

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica

**Gustavo Rodrigues de Oliveira**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, julho de 2012

**GUSTAVO RODRIGUES DE OLIVEIRA**

**CONCILIAÇÃO ENTRE MODELOS DE MECANISMOS AVANÇADOS DE  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Martínez Huitle  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Nedja S. Fernandes

**NATAL**  
**Julho / 2012**

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede  
Catalogação da Publicação na Fonte

Oliveira, Gustavo Rodrigues de.

Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica / Gustavo Rodrigues de Oliveira. – Natal, RN, 2012.

66 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Martinez Huitle.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Eletrocatalise - Dissertação. 2. Oxidação anódica - Dissertação. 3. Tratamento de efluentes - Dissertação. 4. Eletroquímica - Dissertação. 5. Química – Dissertação. I. Huitle, Carlos A. Martinez. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 544.6

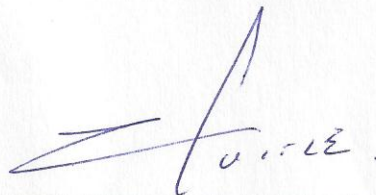
**GUSTAVO RODRIGUES DE OLIVEIRA**

**CONCILIAÇÃO ENTRE MODELOS DE MECANISMOS AVANÇADOS DE  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.


Aprovada em: 27 de julho de 2012.

Comissão Examinadora:




---

Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle – UFRN (orientador)



---

Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN



---

Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta – UFAL

Aos nossos familiares  
Dedicamos

## AGRADECIMENTOS

A

Prof. Carlos,

pela imensa atenção e dedicação ao nosso trabalho.

Prof<sup>a</sup>. Nedja, pelos *feedback's*.

Grande família que a turma do Lab representa...

"Conciliar não é aceitar qualquer teoria como válida,  
mas definir o campo de validade e aplicação de determinada teoria."

*Gaston Bachelard*

## RESUMO

Muitos poluentes jogados em cursos d'água, como corantes e pesticidas, tornaram-se tão onipresentes que representam uma séria ameaça a saúde humana. A oxidação eletroquímica se apresenta como uma alternativa limpa, eficiente e econômica à degradação de efluentes contendo compostos orgânicos e uma das várias vantagens desta técnica é justamente não fazer uso de reagentes químicos, uma vez que apenas a energia elétrica é consumida durante a eliminação dos poluentes orgânicos. Porém, apesar de ser uma alternativa promissora, ainda necessita de alguns ajustes a fim de se obter melhor eficiência na eliminação de poluentes persistentes. Assim este trabalho procurou alguma relação entre um fenômeno descoberto recentemente que evidencia a participação do oxigênio dissolvido em solução no processo de oxidação eletroquímica, com uma anomalia, presente no modelo cinético que apresenta corrente efetiva instantânea (CEI) acima dos 100% delimitados pela teoria, que se manifesta para alguns experimentos realizados com compostos fenólicos tendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$  como eletrólito suporte sob oxidação anódica com eletrodos de diamante dopado em boro (DDB). Para tanto foi preciso reproduzir os dados de CEI que expõe a anomalia do modelo, sendo assim, o 2-naftol serviu como composto fenólico modelo, a ser oxidado nas concentrações de 9, 12 e 15  $\text{mmol L}^{-1}$ , tendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$  à 1  $\text{mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte, sob uma densidade de corrente de 30  $\text{mA cm}^{-2}$  em um reator eletroquímico de fluxo contínuo em configuração de disco e equipado com ânodos de DDB, à temperatura ambiente (25 °C). Experimentos semelhantes foram realizados utilizando  $\text{N}_2$  como gás de purga para eliminar o oxigênio dissolvido em solução para que sua influência no sistema fosse estudada. Após a exposição da anomalia do modelo da CEI e da investigação de sua relação com  $\text{O}_2$  dissolvido, os dados puderam ser tratados, o que tornou possível sua confirmação. Mas não é só isso, os dados obtidos da eletroanálise e de análises espectrofotométricas sugerem a participação de outras espécies fortemente oxidantes, ( $\text{O}_3$  (ozônio) e radicais  $\text{O}^\bullet$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), uma vez que o  $\text{O}_2$  dissolvido pode ser consumido durante a formação das novas espécies fortemente oxidantes, não consideradas até agora, algo que precisa ser investigado por métodos mais precisos para que possamos conhecer um pouco mais deste sistema. Atualmente o desempenho do processo eletrocatalítico é estabelecido por uma interação complexa entre diferentes parâmetros que podem ser otimizados, por isso faz-se necessário a implementação de modelos teóricos, que são as lentes conceituais com que os pesquisadores enxergam.

**Palavras-chave:** Eletrocatalise. Oxidação anódica. Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

Many pollutants dumped in waterways, such as dyes and pesticides, have become so ubiquitous that they represent a serious threat to human health. The electrochemical oxidation is presented as an alternative clean, efficient and economic degradation of wastewater containing organic compounds and a number of advantages of this technique is to just not make use of chemical reagents, since only electrical energy is consumed during the removal of pollutants organic. However, despite being a promising alternative, still needs some tweaking in order to obtain better efficiency in the elimination of persistent pollutants. Thus, this study sought a relationship between a recently discovered phenomenon that reflects the participation of dissolved oxygen in solution in the electrochemical oxidation process, as an anomaly, present a kinetic model that shows instantaneous current efficiency (ICE) above 100% limited by theory, manifested for some experiments with phenolic compounds with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{HClO}_4$  as supporting electrolyte with electrodes under anodic oxidation on boron doped diamond (BDD). Therefore it was necessary to reproduce the data ICE exposes the fault model, and thus the 2-naphthol was used as phenolic compound to be oxidised at concentrations of 9, 12 and 15  $\text{mmol L}^{-1}$ , and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HClO}_4$  to 1  $\text{mol L}^{-1}$  as a supporting electrolyte under a current density of 30  $\text{mA cm}^{-2}$  in an electrochemical reactor for continuous flow disk configuration, and equipped with anodes DDB at room temperature (25 °C). Experiments were performed using  $\text{N}_2$  like as purge gas for eliminate oxygen dissolved in solution so that its influence in the system was studied. After exposure of the anomaly of the ICE model and investigation of its relationship with dissolved  $\text{O}_2$ , the data could be treated, making it possible for confirmation. But not only that, the data obtained from eletranálise and spectroscopic analysis suggest the involvement of other strongly oxidizing species ( $\text{O}_3$  (ozone) and  $\text{O}^\bullet$  radicals and  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), since the dissolved  $\text{O}_2$  can be consumed during the formation of new strong oxidizing species, not considered until now, something that needs to be investigated by more accurate methods that we may know a little more of this system. Currently the performance of the electrocatalytic process is established by a complex interaction between different parameters that can be optimized, so it is necessary to the implementation of theoretical models, which are the conceptual lens with which researchers see.

**Keywords:** Electrocatalysis. Anodic oxidation. Wastewater treatment.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1 OBJETIVOS.....	15
<b>1.1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
2.1 O QUE É "QUÍMICA VERDE".....	16
<b>2.1.1 O que é catálise e qual sua importância?.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.2 Catálise heterogênea.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.3 Materiais anódicos - eletrodos ativos e não-ativos.....</b>	<b>18</b>
2.2 MODELOS DE OXIDAÇÃO DIRETA E INDIRETA.....	19
2.3 FENÔMENOS DE TRANSPORTE DE MASSA.....	20
2.4 UM MODELO SIMPLES PARA DESCREVER O CURSO DA DQO DURANTE O PROCESSO.....	22
<b>2.4.1 Proposta I - modelagem (estado da arte).....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.2 Proposta II - expansão do modelo (alternativa recente).....</b>	<b>26</b>
<b>2.4.3 Por que é importante o uso de Modelagem Matemática em Eletroquímica de Tratamento de efluentes.....</b>	<b>28</b>
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA EM ENGENHARIA QUÍMICA.....	29
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	31
3.2 OXIDAÇÃO DO 2-NAFTOL.....	33
3.3 MEDIDAS DE DQO.....	34
3.4 MONITORAMENTO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	34
3.5 ELETROANÁLISE.....	35
3.6 IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS (UV-VIS E FT-IR).....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	36
4.2 OXIDAÇÃO DO 2-NAFTOL.....	37
4.3 COMPARAÇÃO DE O <sub>2</sub> DISSOLVIDO .....	44
4.4 ELETROANÁLISE.....	48
4.5 IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS (UV-VIS).....	50
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO A - Dedução da equação para o cálculo teórico da CEI.....</b>	<b>64</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodos ativos (reações a, b, c, d) e não-ativos (reações a, e, f).....	25
Figura 2	Diagrama simplificado para oxidação induzida eletroquimicamente via oxigênio molecular dissolvido borbulhado em solução com eletrodo de diamante dopado em boro.....	27
Figura 3	Evolução de (a) COD e (b) ICE em função do tempo (ou da carga específica).....	30
Figura 4	Esquema do equipamento utilizado como reator para a oxidação eletroquímica do 2-naftol com anodo de diamante.....	31
Figura 5	Imagens MEV do filme de DDB.....	32
Figura 6	Design da célula eletroquímica.....	33
Figura 7	(a) Curvas de polarização para caracterização da transferência de massa da célula eletroquímica, usando par redox ferro/ferricianeto (20 a 80 mmol L <sup>-1</sup> , em 0,5 mol L <sup>-1</sup> NaOH). (b) Dependência da corrente limitante com a concentração de ferri/ferrocianeto.....	36
Figura 8	DQO da eliminação de 2-naftol, a 9, 12 e 15 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.....	38
Figura 9	Dados da CEI em função da carga aplicada.....	39
Figura 10	DQO da eliminação de 2-naftol, com e sem N <sub>2</sub> . (a) 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte; (b) 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo HClO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.....	40
Figura 11	Dados da CEI em função da carga aplicada. (a) 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte; (b) 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo HClO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.....	42
Figura 12	Evolução do O <sub>2</sub> dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte e na ausência deste composto.....	44
Figura 13	Evolução do O <sub>2</sub> dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo HClO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte e na ausência deste composto.....	45
Figura 14	Evolução de DQO e do O <sub>2</sub> dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.....	46

Figura 15	Evolução de DQO e do O <sub>2</sub> dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte, tendo N <sub>2</sub> como gás de purga.....	47
Figura 16	Curvas de polarização do 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> usando ou não o gás N <sub>2</sub> : (a) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> ; (b) em HClO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura = 100 mV s <sup>-1</sup> , T= 25°C.....	49
Figura 17	Espectros UV da investigação do peroxodissulfato gerado in situ nos experimentos onde o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito de suporte.....	51
Figura 18	Comparação das absorvâncias (diretamente relacionadas a concentração) da investigação do peroxodissulfato gerado in situ nos experimentos onde o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito de suporte.....	52
Figura 19	Espectros UV-Vis da eliminação do 2-naftol à 9 mmol L <sup>-1</sup> tendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.....	53
Figura 20	Conciliação dos mecanismos de oxidação eletroquímica discutidos até agora.....	54
Figura 21	Mecanismo ideal de mineralização total do 2-naftol.....	55
Figura 22	Mecanismo de subprodutos como 1,2-naftoquinona e 1,2-dihidroxi-naftaleno, apontados como possíveis responsáveis pelo envenenamento dos eletrodos de DDB.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Equações que descrevem a demanda química de oxigênio (DQO) (mol O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup> ) e a corrente efetiva instantânea (CEI) durante a oxidação do 2-naftol com eletrodo de DDB.....	23
Tabela 2	Propriedades físicas do eletrólito à 20°C.....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS

$A$	Área da superfície anódica ( $\text{m}^2$ )
$C$	Concentração das espécies no reator ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$D$	Coefficiente de difusão ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$E$	Potencial elétrico
$f$	Fluxo de espécies
$F$	Constante de Faraday ( $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$ )
$i$	Corrente elétrica
$I_L$	Corrente eletrolítica limitante (A)
$J$	Densidade de corrente ( $\text{A m}^{-2}$ )
$J_{\text{appl}}$	Densidade de corrente aplicada ( $\text{A m}^{-2}$ )
$J_{\text{lim}}$	Densidade de corrente limitante ( $\text{A m}^{-2}$ )
$K_m$	Coefficiente de transporte de massa ( $\text{m s}^{-1}$ )
$Q$	Carga passada durante a eletrólise
$R$	Velocidade de remoção da DQO
$T$	Tempo passado de eletrólise
$v$	velocidade de fluxo
$V$	Volume da célula
$V_R$	Volume do reservatório
$z$	Elétrons trocados nas reações com eletrodo
OD	Oxigênio dissolvido
UV	Ultravioleta
2NF	2-naftol
CEI	Corrente Efetiva Instantânea ( $\text{A s}^{-1}$ )
DDB	Diamante Dopado com Boro
DQO	Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mg L}^{-1}$ ou $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ )
PVC	Cloreto de polivinil
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
ICE	<i>Instantaneous Current Efficiency</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
ISO	<i>International Standards Organization</i>

## 1 INTRODUÇÃO

O ano internacional da química veio nos lembrar do potencial que esta ciência tem pra solucionar os problemas ambientais que o mundo vem enfrentando. É importante destacar a origem e o caráter evolutivo dos modelos teóricos, pois a Química constrói e utiliza diferentes modelos, ferramentas que auxiliam na visualização, interpretação e manipulação dos fenômenos em estudo. Com seu auxílio somos capazes de solucionar os problemas impostos pela sociedade, visando melhor qualidade de vida e bem-estar ambiental.

Dentro deste contexto, a eletroquímica oferece abordagens interessantes para tratamento de efluentes industriais. A mineralização eletroquímica, em particular, é um processo muito atraente para soluções em que, embora a concentração de poluentes seja baixa, sua presença faz com que o resíduo torne-se tóxico (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). Fenóis e compostos aromáticos afins são conhecidos por serem comuns em resíduos industriais. Algumas das fontes mais comuns de águas residuais contendo compostos fenólicos são fábricas de papel e celulose, refinarias petroquímicas, fábrica de cola e plásticos, plantas de coque, indústrias alimentícias e o chorume de aterros, resíduos urbanos (RAO *et al.*, 2002).

Derivados do naftaleno como o 2-naftol são conhecidos por serem altamente tóxicos e cancerígenos, por isso eles são considerados poluentes prioritários. Devido sua vasta aplicação industrial e, considerando o elevado impacto ambiental causado por seus resíduos, o processo de remoção de compostos fenólicos de águas residuais vem sendo amplamente investigado por meio de diferentes tecnologias e vários artigos podem ser encontrados recentemente na literatura descrevendo técnicas inovadoras (DANTAS, 2005; COMNINELLIS e CHEN, 2010; BRILLAS e MARTINEZ-HUITLE, 2011).

Com a população mundial em rápido crescimento, haverá um aumento da poluição, e assim o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de resíduos tornou-se uma necessidade básica para uma utilização mais racional e sustentável dos recursos hídricos. Neste contexto, os processos eletroquímicos utilizados para a recuperação de águas contaminadas desempenham um papel importante. Nos últimos anos o diamante dopado com boro (DDB), devido à suas propriedades físico-químicas, vem se destacando no que se refere a tratamento de efluentes por apresentar alta eficiência na desinfecção e descontaminação de poluentes persistentes.

Levando em consideração os fatos descritos acima, na literatura existem vários modelos propostos para descrever o processo de oxidação eletroquímica de águas residuais

(POLCARO e PALMAS, 1997; CANIZARES *et al.*, 1999; PANIZZA *et al.*, 2001; BRILLAS e MARTINEZ-HUITLE, 2011). Eles são baseados em suposições e descrições variadas.

Num *paper* Canizares *et al.* (2004) reportaram os resultados da eletrólise em DDB de diferentes fenóis substituídos mostrando uma diminuição significativa de toxicidade durante o tratamento. No entanto, não foi possível estabelecer uma dependência entre a diminuição da toxicidade e DQO residual, porque reagentes diferentes foram oxidados a *intermediários* caracterizados por diferentes graus de toxicidade.

Noutro estudo de Polcaro *et al.* (2003), é mostrado que, quando *diferentes substâncias* estavam presentes nos resíduos, a seletividade do tratamento anódico para diferentes compostos pode ser baixa, e que a melhoria significativa da degradação pode ser obtida com remoção de DQO acentuada, porém, requerendo quantidade elevada de corrente elétrica.

Pode-se ver que o processo de oxidação eletroquímica é bastante **promissor** devido sua **versatilidade** e **compatibilidade ambiental**, uma vez que consome apenas elétrons e não gera resíduos sobressalentes. Em vista disso, esta nova tecnologia precisa tornar-se **economicamente viável** aos interesses das indústrias frente ao tratamento de resíduos aquosos. Portanto, será preciso superar as **limitações tecnológicas** do sistema, no que diz respeito ao *design* da célula eletrolítica e aos materiais eletrocatalíticos, o que leva a nossa **limitação intelectual**. Esta pode ser superada com a implementação de modelos teóricos que servem como lentes conceituais com que os pesquisadores interpretam o mundo a sua volta.

O presente trabalho investiga uma anomalia que se manifesta sob a forma de dados que se encontram acima dos limites permitidos pelo modelo para o cálculo teórico da corrente efetiva instantânea (CEI) para o processo de oxidação eletroquímica.

Os modelos potencializadores da pesquisa científica precisam ser lapidados, ampliados e adequados ao objetivo de compreender o fenômeno observado, estando sempre em evolução constante, porque o reconhecimento e o afastamento dos erros permitem alargar um conhecimento e recuperá-lo sob nova ótica.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho procurou investigar a possível relação entre um fenômeno reportado recentemente por Kapałka *et al.* (2008b) que considera a participação do oxigênio dissolvido em solução no processo de oxidação eletroquímica, com uma anomalia presente num modelo cinético, onde alguns dados relativos a corrente efetiva instantânea (CEI) estão além dos 100% delimitados pelo modelo deduzido por Comninellis e Pulgarim (1991). Isto é, a realização de experimentos capazes de validar o novo modelo do mecanismo de oxidação, a fim de entender melhor as etapas e espécies envolvidas, além de demarcar os limites de sua abrangência frente às condições de trabalho.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Aprofundar conhecimentos relativos aos processos de eletrocatalise.
- Avaliar algumas hipóteses testando modelos recentes.
- Investigar a influência de oxigênio dissolvido no sistema.
- Avaliar corrente efetiva instantânea (CEI) sob diferentes condições.
- Fazer uma análise do controle de variáveis (relação entre a densidade de corrente, o potencial elétrico, a concentração de 2-naftol e a eficiência do sistema).
- Monitorar e comparar a evolução do oxigênio dissolvido (OD) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) durante os experimentos em tempo real.
- Investigar a possibilidade de expansão dos mecanismos de oxidação até agora propostos ou a necessidade de propor novos modelos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 O QUE É "QUÍMICA VERDE"?

