

UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL



**Influência das Condições Hidrodinâmicas na
Degradação Electroquímica de Compostos
Orgânicos Persistentes com Ânodos de BDD**

Sandra Isabel de Almeida Sobreira
Nº m2658

**Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior
para obtenção do
grau de Mestre em Química Industrial / 2º Ciclo de Estudos**

Covilhã, 2009

UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

*Influência das Condições Hidrodinâmicas
na Degradação Electroquímica de
Compostos Orgânicos Persistentes com
Âodos de BDD*

Sandra Isabel de Almeida Sobreira
Nº m2658

Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior
para obtenção do grau de Mestre em Química Industrial /
2º Ciclo de Estudos

**Orientadora: Prof.^a Doutora Ana Lopes
Covilhã, 2009**

Agradecimentos

Gostaria de apresentar os meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível. Nomeadamente:

- À minha orientadora de projecto, Prof^ª Doutora Ana Carreira Lopes por toda a disponibilidade, apoio, compreensão, orientação e paciência, demonstrados ao longo da realização deste trabalho e por ter tentado meter algum juizinho dentro desta minha cabecinha.

- Ao Doutor Miguel Mourão por toda a ajuda e orientação prestadas ao longo do trabalho.

- À Prof^ª Doutora Lurdes Ciríaco e à Prof^ª Doutora Maria José Pacheco, por toda a ajuda prestada durante a realização do trabalho.

- À amiga e colega de laboratório Vivi pela ajuda e paciência que teve para me aturar durante este ano (eu sei que não é fácil), e por ter estado sempre cá para mim.

- Às amigas, sócias e colegas de laboratório: Dália, por me ter ensinado que ser organizada é sempre uma virtude, pela disponibilidade e amizade; e à Nicole, meu dicionário de inglês, inventora de um novo português e futura colega de ioga. Sem vocês não teria sido tão fácil aguentar.

- Às minhas meninas, Leginha, Cats e Mary, pilares da minha vida e responsáveis pela minha sanidade mental. Mesmo longe estiveram sempre aqui.

- À minha Girinha, companheira não só deste ano mas de toda esta longa caminhada, pela compreensão e apoio.

- Aos amigos Andreia Fial e João Diogo, colegas engenheiros, e ao Abílio, pelo apoio e amizade.

- Aos amigos Barata e Cris, pela paciência que tiveram para me aturar e pela motivação que me deram.

- A todas as pessoas que conheci e com quem partilhei este ano extra na Covilhã e que de alguma maneira me fizeram acreditar que valia a pena chegar até ao fim.

- Aos meus pais, ao meu mano, à minha prima Clotilde pelo amor, carinho e compreensão, sem eles não teria sido possível. Por fim, agradeço à minha avó, ao seu sorriso, onde fui sempre buscar força para aguentar este ano e que me perguntava sempre que me via quando é que voltava de vez para junto dela. Está quase avó, está quase. A ela dedico também este trabalho.

A todos, muito obrigada!

Resumo

Devido ao crescimento da actividade industrial e, conseqüentemente, dos efluentes que esta produz, muitas vezes com substâncias nocivas ao ser humano e aos ecossistemas, o desenvolvimento de processos para o tratamento de efluentes tem sido uma constante. Neste trabalho estudou-se a aplicação da oxidação anódica, com eléctrodos de diamante dopados com boro (BDD), na degradação de três poluentes orgânicos: o corante azo Acid Orange 7 (AO7), o fenol e a amina aromática ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico. Foram usadas duas montagens experimentais distintas: uma instalação laboratorial, de funcionamento descontínuo, com um volume útil de 200 mL, que possui como ânodo um eléctrodo de BDD com $17,5 \text{ cm}^2$, munida de agitação; e uma instalação piloto, com funcionamento descontínuo com recirculação, com um volume útil de 30 L, munida de uma célula electroquímica, de fabrico comercial, com um ânodo de BDD de 70 cm^2 . Os ensaios foram realizados em condições galvanostáticas, com diferentes velocidades de agitação ou caudais de recirculação, de modo a determinar a influência das condições hidrodinâmicas dos dois sistemas na degradação de compostos orgânicos usados neste estudo. As amostras recolhidas ao longo dos ensaios foram analisadas para determinação da CQO e do TOC e foram efectuados espectros de ultravioleta-visível. Concluiu-se que a hidrodinâmica do sistema influencia a eficiência do tratamento, pois as remoções de CQO, de TOC e de absorvência aumentam com a velocidade de agitação e com o caudal de recirculação. Foi também determinada a eficiência de combustão para cada ensaio efectuado, verificando-se que para o AO7 a eficiência de combustão aumenta ligeiramente com o aumento da velocidade de agitação e é pouco sensível à variação do caudal de recirculação, para o fenol o aumento da velocidade de agitação/caudal conduziu ao aumento da eficiência de combustão e para a amina o aumento da velocidade de agitação/ caudal provocou a diminuição da eficiência de combustão.

Palavras-chave: Acid Orange 7; Fenol; Ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico; Eléctrodo de diamante dopados com boro (BDD); Oxidação anódica.

Abstract

Due to the growth of the industrial activity, and consequently of their effluents that contain harmful substances to the human being and ecosystems, the development of new processes for the treatment of effluent has been a constant. In this work, the anodic oxidation of organic pollutants using boron doped diamond (BDD) electrodes was studied. The organic compounds used were the azo dye Acid Orange 7 (AO77), the phenol and the aromatic amine 8-aminonapththalen-1-sulfonic acid. Two distinct experimental assemblies were used: a batch laboratorial installation with stirring, with an useful volume of 200 mL, that possesses as anode a BDD electrode, with 17.5 cm²; and a batch with recirculation pilot plant, having an useful volume of 40 L, that possesses an electrochemical cell, commercially available, with a BDD anode of 70 cm². The assays were carried out in galvanostatic conditions, with different stirring rates or different recirculation flow rates, in order to determine the influence of the hydrodynamic conditions of the two systems in the electrochemical degradation of the studied compounds. The samples collected throughout the assays have been analyzed for determination of the COD and the TOC and ultraviolet-visible spectra were also made. One concluded that the hydrodynamics of the system influences the efficiency of the treatment, since the removals of COD, of TOC and absorbance increase with the stirring rate and the recirculation flow rate. The efficiency of combustion for each assay was also determined, verifying that, for the AO7 degradation, the combustion efficiency increases slightly with the increase of the stirring rate and is little sensible to the variation of the recirculation flow rate; for phenol, the increase of the stirring speed/flow rate increases the combustion efficiency; and for amine, the increase of the stirring rate or the recirculation flow rate provoked the reduction of the combustion efficiency.

Keywords: Acid Orange 7; Phenol; 8-aminonapththalen-1-sulfonic acid; Boron doped diamond electrode (BDD); Anodic oxidation.

Parte deste trabalho irá ser apresentada no congresso **2ND EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES - EAAOP2**, que terá lugar no Chipre, entre **9 e 11 de Setembro de 2009**. O artigo que irá constar do livro de actas desta conferência encontra-se no Anexo 2.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Objectivos	1
1.2 Estratégia	2
1.3 Organização da tese	2
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 Processos de tratamento de efluentes	4
2.1.1 Efluentes Industriais	4
2.1.2 Processos de tratamento de efluentes	5
2.2 Métodos electroquímicos	10
2.2.1 Factores que influenciam a velocidade das reacções electroquímicas	11
2.2.2 Oxidação electroquímica de compostos orgânicos	12
2.2.3 Modelos matemáticos usados para descrever a oxidação electroquímica	15
2.2.4 Eléctrodos de BDD	18
2.3 Poluentes Orgânicos Persistentes – compostos modelo estudados	19
2.3.1 Acid Orange 7	19
2.3.1.1 Classificação e aplicações	20
2.3.1.2 Degradação	21
2.3.2 Fenol	23
2.3.2.1 Classificação e aplicações	23
2.3.2.2 Riscos para a saúde humana e ecossistemas	24
2.3.2.3 Degradação	24
2.3.3 Aminas	25
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	29
3.1 Reagentes	29
3.2 Montagens experimentais	30
3.2.1 Instalação laboratorial	31
3.2.2 Instalação piloto	32
3.3 Condições experimentais	33

3.4 Métodos analíticos	35
3.4.1 Determinação de CQO	35
3.4.2 Determinação de TOC	35
3.4.1 Análise por espectrofotometria de UV-VIS	35
Capítulo 4 – Tratamento de Resultados	37
4.1 Tratamento de dados para o corante AO7	37
4.1.1 Instalação piloto	37
4.1.2 Instalação laboratorial	42
4.1.3 Determinação da espessura da camada limite	46
4.1.4 Determinação da eficiência de combustão	48
4.2 Tratamento de dados para o fenol	51
4.2.1 Instalação piloto	51
4.2.2 Instalação laboratorial	55
4.2.3 Determinação da espessura da camada limite	59
4.2.4 Determinação da eficiência de combustão	61
4.3 Tratamento de dados para o ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfônico	64
4.3.1 Instalação piloto	64
4.3.2 Instalação laboratorial	68
4.3.3 Determinação da espessura da camada limite	72
4.3.4 Determinação da eficiência de combustão	73
Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas de trabalho futuro	76
Bibliografia	79
Anexo 1	90
Anexo 2	93



Capítulo 1 – Introdução

A água é um bem cada vez mais escasso no planeta e a contaminação dos recursos hídricos um problema da sociedade actual. Assim, torna-se cada vez mais importante que a água seja utilizada de forma cautelosa, prevenindo a sua contaminação, em particular pela actividade industrial.

A prevenção da poluição industrial refere-se a qualquer prática que leve à redução e/ou eliminação do caudal de efluente e da concentração ou toxicidade dos poluentes. A poluição provocada pelos efluentes industriais líquidos deve ser controlada em primeiro lugar pela redução das perdas nos processos, através da optimização dos mesmos. A manutenção é igualmente fundamental, para evitar as perdas por vazamentos e desperdícios de energia (Giordano, 2004).

Muitas vezes, a poluição causada por efluentes líquidos deve-se à ineficiência ou falta de monitorização dos processos industriais. Assim, é necessário que a optimização dos processos de operação seja uma constante - a eficiência industrial é o primeiro passo para a eficiência ambiental (Giordano, 2004).

Uma vez que apenas tardiamente se tomou consciência da importância da prevenção da poluição, é necessário aumentar a eficiência dos processos de remediação dos problemas ambientais já existentes, de modo a repor os índices de poluição num mínimo razoável que permita uma qualidade de vida aceitável.

Se bem que os processos biológicos sejam dos menos dispendiosos para tratar os efluentes industriais líquidos antes de estes serem rejeitados para os meios hídricos, eles nem sempre são eficientes, pois muitas das substâncias contidas nos efluentes são poluentes persistentes. Um dos processos que tem sido alvo de estudo quando os sistemas biológicos se mostram ineficazes no abate da poluição é a oxidação anódica, que, embora ainda pouco usada a nível industrial, tem mostrado ser eficiente a nível laboratorial.

1.1 Objectivos

O presente trabalho centra-se no estudo da degradação de poluentes orgânicos, através de processos de oxidação electroquímica, utilizando eléctrodos de BDD, e tem



como objectivo primordial o estudo da importância da hidrodinâmica do sistema na velocidade de oxidação anódica e na extensão da mineralização de alguns compostos orgânicos persistentes. Como compostos modelo escolheram-se o corante têxtil Acid Orange 7, o fenol e a amina aromática ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico.

1.2 Estratégia

Para se alcançarem os objectivos deste trabalho, foi estudada a degradação dos compostos escolhidos em duas instalações distintas: uma instalação laboratorial, composta por uma célula electroquímica com funcionamento descontínuo, de volume útil de 200 mL com agitação e que possui um eléctrodo de BDD, com área útil de 17,5 cm²; e uma instalação piloto, funcionando em sistema descontínuo, com recirculação, e que possui um eléctrodo de BDD com uma área útil de 70 cm², e na qual o volume de solução a tratar é de 30 L. A estratégia usada consistiu em efectuar ensaios a diferentes velocidades de agitação, na instalação laboratorial, ou a caudais de recirculação diferentes, na instalação piloto, e observar o efeito das diferentes condições experimentais na remoção de CQO, de TOC e de absorvência ao longo do tempo de ensaio.

1.3 Organização da tese

Para além do presente capítulo de introdução, esta tese pretende descrever, no 2º capítulo, o estado do conhecimento sobre os temas que irão servir de suporte teórico ao trabalho experimental a realizar. Assim, para além de uma pequena referência aos efluentes industriais e aos processos mais comuns para o seu tratamento, descreve-se com mais detalhe a oxidação anódica, como possibilidade para degradar os poluentes orgânicos persistentes, resistentes aos processos de degradação biológica. O capítulo apresenta também informação sobre os poluentes escolhidos como modelo para este estudo, nomeadamente sobre as suas propriedades e os métodos que têm sido estudados para a sua eliminação.

No capítulo 3, sobre os materiais e os métodos usados no trabalho laboratorial, descrevem-se todos os detalhes experimentais e os métodos analíticos usados, que



serviram de base para a obtenção dos resultados experimentais, que serão apresentados e discutidos no capítulo 4. Finalmente, no capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento do estudo apresentado nesta tese.



Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Se por um lado, o desenvolvimento rápido sofrido pela sociedade levou a níveis de poluição quase insustentáveis, ele também foi o motor da facilidade com que hoje em dia se troca informação e conhecimento, factores fundamentais para que a procura e a descoberta de soluções para o ambiente sejam, também elas, facilitadas. Fazendo uso dessas novas tecnologias de permuta de conhecimento, tenta-se apresentar neste capítulo, após uma breve introdução sobre os processos de tratamento mais comuns dos efluentes industriais, o estado do conhecimento no que concerne a um dos tratamentos que tem vindo a ser desenvolvido para aplicação à degradação de poluentes persistentes – o processo electroquímico de oxidação anódica. Para além disso, apresenta-se o estado do conhecimento sobre a degradação anódica de poluentes persistentes usando eléctrodos de BDD e referem-se ainda os processos mais usados na degradação dos poluentes escolhidos como modelo para este trabalho.

2.1 Processos de tratamento de efluentes industriais

A poluição hídrica pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade da água que faz com que esta não satisfaça os padrões de qualidade estabelecidos. A poluição pode ser causada por agentes físicos, como sólidos em suspensão, químicos, na forma de substâncias dissolvidas ou com capacidade de solubilização, ou biológicos, como os microrganismos (Salles *et al.*, 2006, Giordano, 2004).

2.1.1 Efluentes industriais

A actividade industrial apresenta-se como a principal causadora da contaminação ambiental do nosso planeta, principalmente dos recursos hídricos, pois as descargas provenientes da indústria, ou efluentes industriais, resultantes do uso da água no processo de fabrico de um determinado produto ou na limpeza das instalações industriais, podem conter substâncias poluentes (Woodard, 2001).



As características físicas, químicas e biológicas de um efluente industrial variam com o tipo de indústria, com o tipo de operação, com a matéria-prima utilizada, etc. Assim sendo, o efluente líquido pode conter substâncias solúveis ou com sólidos em suspensão, ser ou não corado, orgânico ou inorgânico, etc (Freire *et al.*, 2000).

O conhecimento do tipo de efluente que se produz numa dada indústria torna-se importante na medida em que permite determinar o tipo de tratamento que se mostrará mais eficaz e eficiente e que permite alcançar o resultado pretendido (Bellagamba *et al.*, 2002; Kunz *et al.*, 2002, Özcan *et al.*, 2009).

2.1.2 Processos de tratamento dos efluentes

Os processos de tratamento de efluentes podem ser classificados como processos físicos, químicos e biológicos, dependendo das operações unitárias utilizadas para o tratamento e da natureza do efluente que se pretende tratar. As características dos efluentes industriais são definidas a partir de parâmetros, obtidos através de técnicas analíticas padrão, que se encontram regulamentadas em legislação própria. Na tabela 2.1 são enunciados alguns dos parâmetros que caracterizam os efluentes industriais. A tabela 2.2 apresenta um resumo dos processos de tratamento normalmente utilizados para os diferentes tipos de contaminantes existentes nos efluentes industriais.



Tabela 2.1: Parâmetros que classificam os efluentes industriais. (Adaptado de: Woodard, 2001; Giordano, 2004).

Parâmetro	Definição e Importância
Sólidos totais	Refere-se à quantidade de matéria sólida, suspensa ou dissolvida, existente no efluente
Turbidez	Mede a dispersão da luz. Permite o conhecimento da transparência dos efluentes e a presença de colóides.
Cor	Está relacionada com os corantes orgânicos, sintéticos ou residuais, ou com subprodutos da biodegradação dos efluentes.
CBO	Mede a Carência Bioquímica de Oxigénio, <i>i.e.</i> , a quantidade de oxigénio consumido por microrganismos para oxidar a matéria orgânica presente num efluente. É utilizado para estimar a biodegradabilidade dos efluentes.
CQO	Mede a Carência Química de Oxigénio e serve para estimar a quantidade de oxigénio necessário para oxidar toda a matéria orgânica do efluente.
pH	Mede a alcalinidade e acidez do efluente. Refere-se à actividade dos iões H^+ presentes no efluente.
TOC	Carbono Orgânico Total. Mede directamente o carbono presente na matéria orgânica.



Tabela 2.2: Processos de tratamento de efluentes mais utilizados para os tipos de contaminantes encontrados com maior frequência.

Contaminantes	Operação ou tratamento
Sólidos suspensos	Sedimentação
	Filtração
	Floculação
	Coagulação/Sedimentação
Orgânicos biodegradáveis	Sistemas de lamas activadas
	Reactores de filme fixo: filtros biológicos
Orgânicos recalcitrantes	Adsorção por carvão
	Ozonização
	Processos de oxidação avançada
Sólidos orgânicos dissolvidos	Troca iónica
	Osmose inversa
	Electrodialise

A escolha do processo de tratamento mais adequado para um determinado efluente depende também da facilidade de controlo, custo, fiabilidade e eficiência da operação a seleccionar. É também importante referir que, ao efectuar-se a escolha do método de tratamento mais adequado deve procurar-se uma alternativa que permita a remoção/degradação de todas as substâncias contaminantes dos efluentes (Freire *et al.*, 2000; Panizza *et al.*, 2007). Para a degradação de compostos recalcitrantes, deve procurar-se um processo que conduza à total mineralização dos contaminantes, ou que os transforme em produtos biodegradáveis (Comninellis, 2004).

Na figura 2.1 está representado um esquema com os principais métodos de tratamento de efluentes e alguns exemplos dos processos mais utilizados.

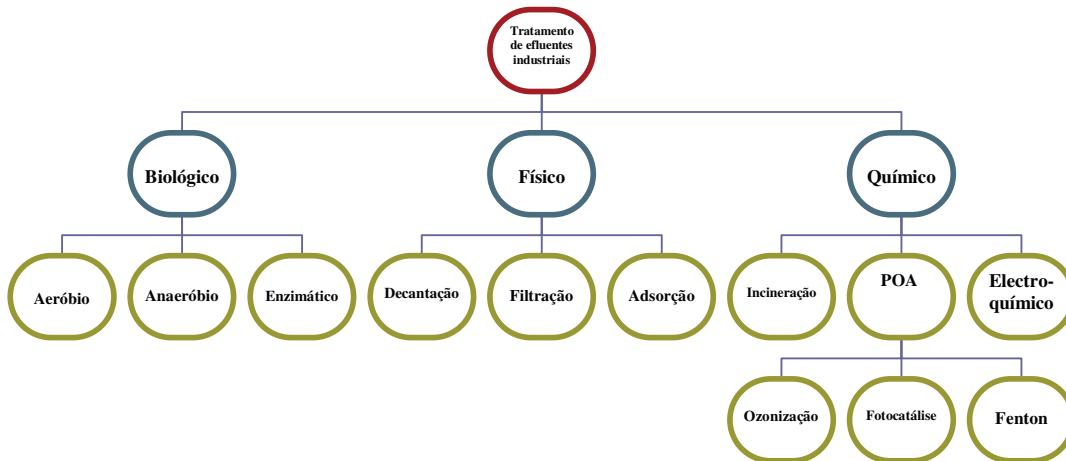


Figura 2.1: Esquema das várias classes de processos de tratamento de efluentes (Adaptado de: Freire *et al.*, 2000).

Processos físicos

A escolha do processo físico a utilizar depende das propriedades físicas dos contaminantes, tais como o tamanho das partículas, viscosidade, densidade, etc. Estes processos são utilizados para a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis ou flutuantes e na clarificação dos efluentes. São exemplo deste tipo de processos a decantação, filtração, sedimentação, floculação, etc (Freire *et al.*, 2000, Woodard, 2001, Giordano, 2004). A principal desvantagem dos processos físicos assenta no facto de não serem processos destrutivos, sendo assim ineficazes na eliminação dos poluentes, promovendo apenas a sua separação física (Kunz *et al.*, 2002).

Processos químicos

A utilização destes processos está dependente das propriedades químicas dos contaminantes. Os processos químicos caracterizam-se pela ocorrência de reacções químicas que promovem a remoção dos poluentes. De entre os processos apresentados na figura 2.1, merecem maior destaque os processos oxidativos avançados (POAs), que envolvem técnicas químicas, fotoquímicas e electroquímicas e que se baseiam na formação de radicais hidroxilo, altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, e que se



apresentam como processos bastante promissores no tratamento de efluentes devido às altas eficiências de tratamento que exibem (Freire *et al.*, 2000).

Processos biológicos

Os processos biológicos utilizam reacções bioquímicas para a eliminação de poluentes solúveis ou coloidais, através da utilização da matéria orgânica dissolvida ou em suspensão como substrato para os microrganismos responsáveis pelo tratamento, e que podem ser bactérias, fungos, etc. Estes métodos têm como principal vantagem permitirem o tratamento de grandes volumes de efluente com custos relativamente baixos. O processo de tratamento biológico pode operar em meio aeróbio, anaeróbio ou em sistemas que alternam entre estes dois estados (Freire *et al.*, 2000, Albuquerque *et al.*, 2005).

