

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

RODRIGO, M. A.; MICHAUD, P. A.; DUO, I.; PANIZZA, M.; CERILLOSA, G.; COMNINELLIS, C. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. **Journal Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. D60-D64, 2001.

RODRIGUEZ, M. L.; TIMOKHIN, V. I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPUGLAS, S. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by "Fenton-like" reagent. **Advances in Environmental Research**. v. 7, n. 2, p. 583-595, 2003.

SANTANA, M. H. P., FARIA, L. A. D., BOODTS, J. F. C. Effect of preparation procedure of $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ anodes on surface and electrocatalytic properties. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 35, p. 915-924, 2005.

SANTIAGO JÚNIOR, A. F. **Oxidação úmida de fenóis com catalisadores de ferro suportado em argilominerais em reator de leito de lama (*slurry*)**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2010.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMMINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2009-2012, 1997.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. v. 3, 2004.

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

TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. **Electrochemical Acta**, v. 29, n. 11, p. 1503-1512, 1984.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.

TRASATTI, S. Physical Electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991.

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behavior. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. 1-5, 1971.

TRASATTI, S.; LODI, G. Electrode of conductive metallic oxides, part A and B. Elsevier, Amsterdam, ed. S. Trasatti, p. 521-626, 1981.

TRASATTI, S.; O'GRADY, W. E. "Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering": vol. 12, New York: Wiley-Interscience, 1980, 17.

TROSTER, I.; FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFER, L.; HANNI, W.; PERRET, A.; BLASCHKE, M.; KRAFT, A.; STADELMANN, M. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem[®] electrodes. **Diamond and Related Materials**, v.11, n. 3-6, p. 640-645, 2002.

TUNÇ, S.; GÜRKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 181– 182, p. 431– 442, 2012.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Benzene**, Atlanta, 2007a.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chlorobenzene**, Atlanta, 1990.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chlorophenols**, Atlanta, 1999.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Ethylbenzene**, Atlanta, 2007b.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Nitrobenzene**, Atlanta, 1990.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Phenol**, Atlanta, 2008.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Toluene**, Atlanta, 2000.

U.S.E.P.A. - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Estados Unidos) (Org.). Toxicological review of phenol. Washington, 2002.

WANG, J.; MEI, Y.; LIU, C.; CHEN, J. Chlorobenzene degradation by electro-heterogeneous catalysis in aqueous solution: intermediates and reaction mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 11, p. 1306–1311, 2008.

WESTON, J. E.; STEELE, B. C. H. Proton diffusion in crystalline ruthenium dioxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 10, n. 1, p. 49-53, 1980.

WU, Z-L.; ONDRUSCHKA, B.; CRAVOTTO, G. Degradation of phenol under combined irradiation of microwaves and ultrasound. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 21, p. 8083-8087, 2008.

YANG, X.; ZOU, R.; HUO, F.; CAI, D.; XIAO, D. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-SbO₃-NbO₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 367-373, 2009.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, n. 2, p.296-302, 2006.

YUAN, S.; TIAN, M.; CUI, Y.; LIN, L.; LU, X. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electron-Fenton methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.573-580, 2006.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 3-4, p. 261-268, 2006.

ZHANG, F.; LI, M.; LI, W.; FENG, C.; JIN, Y.; GUOB, X.; CUIA, J. Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 349–355, 2011.

ZHENG, Y.; SU, W.; CHEN, S.; WU, X.; CHEN, X. Ti/SnO₂–Sb₂O₅–RuO₂/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrodes for pollutants degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 304–309, 2011.

ZHOU, L.; HUC, J.; ZHONGA, H.; LI, X. Study of phenol removal using fluidized-bed Fenton process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 3, p. 377–382, 2012.