No século XX, a Química mudou nossas vidas. Infelizmente, embora a Química seja a ciência com maior impacto em nosso cotidiano, a indústria e os produtos químicos têm uma má imagem pública. Isto se deve em parte a equívocos e sustos propagados por uma mídia sensacionalista, mas há uma razão para tanto: a indústria química tradicional, certamente até os anos 1980, produziu quantidades estequiométricas de resíduos tóxicos, causando uma poluição enorme. Uma série de acidentes, principalmente químicos, reforçou esta imagem nas últimas décadas (GUNSTER *et al.*, 1993; SOUZA PORTO e FREITAS, 1996; ROTHENBERG, 2008). A intensificação das atividades industriais, desde a segunda metade do século XIX e ao longo do século XX, vem inevitavelmente causando poluição ambiental grave, com consequências dramáticas para o ecossistema.

A indústria química, durante os últimos 200 anos, se baseou fortemente em exploração predatória de recursos naturais. Hoje, a elevação do custo dos insumos, o aumento de energia e demanda de matérias-primas nos mercados emergentes da Ásia, estão forçando uma mudança. Dois termos populares associadas a esta mudança são a sustentabilidade ou desenvolvimento sustentável (ROTHENBERG, 2008). Uma sociedade sustentável é aquela que satisfaz as necessidades da geração atual sem comprometer a capacidade de atender de gerações futuras. Assim, a química verde é apenas um passo (embora um dos mais importantes) ao longo do caminho para a sustentabilidade.

A química verde aborda a formação de produtos e processos químicos que geram e usam menos (ou de preferência nenhuma) substâncias perigosas. Aplicando seus princípios, as empresas adotam tecnologias mais limpas e eficientes, com um compromisso a priori para um ambiente mais limpo e saudável. Trata-se de uma alternativa à agenda tradicional de proteção ambiental, principalmente porque se trata de evitar riscos, ao invés de tratar e resolver os problemas de exposição.

Três forças conduzem a iniciativa da química verde (CLARK e SMITH, 2005; ROTHENBERG, 2008): a legislação do governo, a pressão social e o benefício econômico. A Pressão social é muito importante: o público favorece a iniciativa das industriais verdes, quando eles levam a produtos mais seguros e processos ecologicamente corretos. Outro fator importante é o benefício econômico, uma vez que, aplicando os princípios desta ciência verde

diminui-se o investimento de capital em custos operacionais.

Se nós usarmos menos (ou nenhum) solvente, e substituirmos reagentes químicos por ciclos catalíticos, o rendimento espaço-tempo dos reatores aumenta. Da mesma forma, os processos em execução, à temperatura ambiente, são menos intensivos com energia. Isso significa fazer o mesmo trabalho com equipamentos menores e mais seguros; eliminando resíduos, também elimina-se a necessidade de tratamento de resíduos. A substituição de reagentes tóxicos reduz os custos de segurança durante o transporte e armazenamento.

Assim, mais e mais empresas estão adotando a química verde, porque simplesmente melhora a seu desempenho.

### 2.1.1 O que é catálise e qual sua importância?

Um dos objetivos principais da química verde é a minimização dos resíduos. Além disso, aprendemos que um processo sustentável é aquele que otimiza o uso de recursos, ao mesmo tempo deixando recursos suficientes para as gerações futuras. A catálise é a chave para a sustentabilidade (SHELDON, 2000; ROTHENBERG, 2008). Um catalisador é uma substância que facilita uma reação química. Para um observador de fora, parece que o catalisador faz a reação ocorrer mais rápido. Esta é uma simplificação exagerada. Na maioria dos casos, o catalisador de fato abre rotas alternativas mais rápidas para o produto desejado.

Como catalisadores não são consumidos durante o processo, podem participar de muitos ciclos consecutivos, de modo que só precisamos de uma pequena quantidade de catalisador em relação ao substrato. Uma das principais vantagens da catálise é a obtenção do produto desejado de forma rápida, usando menos recursos e gerando menos resíduos.

### 2.1.2 Catálise heterogênea

Catálise heterogênea abrange todos os casos em que o catalisador e o substrato estão em fases diferentes. No entanto, quando os químicos falam de catálise heterogênea, que normalmente se refere a um sistema onde o catalisador é um sólido e os reagentes são (na maioria das vezes) gases ou líquidos.

Átomos e moléculas podem se adsorver na superfície de um catalisador heterogêneo de duas maneiras. Na fisissorção, adsorção física, há uma interação de Van Der Waals entre o **adsorbato** e o **adsorvente**. Os calores de adsorção são relativamente baixos, 3-10 kcal mol<sup>-1</sup>.

Inversamente, na adsorção química, ou quimissorção, as moléculas formam ligações químicas e tendem a encontrar sítios que maximizem sua coordenação com o substrato. Seus calores de adsorção variam entre 20 e 100 kcal mol<sup>-1</sup>.

Ambos os tipos de adsorção são utilizados em estudos de caracterização. Fisissorção é utilizado para determinação da área de superfície total e o volume de poros, geralmente à temperatura que estão perto do ponto de ebulição do adsorbato. Adsorção de nitrogênio é tão importante a 77K, por exemplo, que é usado como um padrão de comparação, pelas normas DIN e ISO. Inversamente, a quimissorção é usada para medir as entidades químicas específicas (tais como sítios ácidos de Bronsted) sobre a superfície.

Muitos catalisadores dependem de uma co-adsorção, de uma ou mais espécies adsorvidas. Uma consequência da presença de uma segunda espécie pode ser a modificação da estrutura eletrônica da superfície do metal (ATKINS e PAULA, 2006). Algumas destas modificações podem agir como promoção (que melhora a ação catalítica) ou como veneno (que inibe a ação catalítica).

### 2.1.3 Materiais anódicos - eletrodos ativos e não-ativos

Como mencionado anteriormente, a natureza do eletrodo anódico influencia na seletividade e na eficiência do processo eletroquímico para oxidação de compostos orgânicos e por isso, na literatura, muitos materiais anódicos estão sendo testados a fim de se encontrar o mais eficiente. De acordo com o modelo proposto por Connellis (1994), o material anódico pode ser dividido em duas classes simples: (i) *eletrodos ativos* e (ii) *não-ativos*. Por outro lado, a variação do material do eletrodo tornou possível a realização de testes com diferentes espécies oxidantes e a modificação dos caminhos de oxidação.

*Ânodos ativos* apresentam baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio, são bons eletrocatalisadores para oxidação eletroquímica direta e, conseqüentemente, levam a oxidação seletiva de poluentes orgânicos. Sendo assim, alguns materiais de eletrodos como carbono e grafite, platina, óxidos de irídio e óxidos de rutênio, podem ser considerados como ativos.

Já os *ânodos não-ativos*, apresentam alto sobrepotencial de evolução de oxigênio, e são eletrocatalisadores pobres para oxidação eletroquímica direta, mas há a possibilidade de ocorrência nestes eletrodos. Eles também não apresentam altos estados de oxidação possíveis, o que leva as espécies orgânicas a serem oxidadas diretamente por radicais hidroxilas adsorvidos, podendo alcançar uma mineralização completa.

Assim, como o diamante dopado em boro (DDB) é considerado um ânodo *não-ativo*, é, portanto, um dos mais adequados para a oxidação eletroquímica.

## 2.2 MODELOS DE OXIDAÇÃO DIRETA E INDIRETA

A oxidação eletroquímica direta é teoricamente possível nos potenciais baixos, antes da evolução de oxigênio, mas a velocidade da reação tem geralmente uma cinética baixa que depende da atividade eletrocatalítica do ânodo. No entanto, o principal problema da oxidação eletroquímica a um potencial anódico fixo antes da evolução de oxigênio é a diminuição da atividade catalítica, usualmente chamado de efeito de envenenamento, devido à formação de uma camada de polímero sobre a superfície do ânodo.

Na oxidação indireta, poluentes orgânicos não trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo, mas através da mediação das mesmas espécies ativas eletrogeradas, que atuam como um intermediário para a transferência de elétrons entre o eletrodo e os compostos orgânicos. Eletrólise indireta pode ser um processo reversível ou irreversível. No processo reversível os reagentes redox são transformados e reciclados várias vezes. No processo irreversível temos como produto oxidantes químicos fortes (como peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila, peroxodissulfato) que são gerados *in situ* (em solução) para mineralizar os poluentes orgânicos.

A oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos pode ser realizada através de diferentes modos de degradação, tanto pela oxidação direta quanto pela indireta. Além disso, o peróxido de hidrogênio e o peroxodissulfato são oxidantes proeminentes que também podem ser produzidos eletroquimicamente. Estes oxidantes reagem com os substratos orgânicos, levando-os a mineralização, ou seja, sua conversão completa a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e outros sais inorgânicos.

O **método de oxidação mediada não é novidade**, são considerados durante os tratamentos com os ânodos convencionais (MICHAUD *et al.*, 2000, 2003; SERRANO *et al.*, 2002; SASHA *et al.*, 2003, 2004, KATSUKI *et al.*, 1998; KRAFT *et al.*, 2006). No entanto, sua possível participação durante o processo não foi considerada no modelo desenvolvido devido as dificuldades no tratamento matemático.

## 2.3 FENÔMENOS DE TRANSPORTE DE MASSA

Uma descrição detalhada do tratamento eletroquímico de águas residuais organopoluídas, em que os perfis de concentração de cada composto na célula eletroquímica são calculados, é particularmente difícil, uma vez que conduziria a um sistema matemático muito complexo (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Esta situação complexa surge uma vez que a concentração de cada composto depende do tempo e da distância para a superfície do eletrodo e que, para um dado caso, a concentração de cada espécie em particular depende de três mecanismos de transporte de massa diferentes: convecção, migração e difusão.

### *Convecção*

É o movimento de íons ou espécies neutras resultantes da agitação da solução provocada por um agitador magnético ou mecânico, por gradientes térmicos, por gradientes de densidade etc. Por exemplo, reações exotérmicas podem produzir gradientes de temperatura e, como consequência, gradientes de densidade no interior do sistema eletroquímico que, por ação da gravidade, pode levar a circulação de eletrólito (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). O fenômeno convectivo também pode ser provocado por agitação externa.

### *Migração*

É o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou de gradientes de potenciais elétricos. É o fenômeno responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos. Este assunto é bastante importante do ponto de vista eletroquímico e é tratado sistematicamente nos cursos regulares de eletroquímica.

### *Difusão*

É o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletrodica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução, consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Assim, quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional, que é consequência dos

gradientes de concentração, controla o processo.

Para um sistema eletroquímico em repouso, na presença de um eletrólito suporte que apresenta concentrações relativamente baixas de reagentes e de produtos, verifica-se que o mecanismo preponderante para o transporte de matéria é a difusão. Para estes sistemas, a derivação da relação corrente-potencial pode ser feita em termos de três equações denominadas de equações fundamentais da cinética de difusão.

### ***Primeira equação fundamental da cinética de difusão***

Considerando que, para o caso em que a difusão de espécies em direção a superfície do eletrodo é a etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico, considerando-se também que a espécie eletroativa reage instantaneamente, na medida em que atinge a superfície do eletrodo (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; ATKINS e PAULA, 2006). Nestas condições, a densidade de corrente elétrica que circula será limitada pelo fluxo ( $f$ ) de espécie que atinge a superfície e será dada, de acordo com a lei de Faraday, pela Equação 1:

$$i = -nF(f)_{x=0} , \quad (1)$$

em que o fluxo  $f$  representa o número de moles da espécie  $O$  que atinge a superfície do eletrodo por unidade de área e por unidade de tempo. O fluxo de difusão ocorre perpendicularmente à superfície, exceto nas bordas do eletrodo. Negligenciando o efeito das bordas o fluxo pode ser calculado através da *primeira lei de Fick*, conforme a Equação 2:

$$f = -D_o \left( \frac{\partial C_o}{\partial x} \right) \quad (2)$$

em que  $(\partial C_o / \partial x)$  é o gradiente de concentração que ocorre ao longo da distância e o  $D_o$  é o coeficiente de difusão da espécie  $O$ . Combinando-se as Equações 1 e 2 obtém-se a Equação 3:

$$i = - nFD_o \left( \frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} , \quad (3)$$

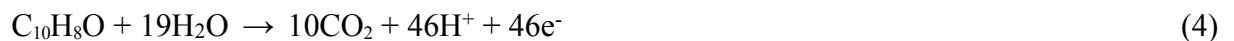
que é a *primeira equação fundamental da cinética de difusão*, válida para um eletrodo plano com área relativamente grande ( $> 0,2 \text{ cm}^2$ ). Este modelo é o ponto de partida para o estudo de

sistemas similares a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos usando ânodos planos.

#### 2.4 UM MODELO SIMPLES PARA DESCREVER O CURSO DA DQO DURANTE O PROCESSO

Um modelo teórico que nos permite prever a demanda química de oxigênio (DQO) e a corrente efetiva instantânea (CEI), durante a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos com eletrodos de DDB em sistema de recirculação de efluentes sobre condições galvanostáticas, foi desenvolvido (ver Anexo A).

O modelo supõe que a velocidade da oxidação de compostos orgânicos (2-naftol), por radicais  $\cdot\text{OH}$  eletrogerados e/ou transferência direta de elétrons, é uma reação rápida (Equação 2) e é controlada pelo transporte de massa de compostos orgânicos (2-naftol) até a superfície do ânodo:



sob estas condições, a densidade de corrente limitante para a mineralização eletroquímica de 2-naftol (Equação 4) pode ser obtida seguindo a relação:

$$j_{\text{lim}} = 46 F k_m [\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}] \quad (5)$$

em que  $j_{\text{lim}}$  é a densidade de corrente limitante ( $\text{A m}^{-2}$ ), 46 é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ),  $k_m$  é o coeficiente de transporte de massa médio para a célula eletroquímica ( $\text{m s}^{-1}$ ) e  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}]$  é a concentração do 2-naftol ( $\text{mol m}^{-3}$ ) no eletrólito.

Com isto a densidade de corrente limitante para a oxidação eletroquímica do 2-naftol pode ser relacionada ao DQO do eletrólito durante a eletrólise.

De fato a estequiometria da combustão do 2-naftol indica que 11,5 mol de  $\text{O}_2$  são necessários para a oxidação completa do 2-naftol para  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ :



De acordo com esta reação (Equação 6), a concentração do 2-naftol ( $\text{mol m}^{-3}$ ) no eletrólito pode ser relacionada a DQO ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ ) seguindo a relação:

$$[C_{10}H_8O] = \frac{DQO}{11,5} \quad (7)$$

Combinando as Equações (5) e (7), podemos relacionar a densidade de corrente limitante para a combustão do 2-naftol, com a DQO do eletrólito:

$$j_{lim} = 4 F k_m [DQO] \quad (8)$$

Dependendo da densidade de corrente, dois regimes de operação diferentes podem ser identificados:

1.  $j_{appl.} < j_{lim.}$ : a eletrólise está sob controle da corrente. A eficiência da corrente é de 100% e a DQO decresce linearmente com o tempo (ver Anexo A; Panizza *et al.*, 2001).
2.  $j_{appl.} > j_{lim.}$ : a eletrólise está sob controle do transporte de massa, reações secundárias (como a evolução de oxigênio) tem início, resultando num decréscimo da CEI. Neste regime, a remoção da DQO segue uma tendência exponencial.

As Equações que descrevem a tendência temporal da DQO em ambos regimes está resumida na Tabela 1.

**Tabela 1:** Equações que descrevem a demanda química de oxigênio (DQO) ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ ) e a corrente efetiva instantânea (CEI) durante a oxidação do 2-naftol com eletrodo de DDB.

	Demanda química de oxigênio/ $(\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3})$
$j_{appl.} < j_{lim}$ sob controle da corrente	$DQO(t) = DQO^0 \left( 1 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} t \right)$
$j_{appl.} > j_{lim}$ sob controle do transporte de massa	$DQO(t) = \alpha DQO^0 \exp \left( - \frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)$

$V_R$  = volume do reservatório ( $\text{m}^3$ ),  $k_m$  = coeficiente de transporte de massa da célula eletroquímica ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $A$  = área do eletrodo ( $\text{m}^2$ ),  $DQO^0$  = DQO inicial ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ ) e  $\alpha = j/j_{lim}^0$ . Fonte: Adaptada de Panizza *et al.* (2001).

### 2.4.1 Proposta I - modelagem (estado da arte)

#### *Mineralização de poluentes orgânicos*

O método eletroquímico para mineralização de poluentes orgânicos é uma nova tecnologia que tem atraído muita atenção. Esta tecnologia é interessante para o tratamento de efluentes diluídos ( $DQO < 5 \text{ g L}^{-1}$  ou 5000 ppm) e está competindo com processos de oxidação química que usam oxidantes fortes. Uma das várias vantagens desta técnica é justamente não fazer uso de reagentes químicos. De fato, apenas a energia elétrica é consumida para a mineralização de poluentes orgânicos.

#### *Mecanismo da oxidação eletroquímica*

Nos primeiros estudos, um mecanismo para oxidação de compostos orgânicos foi proposto por Feng e Johnson (1990), baseado na oxidação eletroquímica com altos potenciais, mediada por intermédio da reação de evolução de oxigênio. Este processo envolve a transferência de oxigênio anódico advindo da  $H_2O$  para compostos orgânicos via radicais hidroxila, adsorvidos, gerados pela descarga da água:



Em que  $S[ ]$  representa os sítios da superfície, nos quais as espécies  $\cdot OH$  podem estar adsorvidas. Simultaneamente, um evento inevitável toma o sítio, a reação de evolução de oxigênio devido à oxidação da água:



Depois, Comninellis (1994) elucidou o mecanismo de oxidação de compostos orgânicos, em simultâneo com a evolução de oxigênio, usando diferentes materiais como ânodos de Pt, Ti/IrO<sub>2</sub> e Ti/SnO<sub>2</sub>. De acordo com um mecanismo semelhante, a oxidação seletiva de compostos orgânicos ocorre em eletrodos que podem formar os chamados óxidos de alta latência, MO<sub>x+1</sub>, (“oxigênio ativo” quimissorvido), visto que a combustão ocorre em eletrodos, cuja superfície apresentam acúmulo de radicais  $\cdot OH$  (“oxigênio ativo” fisissorvido).