O processo de lamas activadas é o processo mais utilizado no tratamento biológico. As principais desvantagens da utilização destes processos são: a necessidade de uma grande área para a implementação do processo; a dificuldade no controle da população de microrganismos, assim como das condições óptimas de operação; o tempo elevado requerido para se obterem os padrões exigidos para os efluentes; e a formação de grande volume de lamas (Freire *et al.*, 2000, Kunz *et al.*, 2002).

Sistemas integrados de tratamento de efluentes

Os sistemas de tratamento de efluentes são constituídos por várias etapas (operações unitárias) com vista à remoção dos poluentes dos efluentes. A primeira dessas etapas corresponde normalmente à remoção de sólidos presentes no efluente através de processos de sedimentação/floculação, ou coagulação, que apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado. Posteriormente, pode ser efectuado o tratamento do material biodegradável, por processos biológicos, sendo o mais utilizado, como já foi referido, o sistema de lamas activadas. Seguidamente, podem ser aplicados processos físico-químicos que sejam capazes de remover/degradar os poluentes biorecalcitrantes (reagente de Fenton, ozonização, carvão activado, etc). Na indústria têxtil, por exemplo, são geralmente utilizados sistemas de tratamento que



operam em duas etapas: primeiro é efectuado um tratamento físico-químico de precipitação-coagulação, seguido de tratamento biológico com sistemas de lammas activadas (Kunz *et al.*, 2002, Giordano, 2004).

Outros métodos de tratamento

Como já foi referido anteriormente, não existe um sistema que possa ser aplicado a todo o tipo de efluentes, sendo necessário atender a questões de custo, eficiência e viabilidade do processo.

Os processos capazes da total mineralização dos poluentes continuam a ser alvo de investigação. Apesar de já existirem propostas que devidamente combinadas permitem quase atingir esse objectivo, a procura de novos métodos tem sido uma constante. Um exemplo é o trabalho de Chang e colaboradores (1996) e Vinodgopal e colaboradores (2003), que estudaram o tratamento de efluentes por oxidação através de ultra-som, que apesar de degradar os compostos não se mostra eficiente na remoção da carga orgânica. Foi igualmente investigado o tratamento com raios gama e, apesar dos resultados promissores, este é um método que produz lixo radioactivo, sendo portanto um método pouco apropriado para o tratamento em processos de descontaminação ambiental (Freire *et al.*, 2000). Os processos de tratamento com membranas também têm vindo a ganhar especial atenção, uma vez que se mostram eficazes na diminuição da carga orgânica do efluente, permitindo a reutilização da água tratada, embora dando origem a um concentrado que requer um tratamento posterior para a sua eliminação (Amorim, 2004).

2.2 Métodos electroquímicos

Os métodos electroquímicos têm ganho cada vez mais destaque para o tratamento de efluentes, uma vez que este tipo de tecnologia pode ser aplicada no tratamento de líquidos, gases ou sólidos. Pelo facto de não haver necessidade de usar reagentes poluentes, esta tecnologia é também considerada “amiga do ambiente” (Rajeshwar *et al.*, 1994).



Os métodos electroquímicos têm um vasto campo de aplicação: remoção ou recuperação de metais, electrodiálise, electrodesionização, e principalmente na destruição de compostos orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis (Panizza *et al.*, 2000). Através desta técnica, os compostos não-biodegradáveis são transformados e degradados por processos de electroconversão e electrocombustão, podendo obter-se no final compostos biodegradáveis ou compostos inorgânicos, CO₂ e H₂O (produtos finais de uma reacção de mineralização) (Bellagamba *et al.*, 2002; Alfaro *et al.*, 2006). O tratamento electroquímico de efluentes depende de diversos factores, em particular do material de eléctrodo, que pode influenciar bastante a selectividade e eficiência do processo (Panizza *et al.*, 2005).

No processo de oxidação electroquímica podem ser utilizados como ânodo eléctrodos de diversos materiais, os quais têm sido sobejamente estudados (Comninellis e Pulgarin, 1991; Kotz *et al.*, 1991; Stucki *et al.*, 1991). No entanto, verifica-se que alguns deles apresentam problemas operacionais, nomeadamente: a perda de eficácia provocada pela impregnação de sujidade na superfície do eléctrodo, como é o caso do eléctrodo de carbono vítreo; formação de substâncias indesejadas, observada com a utilização do eléctrodo de PbO₂; curto tempo de vida útil, de que é exemplo o SnO₂ (Panizza *et al.*, 2008).

Um material que, até à data, não tem apresentado o tipo de limitações referidas é o diamante dopado com boro (BDD). Na realidade, o eléctrodo de BDD possui características que o apontam como uma promissora aposta para a degradação de poluentes orgânicos persistentes (Panizza *et al.*, 2001; Bellagamba *et al.*, 2002; Ammar *et al.*, 2006). Contudo, é necessário conhecer melhor a importância da influência das condições experimentais e da hidrodinâmica do sistema reaccional, para que a oxidação anódica usando eléctrodos de BDD possa ser uma realidade a nível industrial.

2.2.1 Factores que influenciam a velocidade das reacções electroquímicas

Uma reacção electroquímica consiste na transferência de electrões entre uma fase de condução electrónica, o eléctrodo, normalmente sólido, e uma fase líquida de condução iónica, a solução. A transferência de carga dá-se na interface dessas duas fases distintas e ocorre devido a duas etapas consecutivas: a transferência de massa do



seio da solução para a superfície do eléctrodo e as reacções que aí ocorrem. A primeira etapa, a transferência de massa do seio da solução para a superfície do eléctrodo, pode ocorrer por três mecanismos diferentes:

- Migração: provocada pelo movimento de repulsão/atracção entre partículas iónicas e que ocorre devido ao campo electrostático;
- Convecção: que ocorre quando se dá o deslocamento de massa por efeito de meios mecânicos (agitação) ou naturais (diferenças de temperatura ou densidade);
- Difusão: em que o transporte de massa se dá da região de maior concentração para a de menos concentração e que acontece quando a concentração de um ião ou molécula na superfície do eléctrodo é diferente da concentração no seio da solução (Bard, 2001; Vieira *et al.*, 2004; Marselli, 2004).

A segunda etapa consiste nas reacções que ocorrem na superfície do eléctrodo, que podem ou não envolver fenómenos de adsorção ou desadsorção, assim como reacções de formação de novos compostos na região perto do eléctrodo.

A velocidade a que uma reacção electroquímica ocorre depende essencialmente de 3 factores (Bard, 2001; Marselli, 2004):

- Transporte de massa das espécies do seio da solução para a superfície do eléctrodo.
- Transferência electrónica que ocorre na superfície do eléctrodo, e que pode ser influenciada pela natureza e estrutura dos compostos, pela diferença de potencial aplicado, pelo solvente e pelo material de eléctrodo. .
- Reacções químicas que precedem ou sucedem à transferência de electrões.

2.2.2 Oxidação electroquímica de compostos orgânicos

A oxidação electroquímica pode ocorrer de duas formas distintas: por um processo directo ou por um processo indirecto. No processo directo, a transferência electrónica dá-se entre o eléctrodo de trabalho e a espécie a oxidar. No processo indirecto, a reacção ocorre através de espécies que são geradas electroquimicamente no eléctrodo e que são capazes de oxidar as espécies em solução (Michaud *et al.*, 2003).



Uma das espécies que pode ser gerada electroquimicamente, e que pode intervir na oxidação indirecta, é o radical hidroxilo. A produção de radicais hidroxilo numa reacção electroquímica depende do material usado como eléctrodo e também do potencial aplicado e ocorre através da decomposição das moléculas de água (através da reacção: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^-$). Outras espécies oxidantes podem também ser formadas pela decomposição do electrólito (Michaud *et al.*, 2003).

O facto dos radicais hidroxilo serem oxidantes bastante fortes, capazes de rapidamente degradar moléculas orgânicas complexas, faz com que sejam muitos os processos utilizados no tratamento de efluentes que envolvem a sua presença. Para além dos radicais hidroxilo, existem outras substâncias oxidantes utilizadas no tratamento de efluentes, cujos potenciais de oxidação estão apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Potenciais de oxidação para alguns oxidantes utilizados no tratamento de efluentes (Adaptado de: Marselli, 2006).

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
F_2	3,03
HO^\bullet	2,80
O^\bullet	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
Cl_2	1,36

Durante uma degradação electroquímica um poluente orgânico pode ser parcial ou totalmente oxidado, *i.e.*, o processo de degradação electroquímica pode ocorrer num só passo ou em vários passos sucessivos, podendo mesmo ocorrer a mineralização completa (Cabeza *et al.*, 2007). Quando o composto é parcialmente oxidado, o processo denomina-se conversão; quando o composto é totalmente degradado, ocorre a combustão completa ou mineralização, dando origem a CO_2 e H_2O , entre outros.

A figura 2.2 evidencia as possíveis reacções de conversão/combustão de compostos orgânicos que podem ocorrer à superfície de um ânodo, podendo estes ser activos ou não-activos, ocorrendo em ambos os casos a formação de radicais hidroxilo (Panizza *et al.*, 2001, Marselli, 2004).

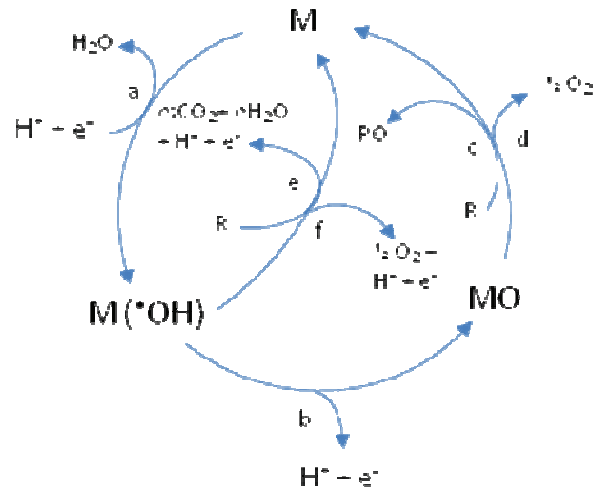
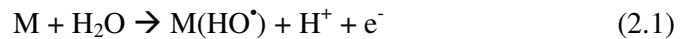


Figura 2.2: esquema das possíveis reacções de oxidação electroquímica de compostos orgânicos, em ânodos activos e ânodos não activos (adaptada de: Marselli, 2004).

Nos ânodos activos, as espécies oxidantes envolvidas na reacção são adsorvidas quimicamente no eléctrodo. Nos ânodos não-activos as espécies são adsorvidas apenas fisicamente à superfície do eléctrodo (Alfaro *et al.*, 2006).

Em ambos os caminhos possíveis de reacção electroquímica, a primeira reacção (equação a) corresponde à reacção de decomposição das moléculas de água.

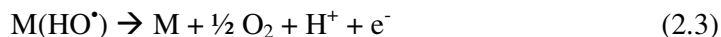


No caso de eléctrodos não activos, como o eléctrodo de BDD, as reacções de oxidação ocorrem por oxidação indirecta, sendo portanto as reacções a, e e f as envolvidas na oxidação; as reacções b, c e d ocorrem para eléctrodos que podem ser considerados como ânodos activos, sendo a oxidação directa dos compostos orgânicos o processo dominante (Marselli, 2006).

No caso dos eléctrodos onde ocorre oxidação indirecta, e o solvente é a água, a oxidação dos compostos orgânicos R é efectuada por radicais hidroxilo (equação e) e pode resultar na sua oxidação completa (mineralização), sendo os produtos de reacção CO₂ e H₂O.



Esta reacção compete com a reacção de formação de oxigénio molecular, a partir de radicais hidroxilo, diminuindo a eficiência energética do processo:

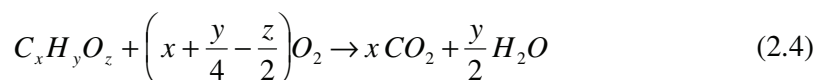


2.2.3 Modelos matemáticos usados para descrever a oxidação electroquímica

Variação da CQO com o tempo

O modelo matemático de oxidação de compostos orgânicos seguidamente apresentado permite prever a evolução de CQO e a eficiência de corrente ao longo do tempo. Este modelo foi desenvolvido para um reactor descontínuo, com recirculação, sob condições galvanostáticas, assumindo que a oxidação anódica pode ocorrer sob controlo difusivo ou reaccional (Panizza *et al.*, 2001).

A evolução da degradação de compostos orgânicos por reacção de oxidação electroquímica é normalmente seguida através do estudo de diversos parâmetros, que permitem seguir a evolução da reacção electroquímica e conseguem fornecer uma ideia geral do avanço da oxidação. Um dos parâmetros mais utilizados é a Carência Química de Oxigénio (CQO), que representa a medida de oxigénio equivalente da matéria orgânica susceptível de ser oxidada por um oxidante forte. O valor da CQO teórica, para um composto orgânico de fórmula geral $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ pode ser determinado através da equação:



onde $\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$ traduz o valor de CQO em $\text{mol O}_2\text{L}^{-1}$. Assim, este parâmetro permite identificar a extensão da oxidação ao longo do processo de degradação electroquímica (Panizza *et al.*, 2001).

A eficiência de corrente é outro dos parâmetros estudados num processo electroquímico e pode ser definido como a parte da corrente directamente usado na reacção de oxidação. A eficiência de corrente instantânea (ICE) para a oxidação anódica pode ser calculada a partir dos valores de CQO usando a relação (Panizza *et al.*, 2001):

$$\text{ICE} = 4FV \frac{(\text{CQO})_t - (\text{CQO})_{t+\Delta t}}{I\Delta t} \quad (2.5)$$



onde F é a constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$), V o volume de solução em dm^3 , CQO_t e $\text{CQO}_{t+\Delta t}$ a carência química de oxigénio nos tempo t e $t+\Delta t$ em $\text{mol O}_2 \text{ dm}^{-3}$ e o I a intensidade de corrente em A .

Outro parâmetro que também pode ser estimado a partir do valor da CQO é a densidade de corrente limite, j_{lim} , desde que o coeficiente de transferência de massa, k_m , seja conhecido:

$$j_{\text{lim}} = 4Fk_m \text{CQO}(t) \quad (2.6)$$

Nesta equação, j_{lim} tem unidades de $A \text{ m}^{-2}$ e k_m pode ser expresso em m s^{-1} . Assim, trabalhando em condições galvanostáticas e dependendo da densidade de corrente aplicada, pode operar-se em dois tipos diferentes de regime (Panizza *et al.*, 2001, Marselli, 2004):

$j < j_{\text{lim}}$: a electrólise dá-se sob o controlo de corrente, são formados compostos orgânicos intermediários durante a oxidação, sendo a $\text{ICE}=100\%$ e a CQO decresce linearmente com o tempo.

$j > j_{\text{lim}}$: a electrólise ocorre sob controlo difusivo, os compostos orgânicos são completamente oxidados a CO_2 e as reacções secundárias (como a evolução do oxigénio ou decomposição do electrólito) começam, provocando o decréscimo da eficiência de corrente. Neste caso, a ICE é menor que 100% e a remoção da CQO segue um comportamento exponencial.

As equações para estes dois tipos de regime estão apresentadas na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Equações da evolução da eficiência de corrente e CQO durante a oxidação em eléctrodos de BDD (Panizza *et al.*, 2001).

	ICE	CQO ($\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$)
$j < j_{\text{lim}}$ (controlo cinético)	$\text{ICE}=1$	$\text{CQO}(t) = \text{CQO}^0 - \left(\frac{jA}{4FV_R} t \right) \quad (2.6)$
$j > j_{\text{lim}}$ (controlo difusivo)	$\text{ICE} = \frac{j_{\text{lim}}}{j} \quad (2.7)$	$\text{CQO}(t) = \text{CQO}^0 e^{\left(-\frac{Ak_m}{V_R} t \right)} \quad (2.8)$

CQO^0 : CQO inicial ($\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$); V_R : volume de solução (m^3); k_m : coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}); A : área de eléctrodo (m^2); α : tempo crítico (s); F : constante de Faraday (96487 C/mol).

Espessura da camada limite



Para a determinação da espessura da camada limite, é necessário determinar primeiro a difusividade do composto, que pode ser efectuada através da equação:

$$D = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(yM)^{1/2} T}{\eta V_m^{0,6}} \quad (2.9)$$

onde y é um parâmetro de associação devido a ligações por pontes de hidrogénio existentes no solvente (2,6 para a água), M é a massa molar do solvente, T é a temperatura absoluta, em K, η é a viscosidade do solvente, em cP, e V_m é o volume molar, em mL mol⁻¹.

Uma vez determinada a difusividade, e conhecido o coeficiente de transferência de massa, a espessura da camada limite, δ , pode ser obtida através da equação:

$$\delta = \frac{D}{k_m} \quad (2.10)$$

O processo normalmente utilizado para a determinação do k_m recorre ao ajuste da equação 2.8 a dados experimentais de variação da CQO com o tempo, para ensaios realizados em controlo difusivo. Normalmente, para garantir que o ensaio está a decorrer efectivamente em controlo difusivo utiliza-se uma densidade de corrente elevada.

Eficiência de combustão

Segundo Pacheco e colaboradores (2007), a eficiência de combustão pode ser definida pela equação:

$$\eta_c = \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{dTOC}{dCQO} \quad (2.11)$$

onde n é o número de moles de electrões transferidos durante a reacção de combustão e x o número de átomos de carbono existentes no composto.



2.2.4 Eléctrodos de BDD

O diamante dopado com boro é um material novo, cuja importância como eléctrodo, nomeadamente nos processos de tratamento electroquímicos, têm vindo a crescer. Na base deste extensa utilização estão as características particulares que apresenta, que em seguida se descrevem, e que o tornam uma boa alternativa em relação aos eléctrodos tradicionalmente utilizados.

Os eléctrodos de diamante são formados por diamante policristalino e possuem propriedades físicas semelhantes ao diamante puro, nomeadamente: dureza, baixo impacto ambiental, alta mobilidade de lacunas, condutividade térmica elevada, alta resistência a danos provocados pela radiação, superfície muito estável e boa estabilidade física, química e electroquímica (Alfaro *et al.*, 2006). Estas propriedades possibilitam a sua aplicação numa extensa gama de processos electroquímicos. Comparando o eléctrodo de BDD com outros eléctrodos utilizados em electroquímica, verifica-se que este exhibe uma superfície inerte com baixa tendência para a adsorção, uma notável resistência à corrosão, mesmo em meios fortemente ácidos, não sendo notória a sua degradação devido à acção electroquímica ao longo do tempo (Levy-Clement *et al.*, 2003; Marselli, 2004; Panizza *et al.*, 2005; Alfaro *et al.*, 2006; Panizza *et al.*, 2007).

O eléctrodo de BDD caracteriza-se também por possuir uma janela de potencial extensa (cerca de 4 V), em soluções aquosas, com baixo ruído de fundo (ver figura 2.3) (Marselli, 2006).

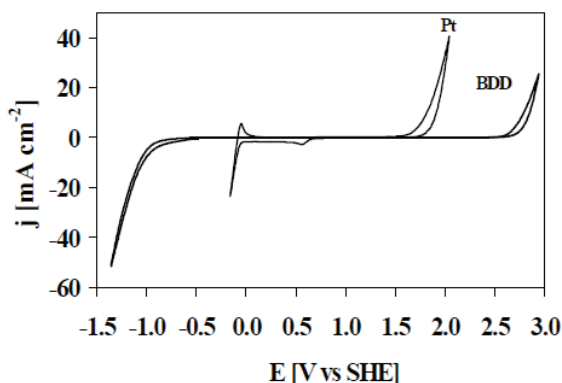


Figura 2.3: Voltamograma cíclico para o eléctrodo de BDD e para o eléctrodo de platina (Fonte: www.adamant.com).

Devido às propriedades descritas anteriormente, o eléctrodo de BDD tem sido amplamente estudado para ser aplicado em diversas áreas: na síntese de compostos (orgânicos e inorgânicos, produzidos através de reacções electroquímicas); em electrodiálise; no tratamento de efluentes, na destruição de poluentes (Panizza *et al.*, 2005; Alfaro *et al.*, 2006). Em particular, na degradação de poluentes orgânicos persistentes são muitos os estudos da sua utilização, nomeadamente, corantes, produtos farmacêuticos, etc (Panizza e Cerisola, 2005).

2.3. Poluentes Orgânicos Persistentes - compostos modelo estudados

Neste sub-capítulo descrevem-se as propriedades dos poluentes orgânicos escolhidos como modelo para efectuar o estudo de degradação electroquímica, fazendo-se também uma breve descrição dos trabalhos de degradação existentes na literatura para os compostos em estudo.

2.3.1 Acid Orange 7

Os corantes definem-se como moléculas que possuem dois componentes chave: o grupo cromóforo, que absorve radiação visível e é responsável pela presença de cor, e o grupo funcional, que é responsável pela fixação do corante ao substrato (Allen, 1971).

Uma vez que os corantes são compostos muito complexos, raramente é utilizada a nomenclatura química, sendo usados normalmente os nomes comerciais. O Color Index, publicação da American Association of Textile Chemists and Colorist e da British Society of Dyers and Colorists, contém uma classificação clara e organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes (Allen, 1971)

2.3.1.1 Classificação e aplicações

O corante Acid Orange 7 (AO7), também conhecido por Orange II, é um corante ácido, com número C.I. 15510, que se engloba na classe de corantes azo, devido ao facto de possuir o grupo azo (N=N) como cromóforo, ligado a grupos aromáticos, sendo considerado um corante monoazo por ter apenas um grupo azo na sua estrutura (Abrahart, 1968; Allen, 1971).

O AO7 apresenta-se como um pó alaranjado, bastante solúvel em água (116 g/L) originando uma solução amarelo avermelhado, com fórmula molecular $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ e massa molar de $350,32 \text{ g mol}^{-1}$, estando a sua estrutura apresentada na figura 2.3. Este composto não é biodegradável e é resistente à radiação solar, assim como à oxidação química (Sigma-Aldrich; Özcan *et al.*, 2009).