A detecção de radicais  $\cdot OH$  formados pela descarga da água com diferentes ânodos

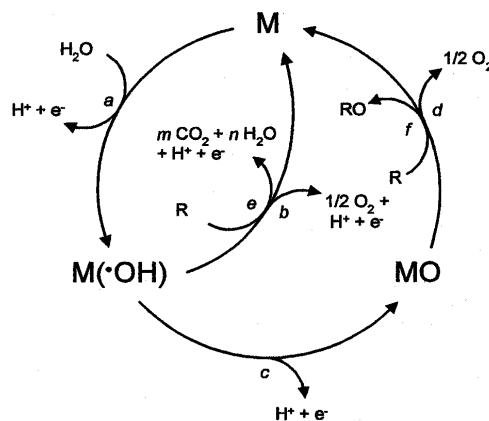
usando técnicas analíticas de ressonância elétrica de spins (ESR) foi demonstrada durante estes experimentos. Estes mostram que, na superfície dos ânodos de Pt e de IrO<sub>2</sub>, a concentração de radicais  $\cdot\text{OH}$  é quase zero, enquanto que na superfície do ânodo de SnO<sub>2</sub> há um acúmulo muito elevado de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Assim, de acordo com o mecanismo proposto, o ânodo de SnO<sub>2</sub> favorece a mineralização completa, ao passo que os ânodos de IrO<sub>2</sub> e Pt favorecem uma oxidação seletiva.

### ***Influência do material anódico***

Um ânodo com baixo poder de oxidação é caracterizado por uma forte interação eletrodo/radicais hidroxila resultando em uma elevada atividade eletroquímica para a reação de evolução de oxigênio (ânodo com baixo sobrepotencial) e para uma baixa reatividade química para oxidação de compostos orgânicos (baixa eficiência de corrente para oxidação de orgânicos). Em contraste com este ânodo com baixo poder de oxidação, ânodo com alto poder de oxidação é caracterizado por uma fraca interação eletrodo/radicais hidroxila resultando em uma pequena atividade eletroquímica para a reação de evolução de oxigênio (ânodo com alto sobrepotencial) e para uma grande reatividade química para oxidação de compostos orgânicos (elevada eficiência de corrente para oxidação de orgânicos).

O modelo (Figura 1) possibilita a ilustração dos dois casos limitados juntos, dos então chamados de ânodos "ativos" e "não-ativos".

**Figura 1:** Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodos ativos (reações a, b, c, d) e não-ativos (reações a, e, f). M representa um sítio ativo do ânodo.



Fonte: Marselli *et al.* (2003).

Estes radicais hidroxila quase livres são muito reativos e podem resultar na mineralização de compostos orgânicos de acordo com a Equação 10. O elevado sobrepotencial de evolução de oxigênio para o eletrodo de DDB está certamente relacionado com a fraca interação DDB/radicais hidroxila, que resulta na formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  próximo da superfície do eletrodo (Equação 12), que será futuramente oxidado na superfície do ânodo de DDB (Equação 13):



De fato  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi detectado durante a eletrólise em  $\text{HClO}_4$  usando ânodo de DDB como mostrado por Kapalka *et al.* 2008a. Se a interação entre a superfície do eletrodo e os radicais hidroxila é fraca, é previsto que o peróxido de hidrogênio será formado pela combinação de radicais hidroxila.

Mas isto representa apenas uma pequena fração do estudo de processos avançados de oxidação electrocatalítica, que até então consideravam apenas a participação de radicais hidroxilas em seus modelos.

#### 2.4.2 Proposta II - expansão do modelo (alternativa recente)

##### *Emergências e considerações teóricas*

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em DDB procede via geração eletroquímica (pela hidrólise da água) de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e suas reações subsequentes. A evidência para formação de  $\cdot\text{OH}$  sobre DDB foi encontrada por Marselli *et al.* 2003. Os radicais hidroxilas são extremamente reativos e causam a degradação oxidativa de compostos orgânicos (FOTI e COMNINELLIS, 2004). Aqui, nós reforçamos que a mineralização de compostos orgânicos sobre eletrodos de DDB não envolve apenas radicais hidroxila, mas também o oxigênio molecular presente no ar ou saturado em soluções aquosas. A evidência direta para este processo foi encontrada durante a oxidação de ácido acético saturado com um isótopo marcado de  $^{18}\text{O}_2$  resultando na formação de  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  e  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (KAPALKA *et al.*, 2008b).

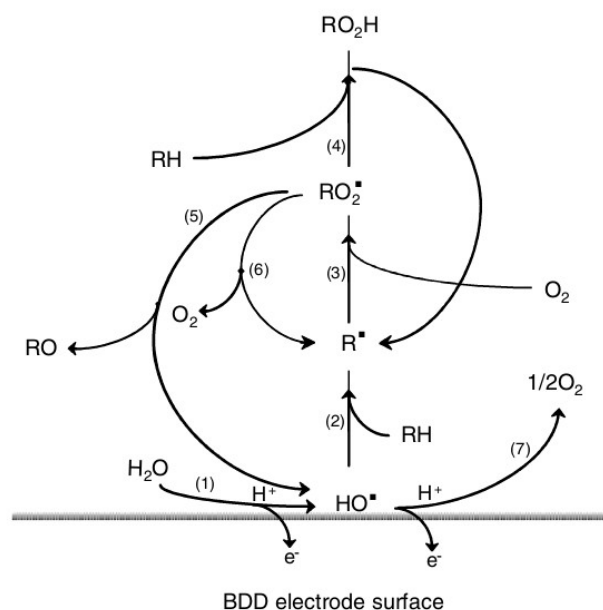
Os resultados discutidos fornecem a evidência direta de que o oxigênio molecular pode ser usado, a temperatura ambiente, para a mineralização de ácido acético depois de ser ativado

em eletrodos de DDB. Esta ativação da reação com oxigênio molecular procede por intermédio de uma sequência de reações que são iniciadas pela  $\cdot\text{OH}$  formada na superfície do eletrodo.

A fim de entender o mecanismo da ativação os autores consideraram a radiólise de hidrocarbonetos (RH). Foi reportado por Scholes e Weiss (1959) que, durante a ionização de soluções aquosas de compostos orgânicos (sobre Raios-X ou Raios- $\gamma$ ), o oxigênio molecular melhora o processo de oxidação. Isto ocorre via adição de oxigênio molecular a um radical orgânico livre ( $\text{R}\cdot$ ) resultando na formação de um radical peróxido orgânico ( $\text{RO}_2\cdot$ ), que pode participar das reações subsequentes. O radical orgânico livre ( $\text{R}\cdot$ ) é formado via desidrogenação de hidrocarbonetos (RH) iniciados pelo  $\cdot\text{OH}$  formado durante a radiólise da água.

Assim os autores puderam fazer a analogia entre os sistemas de oxidação de compostos orgânicos induzida por radiólises e o seu sistema, com hidroxila gerada eletroquimicamente (Figura 2).

**Figura 2:** Diagrama simplificado para oxidação induzida eletroquimicamente via oxigênio molecular dissolvido borbulhado em solução com eletrodo de diamante dopado em boro; (1) conversão da água, a radical hidroxila  $\text{HO}\cdot$ ; (2) desidrogenação de um composto RH via  $\text{HO}\cdot$  e formação de um radical orgânico livre  $\text{R}\cdot$ ; (3) adição de oxigênio molecular com  $\text{R}\cdot$  resultando na formação de um radical  $\text{RO}_2\cdot$ ; (4) desidrogenação de RH via  $\text{RO}_2\cdot$  resultando na formação de hidroperóxido  $\text{ROOH}$  e na regeneração do  $\text{R}\cdot$ ; (5) destaque para a decomposição de  $\text{RO}_2\cdot$  a regeneração de  $\text{HO}\cdot$  e a formação de  $\text{RO}$ ; (6) decomposição de  $\text{RO}_2\cdot$  para  $\text{R}\cdot$ ; (7) reação paralela de evolução de oxigênio.



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

De posse desta informação podemos procurar alguma relação com o desvio presente no modelo reportado por Kapařka *et al.* (2008a) para se calcular a corrente efetiva instantânea (%CEI) do processo de mineralização eletrocatalítica. O pequeno desvio apresentado não tira o mérito do modelo teórico, que apresenta boa correlação com os dados empíricos, mas têm chamado à atenção de muitos pesquisadores atentos as bifurcações de um sistema complexo (MARTÍNEZ-HUITLE, 2011).

Em um experimento, Panizza *et al.* (2001) evidenciaram que a redução de DQO obtida a 60°C era maior que a prevista pelo modelo. Nesse trabalho experimental, tal comportamento é, geralmente, atribuído a formação de ácido peroxodissulfúrico, que, assim como outras espécies formadas em reações secundárias além do oxigênio dissolvido em solução, também não foram consideradas no desenvolvimento do modelo teórico.

#### **2.4.3 Por que é importante o uso de Modelagem Matemática em Eletroquímica de Tratamento de efluentes?**

Nestes últimos anos as tecnologias eletroquímicas veem atraindo muito interesse por serem processo promissores, mas para oxidação eletroquímica, a utilização desta tecnologia raramente superou a escala piloto, uma vez que as eficiências faradaicas estavam sempre abaixo dos valores desejados, e à formação de polímeros refractários durante o tratamento era um processo significativo muito frequente. As facilidades na automação, e a utilização de painéis solares para aplicar a tecnologia em locais remotos tornaram-se vantagens importantes para a utilização de plantas eletroquímicas. Além disso, o desenho adequado da célula para melhorar o transporte de massa, e, a utilização de novos materiais anódicos como o diamante condutor, têm permitido atingir alta eficiência no consumo de energia elétrica, diminuindo muito sua utilização e obtendo, assim uma baixa significativa no custo da oxidação eletrocatalítica (RODRIGO *et al.*, 2001; COMNINELLIS e CHEN, 2010).

Neste contexto, o **desenvolvimento de modelos** matemáticos que são consistentes com os processos que ocorrem em um sistema físico é uma **abordagem** muito **relevante**, porque tais modelos podem ajudar a compreender melhor o que se passa no processo eletrocatalítico. Estes correspondem a diferentes abordagens para aferir os processos físicos que ocorrem dentro dos sistemas eletroquímicos e nos fornecem **variáveis de controle** que podem ser manipuladas a fim de superarmos as limitações tecnológicas do **processo**.

## 2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA EM ENGENHARIA QUÍMICA

Um modelo matemático consiste, em princípio, em um conjunto de equações que relacionam alguns insumos (variáveis explicativas) para algumas saídas. Seu objetivo é reproduzir o comportamento experimental de uma entidade física que existe no mundo real (processos). Estes podem ser classificados em duas categorias principais: fenomenológicos ou empíricos. O fenomenológico é baseado em princípios teóricos, enquanto um modelo empírico é simplesmente um conjunto de equações que reproduzem bem o comportamento experimental de um sistema (RODRIGO *et al.*, 2001; COMNINELLIS e CHEN, 2010).

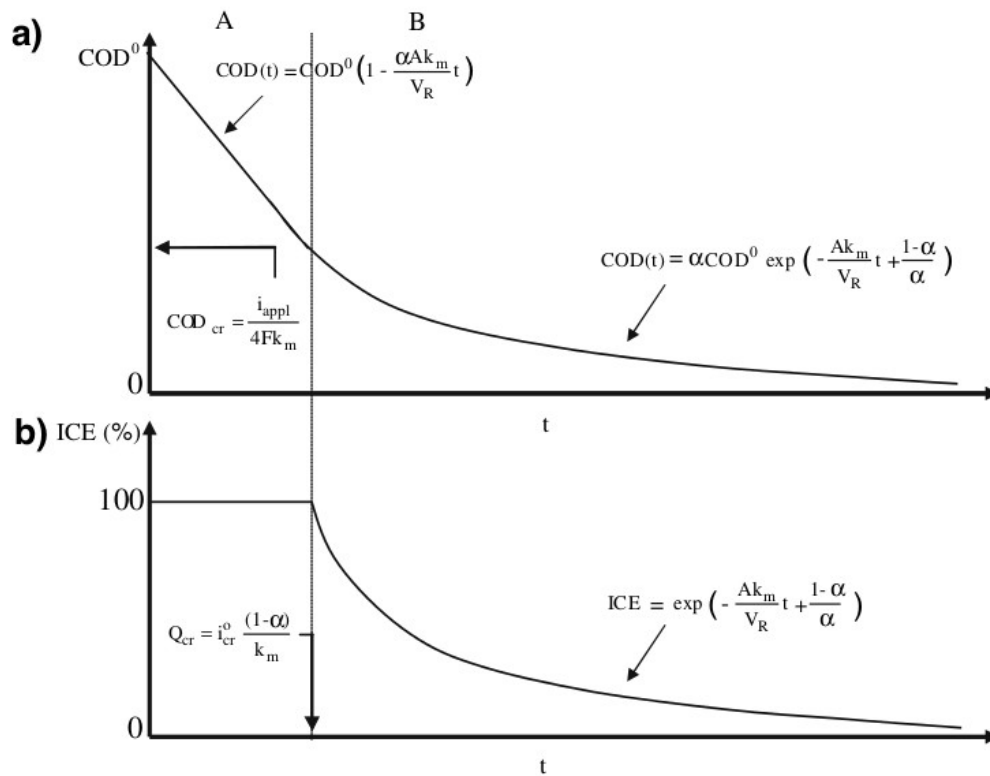
Em qualquer processo químico, a **aplicação dos princípios de conservação** (especificamente, para a **massa**, energia ou impulso) **fornece o esboço para a construção de modelos matemáticos fenomenológicos**. Para complementar as equações obtidas com a aplicação dos princípios de conservação, é necessário utilizar algumas equações com base nas leis da físico-química. É assim que um modelo dos principais mecanismos pelos quais as alterações no processo são assumidas para ocorrer (as taxas do processo, o cálculo de propriedades, etc.), no entanto, a formulação de um modelo é apenas uma das **fases necessárias para obter um modelo**. Há duas outras medidas importantes que são necessárias antes do uso adequado de um modelo: **a estimação de parâmetros e validação do modelo**.

O procedimento de estimação de parâmetros consiste na obtenção de um conjunto de parâmetros que permitem a simulação com o modelo. Em muitos casos, os parâmetros podem ser encontrados na literatura, mas em outros casos, é necessário ajustar o modelo para o comportamento experimental usando procedimentos matemáticos, como por exemplo, algoritmos de otimização para fazer mínimo da diferença entre as observações experimentais e os resultados do modelo. O critério mais utilizado para otimizar, valores e os parâmetros, é o coeficiente de regressão por mínimos quadrados.

Em seguida, um procedimento de **otimização** é usado para alterar os valores dos parâmetros do modelo, a fim de obter o valor mínimo deste critério. A validação consiste no *checking* dos resultados do modelo para diversos casos experimentais. O seu objetivo é o de confirmar se as simulações realizadas com o modelo reproduzem o comportamento do processo de uma maneira satisfatória. Geralmente alguns procedimentos estatísticos são aplicados nesta fase, mas a melhor maneira de validar um modelo é comparando os dados experimentais com os teóricos por meio de testes diferentes.

No caso do modelo cinético que está sendo avaliado neste trabalho (Figura 3), as espécies químicas que não foram considerados na sua dedução ( $O_2$  dissolvido e, possivelmente, outras espécies) precisam ter seu comportamento bem descrito para que sua influência no sistema possa ser acrescentada ao modelo teórico.

**Figura 3:** Evolução de (a) COD e (b) ICE em função do tempo (ou da carga específica); (A) representa o controle por transporte de cargas; (B) representa o controle por transporte de massa.



Fonte: Kapałka *et al.* (2008a).

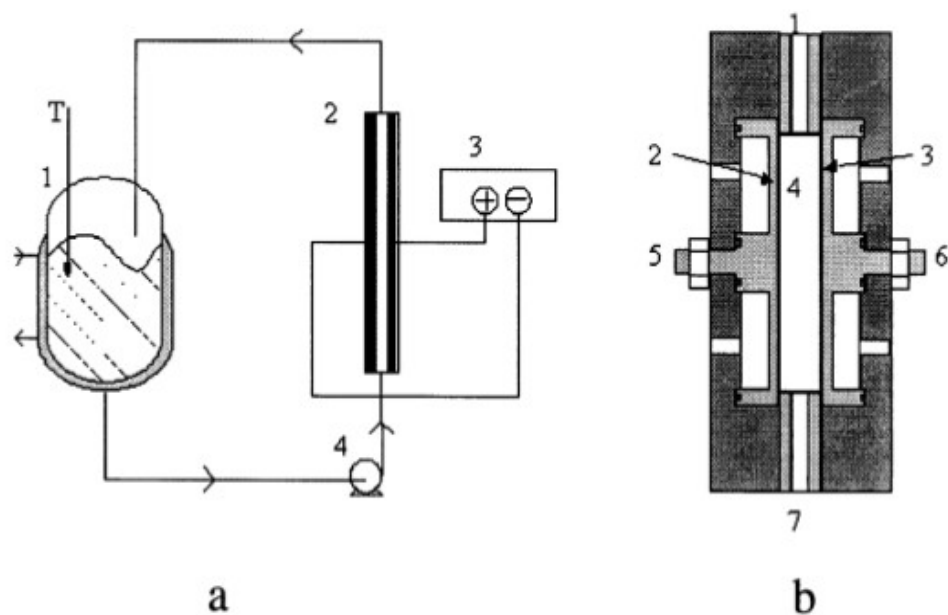
Daí este modelo, após os devidos reajustes, poderá fornecer dados mais precisos e confiáveis, no que se refere as previsões de corrente efetiva instantânea (CEI) e da remoção da DQO com relação ao tempo em que poluente é submetido a oxidação eletroquímica.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

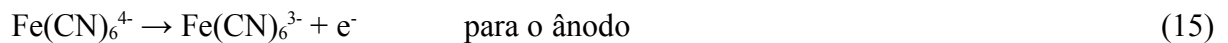
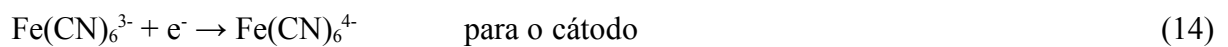
O sistema utilizado para a oxidação do composto modelo, o 2-naftol, foi montado numa célula eletroquímica galvanostática com fluxo contínuo de solução (Figura 4b). O compartimento central da célula foi feito de PVC, construído para acomodar os discos dos eletrodos. O ânodo e o cátodo utilizados foram discos de DDB e titânio, respectivamente. Ambos os eletrodos são representados por uma área geométrica de  $63,5 \text{ cm}^2$ , com uma distância entre os eletrodos de 10 mm. A célula tem apenas uma entrada e uma saída; o eletrólito fica armazenado em um tanque reservatório de PVC, com um volume de 1 L, e circula entre os discos paralelos da célula com o auxílio de uma bomba peristáltica com uma velocidade de vazão contínua (fluxo de solução) de  $151 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  (Figura 4a). O sistema foi alimentado com uma densidade de corrente constante de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  por uma fonte de alimentação MINIPA MPL-3305.

**Figura 4:** Esquema do equipamento utilizado como reator para a oxidação eletroquímica do 2-naftol com anodo de diamante. (a) uso estabelecido: (1) reservatório termo equilibrado (volume  $V_R$ ); célula eletroquímica (volume  $V_E$ ); (3) fonte de energia; (4) bomba. (b) Célula eletroquímica: (1) saída do eletrólito; (2) ânodo de DDB; (3) cátodo de Ti; (4) compartimento de eletrólise; (5) e (6) conexão elétrica; (7) entrada do eletrólito.

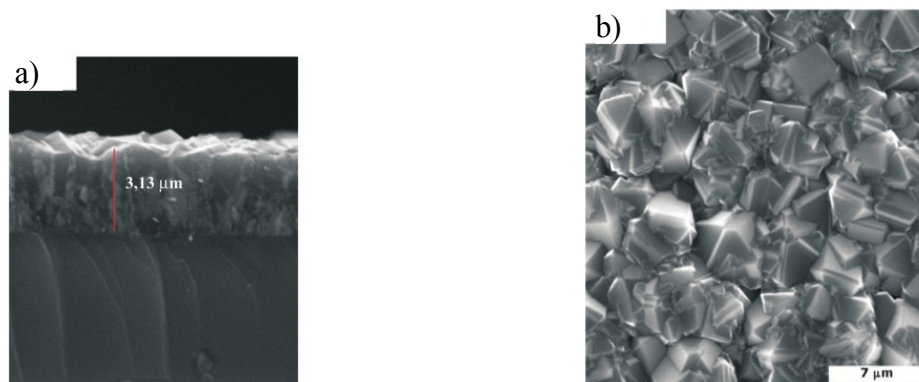


Fonte: Panizza *et al.* (2001).

A caracterização da célula eletroquímica, foi feita com auxílio de soluções de ferri/ferrocianeto de potássio considerando o intervalo de 20 a 80 mmol L<sup>-1</sup> em 0,5 mol L<sup>-1</sup> NaOH, variando o potencial E da fonte de alimentação até alcançar a corrente limitante  $I_L$  do sistema, que permanece constante. A Figura 5 ilustra a superfície do ânodo utilizado. A concentração do ferrocianeto foi mantida o dobro da concentração do ferricianeto para assegurar uma velocidade de reação limitante no cátodo. As reações para este sistema são descritas pelas Equações a seguir:



**Figura 5:** Imagens MEV do filme de DDB; (a) imagem da seção de corte transversal mostrando a espessura do filme; (b) morfologia da superfície.



Fonte: Adaptado de Matsushima *et al.* (2012).

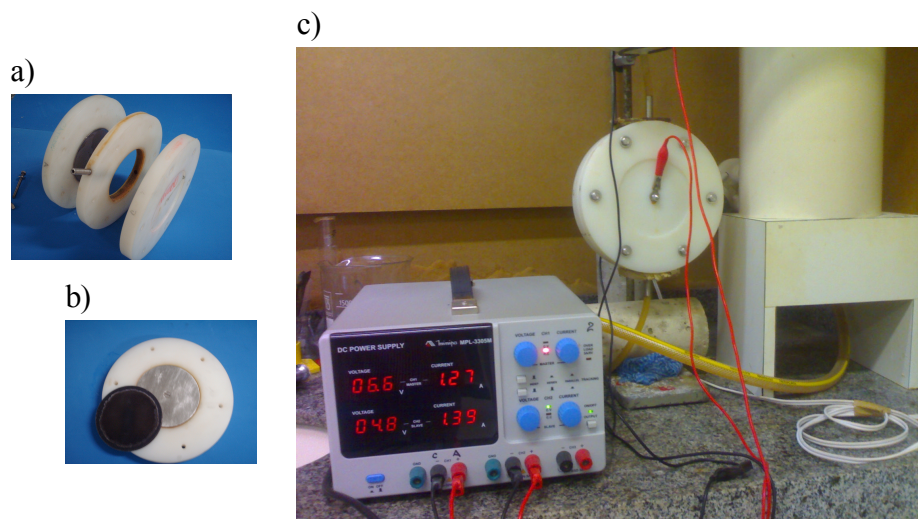
O coeficiente de transporte de massa foi determinado através da técnica de difusão da corrente limitante (TAGG *et al.*, 1979; WRAGG *et al.*, 1980; QUIROZ *et al.*, 2005), onde a partir das curvas de polarização para as diferentes concentrações do par redox ferri e ferrocianeto, conseguimos o valor da corrente limitante. Esta informação da célula também pode ser obtida através da Equação 16:

$$K = \frac{I_L}{zFAC_\infty} \quad (16)$$

a qual pode ser usada para calcular o coeficiente de transferência de massa  $K$  para o valor da corrente limitante  $I_L$ , onde  $z$  é o número de elétrons trocados nas reações com eletrodo,  $F$  é a

constante de Faraday e  $C_{\infty}$  a concentração de espécies no reator eletroquímico (Figura 6).

**Figura 6:** Design da célula eletroquímica. a) Compartimentos diferentes da célula; b) Compartimento anódico, c) Processo sendo executado.



Fonte: Autoria própria.

A velocidade de fluxo do fluxo de solução no sistema pode ser obtido cronometrando o tempo necessário para bomba peristáltica completar o volume de 1 litro de uma proveta de alta precisão. Estes testes foram realizados em triplicata e a temperatura ambiente (25 °C).

### 3.2 OXIDAÇÃO DO 2-NAFTOL

O naftaleno e seus derivados são poluentes orgânicos altamente tóxicos, principalmente, advindos de efluentes têxteis. Estes compostos são rapidamente absorvidos pelo organismo quando ingeridos, inalados ou em contato com a pele; mas encontram inúmeras aplicações químicas, farmacológicas, biológicas ou industriais (DANTAS, 2005). O 2-naftol servirá como modelo de composto fenólicos a ser oxidado, a fim de reproduzirmos os dados divergentes do modelo teórico que quantifica a corrente consumida durante sua oxidação. Para tanto foram realizados experimentos diversos, à temperatura ambiente (25 °C), com amostras preparadas nas concentrações de 9, 12 e 15 mmol L<sup>-1</sup> de 2-naftol, que foram dissolvidos em 1 L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub>- 1 mol L<sup>-1</sup>. Experimentos similares foram realizados somente com a concentração de 9 mmol L<sup>-1</sup>, onde o gás nitrogênio foi borbulhado no sistema, e por fim, foi feito um branco, isto é, experimentos contendo apenas os ácidos, sulfúrico ou

perclórico, que foram usados no processo como eletrólitos de suporte.

Nos ensaios que utilizaram o N<sub>2</sub> como gás de purga, a amostra a ser tratada foi borbulhada durante 10 minutos antes do início do processo de oxidação. O gás N<sub>2</sub> permaneceu sendo introduzido no sistema até o fim dos experimentos através de uma mangueira imersa na solução contida no reservatório de eletrólito.

A CEI para a oxidação anódica do 2-naftol foi calculada usando os valores de DQO seguindo a seguinte relação (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; PANIZZA *et al.*, 2001):

$$CEI = 4 FV \frac{[(DQO)_t - (DQO)_{t+\Delta t}]}{I \Delta t} \quad (17)$$

onde (DQO)<sub>t</sub> e (DQO)<sub>t+Δt</sub> são DQOs (em mol O<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>) para os tempos *t* e *t+Δt*, respectivamente, *I* é a corrente (A), *F* é a constante de Faraday (C mol<sup>-1</sup>) e *V* é o volume do eletrólito (m<sup>3</sup>).

Todos os experimentos de oxidação foram realizados em uma capela de exaustão e tiveram uma média de sete horas de duração. As alíquotas para análise do oxigênio dissolvido foram coletadas no intervalo de tempo de 15 minutos, enquanto que as amostras para os testes de DQO foram coletadas a cada 30 min., e logo em seguida tratadas com os kits DQO.

### 3.3 MEDIDAS DE DQO

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada fazendo uso do *kit* da HANNA *instruments* com uma faixa de medida de 0-1500 ppm para demanda de oxigênio. Sendo assim, as amostras para esta análise foram diluídas antes de serem misturadas aos kits, adicionando 0,5 mL das alíquotas a 1,5 mL de água destilada. Em seguida as amostras preparadas foram mantidas a uma temperatura de 150 °C durante 2 h em um termo reator COD *reactor* HI 839800, para posteriormente, serem feitas as medidas de DQO com um fotômetro COD e *multi parameter photometer* HI 83099.

### 3.4 MONITORAMENTO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O oxigênio dissolvido na solução foi monitorado em tempo real, com o auxílio de um aparelho *Thermo Electron Corporation - Orion 5 stars* equipado com eletrodo seletivo para

O<sub>2</sub> dissolvido, para as alíquotas que foram coletadas a cada 15 minutos durante a oxidação do 2-naftol à 9 mmol L<sup>-1</sup> tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.

### 3.5 ELETROANÁLISE

A análise da degradação do 2-naftol foi desenvolvida por um Potenciostato/Galvanostato (Autolab PGSTAT320). As curvas de polarização foram obtidas por uma varredura no intervalo de potencial de -0,3 a 2,3V em uma célula eletroquímica de 100 mL contendo 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup>, na qual foi adicionado 0,5 mL de solução de 2-naftol 9 mmol L<sup>-1</sup>. Estes experimentos foram realizados em um sistema convencional de três eletrodos à temperatura ambiente, após a amostra ser homogeneizada, com a ajuda de um agitador magnético. Um teste similar foi desenvolvido usando nitrogênio como gás de purga.

Os procedimentos foram ajustados com uma velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>; tempo de equilíbrio (s): 10; tempo de modulação: 0,04 s; potencial inicial (V): 0,5; potencial final (V): 1,8; passo do potencial (V): 0,006; amplitude de modulação (V): 0,04995 e trabalho potencial (V): 0,05.

Um eletrodo de DDB com uma área geométrica exposta de 20 mm<sup>2</sup> foi usado como eletrodo de trabalho. Um bastonete de platina e a Ag/AgCl, KCl saturado foram utilizados como contra eletrodo e referência, respectivamente.

### 3.6 MONITORAMENTO DE FORMAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS (UV-VIS)

O método espectrofotométrico UV para determinar os ânions persulfatos gerados *in situ* (KOLTHOFF e STENGER, 1947; LIANG *et al.*, 2008), por sua vez, foi usado durante os ensaios com o ácido sulfúrico. Portanto foram preparadas soluções para calibração a partir de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (0,02 mol L<sup>-1</sup>), um pouco de NaHCO<sub>3</sub> (aproximadamente 0,05 g), e 1 g KI em 10 mL de água destilada, a solução resultante após a mistura foi deixada em repouso por 15 minutos. Assim também foram preparadas as soluções para as análises, partindo de 20 mL das alíquotas dos experimentos, nas quais o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito de suporte.

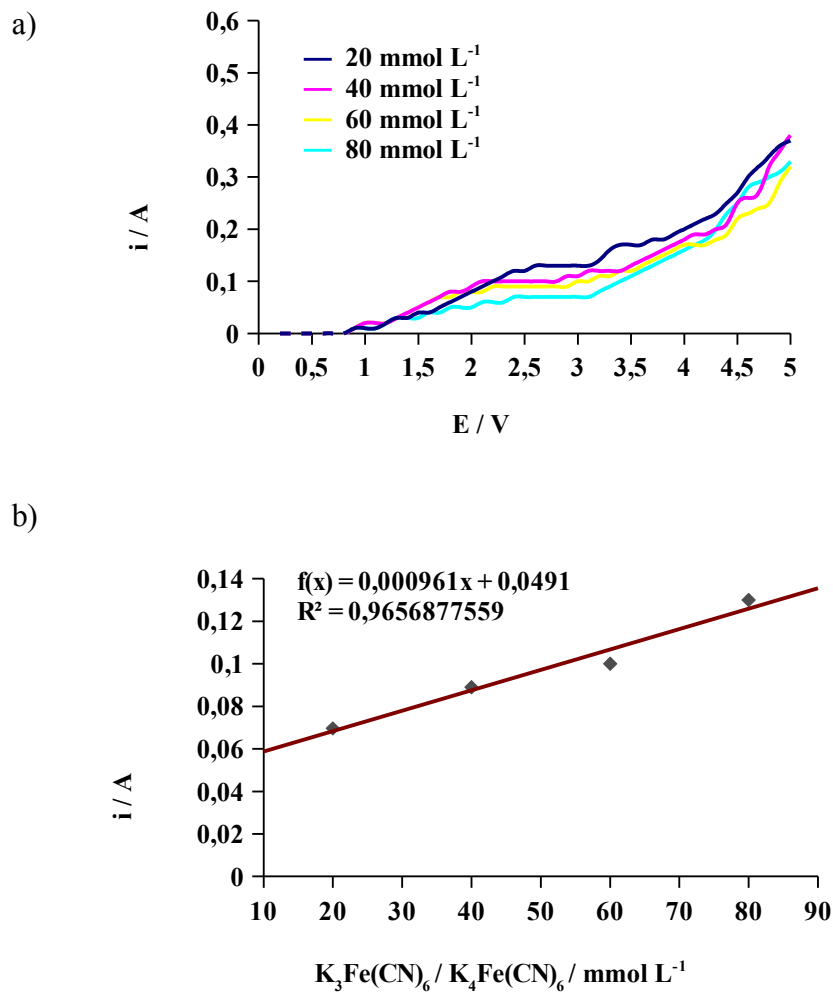
Os espectros UV que refletem a oxidação do 2-naftol foram obtidos (assim como os dos persulfatos) usando espectrofotômetro UV 1800 Shimadzu equipado com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, após a diluição de 0,5 mL das amostras tratadas de 2-naftol, à 9 mmol L<sup>-1</sup>, com 2,5 mL do branco da análise, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou o HClO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

As curvas de polarização para a célula eletroquímica em conformação de disco podem ser vistas na Figura 7a. Os dados reportados foram obtidos para uma velocidade de fluxo constante ( $v = 4,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ; mas para diferentes concentrações de ferri/ferrocianeto (de 20 para 80  $\text{mmol L}^{-1}$ , em 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  NaOH), que foram submetidas a variação de potencial até alcançar a corrente limitante  $I_L = 5,09 \text{ A}$ , que permanece constante sob variação de potencial.

**Figura 7:** (a) Curvas de polarização para caracterização da transferência de massa da célula eletroquímica, usando o par redox ferro/ferricianeto (20 a 80  $\text{mmol L}^{-1}$ , em 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  NaOH). (b) Dependência da corrente limitante com a concentração de ferri/ferrocianeto.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 7b apresenta os valores de corrente limitante obtida em função da concentração de ferro/ferricianeto (características deste par redox são reportadas na Tabela 2). Como esperado, uma dependência linear foi obtida, o que permitiu o cálculo experimental do coeficiente de transferência de massa  $K_m$  para célula tipo disco, por meio da Equação 16 e assim, um valor de  $9,61 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  pode ser obtido.

**Tabela 2:** Propriedades físicas do eletrólito à 20°C.

Densidade	1020.5	Kg m <sup>-3</sup>
Viscosidade	$1.105 \times 10^{-3}$	Kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Viscosidade cinemática	$1.083 \times 10^{-6}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Difusidade do íon ferricianeto	$6.631 \times 10^{-10}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Número de Schmidt	1633	

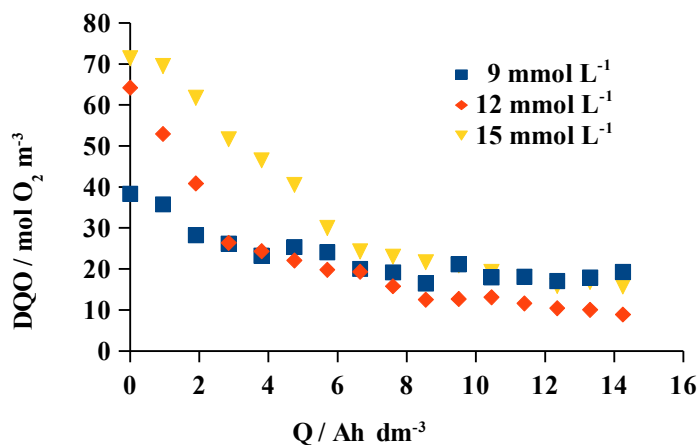
Fonte: Adaptada de Quiroz *et al.* (2005).

Além disso, um aumento no coeficiente de transporte de massa, característica da célula que permite um melhor controle do fluxo, aumenta a distribuição efetiva do eletrólito sobre a superfície do eletrodo, com relação ao *design* singular da célula utilizada.

#### 4.2 OXIDAÇÃO DO 2-NAFTOL

Testes preliminares foram desenvolvidos considerando diferentes concentrações de 2-naftol (9, 12 e 15 mmol L<sup>-1</sup>). Na Figura 8 estão presentes os resultados da degradação eletroquímica do 2-naftol aplicando densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup>. Altos valores de DQO indicam elevado grau de poluição, assim, os dados obtidos demonstram que conseguimos resultados satisfatórios reduzindo a mais de 80% da DQO das amostras tratadas em um espaço relativamente curto de tempo (7 horas) em todos os experimentos que foram executados (Figura 8). Estes experimentos foram desenvolvidos visando reproduzir os resultados de Panizza *et al.* (2001) em que diferentes concentrações de 2-naftol foram tratadas eletroquimicamente. A partir dos resultados obtidos por estes autores, quando foi estimado o CEI, valores acima dos 100% foram encontrados, assim, a partir dos resultados apresentados na Figura 8, foram também estimados os valores da CEI.

**Figura 87:** DQO da degradação de 2-naftol, a 9, 12 e 15 mmol L<sup>-1</sup> tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.



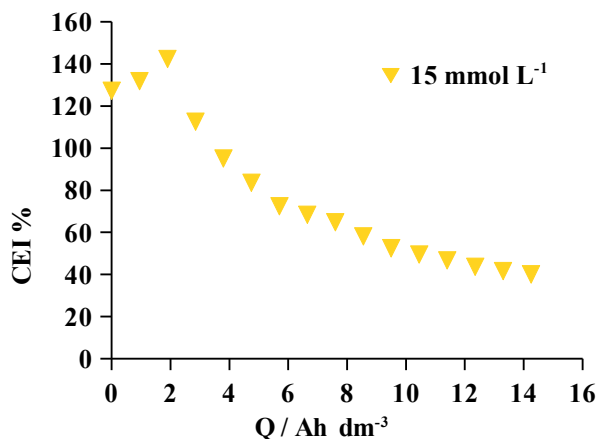
Fonte: Autoria própria.

A corrente efetiva (CEI) para a degradação do 2-naftol da solução de 15 mmol L<sup>-1</sup> em ácido sulfúrico apresenta uma eficiência acima do 100% delimitados pelo modelo, como pode ser visto na Figura 9, o que corresponde com as expectativas com relação à fase controlada pela densidade de corrente na qual toda a energia elétrica do sistema é consumida na eliminação da carga orgânica. Assim, percebe-se que a CEI começa a decair conforme o sistema entra na fase controlada pelo transporte de massa, na qual a corrente aplicada ao sistema é consumida em reações paralelas, como a reação de evolução de oxigênio, ou na produção de oxidantes fortes (como peroxodissulfatos) que também podem oxidar matéria orgânica.