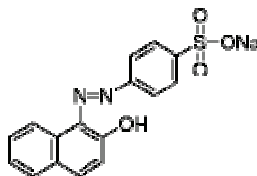


Figura 2.3: Estrutura do corante Acid Orange 7.

O corante AO7 é um dos corantes sintéticos mais utilizados no meio industrial, podendo ser aplicado nos processos de tingimento da indústria têxtil, nomeadamente para o tingimento de lã, nylon ou seda, na indústria alimentar, farmacêutica ou do papel (Mendez-Paz *et al.*, 2005).



2.3.1.2 Degradação

A primordial preocupação com a utilização do AO7 prende-se com o facto de representar um elevado risco para a saúde humana. A redução do AO7 aos seus intermediários, nomeadamente ao 1-amino-2-naftol, representa um perigo para a espécie humana e para os ecossistemas, uma vez que estes compostos apresentam elevada toxicidade, podendo provocar a formação de tumores (Mendez-Paz *et al.*, 2005).

Outro problema associado à utilização de corantes na indústria, especialmente na indústria têxtil, prende-se com o facto dos efluentes gerados possuírem cor acentuada, para além de carga orgânica elevada, provocando um impacto visual significativamente negativo, quando descarregados nos meios hídricos, e desequilíbrios nos ecossistemas aquáticos (Pandey *et al.*, 2007).

Os factores acima referidos despontaram o interesse cada vez mais crescente no tratamento deste tipo de compostos, sendo o AO7 com bastante frequência escolhido como corante modelo no estudo do tratamento de efluentes com corantes azo.

Nos últimos anos tem sido amplamente estudado o tratamento de efluentes corados por métodos físico-químicos, biológicos ou por processos que combinem estes dois métodos. No entanto, os corantes são logicamente concebidos com o objectivo de serem resistentes à biodegradação ou a outros processos de degradação, pelo que os métodos biológicos nem sempre são uma boa opção para tratar efluentes que contenham corantes (Xu *et al.*, 2008).

Os processos biológicos mostram-se eficazes na degradação do AO7, como foi estudado por Mendez-Paz e colaboradores (2005), por tratamento em meio anaeróbio em condições *batch* e *fed-batch*. No entanto, alguns dos produtos resultantes da redução do AO7 não podem ser tratados por este método, uma vez que são compostos recalcitrantes em condições anaeróbias (Mendez-Paz *et al.*, 2005).

Os métodos físico-químicos são igualmente eficazes a remover a cor dos efluentes, nomeadamente, por processos com carvão activado ou de extracção, ou ainda por floculação-coagulação. Porém, mostram-se ineficazes para eliminar os poluentes, conseguindo apenas separá-los e concentrá-los. Os processos de oxidação com ozono ou hipocloritos também são métodos eficazes de remoção de cor de efluentes. No entanto, são métodos caros e com produtos de reacção indesejáveis (organoclorados) (Özcan *et al.*, 2008).



Mais recentemente, têm sido alvo de crescente interesse de estudo os processos de oxidação avançada (POAs). Estes processos envolvem técnicas foto e electroquímicas. O princípio destes processos baseia-se na formação de radicais hidroxilo, que são agentes oxidantes capazes de degradar compostos orgânicos (normalmente através de reacções redox) (Özcan *et al.*, 2008). Um dos POAs mais utilizado na remoção de poluentes orgânicos persistentes é a reacção de Fenton. Diversos estudos têm sido efectuados para o tratamento de AO7 através do método de Fenton: Bandara e seus colaboradores (2001) estudaram a degradação do AO7 através da reacção de foto-Fenton na presença de luz solar; Kiwi *et al.* (2001) utilizaram um sistema catalítico foto-assistido; Daneshvar *et al.* (2003), Ramirez *et al.* (2005) e Özcan *et al.* (2008) estudaram a degradação electroquímica do AO7 através do método de electro-Fenton, obtendo-se nos ensaios resultados de mineralização bastante aceitáveis.

Zhang *et al.* (2006) estudaram também o processo de degradação do AO7 através do método H_2O_2/UV com ensaios de radiólise em estado estacionário. Daneshver e colaboradores (2003) investigaram a eficiência da degradação do AO7 através da radiação solar na presença de ZnO.

Para a degradação do AO7 foram também estudados outros processos de degradação, como: ozonização (Shu e Chang, 2005); descarga electroquímica de alta voltagem (Abdelmalek *et al.*, 2006); fotocatalise heterogénea (Stylidi *et al.*, 2004), sonólise (Vinodgopal e Peller, 2003); radiação ultrasónica (Inoue *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2006), etc.

De entre os POAs já referidos, a utilização de processos electroquímicos com eléctrodos de BDD apresenta-se como uma das técnicas promissoras na degradação do AO7 e dos metabolitos da sua degradação biológica, uma vez que se apresenta como um método bastante eficiente e célere na remoção da cor e da carga orgânica e na mineralização de soluções/efluentes contendo estes poluentes (Fernandes *et al.*, 2004, Carvalho *et al.*, 2007).

2.3.2 Fenol

Fenol é a designação atribuída aos compostos que possuem o grupo hidroxilo (-OH) ligado a um anel aromático. Apesar dos compostos fenólicos serem descritos simplesmente como fenóis, estes podem incluir uma variedade de compostos químicos semelhantes, como os polifenóis, clorofenóis e os ácidos fenólicos.

2.3.2.1 Classificação e aplicações

O fenol é o composto fenólico com a forma mais simples deste grupo de compostos. Pode ter outras denominações, como por exemplo, benzenol, ácido carbólico, ácido fénico, ácido fenílico, etc.

O fenol apresenta-se sob a forma de cristais incolores ou brancos (quando puro), é bastante higroscópico e possui odor característico. Tem a fórmula molecular C_6H_5OH , massa molecular 94,11 e a sua estrutura é apresentada na figura 2.4

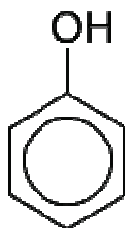


Figura 2.4: Estrutura do fenol.

Este composto é moderadamente solúvel em água (8,3 g/100mL) e em solventes orgânicos como o éter, o álcool ou a acetona. É um composto bastante volátil, tóxico e corrosivo, não devendo ser misturado com agentes de oxidação, ácidos e bases fortes (Busca *et al.*, 2008).

O fenol é largamente utilizado como desinfetante industrial, assim como na preparação de resinas, corantes, explosivos, polímeros, medicamentos, etc. É bastante usado nas indústrias têxtil, do papel, petroquímica, agro-alimentar, na pintura, em produtos de madeira, etc, em concentrações que podem variar entre 0,1-1600 mg/L. A produção de fenol, a nível mundial estima-se em 6 milhões ton/ano e com perspectiva de crescimento (Cañizares *et al.*, 2005; Busca *et al.*, 2008; Moussavi *et al.*, 2009).



2.3.2.2 Riscos para a saúde humana e ecossistemas

A toxicidade do fenol pode revelar-se por modificações das qualidades organolépticas da água (gosto desagradável, provocado pela formação de clorofenóis) e por efeitos sobre a fauna e a flora aquática.

No que se refere à saúde humana, o fenol pode provocar dispneia e tosse quando inalado, sendo rapidamente absorvido pelos pulmões. Em contacto com a pele pode provocar desde eritema até necrose e gangrena dos tecidos, dependendo do tempo de contacto. Quando ingerido, o fenol é rapidamente absorvido pelo sistema gastrointestinal, provocando danos graves. Em contacto com os olhos pode provocar inchaço dos olhos ou até perda total da visão. No cômputo geral, a sobreexposição do fenol pode provocar comas, convulsões, insuficiência respiratória, taquicardia ventricular ou até mesmo a morte. A dose letal de fenol para o ser humano situa-se entre 1 a 15 gramas (www.adamantec.com¹, Busca *et al.*, 2008).

Uma vez que os compostos fenólicos apresentam grande perigo para a saúde humana e para os ecossistemas devido à sua elevada toxicidade, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas, a EPA (*United States Environmental Protection Agency*) estabeleceu o valor limite de fenol nas águas superficiais em 1 ppb (Busca *et al.*, 2008).

2.3.2.3 Degradação

O fenol e os seus derivados são dos compostos mais comuns nos efluentes gerados na Indústria. Os processos de tratamento de efluentes que contenham compostos fenólicos têm sido bastante estudados. Quando o efluente contém este tipo de compostos com elevada pureza, é indicado que se proceda ao tratamento que possibilite a recuperação do composto. Caso não seja possível, deve proceder-se à destruição do mesmo (Cañizares *et al.*, 2005). A escolha do tratamento mais adequado para um efluente que contenha fenol deve ser efectuada tendo em conta a concentração de fenol, a presença de outros contaminantes e a proveniência do efluente (Busca *et al.*, 2008).

¹ acedido no dia 2/06/09 às 15:30 http://www.adamantec.com/datas/Present_generale_adamant.pdf



Nos últimos anos, têm sido diversos os processos de eliminação do fenol estudados, tais como, a oxidação química (Kamenev *et al.*, 1995; Andreozzi *et al.*, 2002) e electroquímica e a CWAO (Catalytic Wet Air Oxidation), tendo-se provado que estas tecnologias se mostram eficazes na redução da carga orgânica e toxicidade dos efluentes (Pifer *et al.*, 1999; Chu e Law, 2003; Feng e Li, 2003; Oliviero *et al.*, 2003). De entre estes processos, destacam-se os métodos de oxidação electroquímicos, uma vez que a utilização destes métodos, por exemplo usando eléctrodos de BDD, dá origem a elevadas eficiências de tratamento (Cañizares *et al.*, 2005; Panizza *et al.*, 2007).

Alfaro *et al.* (2006) citam um estudo efectuado por Ghen e colaboradores onde se comparam as eficiências de corrente obtidas para diversos eléctrodos no tratamento do fenol e onde se constata que a utilização de eléctrodos de Ti/BDD permitem eficiências de corrente 1,6-4,3 vezes mais elevadas do que as obtidas com os eléctrodos de Ti/Sb₂O₅-SnO₂. Anteriormente, o tratamento destes compostos já tinha sido estudado por Smith De Sucre e Watkinson (1981) e por Scharifian e Kirk (1986), citados por Panizza (2000), com ânodos de dióxido de chumbo, embora com resultados pouco satisfatórios. Em 1990, Gattrell e Kirk estudaram este tratamento com ânodos de carbono vítreo reticulado, também com resultados que não se aproximavam do esperado (Panizza *et al.*, 2001). Resultados mais satisfatórios foram obtidos por Conminellis aquando da utilização de ânodos de SnO₂ dopados com Sb, uma vez que estes permitem a formação de radicais hidroxilo, através da oxidação da água. Conminellis, em 1995, estudou também a utilização de ânodos de Ti/IrO₂, para o tratamento do fenol (Panizza *et al.*, 2001).

Conminellis e Pulgarin (1993) demonstraram ser também possível o tratamento do fenol com ânodos de platina e Belhadj e Savall estudaram o tratamento deste tipo de compostos com ânodos de Ti/PbO₂ (Panizza *et al.*, 2008).

2.3.3 Aminas

As aminas são compostos orgânicos derivados do amoníaco (NH₃) e que resultam da substituição parcial ou total de hidrogénios da molécula por cadeias carbonadas. Podem ser classificadas de aminas primárias (RNH₂), secundárias (R₁R₂NH) ou terciárias (R₁R₂R₃N). Podem também ser classificadas como aminas alifáticas ou aminas aromáticas (Araújo, 2003).



Aminas aromáticas

As aminas aromáticas caracterizam-se por possuírem o grupo NH_2 ligado a anéis aromáticos. São compostos muito tóxicos para o ambiente e perigosos para o ser humano devida à facilidade com que são absorvidos pela pele (Patnaik, 2006). São normalmente utilizadas nas indústrias têxtil, dos polímeros, na agricultura, etc (Habibi *et al.*, 2004). Estes compostos podem também ser encontrados no tabaco e em produtos gerados durante a confecção de alimentos (Patnaik, 2006).

As indústrias que operam com corantes azo vêm aumentada a presença de aminas nos seus efluentes, uma vez que os processos de destruição de corantes azo levam muitas vezes à formação de aminas, algumas das quais consideradas carcinogénicas e/ou mutagénicas e altamente tóxicas (Canle *et al.*, 2005; Patnaik, 2006).

Pelo facto das aminas aromáticas serem compostos biorecalcitrantes, i.e., resistentes à degradação por via biológica (Brillas e Casado, 2002), e sabendo dos danos que podem causar ao ser humano e aos ecossistemas, a Comunidade Europeia (CE) apresentou uma lista de 22 aminas aromáticas perigosas. No mesmo documento, a CE proibiu ainda a utilização de “corantes azo cuja clivagem reductora de uma ou mais ligações azo, pudesse provocar a formação de alguma das aminas aromáticas que se encontram na lista, em concentrações detectáveis, isto é, acima de 30 ppm, tanto nos produtos têxteis acabados como em processos de tingimento, sendo impedida a utilização de produtos que pudessem estar em contacto directo e prolongado com a pele ou boca” (CONSLEG: 197610769).

Anilina

A anilina é a forma mais simples das aminas aromáticas, sendo amplamente utilizada na indústria e aparecendo também nos efluentes como resultado de reacções de biodegradação de alguns compostos tóxicos (como o nitrobenzeno) (Patnaik, 2006). Esta amina é considerada pela EPA (*United States Environmental Protection Agency*) como um poluente perigoso (Aniline Fact Sheet), sobretudo devido às quantidades de anilina produzidas na Europa e nos Estados Unidos, que são, respectivamente, cerca de 840 e 600 milhões de kg por ano, estimando-se um crescimento de 3 a 4% por ano (EPA ; Mitadera *et al.*, 2004).



Como já foi referido anteriormente, a anilina é utilizada em diversas indústrias, sendo a quantidade deste composto que despejada em efluentes bastante elevada. Por exemplo, na indústria têxtil, segundo informações contidas no Color Índex, existem 174 corantes fabricados a partir da anilina e cerca de 700 que são preparadas a partir de derivados da anilina (Habibi *et al.*, 2004). Estima-se que a quantidade deste composto que é descarregado para efluentes seja de cerca de 30 milhões de kg por ano. (Wang *et al.*, 2007).

A anilina apresenta-se como um composto tóxico, capaz de provocar danos ao ser humana, na medida em que a sua inalação ou ingestão pode provocar até a morte (Patnaik, 2006). Para além disto, é também prejudicial aos meios aquáticos, pelo que a EPA sugeriu que a concentração limite presente nos meios aquáticos fosse de $262 \mu\text{g L}^{-1}$ (Turhan e Uzman, 2007).

Sendo a anilina uma das aminas aromáticas mais utilizadas na indústria, e devido aos problemas ambientais que esta pode causar, tem sido constante a investigação de processos de tratamento deste composto, servindo muitas vezes de modelo para o estudo do tratamento de efluentes contendo aminas aromáticas. De entre os estudos já realizados, podem destacar-se: tratamento biológico (Goonewardena *et al.*, 1992; Lowhorn *et al.*, 1994; Pramauro *et al.*, 1995; Gheewala e Annachhatre, 1997; Tan *et al.*, 2005; Nachiyar *et al.*, 2007; Carvalho *et al.*, 2008); fotolítico (Wang *et al.*, 2007); fotocatalítico (Piccinini *et al.*, 1997; Sánchez *et al.*, 1998; Canle *et al.*, 2005; Kumar e Matur, 2006); oxidação por via húmida, com ou sem catalisador (Barbier *et al.*, 2002; Oliviero *et al.*, 2003; Reddy e Mahajani, 2005); ultrasom (Jiang *et al.*, 2002); decomposição usando fluidos supercríticos (Qi *et al.*, 2002); electrocatalítico (Li *et al.*, 2003); tratamento químico (Puttaswamy e Shubha, 2008); Reagente de Fenton (Brillas e Casado, 2002; Anotai *et al.*, 2006; Gunale e Mahajani, 2007); e os processos de oxidação avançada (Brillas *et al.*, 1998; Sauleda e Brillas, 2001; Song *et al.*, 2007; Dong *et al.*, 2007; Turhan e Uzman, 2007; Faria *et al.*, 2008; Faria *et al.*, 2009).

A profusão de dados existentes sobre a degradação da anilina contrasta com a falta de dados para outras aminas, em particular as naftalénicas, e sobretudo de estudos de degradação electroquímica. Na realidade, para a amina usada neste trabalho, o ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico, não se conhece qualquer estudo de degradação e apenas se encontrou um estudo de degradação electroquímica, efectuado com um eléctrodo de BDD, para o 1-amino-2-naftol (Carvalho *et al.*, 2007).

Em relação à amina escolhida para este estudo, o ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico, classifica-se como uma amina aromática sulfonada, com carácter básico, com média/baixa solubilidade em água, apresentando coloração rosa claro e massa molecular: 223,24. A sua estrutura está apresentada na figura 2.5. Tal como já foi referido, o processo de degradação desta amina ainda não é conhecido, sendo por isso um dos produtos escolhidos para este estudo.

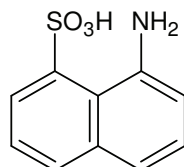


Figura 2.5: Estrutura do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico.



Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se:

- as características dos reagentes usados, em particular as dos compostos usados como modelos de poluentes orgânicos: o corante azo Acid Orange 7, o fenol, e a amina aromática ácido 8 – aminonaftaleno – 1 – sulfónico.
- as duas montagens experimentais utilizadas nos ensaios de degradação electroquímica.
- as principais técnicas analíticas utilizadas nas amostras recolhidas ao longo dos ensaios, cujos resultados servem para determinar o avanço do processo de oxidação.

3.1 Reagentes

A lista dos reagentes usados como poluentes modelo e como electrólito suporte nos ensaios de degradação, e as suas propriedades, encontram-se descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características dos reagentes usados nos ensaios de degradação electroquímica.

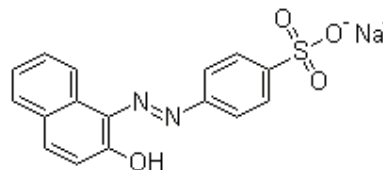
Acid Orange 7 (AO7)

Fórmula Molecular C₁₆H₁₁N₂NaO₄S

Massa Molecular 350.32

CAS Number 633-96-5

Colour Index Number 15510

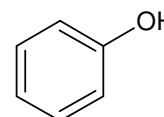


Fenol

Fórmula Molecular C₆H₅OH

Massa Molecular 94.11

CAS Number 108-95-2

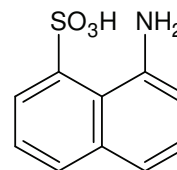


Ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico

Fórmula Molecular H₂NC₁₀H₆SO₃H

Massa Molecular 223.25

CAS Number 82-75-7

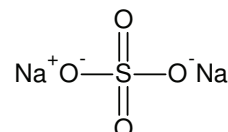


Sulfato de Sódio Anidro

Fórmula Molecular Na₂SO₄

Massa Molecular 142,04

CAS Number 7757-82-6



3.2 Montagens experimentais

Para a realização experimental dos ensaios de degradação electroquímica usaram-se duas montagens diferentes, uma instalação laboratorial e uma instalação piloto.

3.2.1 Instalação laboratorial

A instalação laboratorial, esquematizada na figura 3.1, é composta por um recipiente, com um volume útil de 200 mL, onde estão mergulhados na solução a tratar dois eléctrodos, ligados a uma fonte de alimentação, da marca GW, modelo GPS-303OD. Os ensaios realizados nesta instalação foram efectuados a diferentes velocidades de agitação, com a utilização de uma placa de agitação da marca Metrohm.

Nesta montagem utilizou-se como ânodo um eléctrodo de BDD, com uma área útil de 17,5 cm², da marca Diachem® e como cátodo uma placa de aço inoxidável. A distância entre os eléctrodos é de 1 cm.

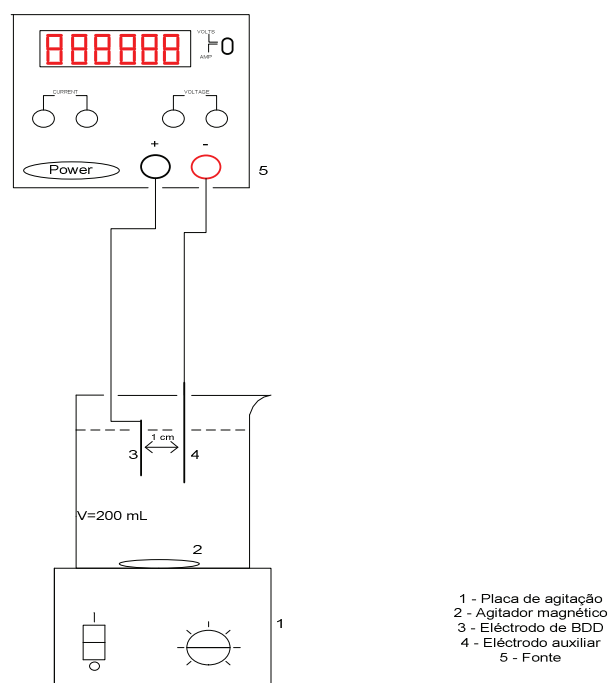


Figura 3.1: Esquema da instalação laboratorial.

3.2.2. Instalação piloto

A instalação piloto usada, cujo esquema se representa na figura 3.2, é composta por uma célula electroquímica, modelo DiaCell 100, da marca Adamant (figura 3.3), que contém 2 eléctrodos de diamante dopado com boro, de 70 cm² cada, funcionando como cátodo e como ânodo. As principais características desta célula estão descritas na tabela 3.2.

Para permitir que o regime de funcionamento da instalação fosse descontínuo, com recirculação, usou-se uma bomba centrífuga de alta pressão, modelo MHI 202 1, da marca Wilo, cujas características estão apresentadas na tabela 3.3. A instalação continha ainda um tanque de homogeneização, com um volume útil de cerca de 40 L.

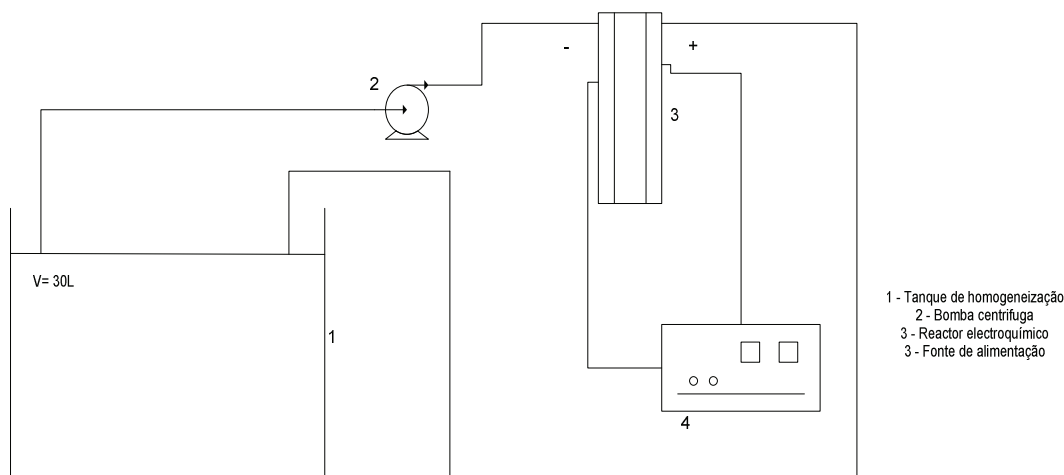


Figura 3.2 Esquema da instalação piloto



Figura 3.3: Célula electroquímica utilizada nos ensaios da instalação piloto.



Tabela 3.2: Especificações da célula electroquímica utilizada.

Substrato	
Material	p-Si, 100 mΩcm, 2 mm espessura
Diâmetro externo	100 mm
Superfície do eléctrodo	70 cm ²
Revestimento do diamante	
Espessura	1 a 3 μm
Resistividade	100 a 150 mΩcm
Dopante	Boro
Especificações	
Pressão	Até 6 bar, em soluções aquosas
Caudal	Mínimo: 150/400 L/h por compartimento Máximo: 700/1000L/h por compartimento
ΔP (18°C) (min/max)	0,3/1 bar
Temperatura (min/max)	5 a 45°C
Perfiltração (recomendado)	50 μm

Tabela 3.3: Especificações para a bomba centrífuga utilizada.

Potência	0,84 kW
Caudal _{máximo}	5 m ³ /h
Temperatura do fluido (min/max)	-15/110°C
Pressão de trabalho	10 bar
Altura manométrica	22 m
Voltagem	230 V

3.3 Condições experimentais

Nas tabelas 3.5 e 3.6 estão apresentadas, respectivamente, as condições experimentais utilizadas nos ensaios realizados na instalação laboratorial e na instalação piloto, para os diferentes compostos estudados. Todos os ensaios foram realizados na presença de um electrólito suporte, Na₂SO₄, com concentração de 5 g L⁻¹, e nos ensaios



da instalação laboratorial foram retiradas amostras de 15 em 15 minutos e nos da instalação piloto de hora a hora, tendo-se realizado análises de CQO, TOC e medidas de absorvência no ultravioleta-visível a todas as amostras recolhidas.

Tabela 3.5: Condições experimentais para os ensaios efectuados na instalação laboratorial.

Composto	Concentração inicial / ppm	Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Velocidade de agitação utilizada	Duração do ensaio	Volume de solução a tratar / mL
AO7	300	30	1, 3 e 5	2 horas	200
Fenol	300				
Ácido 8 – aminonaftaleno – 1 – sulfónico	50				

Tabela 3.6: Condições experimentais para os ensaios efectuados na instalação piloto.

Composto	Concentração inicial na solução / ppm	Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Caudais utilizados / L h ⁻¹	Duração do ensaio	Volume de solução a tratar / mL
AO7	300	30	210, 400, 500 ⁽¹⁾ e 1700 ⁽²⁾	10 horas (repartidas por 2 dias: 5 horas de ensaio por dia)	3 x 10 ⁻³
Fenol	300		200, 300, 400 e 500		
Ácido 8 – aminonaftaleno – 1 – sulfónico	50		250 e 400		

(1) Duração do ensaio de 9 horas; (2) Duração do ensaio de 5 horas.

3.4 Métodos Analíticos



3.4.1 Determinação de CQO

A CQO é usada para medição do oxigénio equivalente necessária para que a oxidação química da matéria orgânica, contida numa amostra, susceptível de ser oxidada por um oxidante forte. Os métodos mais utilizados para a determinação da CQO envolvem uma oxidação da amostra em refluxo fechado, por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico a 50%, durante duas horas, à temperatura de refluxo do ácido ($148 \pm 2^\circ\text{C}$). Nestas condições, a matéria orgânica susceptível de oxidação é oxidada a CO_2 e H_2O . Depois da oxidação, o dicromato restante é titulado e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reacção são convertidos em massa de oxigénio consumido por volume de amostra. Neste trabalho usou-se o método titrimétrico de refluxo fechado, conforme descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters. O digestor usado foi um Lovibond, modelo ET125. Em anexo encontra-se o procedimento experimental para a determinação da CQO.

3.4.2 Determinação de TOC

O carbono orgânico total (TOC) permite determinar o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra, sendo um teste rápido e de elevada sensibilidade.

Nestas determinações utilizou-se um analisador de carbono orgânico total, marca Shimadzu TOC analyzer, modelo TOC-VCPH/CPN. A amostra é injectada no interior de uma fornalha ou de um ambiente de oxidação química, onde a matéria orgânica é oxidada pelo oxigénio a CO_2 e H_2O , sendo o CO_2 produzido quantificado num analisador por infravermelho.

3.4.3 Análise por espectrofotometria de UV-VIS

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação electromagnética por muitas moléculas, quando os seus electrões se movimentam entre níveis energéticos. A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos



comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta ao infravermelho, passando pelo visível.

O espectrofotómetro permite-nos saber que quantidade de luz é absorvida a cada comprimento de onda. O conjunto das absorvências aos vários comprimentos de onda para um composto chama-se espectro de absorção e varia de substância para substância. Uma vez que, diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos identificar substâncias com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância, pela lei de Lambert-Beer.

O equipamento usado neste trabalho foi um espectrofotómetro UNiCAM He λ ios- α U.V/VIS.

Capítulo 4 - Tratamento de Resultados

Os resultados obtidos para os compostos estudados, Acid Orange 7, fenol e ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico, foram tratados seguindo uma metodologia idêntica e encontram-se, em seguida, apresentados.

4.1 Tratamento dos dados para o corante AO7

4.1.1 Instalação piloto

Análise dos dados de CQO, TOC e absorvência

Na figura 4.1 encontra-se o gráfico representativo da variação relativa da CQO ao longo do tempo, para os caudais estudados, com as respectivas equações obtidas através do ajuste de uma exponencial. A equação ajustada é idêntica à contida na tabela 2.4, para ensaios realizados em controlo difusivo, mas re-escrita na seguinte forma:

$$\frac{CQO_t}{CQO_0} = e^{-\frac{A k_m t}{V}} \quad (4.1)$$

e tendo as variáveis o significado referido na Tabela 2.4.

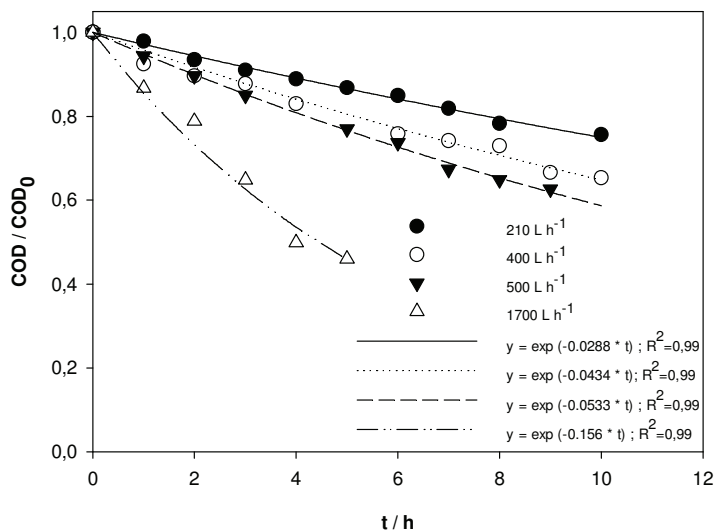


Figura 4.1: Variação da razão CQO/CQO_0 ao longo do tempo, para os ensaios de degradação electroquímica do corante AO7 efectuados a diferentes caudais: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais. $CQO_{0,média} = 398 \pm 26 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.



Através das equações obtidas para os dados experimentais da figura 4.1 e assumindo que o sistema operava sob controlo difusivo, é possível determinar os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios realizados a diferentes caudais, usando $A=70 \text{ cm}^2$ e $V=0,03 \text{ m}^3$. Na tabela 4.1 estão apresentados os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios efectuados. Como se pode verificar, o valor de k_m aumenta com o aumento da velocidade de recirculação, dando assim a entender que a hidrodinâmica do sistema é um factor muito importante no processo de degradação electroquímica do corante AO7.

Tabela 4.1: Expoentes do ajuste da eq. 4.1 aos dados experimentais para os ensaios realizados a diferentes caudais e coeficientes de transferência de massa calculados.

Caudal / L h^{-1}	Expoente da eq. 4.1 / h^{-1} (figura 4.1)	$k_m / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
210	-0,0288	3,43
400	-0,0434	5,17
500	-0,0533	6,35
1700	-0,156	18,6

Tal como já foi referido, foram efectuadas determinações de TOC para as amostras recolhidas ao longo do tempo e na figura 4.2 apresentam-se os valores da variação relativa de TOC ao longo do tempo, para os ensaios efectuados. Verifica-se um aumento de remoção de TOC com o aumento do caudal de recirculação das soluções, tal como tinha sido observado para a remoção da CQO. A figura 4.2 contém, também, o ajuste de equações lineares aos diferentes conjuntos de dados. Para os dois caudais menores esses ajustes apresentam coeficientes de correlação menores, que devem estar relacionados com erros experimentais na determinação de TOC pois, em alguns casos, verificam-se aumentos de TOC no tempo pouco prováveis.

Foram realizados espectros de absorvência no UV-Vis às amostras recolhidas ao longo do tempo e alguns dos espectros obtidos estão apresentados na figura 4.3.

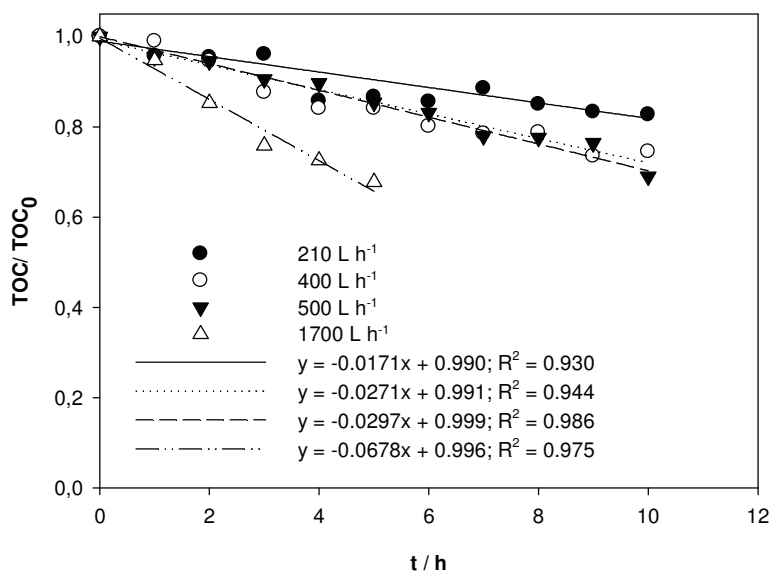


Figura 4.2: Variação da razão TOC/TOC_0 ao longo do tempo para os ensaios de degradação electroquímica do corante AO7 efectuados a diferentes caudais: Pontos - dados experimentais; linhas - ajuste de uma equação linear aos dados experimentais. $TOC_{0,médio} = 117 \pm 7 \text{ mg C L}^{-1}$

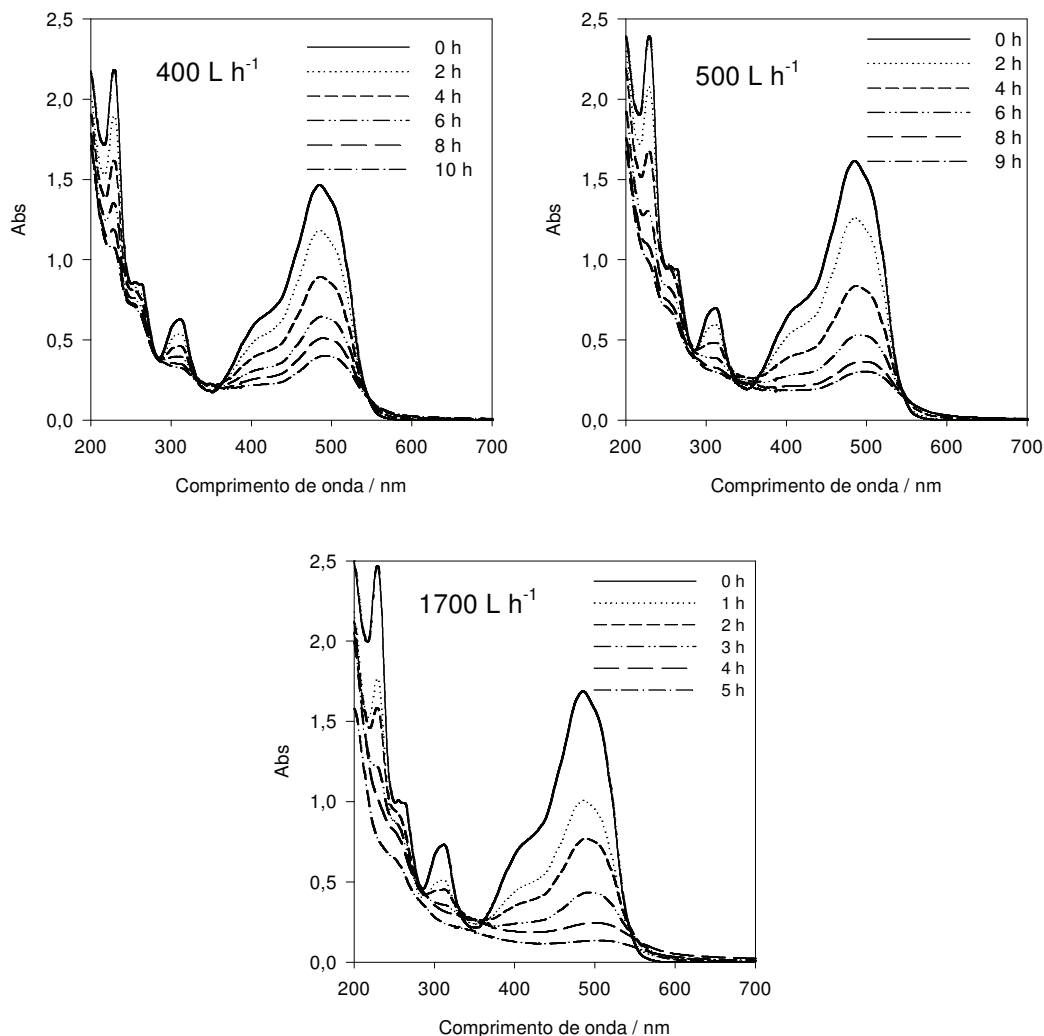


Figura 4.3: Espectros obtidos para algumas das amostras recolhidas nos ensaios efectuados a diferentes caudais de re-circulação das soluções contendo AO7 submetidas à degradação electroquímica.

Para a análise de remoção de absorvência ao longo do tempo foram escolhidos três comprimentos de onda: dois deles na zona do ultravioleta (230 e 310 nm), correspondentes aos anéis aromáticos, e outro na zona do visível (486 nm), referente à ligação azo e característico deste corante. Na figura 4.4 apresenta-se a variação relativa da absorvência ao longo do tempo para os comprimentos de onda escolhidos. Verifica-se que a redução da absorvência é superior na zona do visível, para os dois caudais em análise, o que nos leva a concluir que o primeiro passo da degradação do corante é a quebra da ligação azo, dando origem a produtos que absorvem no UV, e cuja a degradação será mais lenta. Observa-se também que a velocidade de remoção da absorvência aumenta com o caudal.

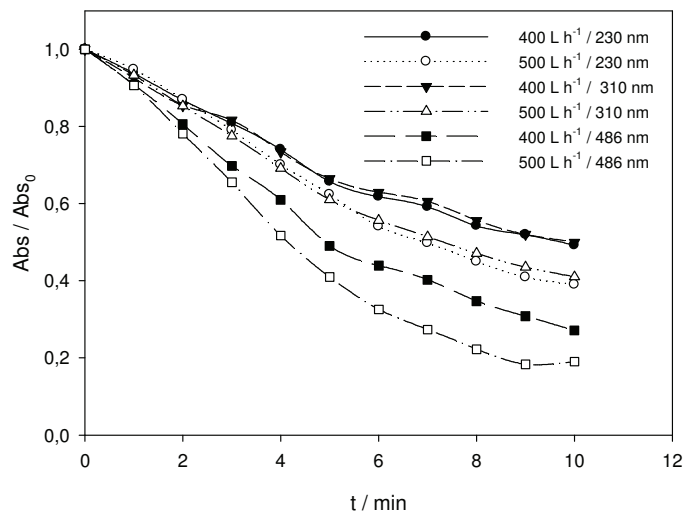


Figura 4.4: Variação da remoção relativa de absorvência, medida aos comprimentos de onda de 230, 310 e 486 nm, em função do tempo para os ensaios realizados a 400 e 500 L h⁻¹.

Na tabela 4.2 estão apresentados os valores de percentagens de remoção da CQO, do TOC e da absorvência obtidos no fim dos ensaios realizados a diferentes caudais. Através de análise dos valores obtidos pode concluir-se que o aumento do caudal provoca um aumento na percentagem de remoção de todos os parâmetros. No entanto, é também observável que a remoção de CQO ocorre mais rapidamente que a de TOC, o que significa que oxidação electroquímica não se traduz na completa mineralização dos compostos. Em relação à remoção de absorvência, também se verifica um aumento significativo da percentagem de remoção com o caudal, tanto para o caso da decomposição dos anéis aromáticos como para a quebra da ligação azo.

Tabela 4.2: Percentagens de remoção dos parâmetros CQO, TOC e absorvência para as amostras recolhidas no fim dos ensaios realizados a diferentes caudais.

Caudal / L h ⁻¹	% Remoção de CQO	% Remoção de TOC	% Remoção de absorvência		
			230 nm	310 nm	486 nm
210	24	17	46	47	64
400	35	25	51	48	73
500	37	31	61*	57*	81*
1700**	54	32	69	66	92

*Valores para 9 h de ensaio. ** Para este caudal, todos os valores correspondentes a 5 h de ensaio.

4.1.2 Instalação Laboratorial

Análise dos dados de CQO, TOC e absorvência

Na figura 4.5 está encontra-se o gráfico representativo da remoção de CQO ao longo do tempo, para as velocidades de agitação estudadas, com as respectivas equações de ajuste exponencial (equação 4.1).

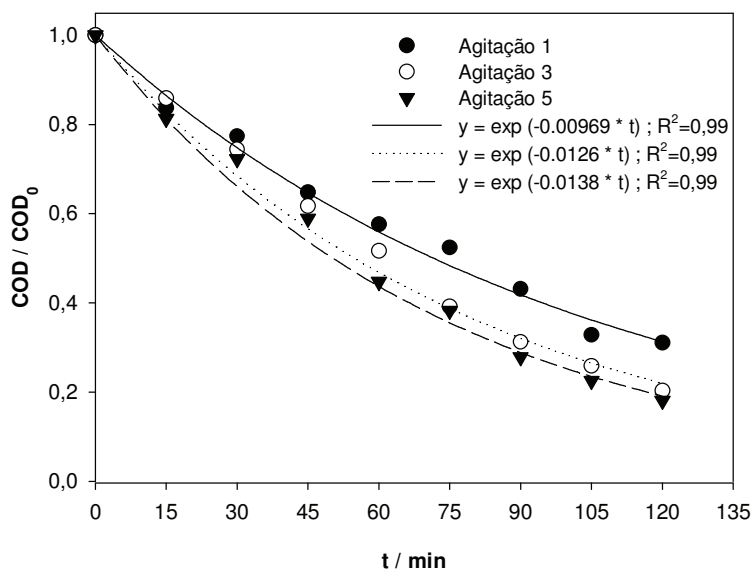


Figura 4.5: Variação da razão CQO/CQO_0 ao longo do tempo, para os ensaios de degradação electroquímica do corante AO7 efectuados a diferentes velocidades de agitação: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais. $CQO_{0,média} = 437 \pm 26 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Através das equações obtidas para os dados experimentais da figura 4.5, e assumindo que o sistema operava sob controlo difusivo, determinaram-se os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação, usando $A=17,5 \text{ cm}^2$ e $V=0,0002 \text{ m}^3$. Na tabela 4.3 estão apresentados os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios efectuados. Como se pode verificar, o valor do coeficiente de transferência de massa aumenta com o aumento da velocidade de agitação. Este comportamento é idêntico ao observado na instalação piloto relativamente ao caudal e enfatiza a importância da hidrodinâmica do sistema no processo de degradação electroquímica do corante AO7.



Tabela 4.3: Expoentes do ajuste da eq. 4.1 aos dados experimentais para os ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação e coeficientes de transferência de massa calculados .