Os dados de CEI (Figura 9) que se encontram além dos limites demarcados pelo modelo teórico, que considera apenas a participação dos radicais  $\cdot\text{OH}$ , podem ser um indício da atuação do O<sub>2</sub> dissolvido ou de outras espécies produzidas no processo de degradação, como observa Kapalka *et al.* (2008b).

Considerando o caráter incompleto do mecanismo proposto por esses autores, é mais que justificado que sejam feitas diferentes considerações experimentais que visam a ampliar a abrangência explicativa do modelo e verificar a participação de outras espécies na degradação dos compostos orgânicos.

**Figura 9:** Dados da CEI em função da carga aplicada.

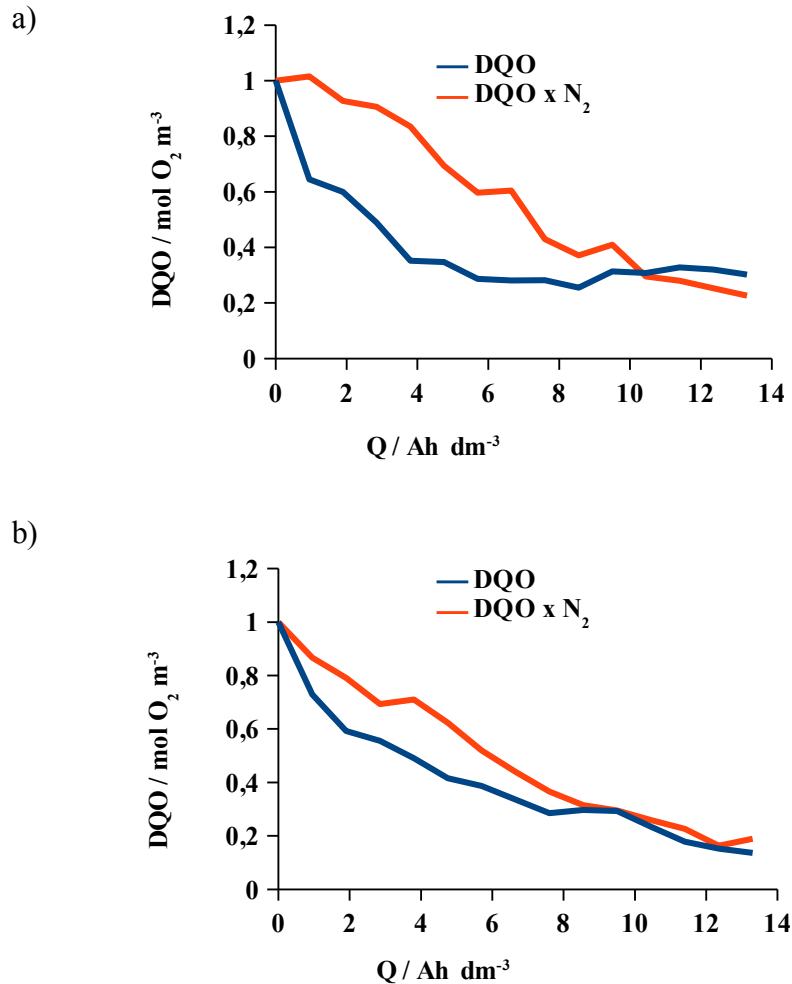


Fonte: Autoria própria.

Assim, a concentração de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  foi selecionada para o estudo da eficiência da remoção da DQO, eficiência em corrente (CEI) e monitoramento do oxigênio dissolvido, afim de entender a participação de espécies fortemente oxidantes produzidas durante a eletrólise ou através da participação de espécies como o oxigênio dissolvido. Para estes testes foi considerado o uso do gás  $\text{N}_2$ , visando à remoção do oxigênio dissolvido presente na solução.

A partir dos resultados da Figura 10 são mostradas as oxidações eletroquímicas de 2-naftol  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  com e sem uso de gás  $\text{N}_2$ , aplicando uma densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$  como eletrólito suporte. É evidente que a degradação do poluente foi mais pronunciada nos ensaios sem o gás  $\text{N}_2$  e usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito de suporte (Figura 10a), principalmente no início, na fase controlada pela densidade de corrente, diferente do fim do processo, na fase controlada pelo transporte de massa. Entretanto, nos experimentos de degradação eletroquímica onde o  $\text{HClO}_4$  foi usado como eletrólito suporte, a remoção do 2-naftol da solução foi moderadamente rápida para o experimento sem  $\text{N}_2$  e mais lenta quando o gás  $\text{N}_2$  foi usado; no entanto, esta oxidação eletroquímica apresentou melhor rendimento no final do processo ( $> 88\%$  de remoção da DQO).

**Figura 10:** DQO da eliminação de 2-naftol, com e sem N<sub>2</sub>. (a) 2-naftol à 9mmol L<sup>-1</sup> tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte; (b) 2-naftol à 9mmol L<sup>-1</sup> tendo HClO<sub>4</sub> -1mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.



Fonte: Autoria própria.

A rápida remoção da DQO no início do ensaio com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode estar relacionado com a formação de espécies fortemente oxidantes, tais como os peroxodissulfatos, como discutido nas seções anteriores. Estas espécies são formadas a partir dos sulfatos presentes em solução, como já discutido e reportado por outros autores (OKAMOTO *et al.*, 1985; SURI *et al.*, 1993; PANIZZA *et al.*, 2001; CANIZARES *et al.*, 2004). Estes oxidantes são formados seguindo a Equação 18:



E por sua vez, após serem formadas, estas espécies podem ser decompostas segundo as seguintes Equações 19, 20 e 21:



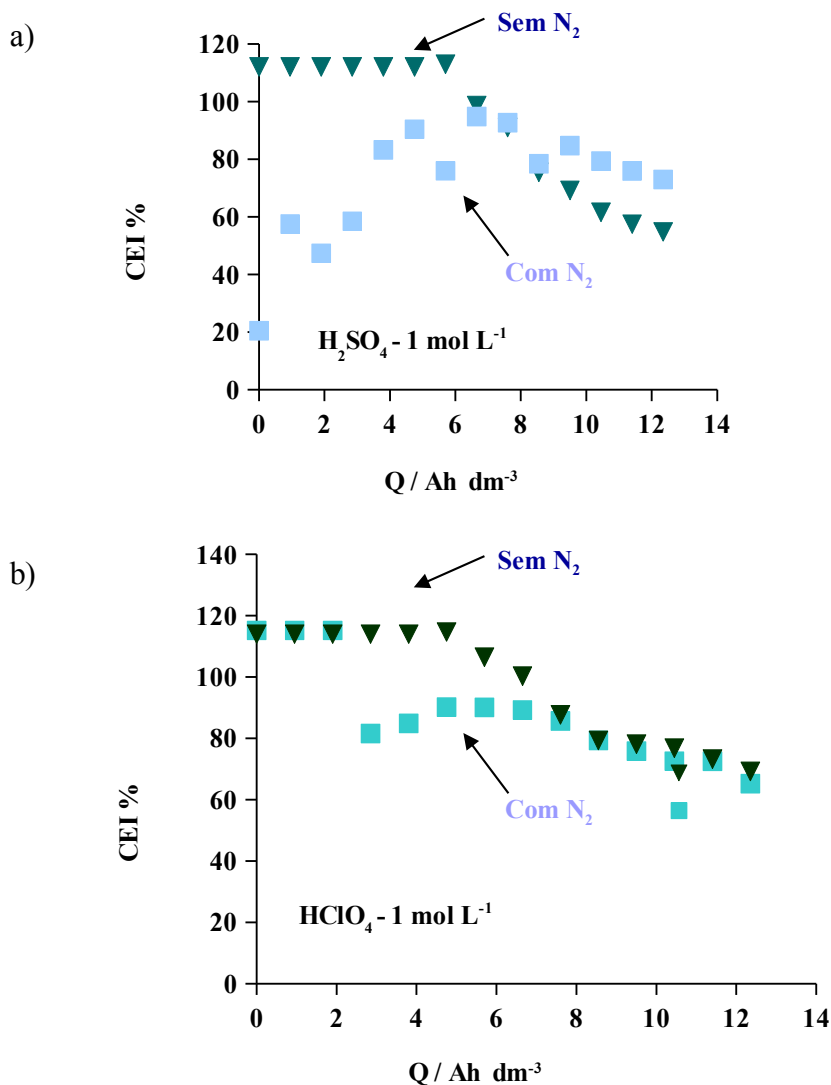
Os dados da Figura 10 evidenciam que nos experimentos com o  $\text{N}_2$ , este atuou como gás de purga eliminando o  $\text{O}_2$  dissolvido em solução. Isso justificaria, **como uma primeira hipótese**, o porquê da eficiência de oxidação, no início do processo, ser muito baixa em ambos os casos, sendo mais remarcada quando é usado o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito, já que o  $\text{O}_2$  dissolvido, além de oxidar a carga orgânica de forma indireta ou através de espécies ativas de oxigênio, poderia reagir com os ânions de  $\text{SO}_4^{2-}$  para formar o  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  *in situ*, assim sendo consumido. Porém, o peroxodissulfato  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pode também vir a formar o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mais uma espécie oxidante forte que poderia ajudar a melhorar a eficiência do processo.

A fim de entender o comportamento da degradação eletroquímica do 2-naftol em condições de oxigênio dissolvido ou sem oxigênio dissolvido, foram calculados os valores do CEI (Figura 11) para os experimentos com as concentrações de  $9 \text{ mmol L}^{-1}$ .

De acordo com os valores calculados do CEI para os experimentos usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com e sem gás  $\text{N}_2$  (Figura 11a), é possível observar que até  $6 \text{ Ah dm}^{-3}$  de carga elétrica passada, 100% de eficiência em corrente foi atingido, ou seja, toda a energia elétrica aplicada no sistema é consumida na eliminação do 2-naftol (segundo os modelos teóricos até agora desenvolvidos). Todavia, nas mesmas condições de concentração do 2-naftol e eletrólito suporte, mas usando o gás  $\text{N}_2$ , pode ser observado que os valores iniciais do CEI até  $7 \text{ Ah dm}^{-3}$  (carga elétrica passada), aumentam gradualmente e depois diminuem (Figura 10a).

Este comportamento indica que o oxigênio dissolvido de certa forma está envolvido no processo de degradação do 2-naftol. Entretanto, quando o  $\text{HClO}_4$  é usado como eletrólito, um comportamento semelhante é observado (Figura 11b). Os valores de CEI para o experimento que não emprega o gás  $\text{N}_2$  foram maiores do que 100% até  $6 \text{ Ah dm}^{-3}$  de carga elétrica passada (exatamente igual ao comportamento do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sem o uso do gás  $\text{N}_2$ ); e depois diminui lentamente. Porém, a degradação do 2-naftol em  $\text{HClO}_4$  usando o gás  $\text{N}_2$ , mostrou valores entre 80 e 100% nas primeiras etapas, antes dos  $6 \text{ Ah dm}^{-3}$  de carga elétrica passada.

**Figura 11:** Dados da CEI em função da carga aplicada. (a) 2-naftol à 9 mmol L<sup>-1</sup> tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte; (b) 2-naftol à 9 mmol L<sup>-1</sup> tendo HClO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.



Fonte: Autoria própria.

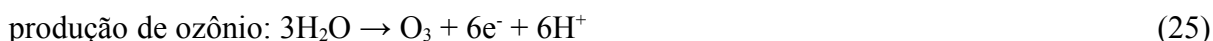
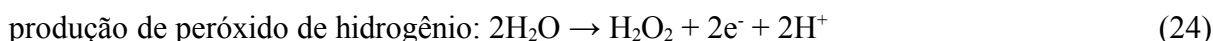
Estes resultados permitem estabelecer que a degradação eletroquímica do 2-naftol sofre uma influencia significativa, na presença do oxigênio dissolvido.

Cabe ressaltar que a diminuição dos valores do CEI após 7 Ah dm<sup>-3</sup> de carga elétrica passada são devidos a entrada na fase da oxidação eletroquímica que é controlada pelo transporte de massa, onde os valores do CEI dos experimentos com N<sub>2</sub> começa a diminuir, mas esse decaimento é lento, o que evidencia uma concentração de carga orgânica maior no fim deste processo com relação aos experimentos onde N<sub>2</sub> não foi usado como gás de purga.

A eficiência da corrente nos experimentos com HClO<sub>4</sub> se comportou de forma semelhante aos realizados tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito suporte. Exceto no início do processo

em que a CEI foi maior, o que pode ser justificado pelo fato de que os ânions  $\text{ClO}_4^-$  não consumiram o  $\text{O}_2$  dissolvido como o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  para formar uma espécie mais oxidada, e assim, podem ser encontrado mais  $\text{O}_2$  dissolvido em solução para formar  $\cdot\text{OH}$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , capazes de eliminar o 2-naftol e aumentar a CEI do sistema no fim do processo.

Como já foi destacado anteriormente, a água sofre diferentes transformações dependendo do material eletrocatalítico usado, conforme as Equações 22, 23, 24 e 25:



É importante considerar que as reações representadas pelas Equações químicas (22) e (23) são aquelas que acontecem em maior proporção do que das Equações (24) e (25). Todavia, a formação e concentração de radicais hidroxila em solução dependem fortemente da natureza do material eletrocatalítico usado. Neste caso, o DDB, considerado um eletrodo *não ativo*, favorece a geração destas espécies fortemente oxidantes.

Assim, quando é usado  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a principal reação é a produção eletroquímica de peroxodissulfatos devido à oxidação do ácido sulfúrico e, em menor grau, a produção de  $\text{O}_2$  e  $\cdot\text{OH}$ . Ao contrário, quando é usado  $\text{HClO}_4$ , as reações principais são a produção de oxigênio e de radicais hidroxila na superfície deste eletrodo.

É importante enfatizar que os radicais hidroxila produzidos em ambas as condições utilizadas podem reagir com espécies presentes em solução ou entre eles mesmos para formar outros intermediários ou espécies oxidantes, respectivamente, tais como:



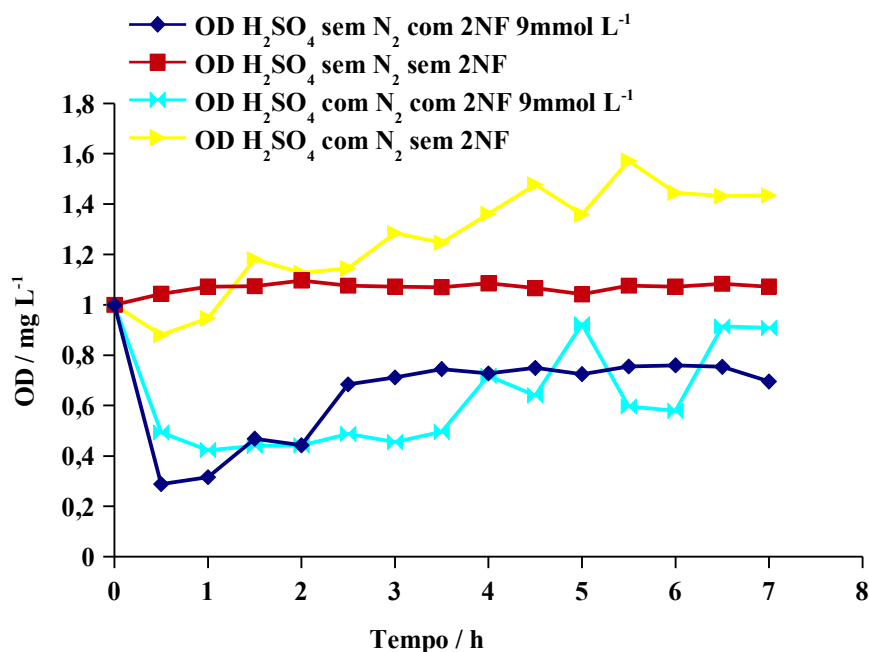
Estas reações já foram confirmadas por Michaud *et al.* (2003), ao estudarem a eletrólise da água usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$  como eletrólitos de suporte. Isto indica, **como uma**

**segunda hipótese**, que a eficiência de corrente durante a oxidação do 2-naftol diminui em presença de gás  $N_2$ , porque diferentes espécies fortemente oxidantes são eletroquimicamente produzidas empregando a corrente elétrica, espécies, tais como  $\cdot OH$ ,  $S_2O_8^{2-}$  e  $H_2O_2$ , no caso do  $H_2SO_4$ . No entanto, só os  $\cdot OH$  e  $H_2O_2$  são produzidos quando  $HClO_4$  é usado como eletrólito, consumindo menor corrente elétrica e, assim, favorecendo a oxidação eletroquímica, seja direta tanto quanto a mediada.

### 4.3 COMPARAÇÃO DE $O_2$ DISSOLVIDO

Os dados apresentados na Figura 12 reforçam fortemente a hipótese da participação do oxigênio dissolvido (OD) no processo de mineralização eletroquímica. Contudo, esta pressuposição pode ser examinada através da comparação dos valores de OD na presença do composto orgânico (2-naftol) e na ausência dele. E ao mesmo tempo, pela comparação dos experimentos realizados somente com o eletrólito suporte ( $H_2SO_4$  ou  $HClO_4$ ), reportando os valores de OD, usando ou não gás  $N_2$ .

**Figura 12:** Evolução do  $O_2$  dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à  $9\text{ mmol L}^{-1}$  tendo  $H_2SO_4 - 1\text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte e na ausência deste composto.