Agitação	Expoente da eq. 4.1 / h ⁻¹ (figura 4.5)	k _m / 10 ⁻⁵ m s ⁻¹
1	-0,00969	1,85
3	-0,0126	2,41
5	-0,0138	2,63

Os resultados das determinações de TOC efectuadas para as amostras recolhidas ao longo do tempo estão representados na figura 4.6, na forma de variações relativa de TOC. Podemos observar um aumento de remoção de TOC com a velocidade de agitação das soluções, tal como tinha sido observado para a remoção da CQO. A figura 4.6 contém, também, o ajuste de equações lineares aos diferentes conjuntos de dados, com bons coeficientes de correlação.

Na figura 4.7 podem observar-se os espectros de UV-Vis obtidos para as amostra retiradas a cada 30 minutos, verificando-se uma remoção regular da absorvência com o tempo. Tal como tinha sido efectuado para os ensaios realizados a vários caudais, traçaram-se os gráficos da variação relativa da absorvência ao longo do tempo, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 586 nm, que se apresentam na figura 4.8, para os ensaios realizados a velocidades de agitação 1 e 5. Mais uma vez, as remoções de absorvência no UV são semelhantes, para uma mesma velocidade de agitação, e inferiores às do visível, e a remoção aumenta com a velocidade de agitação ao longo de todo o espectro.

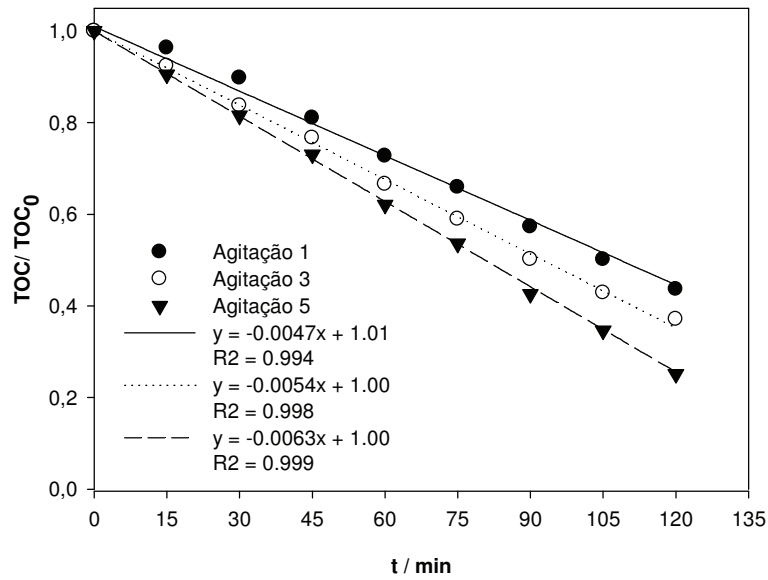


Figura 4.6: Variação da razão TOC/TOC_0 ao longo do tempo para os ensaios de degradação electroquímica do corante AO7 efectuados a diferentes velocidades de agitação: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste de uma equação linear aos dados experimentais.. $TOC_{0,médio} = 107,43 \pm 7 \text{ mg CL}^{-1}$

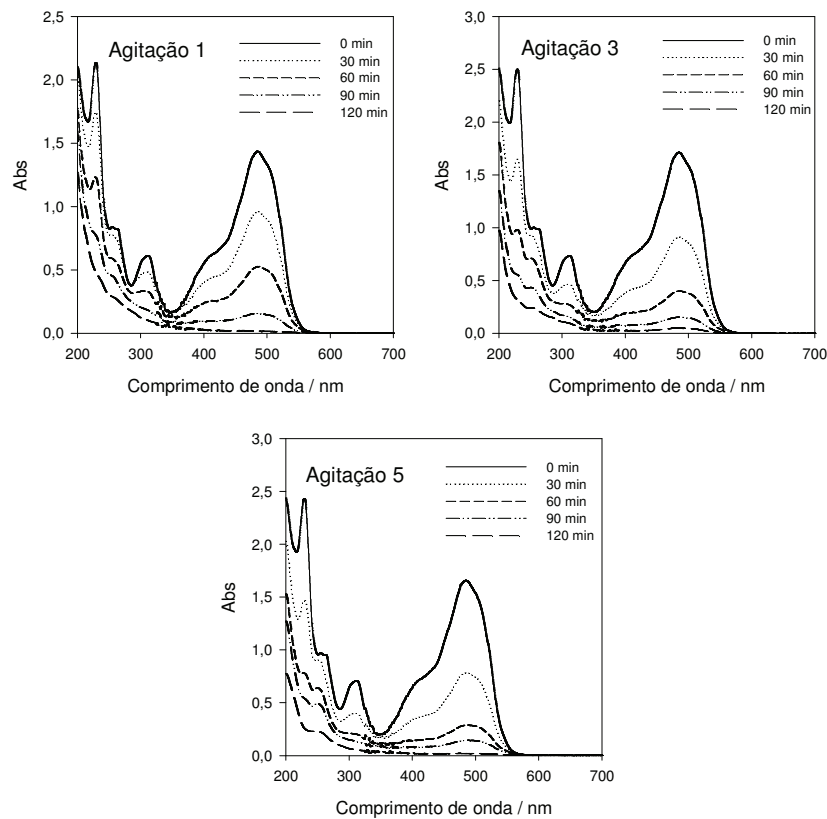


Figura 4.7: Espectros obtidos para algumas das amostras recolhidas nos ensaios de degradação electroquímica das soluções contendo AO7, efectuados a diferentes velocidades de agitação.

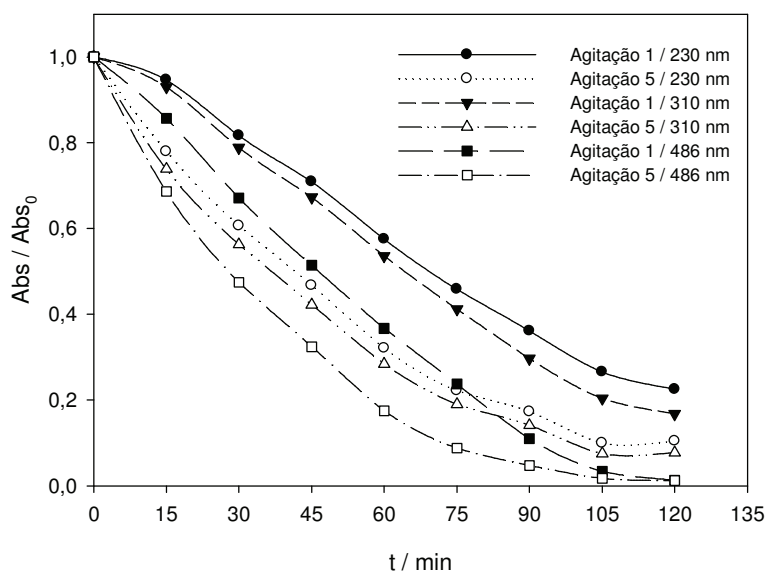


Figura 4.8: Remoção relativa de absorvência, medida aos comprimentos de onda de 230, 310 e 486 nm, em função do tempo.

Na tabela 4.4 estão apresentados os valores de percentagens de remoção da CQO, do TOC e da absorvência obtidos no fim dos ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação. Através de análise dos valores obtidos pode concluir-se que o aumento da velocidade de agitação provoca um aumento na percentagem de remoção de todos os parâmetros, tal como acontecia para a instalação piloto relativamente ao caudal. Também aqui se verifica que a remoção de CQO ocorre mais rapidamente que a de TOC, o que significa que oxidação electroquímica não se traduz na completa mineralização dos compostos. Em relação à remoção de absorvência, verifica-se um aumento significativo com a velocidade de agitação para os comprimentos de onda relativos à decomposição dos anéis aromáticos. Contudo, para o comprimento de onda relacionado com a ligação azo não se verifica qualquer variação, sendo a remoção de aproximadamente 100% para todos os ensaios, ao fim das 2 horas.



Tabela 4.4: Percentagens de remoção dos parâmetros CQO, TOC e absorvência determinados para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação.

Agitação	% Remoção de CQO	% Remoção de TOC	% Remoção de absorvência		
			230 nm	310 nm	486 nm
1	72	56	78	83	99
3	74	62	87	87	97
5	82	75	89	92	99

4.1.3 Determinação da espessura da camada limite

A determinação da espessura da camada limite envolve o conhecimento do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente de difusão ou difusividade do AO7. Uma vez que o coeficiente de transferência de massa já foi determinado, há que conhecer a difusividade. Para tal, e para que se possa usar 2.9, é preciso conhecer o valor do volume molar do composto. Este volume pode ser obtido através do programa informático ACD/ChemSketch. Contudo, o programa apenas fornece a informação do volume molar para a forma ácida do composto e, no caso do AO7, é necessário obter a difusividade para a forma de sal. Assim, com o valor do volume molar para a forma ácida do corante ($228,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e usando a 2,9 obteve-se o valor do coeficiente de difusão na forma ácida, que é $6,58 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor, juntamente com a condutividade iónica molar, λ , para o H^+ ($0,003496 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$) foi introduzido na correlação de Nernst-Haskell (Atkins, 1998):

$$D = \frac{8.928 \times 10^{-10} T(1/n_+ + 1/n_-)}{(1/\lambda_+ + 1/\lambda_-)} \quad (4.2)$$

onde n_+ e n_- são, respectivamente o número de iões de carga positiva e de carga negativa, tendo-se obtido o valor de $0,001276 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ para a condutividade iónica molar do ião AO7. A posterior utilização desta condutividade iónica molar, juntamente



com a do Na^+ ($0,00501 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$), na correlação de Nernst-Haskell permitiu obter o valor de $5,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a difusividade do AO7 na forma de sal sódico. Finalmente, com a substituição deste valor e dos coeficientes de transferência de massa, contidos nas tabelas 4.1 e 4.3, na equação 2.10, foi possível obter os valores da espessura da camada limite, apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores dos coeficientes de transferência de massa, difusividades e espessura da camada limite obtidos para os ensaios efectuados de degradação do AO7.

Agitação ou Caudal (L h^{-1})	$k_m / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\delta / 10^{-6} \text{ m}$
Ag1	1,85	5.42	29,3
Ag 3	2,41		22,5
Ag 5	2,63		20,6
210	3,43		15,8
400	5,17		10,5
500	6,35		8,53
1700	18,6		2,91

Os valores obtidos para a espessura da camada limite foram relacionados com o caudal utilizado no ensaio. A figura 4.9 apresenta o gráfico obtido para $1/\delta$ vs Caudal, verificando-se uma boa correlação. Esta variação linear do inverso da espessura da camada limite com o caudal sugere que, efectivamente, a resistência à degradação se encontra na difusão das espécies reagentes através da camada limite e que o aumento da velocidade de circulação do fluido junto ao eléctrodo tem uma influência determinante na redução da espessura desta camada.

Através da equação contida na figura 4.9 foi possível determinar os caudais equivalentes às diferentes velocidades de agitação usadas na instalação laboratorial, que se apresentam na tabela 4.6 e que também estão representados na referida figura.

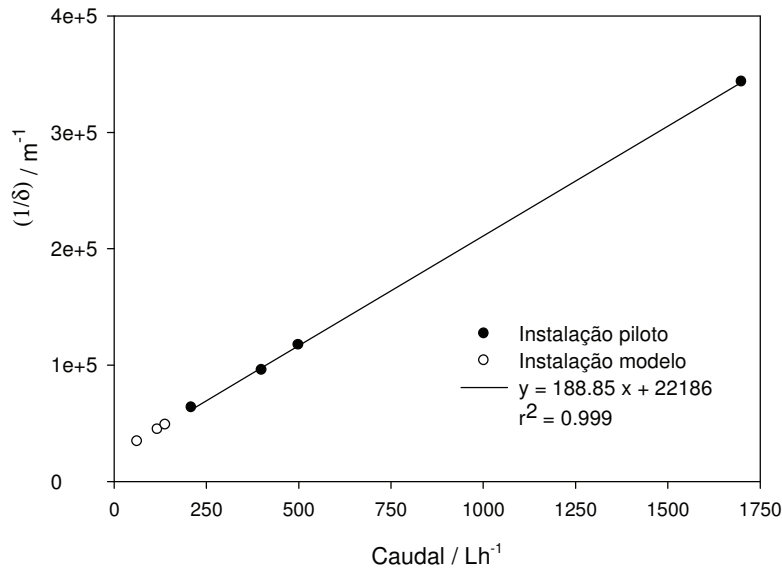


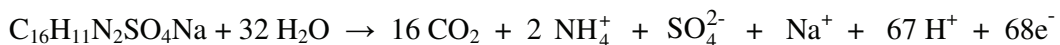
Figura 4.9: Representação do inverso da espessura da camada limite com o caudal da instalação piloto (caudais experimentais) e com os caudais equivalentes para a instalação modelo (pontos extrapolados).

Tabela 4.6: Caudais equivalentes para os ensaios efectuados na instalação laboratorial.

Agitação	1/δ / 10 ⁴ m ⁻¹	Caudais equivalentes / L h ⁻¹
1	3,4	63
3	4,4	118
5	4,9	139

4.1.4 Determinação da eficiência de combustão

A eficiência de combustão foi calculada através da equação 2.11, sendo os valores de n e x (número de electrões transferidos para o eléctrodo na reacção de combustão e o número de átomos de carbono, respectivamente) determinados através da equação:



As curvas TOC vs CQO obtidas para os ensaios realizados a diferentes caudais e a diferentes velocidades de agitação estão representados, respectivamente, nas figuras

4.10 e 411. Os declives obtidos nos ajustes lineares aos pontos experimentais contidos nessas figuras, conjuntamente com a utilização da equação 2.11, permitiram determinar a eficiência de combustão dos ensaios efectuados. Na tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos. Através da análise desses resultados, verifica-se que o aumento da velocidade de agitação provoca o aumento da eficiência de combustão, embora pouco significativo, enquanto que o aumento do caudal de recirculação provoca uma redução nos valores da eficiência de combustão.

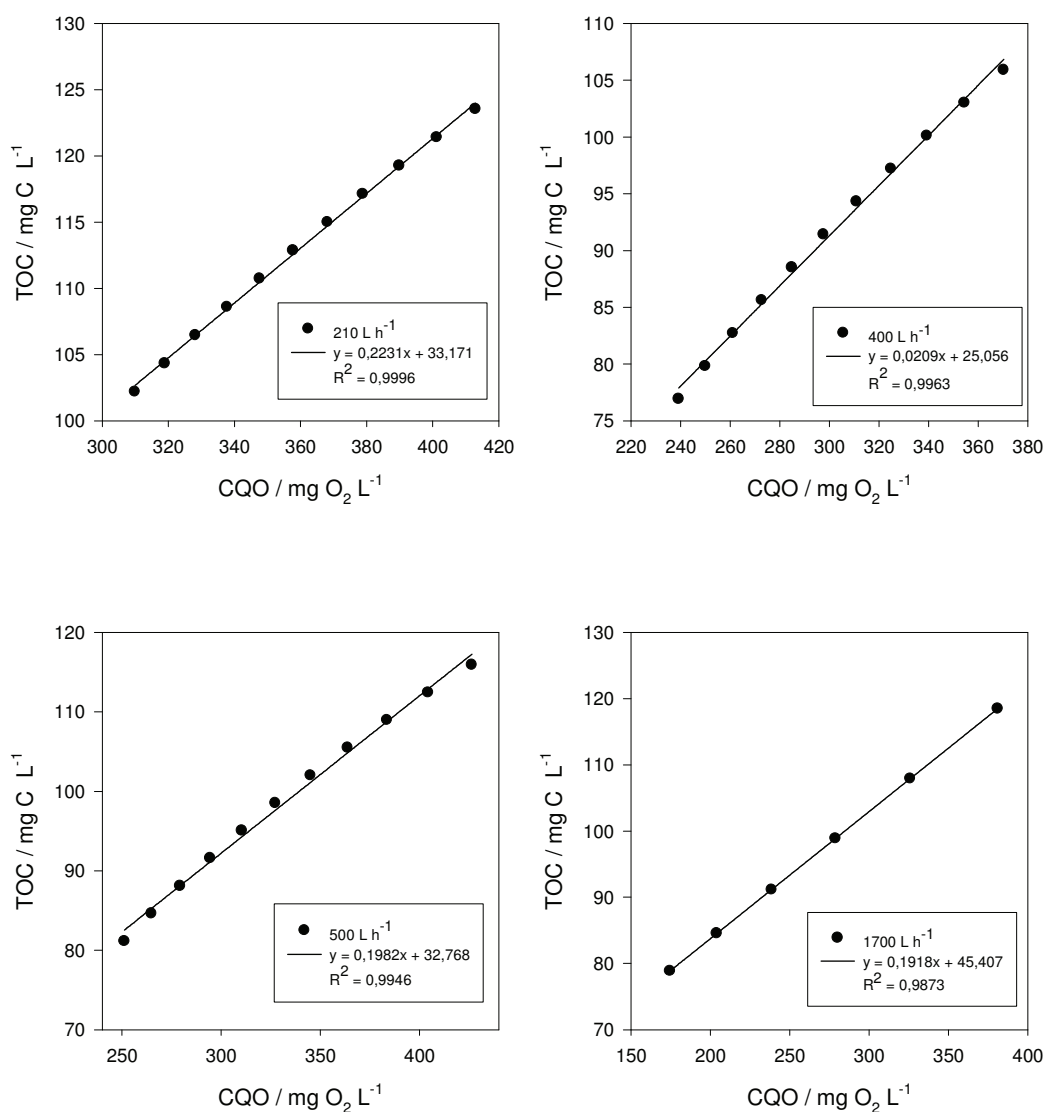


Figura 4.10 Representação dos valores de TOC vs CQO para os diferentes caudais ensaiados.

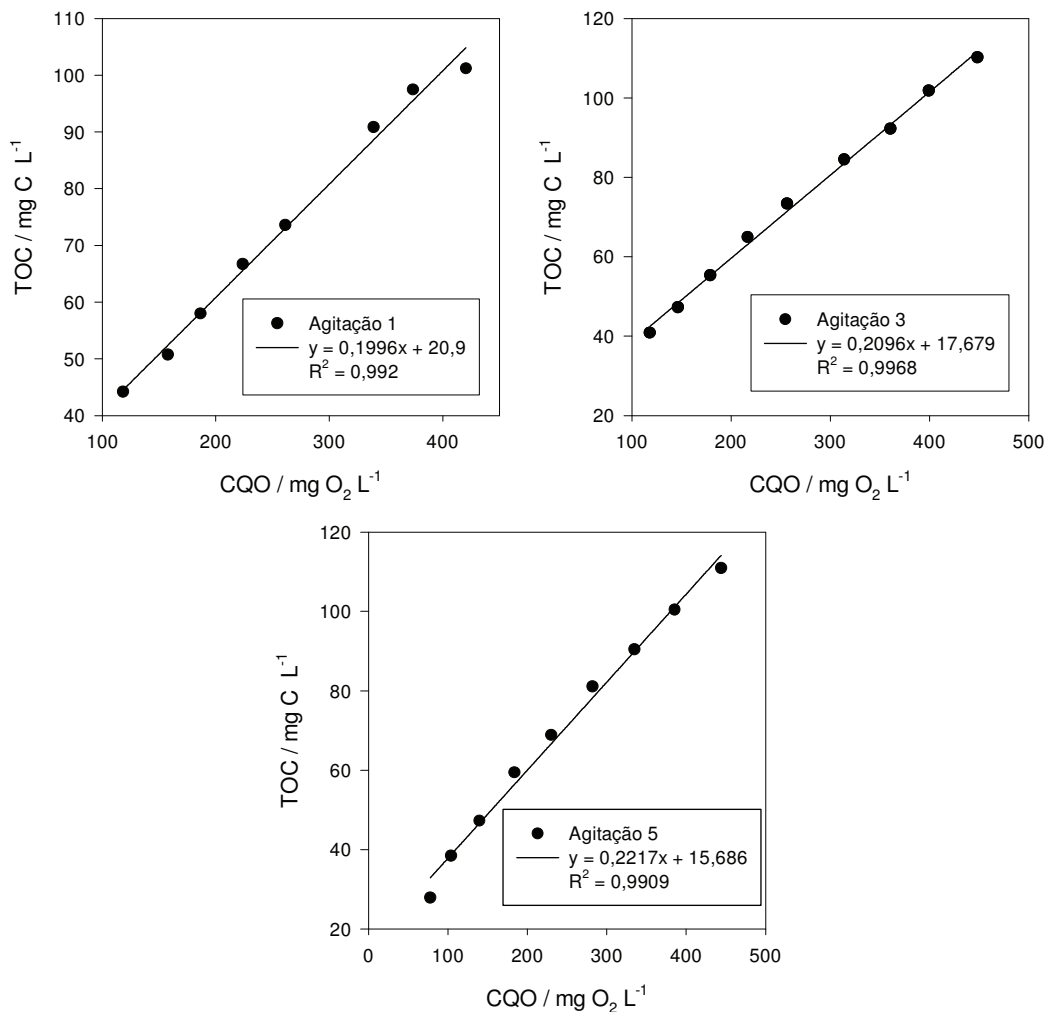


Figura 4.11 Representação dos valores de TOC vs CQO para as diferentes velocidades de agitação ensaiadas.

Tabela 4.7: Eficiência de combustão obtida para os ensaios.

Agitação ou Caudal / L h ⁻¹	n	x	Declive da recta TOC vs CQO	η_c
Ag1	68	16	0,1996	0,57
Ag 3			0,2096	0,59
Ag 5			0,2217	0,63
210			0,2231	0,62
400			0,2209	0,61
500			0,1982	0,55
1700			0,1918	0,54

4.2 Tratamento dos dados para o fenol

4.2.1 Instalação piloto

Análise dos dados de CQO, TOC e absorvência

As variações da CQO relativa ao longo do tempo, para os ensaios efectuados na instalação piloto com as soluções de fenol, estão representadas na figura 4.12. Esta figura contém também, para todos os caudais estudados, as equações obtidas através do ajuste de uma exponencial (equação 4.1). Estes ajustes permitem obter os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios realizados a diferentes caudais, assumindo que o sistema estava sob controlo difusivo e usando $A=70 \text{ cm}^2$ e $V=0,03 \text{ m}^3$. Na tabela 4.8 estão apresentados os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios efectuados. Como se pode verificar, o valor de k_m aumenta com caudal de recirculação das soluções, mostrando a importância da hidrodinâmica do sistema experimental na velocidade de oxidação electroquímica do fenol.

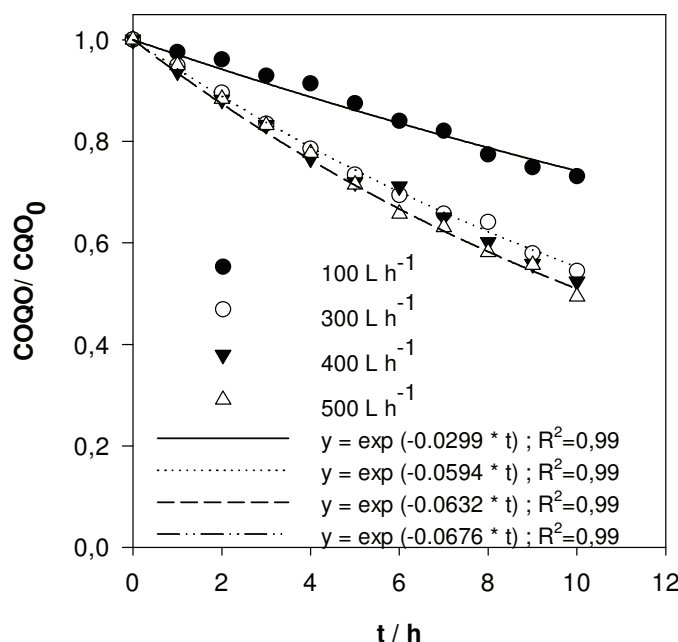


Figura 4.12: Variação da razão CQO/CQO_0 ao longo do tempo, para os ensaios de degradação electroquímica do fenol efectuados a diferentes caudais: Pontos - dados experimentais; linhas - ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais.

$$CQO_{0,média} = 687 \pm 17 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}.$$

Tabela 4.8: Expoentes do ajuste da eq. 4.1 aos dados experimentais e coeficientes de transferência de massa calculados para os ensaios realizados a diferentes caudais.

Caudal / L h ⁻¹	Expoente da eq. 4.1 / h ⁻¹ (figura 4.12)	k _m / 10 ⁻⁵ m s ⁻¹
100	-0,0228	3,56
300	-0,0594	7,07
400	-0,0632	7,52
500	-0,0676	8,05

Na figura 4.13 pode observar-se a variação relativa de TOC com o tempo, para os ensaios de degradação do fenol. Verifica-se um aumento de remoção de TOC com o aumento do caudal de recirculação das soluções, tal como tinha sido observado para a remoção da CQO. Ao contrário do verificado para o AO7, estes ajustes não são lineares, sendo uma equação do 2º grau a que melhor se ajusta aos dados experimentais.

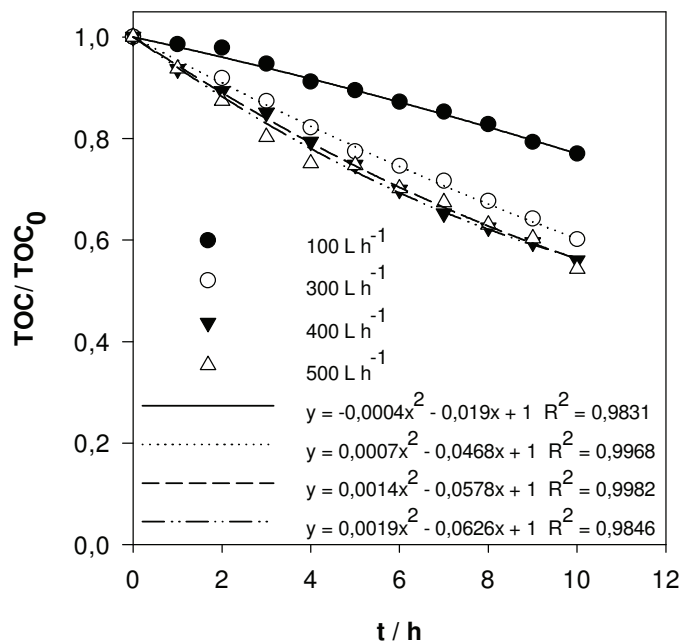


Figura 4.13: Variação da razão TOC/TOC₀ ao longo do tempo para os ensaios de degradação electroquímica do fenol efectuados a diferentes caudais: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste de uma equação linear aos dados experimentais. TOC_{0,médio}=180±4 mg C L⁻¹

Realizaram-se espectros de absorção no UV-Vis de todas as amostras recolhidas ao longo do tempo e alguns desses espectros estão apresentados na figura 4.14. Podemos observar uma remoção gradual da absorvência para os comprimentos de onda das bandas características do fenol, 211 e 270 nm. Contudo, para alguns comprimentos de onda, como, por exemplo, 240 e 290 nm, observa-se um aumento da absorvência à medida que os ensaios decorrem. Estes aumentos acontecem em simultâneo, com um aumento de turvação das soluções, que se atribui à formação de metabolitos com solubilidade reduzida.

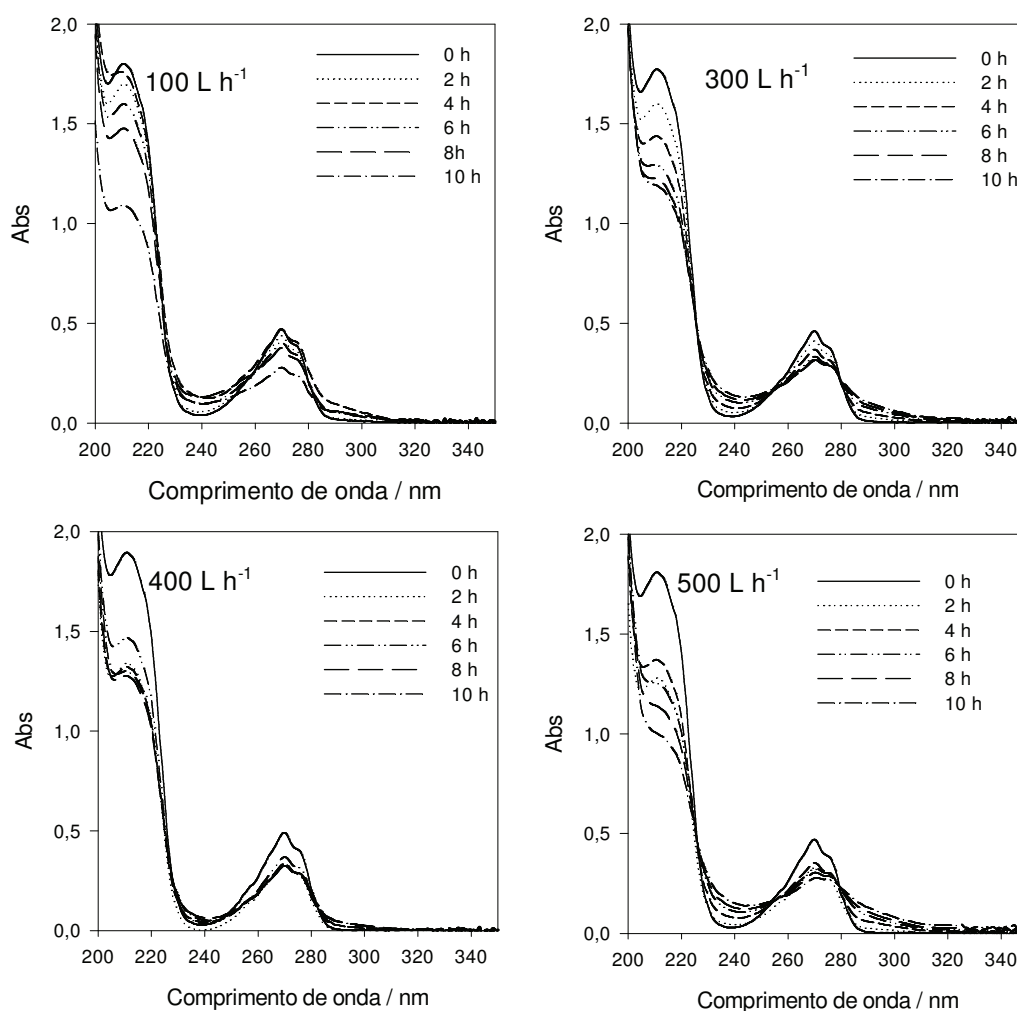


Figura 4.14: Espectros obtidos para algumas das amostras recolhidas nos ensaios de degradação electroquímica das soluções de fenol, efectuados a diferentes caudais de recirculação.

A figura 4.15 apresenta a variação relativa da absorvência ao longo do tempo para os dois comprimentos de onda característicos do fenol. Verifica-se que a remoção de absorvência aumenta com o caudal de recirculação, sendo, para cada caudal, praticamente independente do comprimento de onda, tendo em conta os c.d.o. escolhidos. Esta última observação leva-nos a concluir que ou a combustão do fenol é completa, ou os produtos formados não absorvem aos comprimentos de onda escolhidos ou absorvem de igual modo.

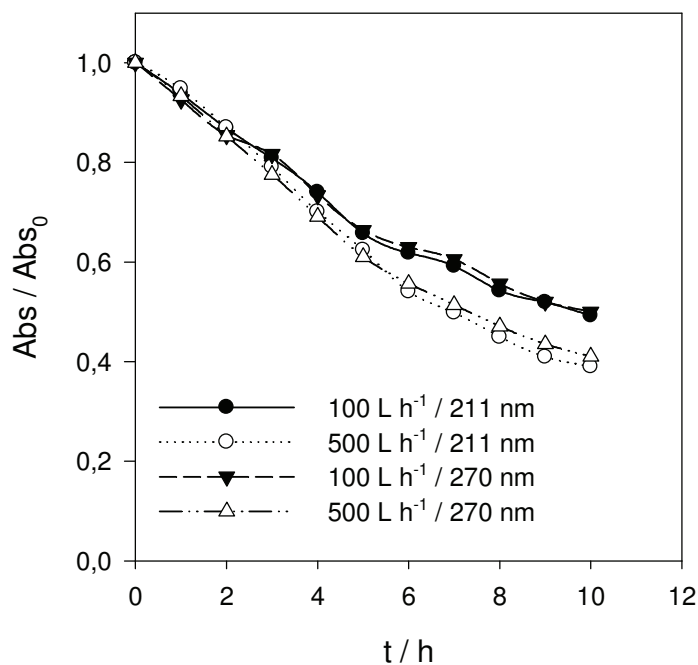


Figura 4.15: Variação da remoção relativa de absorvência com o tempo, medida aos comprimentos de onda de 211 e 270 nm, para os ensaios realizados a 100 e 500 L h⁻¹.

Na tabela 4.9 estão apresentados os valores de percentagens de remoção da CQO, do TOC e da absorvência obtidos no fim dos ensaios. Através de análise dos valores obtidos pode concluir-se que, de um modo geral, o aumento do caudal provoca um aumento na percentagem de remoção de todos os parâmetros. Verifica-se ainda que a remoção de CQO é ligeiramente superior à de TOC e inferior à de absorvência.



Tabela 4.9: Percentagens de remoção dos parâmetros determinados para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios realizados a diferentes caudais.

Caudal / L h ⁻¹	% Remoção de CQO	% Remoção de TOC	% Remoção de cor	
			211 nm	270 nm
100	27	23	39	41
300	46	40	37	36
400	48	44	54	54
500	51	46	45	41

4.2.2 Instalação Laboratorial

Análise dos dados de CQO, TOC e absorvência

Na figura 4.16 apresenta-se a variação relativa da CQO ao longo do tempo, para as velocidades de agitação usadas, com as respectivas equações de ajuste exponencial. Essas equações foram usadas para determinar os valores do coeficiente de transferência de massa para os ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação, usando $A=17,5 \text{ cm}^2$ e $V=0,0002 \text{ m}^3$. Os valores dos coeficientes de transferência de massa assim obtidos estão apresentados na tabela 4.10. Verifica-se que k_m aumenta com a velocidade de agitação. Este comportamento é idêntico ao observado na instalação piloto, relativamente ao caudal. Tal como nos casos anteriores, assumiu-se que o sistema operava sob controlo difusivo.

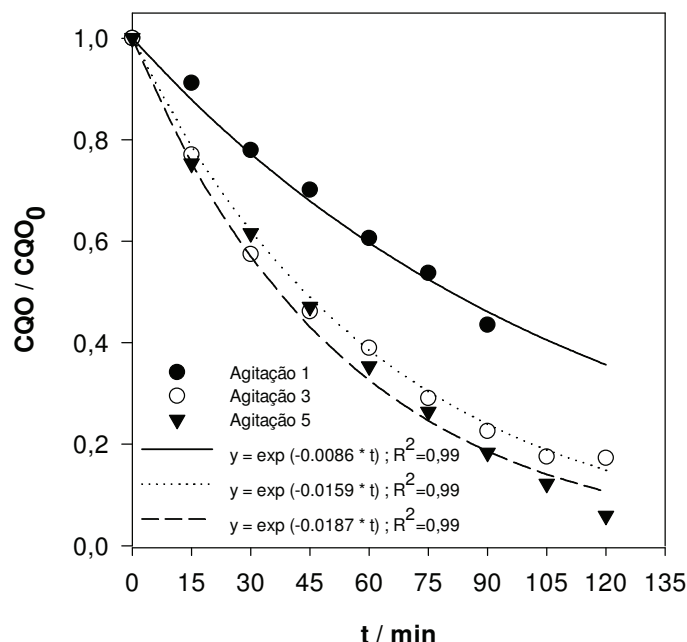


Figura 4.16: Variação da razão CQO/CQO_0 ao longo do tempo, para os ensaios de degradação electroquímica do fenol efectuados a diferentes velocidades de agitação: Pontos - dados experimentais; linhas - ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais. $CQO_{0,média} = 717 \pm 9 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Tabela 4.10: Expoentes do ajuste da eq. 4.1 aos dados experimentais, para os ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação, e coeficientes de transferência de massa calculados .

Agitação	Expoente da eq. 4.1 / h^{-1} (figura 4.16)	$k_m / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
1	-0,0086	1,64
3	-0,0159	3,03
5	-0,0187	3,56

As determinações de TOC efectuadas para as amostras recolhidas ao longo do tempo estão representadas na figura 4.17, na forma de variação relativa deste parâmetro. Verifica-se um aumento de remoção de TOC com a velocidade de agitação das soluções, tal como tinha sido observado para a remoção da CQO. A figura 4.17 contém, também, o ajuste de equações de 2º grau aos dados obtidos para os vários ensaios, com bons coeficientes de correlação.

Na figura 4.18 podem observar-se os espectros de UV-Vis obtidos para as amostras retiradas a cada 30 minutos, verificando-se uma remoção regular da absorvência com o tempo. Tal como tinha sido efectuado para os ensaios realizados a diferentes caudais, traçaram-se os gráficos da variação relativa da absorvência ao longo do tempo, para os comprimentos de onda de 211 e 270 nm, que se apresentam na figura 4.19 para as velocidades de agitação 1 e 5. Neste caso, parece existir uma maior discrepância entre as variações relativas dos valores de absorvência para uma mesma velocidade de agitação, em particular para a velocidade de agitação menor.

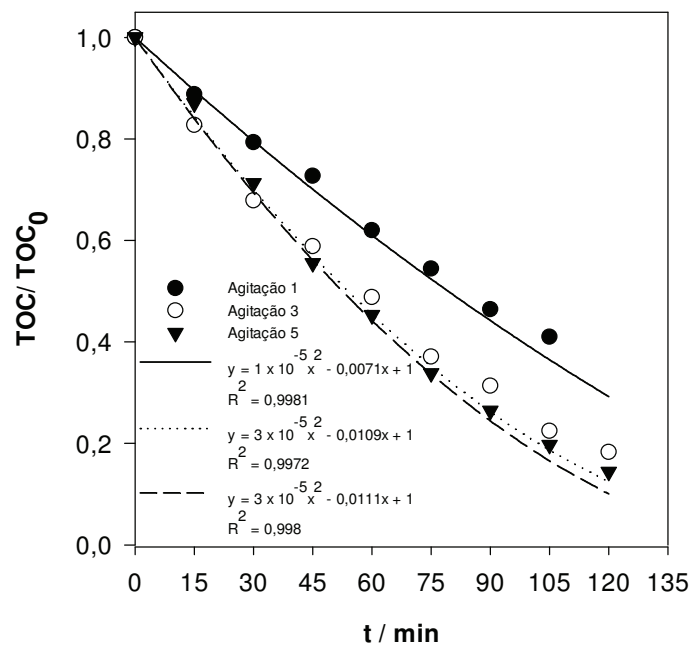


Figura 4.17: Variação da razão TOC/TOC_0 ao longo do tempo para os ensaios de degradação electroquímica do fenol efectuados a diferentes velocidades de agitação: Pontos - dados experimentais; linhas - ajuste de uma equação linear aos dados experimentais.. $TOC_{0,médio} = 191 \pm 4 \text{ mg C L}^{-1}$

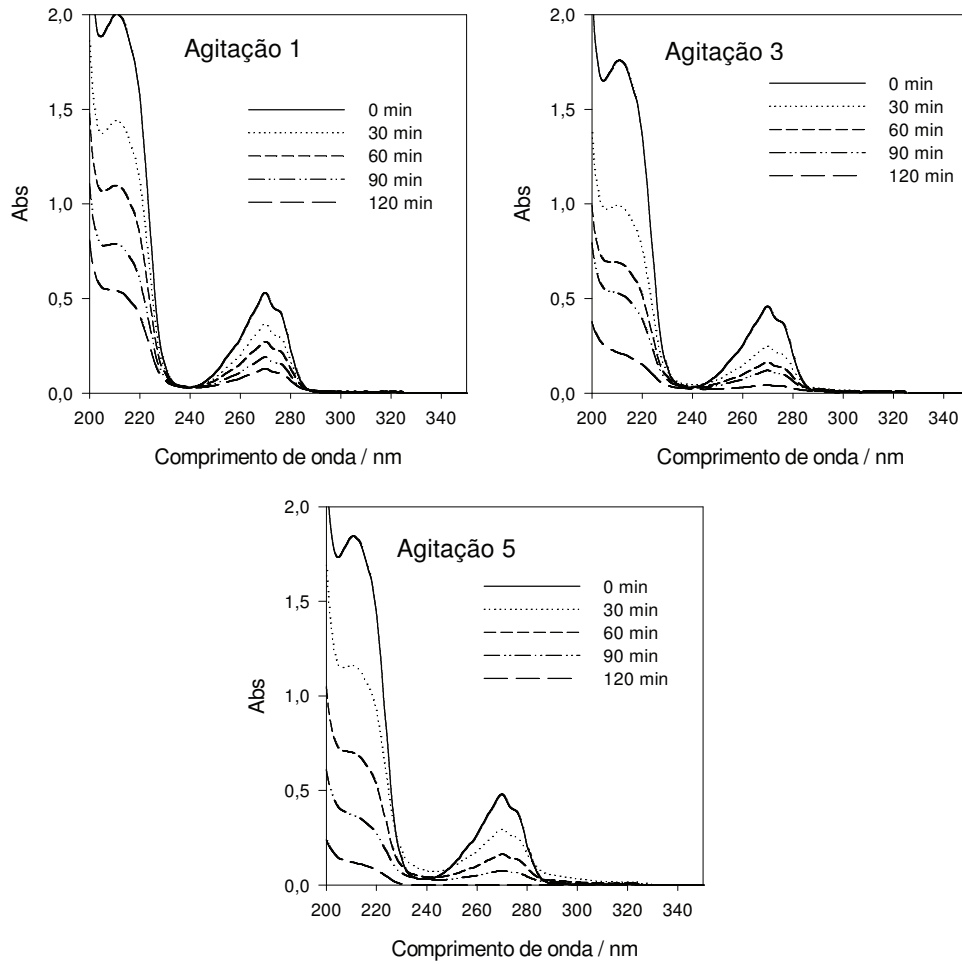


Figura 4.18: Espectros obtidos para algumas das amostras recolhidas nos ensaios efectuados a diferentes velocidades de agitação das soluções de fenol submetidas à degradação electroquímica.

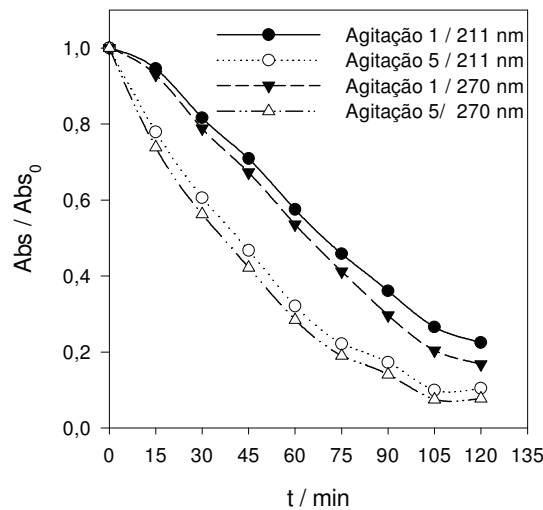


Figura 4.19: Variação da remoção relativa de absorvência, medida aos comprimentos de onda de 211 e 270 nm, em função do tempo para os ensaios realizados com agitação 1 e 5.