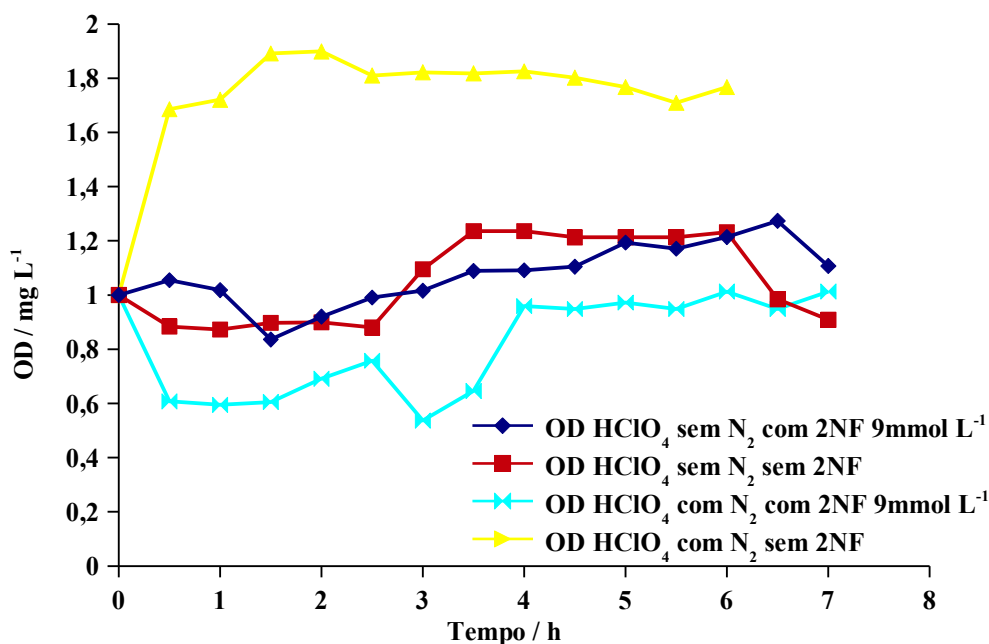
Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 12, é fácil perceber que o OD dissolvido em solução diminui quando

o composto orgânico está sendo oxidado. Esse decaimento é maior na fase inicial do processo, sugerindo que o OD presente em solução está sendo consumido durante o processo eletroquímico. O mesmo acontece quando o OD foi eliminado pelo borbulhamento de  $N_2$ , mas esse decaimento é atenuado e depois a concentração atinge um equilíbrio, e finalmente após 4 h de processo, o OD aumenta. O motivo pelo qual o OD, quando usado o gás  $N_2$ , aumenta, já que o OD foi previamente eliminado da solução, se deve a produção dele desde o começo da reação eletroquímica e, de fato, quando é analisado o comportamento do  $H_2SO_4$  na ausência do 2-naftol e usando o gás  $N_2$ , o OD aumenta sua concentração com o decorrer do tempo. Opostamente, a quantidade de OD é quase constante durante a eletrólise de  $H_2SO_4$  sem o uso de gás  $N_2$ .

No caso do  $HClO_4$  (Figura 13), teoricamente só existiriam reações devidas a eletrogeração dos  $\cdot OH$  e  $H_2O_2$ . É evidente observar que durante a oxidação eletroquímica de 2-naftol sem o uso do gás  $N_2$ , a concentração de OD permanece relativamente *constante*, com algumas *flutuações* durante as primeiras 4 h, e depois aumenta pouco. No entanto, quando foi usado o gás  $N_2$ , durante a oxidação de 2-naftol, este processo fez com que a concentração de OD diminuísse nas primeiras 4 h e depois permanecesse constante.

**Figura 13:** Evolução do  $O_2$  dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  tendo  $HClO_4 - 1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte e na ausência deste composto.



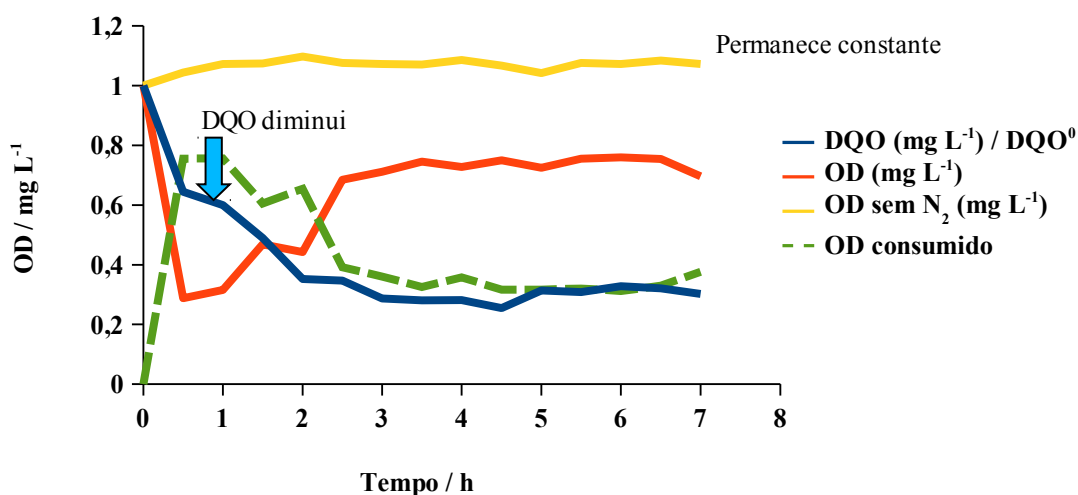
Fonte: Autoria própria.

Então, a partir deste último comportamento, é fácil supor que o  $O_2$  está sendo

produzido e dissolvido na solução. De fato, quando é analisado o comportamento da concentração de OD para a eletrólise do  $\text{HClO}_4$  na ausência de 2-naftol e borbulhando  $\text{N}_2$ , pode-se perceber que o OD em solução aumenta consideravelmente, confirmando sua formação e participação no processo eletroquímico. Esse aumento de OD em solução, tão significativo é devido ao uso do  $\text{HClO}_4$ . As reações principais são a produção de oxigênio e de radicais hidroxila na superfície do eletrodo (MICHAUD *et al.*; 2000, 2003). Isto é o contrario do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em que o aumento gradual foi devido a principal reação durante o processo eletroquímico ter sido a formação de peroxodissulfatos proveniente da oxidação do ácido sulfúrico, e em menor grau a produção de  $\text{O}_2$  e  $\cdot\text{OH}$ .

A fim de observar o efeito do OD durante a degradação do 2-naftol foram incluídos os comportamentos da DQO sem o uso do gás  $\text{N}_2$ . Assim é fácil perceber que o OD decai drasticamente no início do processo (Figura 14), justamente na fase controlada pela densidade de corrente aplicada ao sistema, no qual as anomalias do modelo se manifestam sob a forma e valores que se encontram acima dos 100% da corrente efetiva (CEI). A diferença entre o OD do branco e o OD da oxidação do poluente representa o OD que é consumido durante o processo de degradação.

**Figura 14:** Evolução de DQO e do  $\text{O}_2$  dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  tendo  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte.



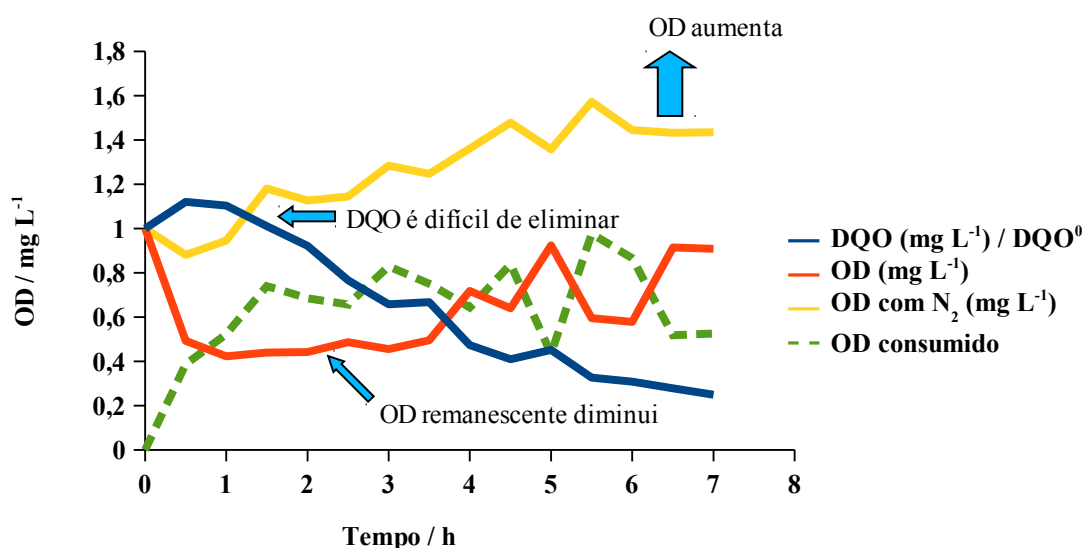
Fonte: Autoria própria.

Ao compararmos o OD com a DQO da oxidação de 2-naftol (Figura 14), observamos que o OD decai em paralelo com a DQO, mas passa a aumentar no mesmo instante em que o processo passa a ser limitado pelo mecanismo de transporte de massa, em que a eficiência da

corrente aplicada ao sistema diminuiu. Este comportamento pode ser justificado pelas condições que passaram a favorecer a reação de evolução de oxigênio que compete com a oxidação eletroquímica; assim aumentando a concentração de OD em solução. Porém, um comportamento diferente foi observado nos experimentos com  $N_2$ , usando  $HClO_4$ .

Ao compararmos os dados do OD do branco, com e sem  $N_2$  respectivamente, vemos que o OD deste último não se mantém relativamente constante, pois apresentou uma tendência crescente até o fim do processo (Figura 15). Esse aumento na concentração do OD pode estar relacionado à reação de evolução do oxigênio, e não deve ter sido tão evidente nos experimentos sem  $N_2$  devido à formação de peroxidissulfatos.

**Figura 15:** Evolução de DQO e do  $O_2$  dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  tendo  $H_2SO_4 - 1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte, e  $N_2$  como gás de purga.



Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que os radicais  $\cdot OH$  formados na superfície do ânodo podem vir a formar peróxido de hidrogênio e que estes podem se decompor em oxigênio dissolvido. Talvez seja por esse motivo que o desempenho no fim do processo tenha sido melhor (se comparado ao do  $H_2SO_4$ ) o que esta em perfeita concordância com as informações contidas nas curvas de OD durante a oxidação do 2-naftol (Figura 15), que mostram picos crescentes de  $O_2$ , que podem ser interpretados como elevada evolução de oxigênio na fase controlada pelo transporte de massa e consequentemente apresentando oxidação do significativa do 2-naftol.

#### 4.4 ELETROANÁLISE

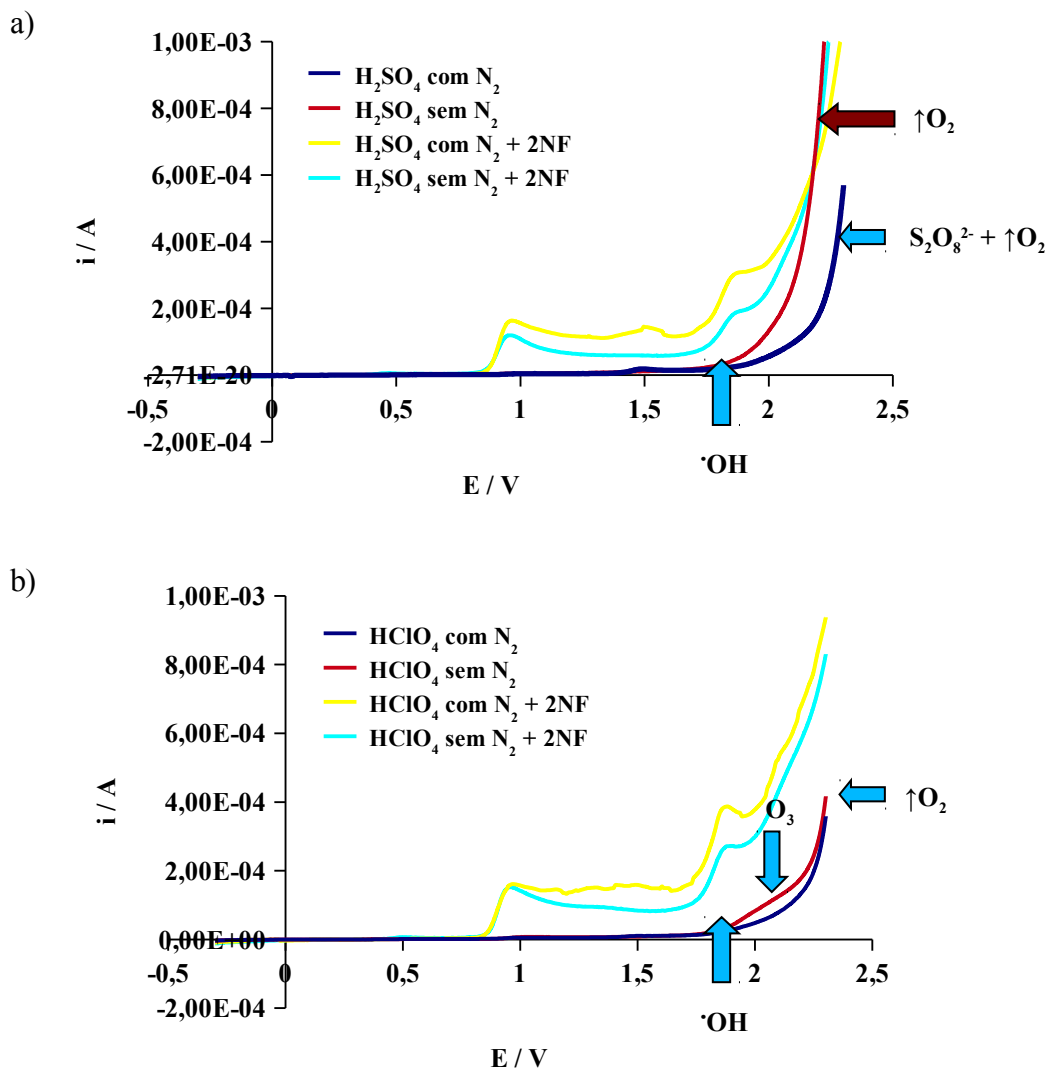
Nas curvas de polarização, Figura 16 são ilustradas os resultados do eletrólito suporte em presença ou ausência de gás  $N_2$  e a solução contendo os 2-naftol em presença ou ausência de gás  $N_2$ . A partir destas curvas é possível observar o aparecimento dos picos relativos aos estágios iniciais da oxidação do 2-naftol a 1,2-naftoquinona. Quando o  $N_2$  é borbulhado na solução os picos aumentam; um indicativo de que está sendo favorecida a "oxidação direta", isto é, o composto está sendo oxidado diretamente na superfície do eletrodo, e com a possibilidade de um envenenamento da superfície do DDB.

Quando o gás  $N_2$  não é borbulhado, haverá produção de espécies capazes de realizar a "oxidação indireta" como  $S_2O_8^{2-}$  ou  $\cdot OH$ , no caso do  $H_2SO_4$ ; e somente  $\cdot OH$  no caso do  $HClO_4$ ; assim aumentando a eficiência da oxidação de 2-naftol, diminuindo a intensidade dos picos, Figura 16. Estes resultados são congruentes com a diminuição da DQO da Figura 10, mais eficiente na ausência do gás  $N_2$ .

Entretanto, é importante enfatizar os comportamentos dos eletrólitos,  $H_2SO_4$  e  $HClO_4$ , na ausência do composto orgânico. No caso do  $H_2SO_4$  e na ausência do gás  $N_2$ , um aumento exponencial da corrente é observado a 2,2 V, sendo referente à produção somente de oxigênio ( $\cdot OH$ , produzidos a 1,8 V antes de serem convertidos em  $O_2$ ). Porém, quando o  $N_2$  é borbulhado nessas condições experimentais, o aumento da corrente é deslocado a potenciais mais positivos, e corresponde à produção de oxigênio de peroxodissulfatos, produzidos a partir de  $\cdot OH$ , eletrogerados previamente. De fato, este resultado é coerente com os resultados reportados na Figura 12, onde a concentração de OD aumenta devido à produção de  $O_2$ .

No caso do  $HClO_4$ , na ausência e na presença do gás  $N_2$ , um aumento exponencial da corrente é observado a 2,35 V, em ambos os casos; sendo este aumento de corrente referente a produção de oxigênio, gerados a partir de  $\cdot OH$ . Não é observado então o efeito devido à produção de  $S_2O_8^{2-}$ , já que nesse eletrólito não são eletroquimicamente gerados esses oxidantes.

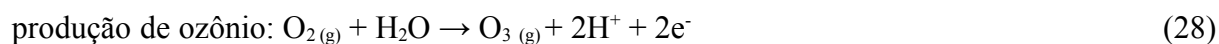
**Figura 16:** Evolução de DQO e do O<sub>2</sub> dissolvido em solução, para degradação do 2-naftol à 9 mmol L<sup>-1</sup> tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte, e N<sub>2</sub> como gás de purga.

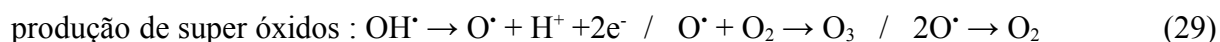


Fonte: Autoria própria.

Diante destes resultados, surge uma **terceira hipótese**, a produção eletroquímica de concentrações diferentes de  $\cdot\text{OH}$  dependendo do eletrólito suporte usado, sendo talvez em maior proporção nas condições de HClO<sub>4</sub>.

Contudo, na Figura 16b (HClO<sub>4</sub>, como eletrólito suporte) é possível observar um pequeno aumento na corrente, antes da elevação exponencial pela produção de oxigênio. Isto se deve à formação de outras espécies fortemente oxidantes, adicionais aos  $\cdot\text{OH}$ , tal como o O<sub>3</sub> (ozônio) e radicais O $\cdot$  e O<sub>2</sub> $\cdot^-$ , representadas pelas Equações 28 e 29:





Segundo Okamoto *et al.* (1985), foi demonstrado que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ( $\text{O}_2^\bullet$ ), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio ou oxigênio dissolvido. Portanto, uma **quarta hipótese** pode ser adotada: ***onde a produção de espécies fortemente oxidantes ( $\text{O}_3$  (ozônio) e radicais  $\text{O}^\bullet$  e  $\text{O}_2^\bullet$ ), não contempladas anteriormente, pode ser considerada.*** Estas espécies fortemente oxidantes favorecem a oxidação do 2-naftol, e a eficiência em corrente, já que são produzidas a partir do OD e reagem diretamente com o composto orgânico.