Os valores de percentagens de remoção da CQO, do TOC e da absorvência obtidos ao fim de 2 h de ensaio para as diferentes velocidades de agitação estão apresentados na tabela 4.11. Verifica-se que o aumento da velocidade de agitação provoca um aumento na percentagem de remoção de todos os parâmetros, tal como acontecia para a instalação piloto, relativamente à variação do caudal. Também aqui se verifica que a remoção de CQO ocorre mais rapidamente que a de TOC, o que significa que oxidação electroquímica não se traduz na completa mineralização dos compostos. Em relação à remoção de absorvência para os comprimentos de onda escolhidos, verifica-se que é muito semelhante à de CQO, para todas as velocidades de agitação usadas.

Tabela 4.11: Percentagens de remoção dos parâmetros determinados para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação.

Agitação	% Remoção de CQO	% Remoção de TOC	% Remoção de Absorvência	
			211 nm	270 nm
1	84	59	73	76
3	83	78	88	91
5	94	80	94	97

4.2.3 Determinação da espessura da camada limite

O volume molar do fenol foi obtido através do programa informático ACD/ChemSketch, sendo o valor obtido de $87,8 \text{ mL mol}^{-1}$. O valor para a difusividade do fenol, obtida através da equação 2.9, foi de $1,16514 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor, conjuntamente com os valores dos coeficientes de transferência de massa contidos nas tabelas 4.8 e 4.10, permitiram, usando a equação 2.10, obter os valores da espessura da camada limite, apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 Valor da difusividade e dos coeficientes de transferência de massa e da espessura da camada limite obtidos para os ensaios de degradação do fenol .

Agitação / Caudal $L h^{-1}$	$k_m / \times 10^{-5} m s^{-1}$	$D / \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$	$\delta / \times 10^{-5} m^{-1}$
Ag 1	1,64	1,16514	7,11
Ag 3	3,03		3,85
Ag 5	3,56		3,27
100	3,56		3,27
300	7,07		1,65
400	7,52		1,55
500	8,05		1,45

Os valores obtidos para a espessura da camada limite foram relacionados com os caudais utilizados nos ensaios. A figura 4.20 apresenta o gráfico obtido para $1/\delta$ vs Caudal ($L h^{-1}$), verificando-se que a função que melhor se ajusta aos dados é a logarítmica. Esta variação não linear do inverso da espessura da camada limite com o caudal, ao contrário do que se tinha observado para o AO7, sugere que a resistência à degradação não é só devida à difusividade das espécies reagentes através da camada limite, sendo, talvez, a contra-difusão dos metabolitos formados um factor a ter em conta. De qualquer modo, verificou-se também aqui que o aumento da velocidade de circulação do fluido junto ao eléctrodo tem uma influência determinante na redução da espessura desta camada.

Através da equação representada na figura 4.20 e proveniente do ajuste da função logarítmica aos pontos experimentais foi possível determinar os caudais equivalentes às diferentes velocidades de agitação usadas na instalação modelo, que se apresentam na tabela 4.13 e que também estão representados na referida figura.

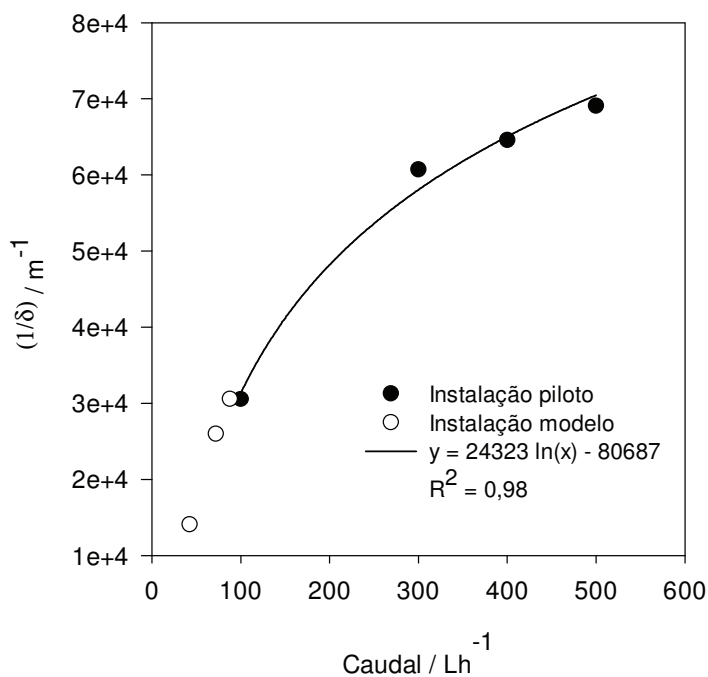


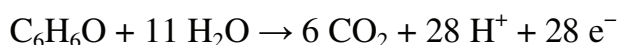
Figura 4.20: Representação do inverso da espessura da camada limite em função do caudal de recirculação na instalação piloto (caudais experimentais) e dos caudais equivalentes para a instalação modelo (pontos extrapolados).

Tabela 4.13: Caudais equivalentes para os ensaios efectuados na instalação modelo.

Agitação	1/δ / 10 ⁴ m ⁻¹	Caudais equivalentes L h ⁻¹
1	1,41	42,5
3	2,60	71,8
5	3,06	87,8

4.2.4 Determinação da eficiência de combustão

Para a determinação da eficiência de combustão, calculada através da equação 2.11, são necessários os valores de n e x (número de electrões transferidos para o eléctrodo na reacção de combustão completa e o número de átomos de carbono, respectivamente) que podem ser tirados da equação de combustão do fenol:



As curvas TOC vs CQO obtidas para os ensaios realizados a diferentes caudais e a diferentes velocidades de agitação estão representados, respectivamente, nas figuras 4.21 e 422. Os declives obtidos nos ajustes lineares aos pontos experimentais contidos nessas figuras, conjuntamente com a utilização da equação 2.11, permitiram determinar a eficiência de combustão do fenol nos ensaios efectuados. Na tabela 4.14 apresentam-se os valores determinados. Dentro de cada um dos grupos de ensaios, observa-se uma maior eficiência de combustão para valores intermédios de velocidade de agitação e de caudal de recirculação. Este facto pode estar relacionado com uma maior difusividade de espécies intermédias formadas que, devido a uma redução mais drástica da espessura da camada limite, “abandonam” com mais facilidade a zona de reacção, fazendo com que a combustão não seja tão completa.

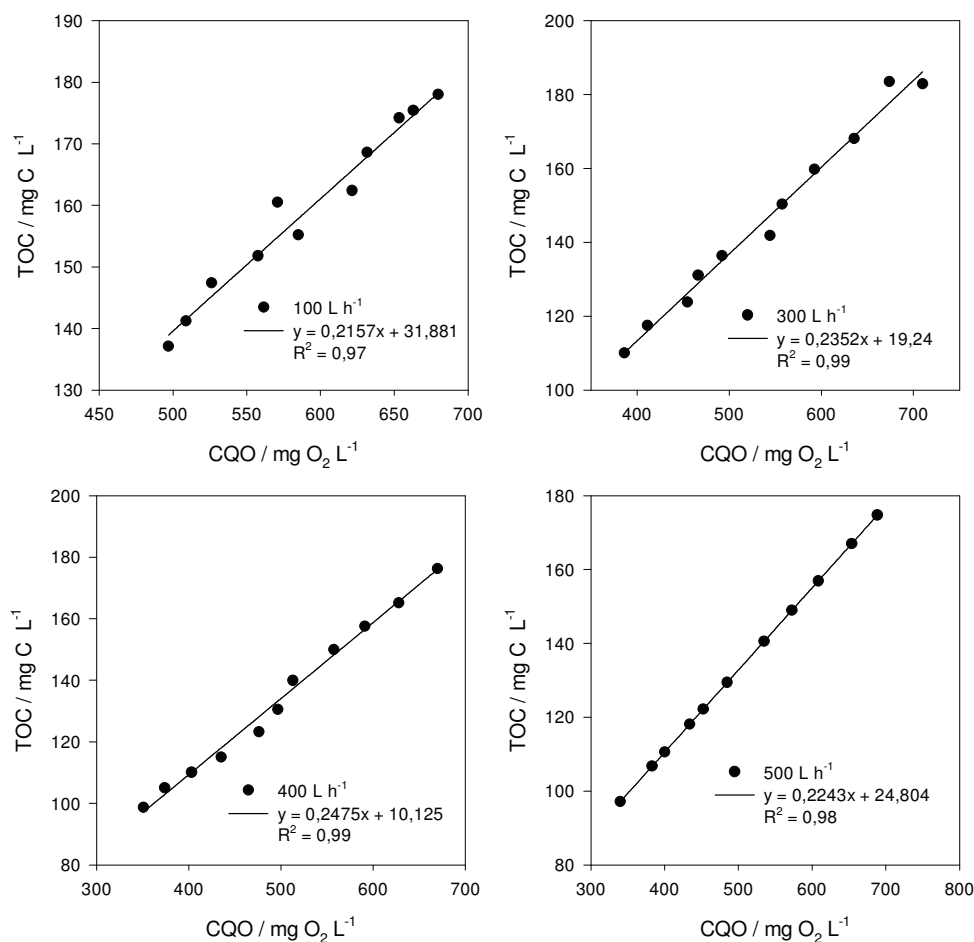


Figura 4.21: Representação dos valores de TOC vs CQO para os diferentes caudais ensaiados.

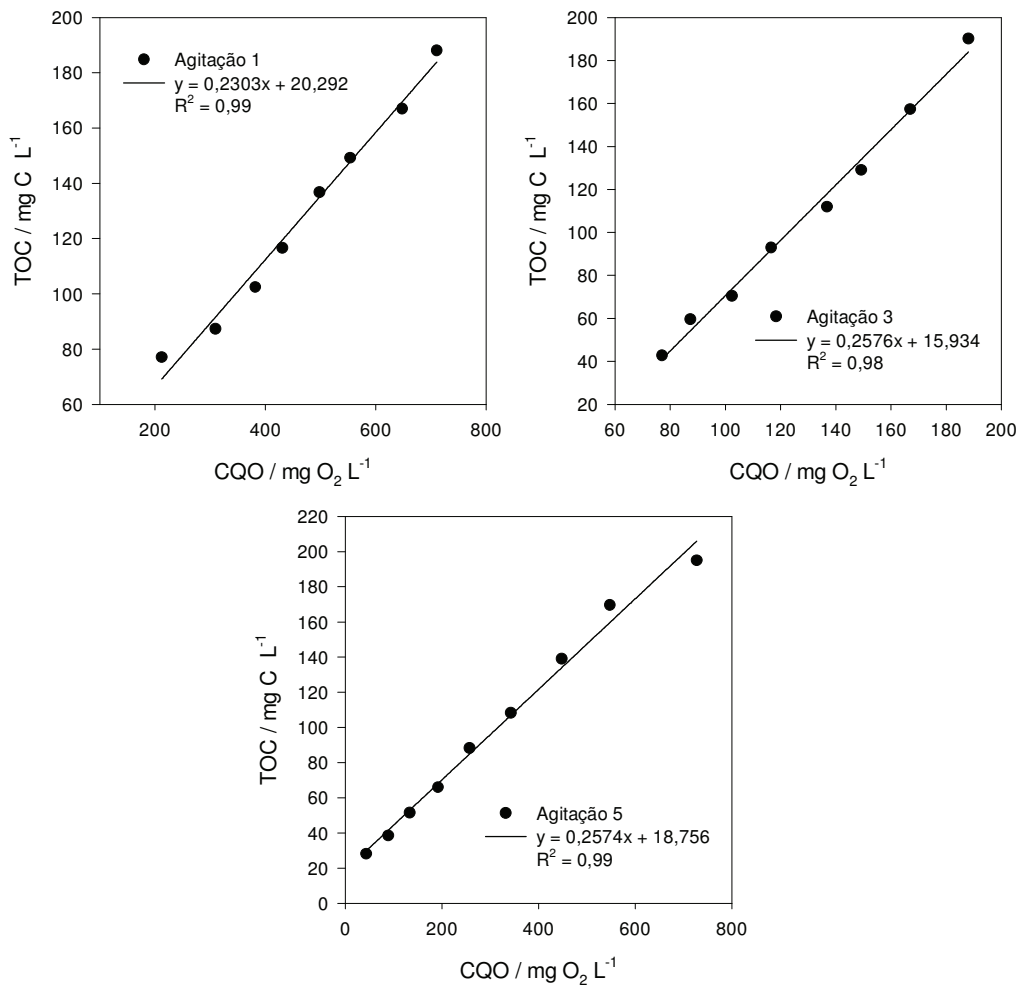


Figura 4.22: Representação dos valores de TOC vs CQO para as diferentes velocidades de agitação ensaiados.

Tabela 4.14: Eficiência de combustão obtida para os ensaios de degradação do fenol.

Agitação / Caudal (L h ⁻¹)	n	x	Declive da recta TOC vs CQO	η_c
1	28	6	0,2303	0,72
3			0,2576	0,80
5			0,2574	0,80
100			0,2157	0,67
300			0,2352	0,73
400			0,2475	0,77
500			0,2243	0,70



4.3 Tratamento dos dados para o ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico

4.3.1 Instalação piloto

Análise dos dados de CQO, TOC e absorvência

As variações da CQO relativa ao longo do tempo, para os ensaios efectuados na instalação piloto com as soluções de ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico, estão representadas na figura 4.23. Esta figura contém também, para os dois caudais de recirculação utilizados, as equações obtidas através do ajuste de uma exponencial (equação 4.1). Estes ajustes apresentam coeficientes de correlação muito baixos uma vez que a dispersão dos pontos é muito grande. Pensa-se que esta variação tão irregular se deve essencialmente a dois factores:

- A amina em estudo tem uma solubilidade reduzida e é de difícil dissolução. Assim, optou-se por preparar soluções de concentração bastante inferior às concentrações usadas no estudo do AO7 e do fenol e, como a baixas concentrações estão associados valores de CQO reduzidos, qualquer pequeno erro experimental na determinação da CQO introduz um erro relativo muito elevado e uma variação irregular deste parâmetro.
- Este tipo de compostos tende a dar origem à formação de substâncias poliméricas durante a oxidação anódica. Estas substâncias têm tendência para serem adsorvidas sobre a superfície do ânodo, polarizando-o e passivando-o, impedindo o bom andamento da oxidação. Para evitar estas situações, a instalação piloto usada possui eléctrodos de BDD como ânodo e como cátodo, para que a inversão da polaridade possa ser feita com regularidade, despolarizando o ânodo. Contudo, esta capacidade do equipamento só foi usada para o ensaio realizado a 400 L h^{-1} , uma vez constatada a dispersão de pontos obtida durante o ensaio a 250 L h^{-1} . Deste modo, os primeiros pontos do 2º ensaio parecem dispor-se sobre a exponencial. Contudo, os erros experimentais devidos ao valor reduzido da CQO dos pontos seguintes prevaleceram, voltando a verificar-se uma dispersão elevada dos pontos.

Apesar das razões apontadas, os ajustes efectuados foram usados para obter os valores do coeficiente de transferência de massa médios para os dois ensaios, mais uma vez assumindo que o sistema estava sob controlo difusivo e usando $A=70 \text{ cm}^2$ e $V=0,03 \text{ m}^3$, e encontram-se na tabela 4.15.

Às amostras recolhidas ao longo do tempo efectuaram-se também determinações de TOC, cuja variação relativa com o tempo se encontra na figura 4.24. Mais uma vez, verifica-se uma dispersão elevada dos pontos e, ao contrário do que se verificou em todos os ensaios anteriores, a remoção de TOC diminui com a aumento do caudal de recirculação, sugerindo que um aumento do caudal se traduz por uma redução na eficiência da combustão, visto a CQO e o TOC terem variações opostas com a variação do caudal.

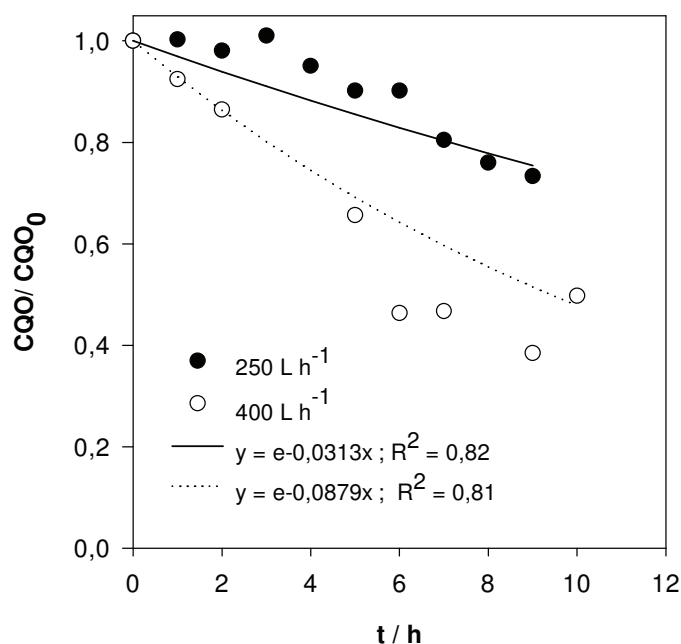


Figura 4.23: Variação da razão CQO/CQO_0 ao longo do tempo, para os ensaios de degradação electroquímica do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico efectuados a diferentes caudais de recirculação: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais. $CQO_{0,média}=75\pm 2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Tabela 4.15: Expoentes do ajuste da eq. 4.1 aos dados experimentais e coeficientes de transferência de massa calculados para os ensaios realizados a diferentes caudais.

Caudal / L h ⁻¹	Expoente da eq. 4.1 / h ⁻¹ (figura 4.23)	k _m / 10 ⁻⁵ m s ⁻¹
250	-0,0313	3,73
400	-0,0879	10,5

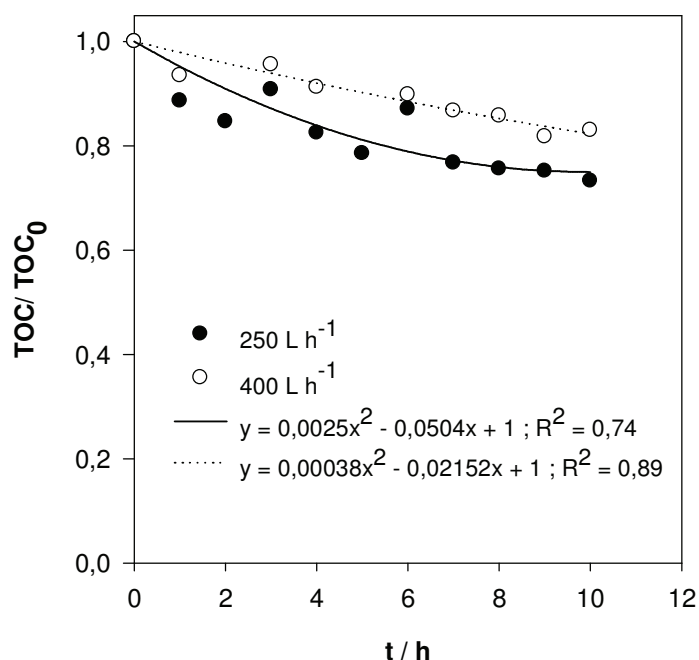


Figura 4.24: Variação da razão TOC/TOC₀ ao longo do tempo para os ensaios de degradação electroquímica do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico efectuados a diferentes caudais: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste de uma equação linear aos dados experimentais. TOC_{0,médio}=24±3 mg C L⁻¹

Realizaram-se espectros de absorvência no UV-Vis a todas as amostras recolhidas ao longo do tempo e alguns desses espectros estão apresentados na figura 4.25. Como se pode verificar, também os espectros apresentam uma variação irregular com o tempo, sendo ainda bastante diferentes entre si. Observa-se uma quase ausência de bandas bem definidas, facto que deve estar relacionado com a turvação que se observava nas amostras, crê-se que devido à formação de intermediários de baixa solubilidade. Estas irregularidades estão bem patentes na figura 4.26, onde se apresenta a variação relativa da absorvência ao longo do tempo para três comprimentos de onda escolhidos, 222, 249 e 289 nm.

Na tabela 4.16 estão apresentados os valores de % remoção da CQO, do TOC e da absorvência obtidos no fim dos ensaios, verificando-se para este último parâmetro valores de remoção negativos, pois mesmo ao fim de 10 h de ensaio, para o caudal menor, a absorvência a 289 nm era superior à inicial.

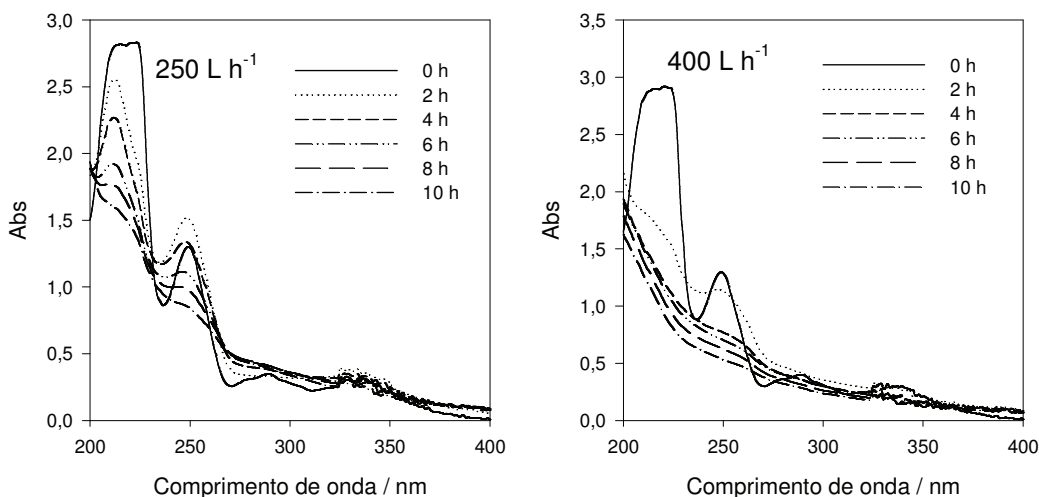


Figura 4.25: Espectros obtidos para algumas das amostras recolhidas nos ensaios de degradação electroquímica das soluções contendo ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico, efectuados a diferentes caudais de recirculação.