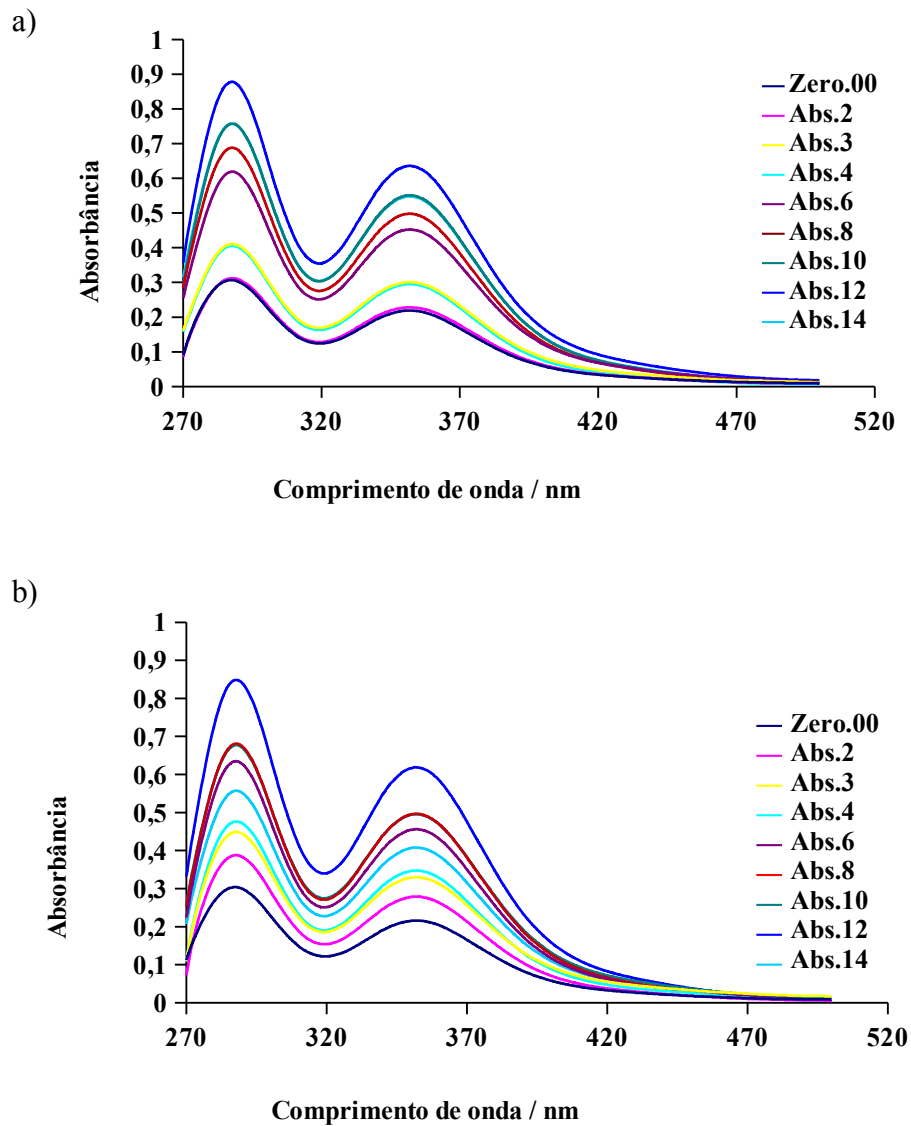
#### 4.5 IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS (UV-VIS)

Na literatura já havia sido proposto (MICHAUD *et al.*, 2000; CANIZARES *et al.*, 2004) que, em uma oxidação eletroquímica contendo sulfato utilizando eletrodo de DDB, os peroxodissulfatos podem ser formados. Na Figura 17 estão os dados advindos da investigação via espectrofotometria de ânions persulfatos gerados *in situ* (KOLTHOFF e STENGER, 1947; LIANG *et al.*, 2008) das amostras coletadas durante os experimentos de oxidação do ácido sulfúrico (o branco). O que permitiu a determinação do ânion persulfato foi sua reação com KI na presença do  $\text{NaHCO}_3$  para formar o iodeto de cor amarela que tem seu máximo de absorção em 352 nm. Esta metodologia é baseada numa modificação da titulação iodométrica desenvolvida por Kolthoff e Stenger (1947), reportada por Liang *et al.* (2008).

Estes resultados confirmam que há uma produção de peroxodissulfatos nos experimentos onde o  $\text{N}_2$  foi usado ou não, como gás de purga para eliminação de OD. Estes dados nos informam que não há uma relação entre o OD em solução com a produção de peroxodissulfatos, uma vez que a sua formação foi relativamente à mesma, em ambas as condições experimentais, como pode ser visto na Figura 18. Em um tempo de 10 h, a produção de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  aumenta gradualmente em função do tempo, nas mesmas proporções. No entanto, após 10 h, na ausência de gás  $\text{N}_2$ , essa produção diminui consideravelmente, possivelmente devido à decomposição destas espécies em  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a sua vez, em  $\text{O}_2$  dissolvido, como indicado pelas reações químicas (Equações 19 a 20) e (Equação 13). Este

comportamento, justificaria o fato de manter em equilíbrio a concentração de OD em solução durante a eletrolise do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na ausência de gás  $\text{N}_2$  e 2-naftol, Figura 12.

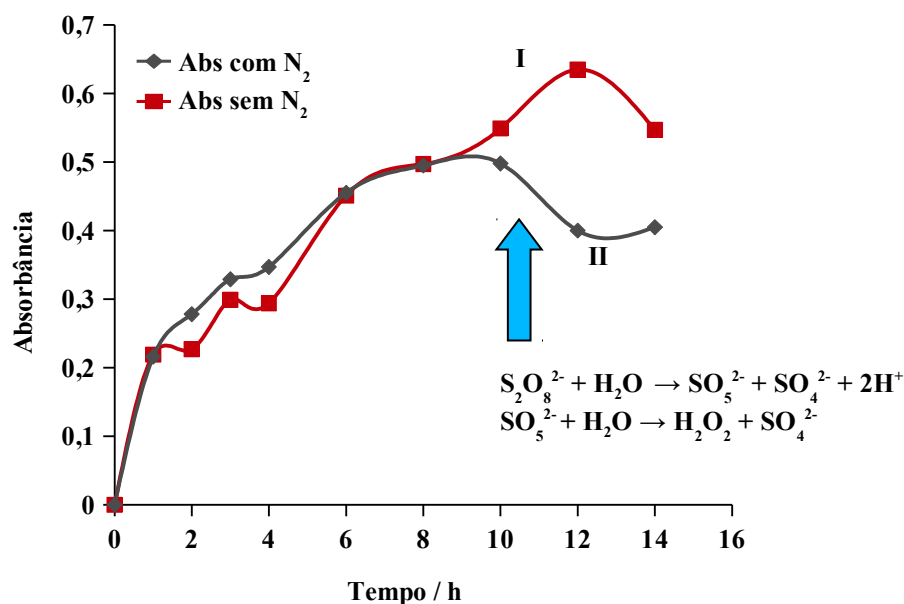
**Figura 17:** Curvas de polarização do 2-naftol à  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (a) usando o gás  $\text{N}_2$ ; (b) ou não. Velocidade de varredura =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria.

Deste modo, a *segunda hipótese* pode ser respondida e descartada, já que foi confirmado com estes resultados que o OD não participa na formação de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , então, não sendo consumido durante esta reação eletroquímica.

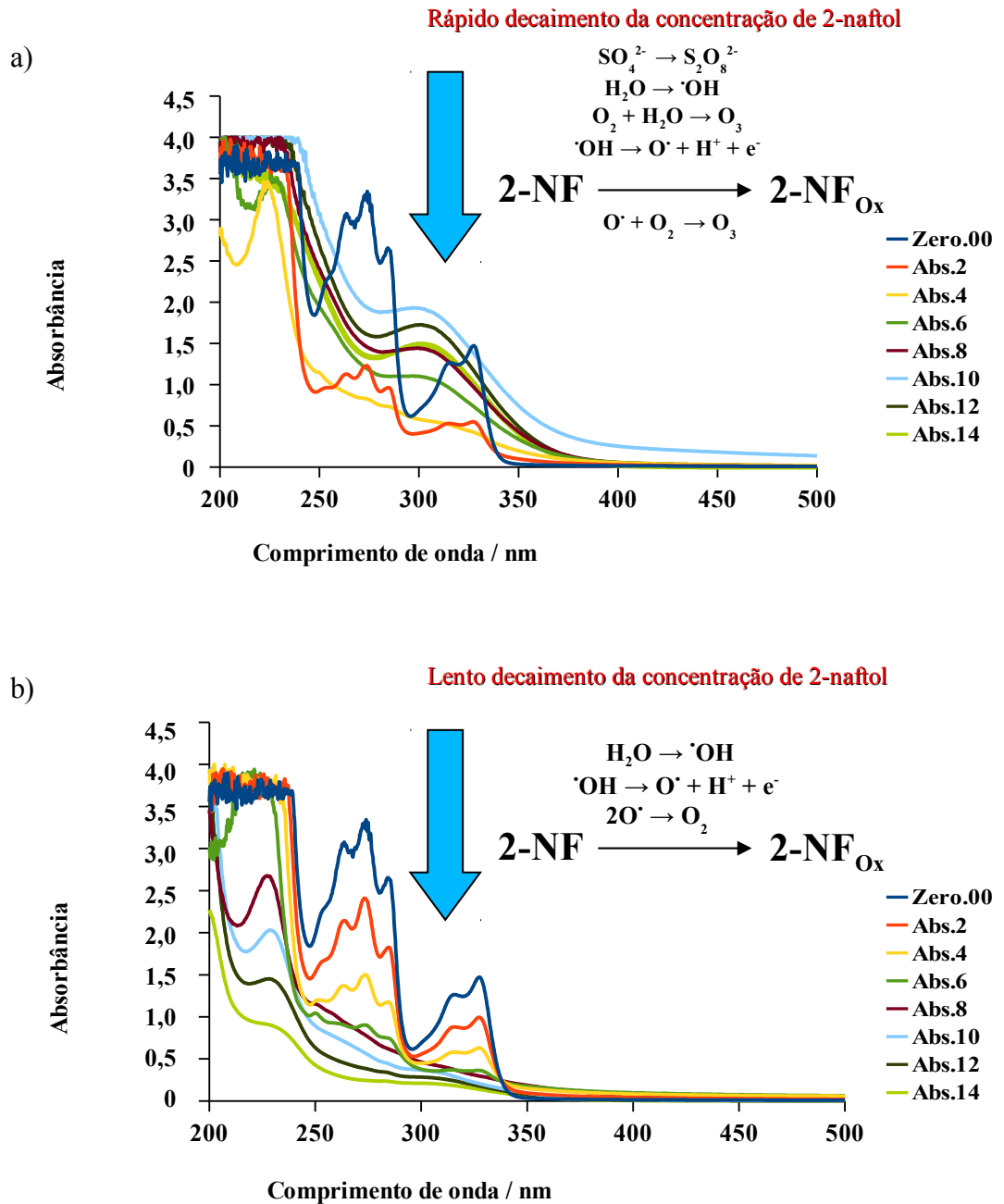
**Figura 18:** Comparação das absorvâncias (diretamente relacionadas a concentração) da investigação do peroxidissulfato gerado *in situ* nos experimentos onde o  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizado como eletrólito de suporte; (I) sem  $\text{N}_2$  como gás de purga; (II) com  $\text{N}_2$  como gás de purga.



Fonte: Autoria própria.

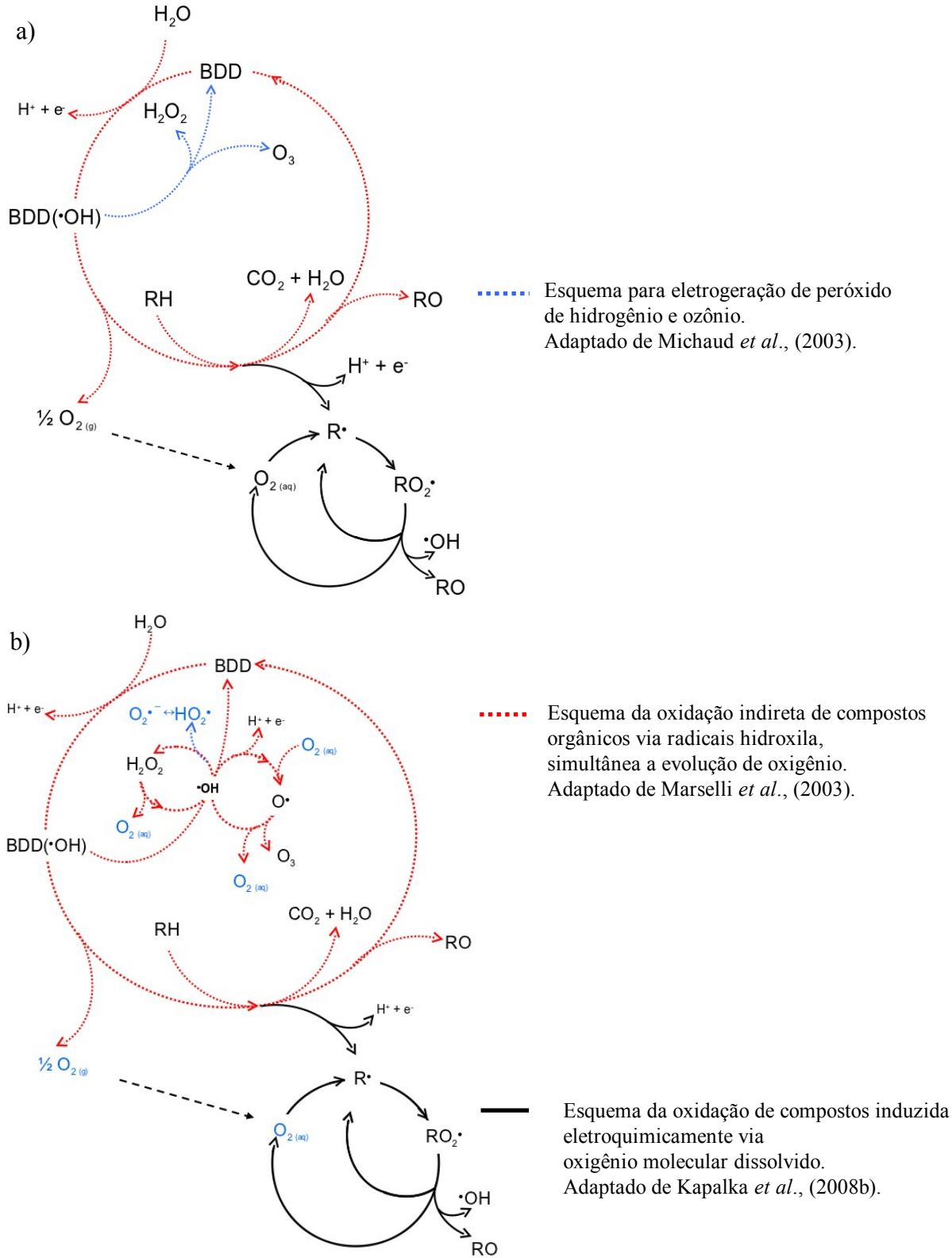
Já os espectros UV-Vis que foram realizados nas amostras da oxidação do 2-naftol  $9 \text{ mmol L}^{-1}$ , Figura 19, revelaram perfis diferentes que podem estar relacionados com os diferentes intermediários (sub produtos da oxidação eletroquímica do 2-naftol) que são formadas durante o processo. O perfil gerado pela oxidação do 2-naftol sem  $\text{N}_2$  demonstra menos picos se comparado ao perfil da oxidação com  $\text{N}_2$ , que parece gerar um maior número de intermediários. Estes resultados permitem estabelecer que durante a oxidação eletroquímica na ausência do gás  $\text{N}_2$ , várias espécies altamente oxidantes são produzidas; favorecendo a oxidação mediada do 2-naftol, aumentando a eficiência de degradação. Cabe ressaltar que as espécies produzidas estariam próximas da superfície do eletrodo e no topo da solução ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\cdot\text{OH}$ ), favorecendo a rápida oxidação do 2-naftol, Figura 19a. No entanto, como já confirmado anteriormente, a concentração de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  é a mesma, em ambas as condições experimentais, evidenciando que no caso da oxidação eletroquímica de 2-naftol usando o gás  $\text{N}_2$ , a menor produção de outras espécies fortemente oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ ) ou formação de outras espécies não contempladas anteriormente (possivelmente  $\text{O}_3$  (ozônio) e radicais  $\text{O}^\cdot$  e  $\text{O}_2^\cdot$ ), justificaria a formação de um maior número de sub produtos (Figura 19b).

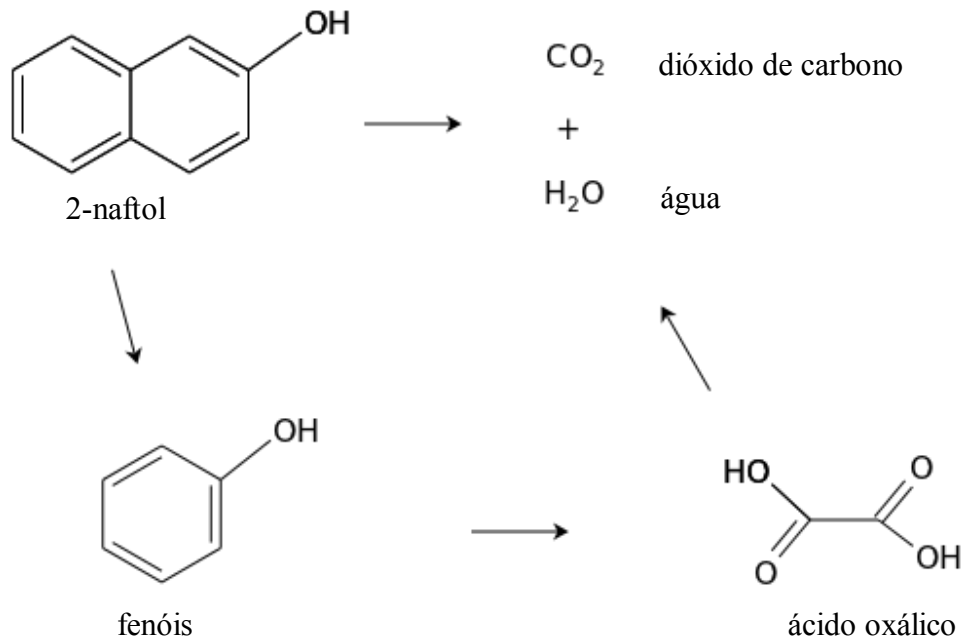
**Figura 19:** Espectros UV-Vis da eliminação do 2-naftol inicialmente à 9 mmol L<sup>-1</sup> tendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte; (a) sem N<sub>2</sub> como gás de purga; (b) com N<sub>2</sub> como gás de purga, onde o número maior de picos pode estar relacionada a quantidade de espécies intermediárias formadas in situ.



Estes resultados permitiram confirmar a **terceira e quarta hipóteses**, a produção eletroquímica de concentrações diferentes de  $\cdot\text{OH}$  e a produção de espécies fortemente oxidantes ( $\text{O}_3$  (ozônio) e radicais  $\text{O}\cdot$  e  $\text{O}_2\cdot^-$ ), não contempladas anteriormente (Figura 20).

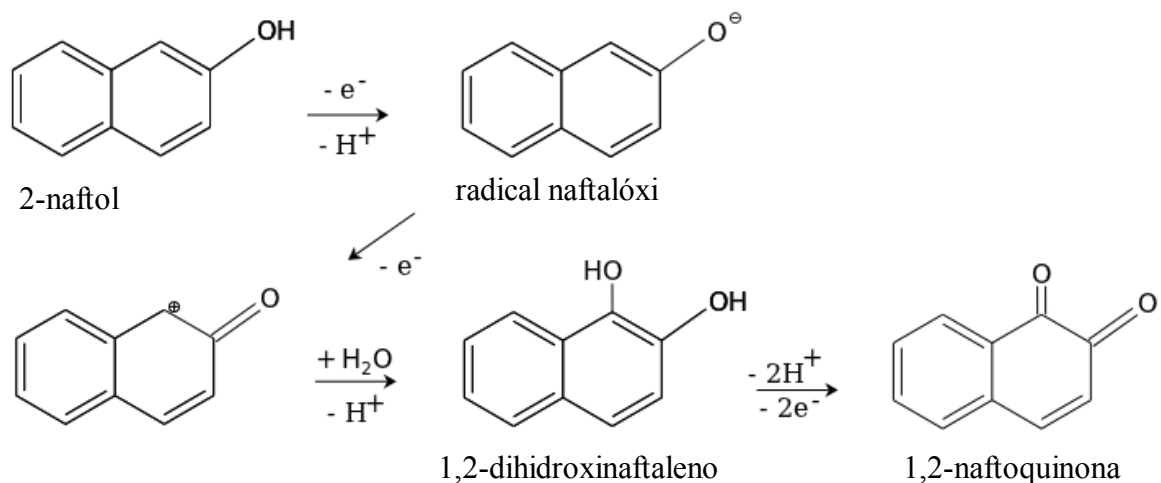
**Figura 20:** a) Conciliação dos mecanismos de oxidação eletroquímica discutidos até agora; (b) mecanismo reordenado indicando onde as espécies fortemente oxidantes ( $O_3$  (ozônio) e radicais  $O^\bullet$  e  $O_2^{\bullet-}$ ) tem origem.



**Figura 21:** Mecanismo ideal de mineralização total do 2-naftol.

Fonte: Adaptado de Collins e Walter (2006).

Quando se investiga aplicação da oxidação eletroquímica, à meta é sempre a mineralização total dos compostos orgânicos (Figura 21), embora isto nem sempre seja possível (Figura 22). Um composto colocado em contato com um oxidante, podem ser produzidos uma grande variedade de subprodutos, dependendo do tipo de oxidante escolhido.

**Figura 22:** Mecanismo de subprodutos como 1,2- naftoquinona e 1,2-dihidroxi-naftaleno, apontados como possíveis responsáveis pelo envenenamento dos eletrodos de DDB.

Fonte: Adaptado de Panizza *et al.* (2001).

Os mecanismos aqui apresentados (Figuras 20, 21 e 22) são baseados em evidências, que são passíveis de interpretação. Estes precursores produzidos no ânodo de DDB introduzem novas possibilidades de oxidação mediada durante o tratamento eletroquímico relacionada à participação de intermediários metaestáveis altamente ativos gerados *in situ* como vem sendo apontado por estudos recentes envolvendo a Química computacional e estudos eletroquímicos (RUSTAD e CASEY, 2012).

## 5 CONCLUSÃO

A verificação da relação entre a anomalia do modelo de %CEI para a mineralização de poluentes orgânicos com o oxigênio dissolvido em solução realizada neste trabalho obteve êxito, já que quando o OD foi removido da solução, essas eficiências diminuiu em função do eletrolito suporte usado. Assim quando o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é utilizado, 30% de CEI foi atingido, entretanto, 80% de CEI foi obtida quando o  $\text{HClO}_4$  usado. Assim, baseados nestes resultados, podemos concluir que os experimentos realizados utilizando o nitrogênio como gás de purga apresentaram eficiências dentro dos limites demarcados pelo modelo teórico, mas não é só isso, as experiências realizadas com eletrólitos de suporte diferentes, mostram que subprodutos ativos de reações tem participação significativa na eliminação dos poluentes. Ao considerar que 80% de ICE foi atingida durante o uso de  $\text{HClO}_4$  após ter removido parcialmente o OD da solução, isto nos leva considerar fortemente a terceira e quarta hipótese levantadas durante o desenvolvimento experimental deste trabalho, onde a produção eletroquímica de concentrações diferentes de  $\cdot\text{OH}$  depende do eletrólito suporte usado, e a produção de espécies fortemente oxidantes ( $\text{O}_3$  (ozônio) e radicais  $\text{O}^\cdot$  e  $\text{O}_2^\cdot-$ ). O  $\text{O}_2$  dissolvido pode ser consumido durante a formação das novas espécies fortemente oxidantes, não consideradas até agora, algo que precisa ser investigado por métodos mais precisos como espectroeletroquímica ultrahigh vacuum, que permite o estudo das reações que ocorrem próximo da superfície do eletrodo em tempo real ou técnicas de captura de radicais usando compostos orgânicos que formarão um intermediário estável detectado por cromatografia ou espectrofotometria. Daí, poderemos ratificar o modelo com extensões que incluam os fenômenos ignorados até então, capazes de fornecer uma melhor compreensão dos fenômenos complexos dos sistemas eletrocatalíticos.

Quem não vê vantagem em eliminar em algumas horas poluentes que, talvez, só venham a ser degradados pela natureza daqui a milhares de anos? De fato o processo é muito promissor, e o desenvolvimento de um modelo que possa prever o consumo energético e o tempo necessário para degradar determinada concentração de carga orgânica tem muita relevância, tanto para pesquisa científica quanto para indústria, pois assim poderão calcular a eficiência e os custos do processo. A temática de eletrocatalise tem como objetivo desvendar os efeitos do material do eletrodo sobre a cinética da reação, com o intuito final de encontrar os caminhos para acelerar o processo e, assim, minimizar as perdas de potenciais decorrentes de fenômenos dissipativos.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal of Hazardous Materials**, n. 153, p. 252-260, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407012204>> Acesso em: 21 mar. 2011.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: OXFORD, 934-935, 2006.
- BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. **Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications**. New Jersey: Wiley, 2011.
- CANIZARES, 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 and Engineering Chemistry Research**. v. 38, p. 3779–3785, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie9901574>> Acesso em: 09 mar. 2012.
- CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 43, p. 1915-1922, 2004. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/ww32u6t64n1837g7/?MUD=MP>> Acesso em: 09 mar. 2012.
- CLARK, J. H.; SMITH, P. Basic principles of Green Chemistry Innovation. **pharmaceutical technology**, n. 94, 2005.
- COLLINS, T. J.; WALTER, C. Pequenas moléculas verdes. **Scientific american Brasil**. n. 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. 18571-1862, 1994. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694851751>> Acesso em: 09 mar. 2012.

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

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 21, p. 703, 1991. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/rn220j3m67140r52/?MUD=MP>> Acesso em: 09 mar. 2012.

DANTAS, M. S. G. **Obtenção de novos derivados de  $\beta$ -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva**. 2005. 227f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

FENG, J.; JOHNSON, D. C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble metals. **Journal of the Electrochemical Society**, n. 137, p. 507-510, 1990. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JESOAN000137000002000507000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>> Acesso em: 09 mar. 2012.

FIERRO, S.; PASSAS-LAGOS, E.; CHATZISYMEON, E.; MANTZAVINOS, D.; COMMINELLIS, C. Pseudo-potentiostatic electrolysis by potential buffering induced by the oxygen evolution reaction. **Electrochemistry Communications**, n. 11, p. 1358-1361, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248109002094>> Acesso em: 09 mar. 2012.

FOTI, G.; COMNINELLIS, C.; in: B.E. Conway, R.E. White, C.G. Vayenas (Eds.), **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol. 37, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.

GUNSTER, D. G.; BONNEVIE, N. L.; GILLIS, C. A. WENNING, R. J. Assessment of Chemical Loadings to Newark Bay, New Jersey from Petroleum and Hazardous Chemical Accidents Occurring from 1986 to 1991. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 25, p. 202-213, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651383710195>> Acesso em: 09 mar. 2012.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 38, p. 7-16, 2008a. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/56m55243121g7352/fulltext.html>> Acesso em: 21 mar. 2011.

KAPALKA, A.; LANOVA, B.; BALTRUSCHAT, H.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Electrochemically induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode. **Electrochemistry Communications**. n. 10, p. 1215-1218, 2008b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248108002464>> Acesso em: 21 mar. 2011.

KATSUKI, N.; TAKASHASHI, E.; TOYODA, M.; KUOSU, T.; IIDA, M.; WAKIKA, S.; NISHIKI, Y.; SHIMAMUNE, T. Water electrolysis using diamond thin-film electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 145, p. 2358–2362, 1998. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JESOAN000145000007002358000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>> Acesso em: 21 mar. 2011.

KOLTHOFF, I. M., STENGER, V. A. **Volumetric Analysis, second ed. Vol.I: Theoretical fundamentals. Vol.II: Titration Methods: Acid-Base, Precipitation and Complex Reactions**. Interscience Publishers Inc, New York. 1947.

KRAFT, A.; STADELMANN, M.; WÜNSCHE, M.; BLASCHKE, M. Electrochemical ozone production using diamond anodes and a solid polymer electrolyte. **Electrochemistry Communications**. v. 8, p. 883–886, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248106000671>> Acesso em: 09 mar. 2012.

LIANG, C.; HUANG, C. F.; MOHANTY, N.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, n. 73, p. 1540-1543, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350801093X>> Acesso em: 09 mar. 2012.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**. n. 150, p. 79, 2003. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JESOAN000150000003000D79000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>> Acesso em: 09 mar. 2012.

MATSUSHIMA, J. T.; SANTOS, L.C.D.; COUTO, A. B.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 11-16, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_pdf&pid=S0100-40422012000100003&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_pdf&pid=S0100-40422012000100003&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)> Acesso em: 09 mar. 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., ANDRADE, L.S. Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, n.5, p. 850-858, 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422011000500021&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000500021&lng=en&nrm=iso&tlng=en)> Acesso em: 09 mar. 2012.

MICHAUD, P. A.; MAHE, E.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**. n. 3, p. 77, 2000. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=ESLEF6000003000002000077000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>> Acesso em: 09 mar. 2012.

MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; OUATTARA; L.; DIACO, T.; FOTI, G.; COMNINELLIS, Ch. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 33, p. 151-154, 2003. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/t1422258240w6p12/>> Acesso em: 09 mar. 2012.

NOMIYAMA, R. K. ; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. F. Bulk structures of PtO and PtO<sub>2</sub> from density functional calculations. **Physical Review B**, n. 84, 2011. Disponível em: <<http://prb.aps.org/abstract/PRB/v84/i10/e100101>> Acesso em: 09 mar. 2012.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y. TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder. **Bull. Chemical Society**, v.58, p.2015-2022, 1985.

PANIZZA, M., MICHAUD, P.A., CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. **Electrochem. Commun.** v. 3, p. 336, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248101001667>> Acesso em: 09 mar. 2012.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, n. 51, p. 191–199 , 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860500397X>> Acesso em: 09 mar. 2012.

POLCARO, A.M.; PALMAS, S. Electrochemical oxidation of chlorophenols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 36, p. 1791–1798, 1997.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; PALMAS, S.; MASCIA, M. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electrochemical Chemistry**, n. 33, p. 885-893, 2003. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/x3866048126x7077/?MUD=MP>> Acesso em: 09 mar. 2012.

QUIROZ, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, U. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Mass Transfer Measurements in a Parallel Disk Cell Using the Limiting Current Technique. **Journal of the Mexican Chemical Society**, n. 49, p. 279-283, 2005. Disponível em: <<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=47549304>> Acesso em: 09 mar. 2012.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**, Academic, New York, NY, 1997.

RAO, T. N.; TERASHIMA, C.; SARADA, B. V.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical oxidation of chlorophenols at a boron-doped diamond electrode and their determination by high-performance liquid chromatography with amperometric detection. **Analytical Chemistry**, n. 74, p. 895-902, 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac010681w>> Acesso em: 09 mar. 2012.

RODRIGO, M. A.; MICHAUD, P. A.; DUO, I.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. **Journal of the Electrochemical Society**, n. 148, p. 60-64, 2001. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JES0AN000148000005000D60000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>> Acesso em: 09 mar. 2012.

ROTHENBERG, Gadi. **Catalysis: Concepts and Green Applications**. WILEY-VCH, 2008.

RUSTAD, J. R.; CASEY, W. H. Metastable structures and isotope exchange reactions in polyoxometalate ions provide a molecular view of oxide dissolution. **Nature Materials**, n. 10 Jan. 2012. Disponível em: <<http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n3/full/nmat3203.html>> Acesso em: 09 mar. 2012.

SAHA, M.; FURUTA, T.; NISHITA, Y. Electrochemical synthesis of sodium peroxycarbonate at boron-doped diamond electrodes. **Electrochemical and Solid-State**, v. 6, p. D5-D7, 2003. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=ESLEF60000060000070000D5000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>> Acesso em: 09 mar. 2012.

SAHA, M.; FURUTA, T.; NISHITA, Y. Conversion of carbon dioxide to peroxycarbonate at boron-doped diamond electrode. **Electrochemistry Communications**. v. 6, p. 201–204, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248103003291>> Acesso em: 09 mar. 2012.

SERRANO, K.; MICHAUD, P.; COMNINELLIS, C.; SAVALL, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 48, p. 431–436, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602006886>> Acesso em: 09 mar. 2012.

SOUZA PORTO, M. F.; FREITAS, C. M. Major chemical accidents in industrializing countries: The social-political amplification of risk. **Risk Analysis**. n. 16, p.19, 1996.

SCHOLES, R.; WEISS, J. **Radiation Research**. 177, 1959.

SHELDON, R. A. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. **Pure and Applied Chemistry**. n. 7, v. 72, p. 1233-1246, 2000. Disponível em: <<http://iupac.org/publications/pac/72/7/1233/>> Acesso em: 09 mar. 2012.

SURI, R. P. S., LIU, J., HAND, D. W., CRITTENDEN, J. C., PERRAM, D. L., MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environ. Res**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wer/1993/00000065/00000005/art00009?token=005a1b2b68d7e995859437a63736a6f3b47742148663f442c3a7b6f644a467c79675d7c4e7247704f8baab5f65>> Acesso em: 09 mar. 2012.

TAGG, D. J.; PATRICK, M. A.; WRAGG A. A. HEAT AND MASS TRANSFER DOWNSTREAM OF ABRUPT NOZZLE EXPANSIONS IN TURBULENT FLOW. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**. n. 57, p. 176-181, 1979.

TICIANELLI, E. A.; GONÇALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

WRAGG, A. A.; TAGG, D. J.; PATRICK, M. A. Diffusion-controlled current distributions near cell entries and corners. **Journal of Applied Electrochemistry**. n. 10, p. 43-47, 1980. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/w8x80r7n0703423h/>> Acesso em: 09 mar. 2012.

## ANEXO A - Dedução da equação para o cálculo teórico da CEL.

Algumas suposições foram feitas para o desenvolvimento do modelo da incineração anódica do 2-naftol (PANIZZA, 2001), usando um sistema de recirculação de fluxo (Fig. 1a):

- A velocidade da incineração eletroquímica do 2-naftol é muito rápida e é controlada pelo transporte de massa do 2-naftol para a superfície do ânodo.
- O reator eletroquímico e o reservatório são considerados perfeitamente mistos.
- O volume do reservatório ( $V_R$ ) é muito maior que o do reator eletroquímico ( $V_E$ ).
- A oxidação do 2-naftol na célula do eletrólito por oxidantes eletrogerados ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2S_2O_8$ ) não foi considerada.

Para o início da eletrólise, a tempo  $t = 0$ , a densidade de corrente limitante inicial ( $j_{lim}^0$ ) é dada por

$$j_{lim}^0 = 4 F k_m DQO^0 \quad (A1)$$

onde  $DQO^0$  é o DQO inicial.

Trabalhando sob condições galvanostáticas, é possível identificar dois regimes de operações, sob o controle da corrente ( $j < j_{lim}$ ) e controlado pelo transporte de massa ( $j > j_{lim}$ ).

(a) *Eletrólise sobre controle da corrente ( $j < j_{lim}$ )*

Neste regime de operação, a eficiência da corrente é 100%, e a velocidade da remoção da DQO ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) é constante e pode ser escrita como

$$r = \frac{\alpha j_{lim}^0}{4 F} \quad (A2)$$

em que

$$\alpha = j / j_{lim}^0 \quad \text{com } 0 < \alpha < 1 \quad (A3)$$

Usando a relação A1, a velocidade de remoção da DQO (Equação A2) pode ser dada por

$$r = \alpha k_m \text{DQO}^0 \quad (\text{A4})$$

Isto é necessário para considerar o balanço das massas entre a célula eletroquímica e o reservatório para considerar a evolução temporal da DQO no sistema reator com recirculação de fluxo dado na Fig. 1 a.

$$V_R \frac{d \text{DQO}}{dt} = - rA \quad (\text{A5})$$

Combinando Equações A4 e A5, nós obtemos

$$\frac{d \text{DQO}}{dt} = - \frac{\alpha \text{DQO}^0 A k_m}{V_R} \quad (\text{A6})$$

Integrando esta Equação sujeita as condições iniciais  $\text{DQO} = \text{DQO}^0$  para  $t = 0$  dada a evolução temporal da  $\text{DQO}(t)$  para este regime de operação ( $j < j_{\text{lim}}$ )

$$\text{DQO}(t) = \text{DQO}^0 \left( 1 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} t \right) \quad (\text{A7})$$

Este comportamento persiste até um tempo critico ( $t_{\text{cr}}$ ), correspondendo ao tempo com qual a densidade de corrente aplicada é igual densidade de corrente limitante. O tempo para que  $j = j_{\text{lim}}$  é também aquele para que

$$\text{DQO}_{\text{cr}} = \alpha \text{DQO}^0 \quad (\text{A8})$$

então substituindo a Equação A8 na A7 é possível calcular o tempo crítico

$$t_{\text{cr}} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{V_R}{A k_m} \quad (\text{A9})$$

(b) *Eletrólise sobre controle do transporte de massa ( $j > j_{\text{lim}}$ )*

Quando a corrente aplicada excede a densidade de corrente limitante, reações

secundárias (como a evolução de oxigênio) começam, resultando em um decréscimo da CEI. Neste caso, o balanço da massa DQO na célula eletroquímica e no reservatório pode ser expressa como

$$\frac{d \text{DQO}}{dt} = - \frac{A k_m \text{DQO}}{V_R} \quad (\text{A10})$$

Integrando esta Equação de  $t = t_{cr}$  para  $t$ , e  $\text{DQO} = \text{DQO}_{cr}$  para  $\text{DQO}(t)$  chegamos a

$$\text{DQO}(t) = \alpha \text{DQO}^0 \exp \left( - \frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad (\text{A11})$$

A CEI pode ser definida como

$$\text{CEI} = \frac{j_{lim}}{j} = \frac{\text{DQO}(t)}{\alpha \text{DQO}^0} \quad (\text{A12})$$

e das Equações A11 e A12 é dada agora por

$$\text{CEI} = \exp \left( - \frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad (\text{A13})$$