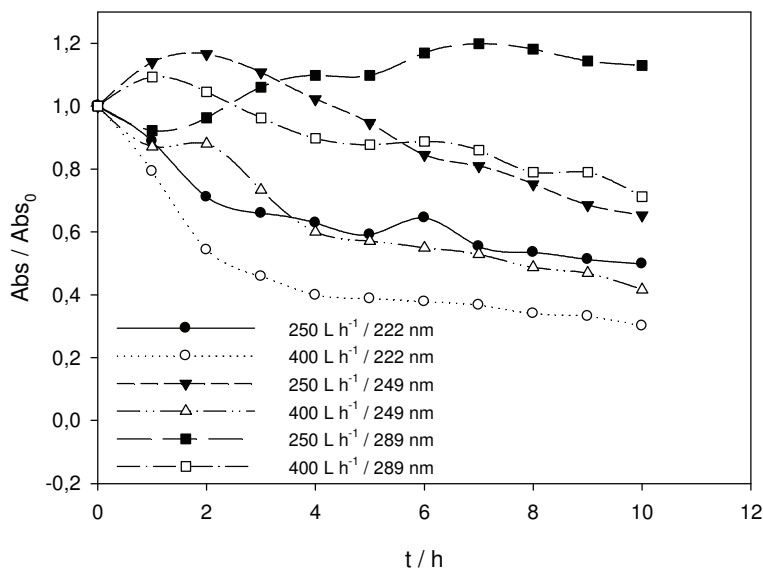


Figura 4.26: Variação da remoção relativa de absorvência com o tempo, medida aos comprimentos de onda de 222, 249 e 289 nm, para os ensaios realizados a 250 e 400 L h⁻¹.



Tabela 4.16: Percentagens de remoção dos parâmetros determinados para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios realizados a diferentes caudais.

Caudal / L h ⁻¹	% Remoção de CQO	% Remoção de TOC	% Remoção de absorvência		
			222 nm	249 nm	289 nm
250	31	27	50	35	-12*
400	50	20	70	58	29

* Como se pode observar através da figura 4.25, durante o processo de degradação da amina verificou-se um aumento do valor de absorvência nos 289 nm.

4.3.2 Instalação Laboratorial

Análise dos dados de CQO, TOC e absorvência

Na figura 4.27 apresenta-se a variação relativa da CQO ao longo do tempo, para as diferentes velocidades de agitação usadas, com as respectivas equações de ajuste exponencial. Também neste caso se observa uma dispersão elevada dos pontos experimentais. As equações representadas na figura 4.27 foram usadas para determinar os valores dos coeficientes de transferência de massa para os ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação, usando $A=17,5 \text{ cm}^2$ e $V=0,0002 \text{ m}^3$, que estão apresentados na tabela 4.17. Observa-se um aumento do k_m com a velocidade de agitação.

As determinações de TOC efectuadas para as amostras recolhidas ao longo do tempo estão representadas na figura 4.28, na forma de variação relativa deste parâmetro. Constata-se uma alternância dos pontos relativos às velocidades de agitação 1 e 3, embora as linhas de ajuste apontem para resultados diferentes. De qualquer modo, a velocidade de remoção do TOC aumenta com a agitação, ao contrário do que se verificou para os ensaios realizados na instalação piloto relativamente ao caudal.

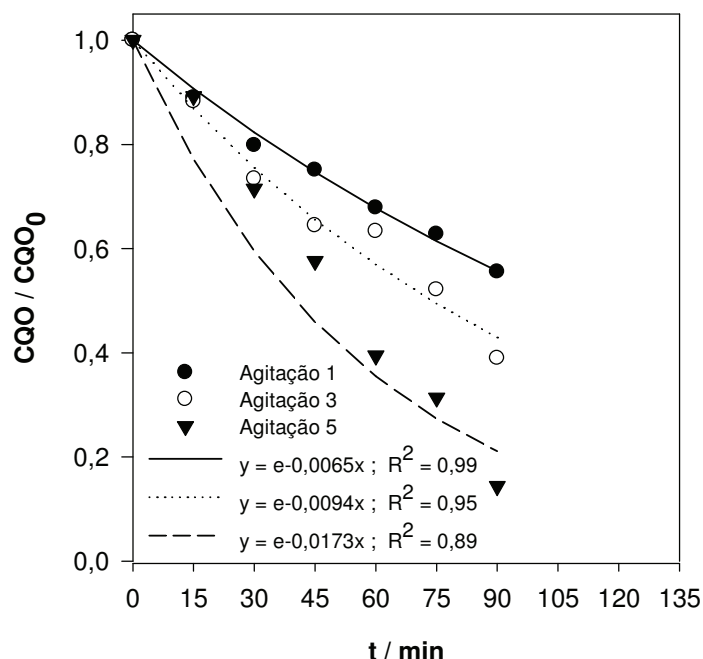


Figura 4.27: Variação da razão CQO/CQO_0 ao longo do tempo, para os ensaios de degradação electroquímica do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico efectuados a diferentes velocidades de agitação: Pontos - dados experimentais; linhas - ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais. $CQO_{0,média} = 87 \pm 13 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Tabela 4.17: Expoentes do ajuste da eq. 4.1 aos dados experimentais para os ensaios realizados a diferentes velocidades de agitação e coeficientes de transferência de massa calculados.

Agitação	Expoente da eq. 4.1 / h^{-1} (figura 4.27)	$k_m / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
1	-0.0065	1,24
3	-0.0094	1,79
5	-0.0173	3,30

Na figura 4.29 podem observar-se os espectros de UV-Vis obtidos para as amostras retiradas a cada 30 minutos, verificando-se que à medida que se aumenta a velocidade de agitação a diminuição da absorvência com o tempo adquire um andamento mais regular. Esse aspecto está bem visível na figura 4.30, onde se representa a variação da remoção relativa da absorvência com o tempo para as duas velocidades de agitação extremas. Na realidade, ao fim de 2 horas de ensaio a remoção

de absorvência é igual para os 3 comprimentos de onda em análise. Este aspecto poderá querer dizer que ou a combustão é muito elevada, ou a remoção está a acontecer por um mecanismo de precipitação do soluto ou ainda que os metabolitos formados não absorvem ou absorvem de igual modo aos c.d.o. em análise. Observando a figura 4.29, Agitação 5, das sugestões apontadas a primeira e a última parecem ser as mais viáveis.

Os valores das percentagens de remoção da CQO, do TOC e da absorvência obtidos ao fim de 2 h de ensaio, para as diferentes velocidades de agitação, estão apresentados na tabela 4.18. As remoções de absorvência são sempre superiores às de CQO que, com excepção de um dos valores, são também superiores às de TOC. De um modo geral, a remoção de qualquer um dos parâmetros em estudo aumenta com a agitação.

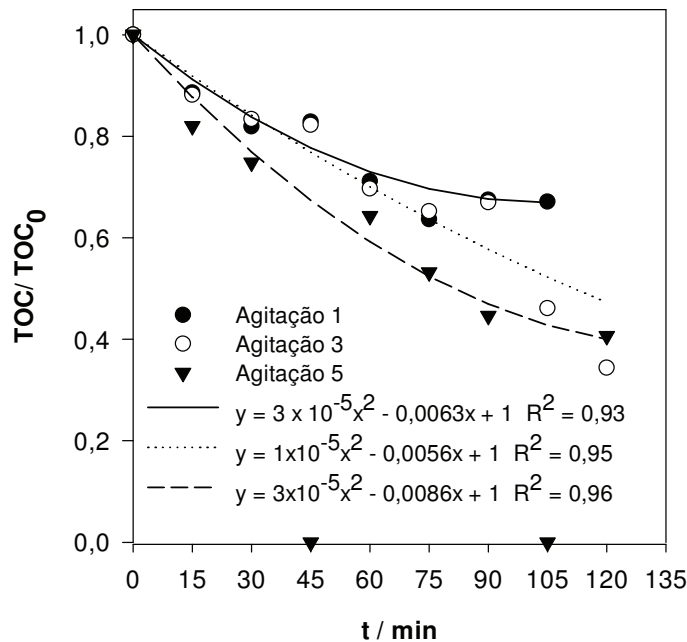


Figura 4.28: Variação da razão TOC/TOC_0 ao longo do tempo para os ensaios de degradação electroquímica do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico efectuados a diferentes velocidades de agitação: Pontos - dados experimentais; linhas – ajuste de uma equação linear aos dados experimentais. $TOC_{0,médio} = 23,8 \pm 0,4 \text{ mg C L}^{-1}$

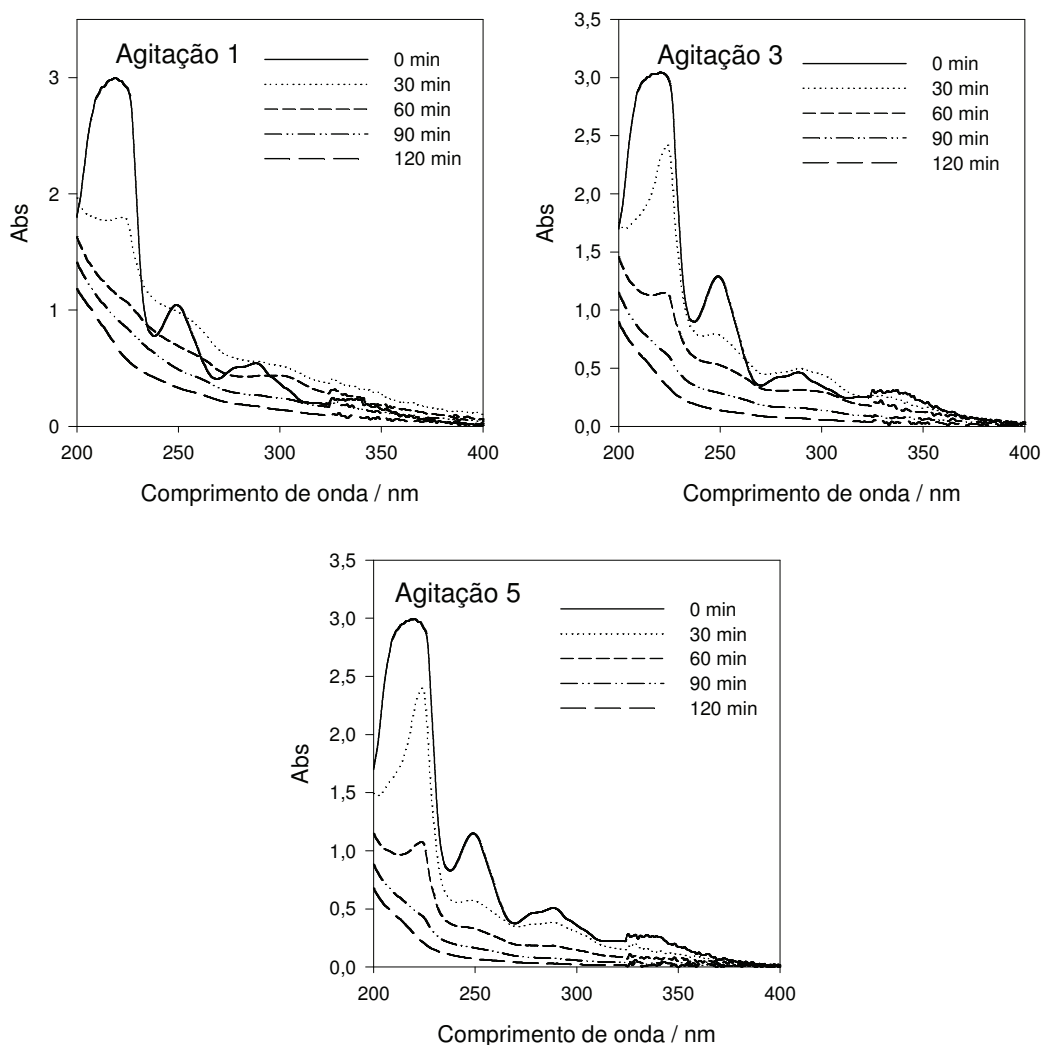


Figura 4.29: Espectros obtidos para algumas das amostras recolhidas nos ensaios efectuados a diferentes velocidades de agitação das soluções contendo ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico submetidas à degradação electroquímica.

Tabela 4.18: Percentagens de remoção dos parâmetros determinados para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios realizados a diferentes caudais.

Agitação	% Remoção de CQO	% Remoção de TOC	% Remoção de absorvência		
			222 nm	249 nm	289 nm
1	59	49	79	68	68
3	58	65	88	89	85
5	65	59	92	94	94

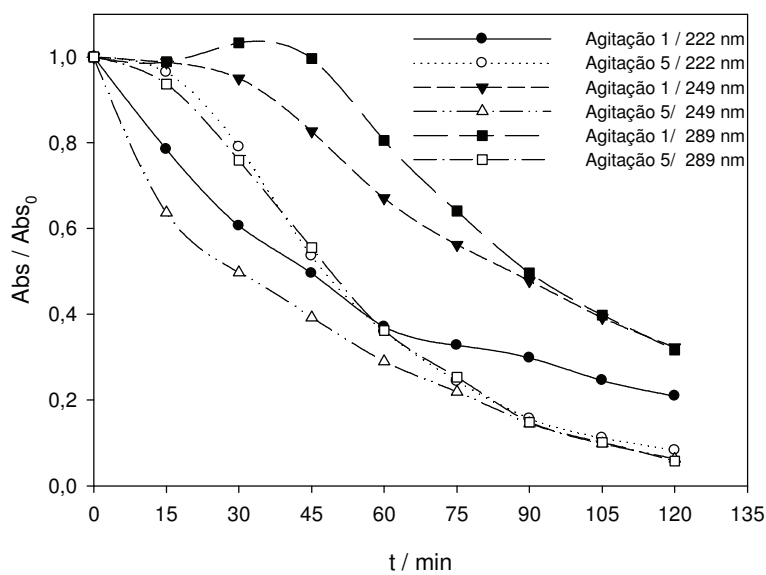


Figura 4.30: Variação da remoção relativa de absorvência, medida aos comprimentos de onda de 222, 249 e 289 nm, em função do tempo para os ensaios realizados com agitação 1 e 5.

4.3.3 Determinação da espessura da camada limite

O volume molar do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico foi obtido através do programa informático ACD/ChemSketch, sendo o valor obtido de $148,6 \text{ mL mol}^{-1}$. O valor para a difusividade da amina, obtido através da equação 2.9, foi de $8,49 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor, conjuntamente com os valores dos coeficientes de transferência de massa contidos nas tabelas 4.15 e 4.17, permitiram, usando a equação 2.10, obter os valores da espessura da camada limite, apresentados na tabela 4.19. Uma vez que só se possuem dois valores de caudal não é possível determinar o tipo de função que relaciona a espessura da camada limite com o caudal de recirculação da solução contendo o poluente a degradar.

Tabela 4.19 Valores dos coeficientes de transferência de massa, da difusividade e da espessura da camada limite obtidos para os ensaios de degradação do ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico.

Agitação / Caudal L h ⁻¹	k _m / 10 ⁻⁵ m s ⁻¹	D / 10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	δ / 10 ⁻⁶ m ⁻¹
Ag 1	1,24	8,49	69
Ag 3	1,79		47
Ag 5	3,30		26
250	3,73		23
400	10,5		8

4.3.4 Determinação da eficiência de combustão

Para o cálculo da eficiência de combustão, através da equação 2.11, determinaram-se os valores de n, número de electrões envolvidos, e x, número de carbonos, obtidos da equação de combustão da amina:



Os declives dTOC/dCQO foram obtidos pelo ajuste de uma equação linear aos dados experimentais de TOC vs CQO obtidos para os ensaios realizados a diferentes caudais e a diferentes velocidades de agitação, representados, respectivamente, nas figuras 4.21 e 4.22. Mais uma vez se pode verificar a grande discrepância dos pontos experimentais. De qualquer modo, os declives foram usados na equação de determinação da eficiência de combustão e os valores obtidos encontram-se na tabela 4.20, tal como os declives determinados pelos ajustes contidos nas figuras 4.31 e 4.32. Apesar de todas as irregularidades verificadas com os dados experimentais, a eficiência de combustão diminui regularmente com a velocidade de passagem do fluido junto do eléctrodo, dentro de cada um dos conjuntos de ensaios. Este comportamento pode estar relacionado com a velocidade de contra-difusão das espécies intermediárias formadas na reacção de degradação electroquímica. Assim, o aumento da velocidade de circulação

do fluido afasta as espécies intermédias, dificultando a sua posterior mineralização e diminuindo a eficiência de combustão.

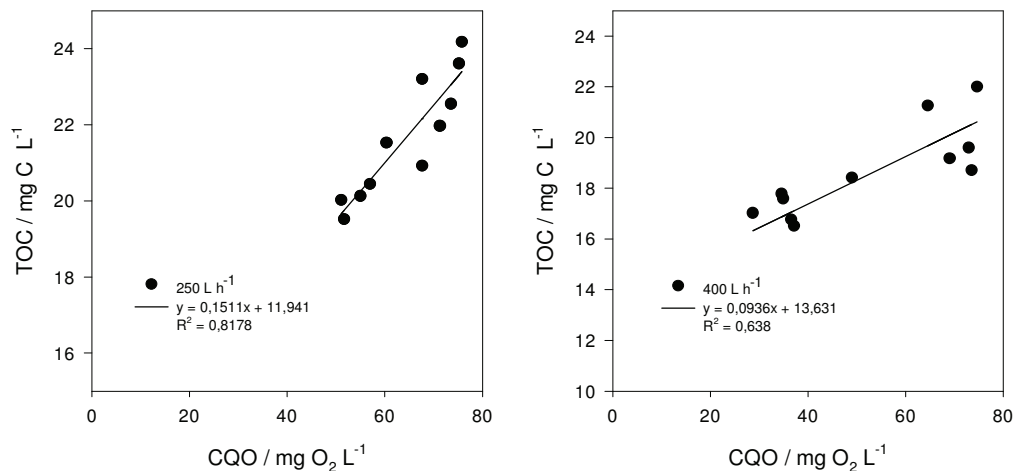


Figura 4.31 Representação dos valores de TOC vs CQO para os diferentes caudais ensaiados.

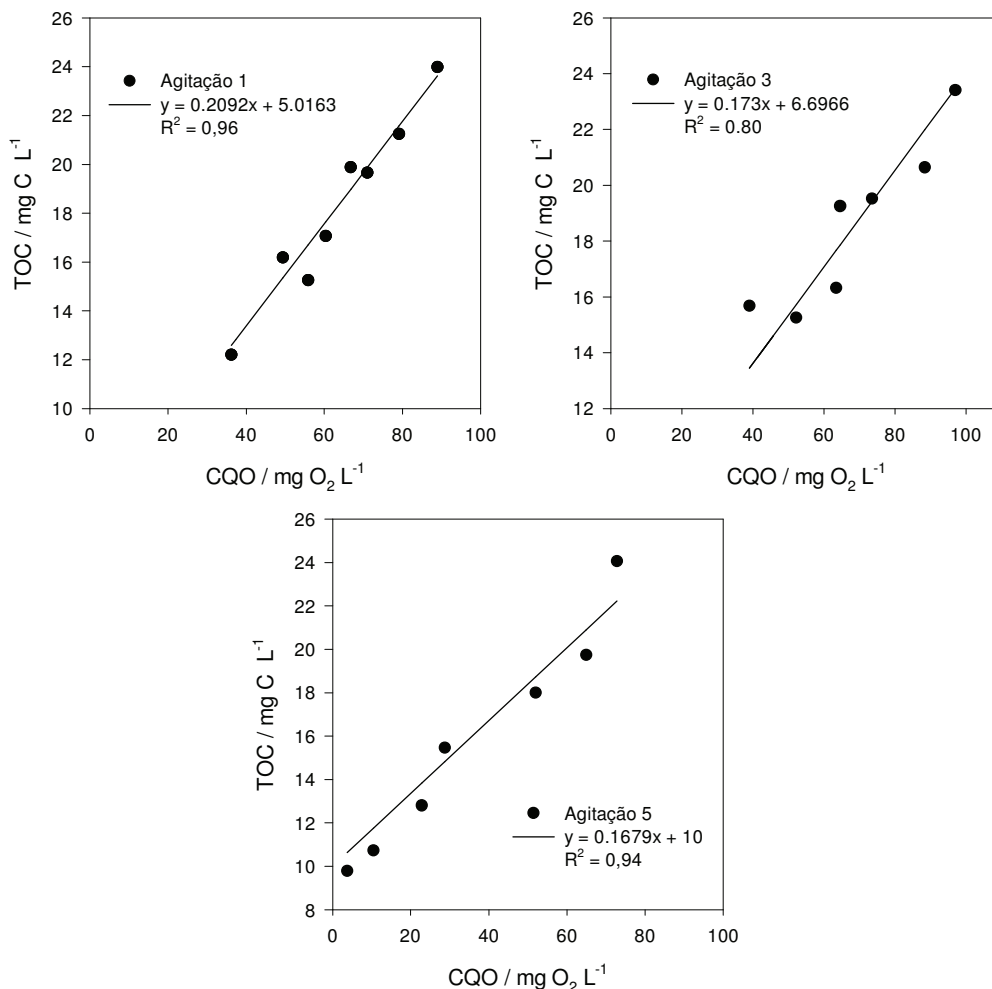


Figura 4.32 Representação dos valores de TOC vs CQO para as diferentes velocidades de agitação ensaiados.

Tabela 4.20: Eficiência de combustão calculada para os ensaios de degradação da amina.

Agitação / Caudal (L h ⁻¹)	n	x	Declive da recta TOC vs CQO	η_c
1	46	10	0,209	0,64
3			0,173	0,53
5			0,168	0,51
250			0,151	0,46
400			0,094	0,29



Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas de trabalho futuro

Após a realização do trabalho experimental, cujo principal objectivo era o estudo da importância das condições hidrodinâmicas na degradação de compostos orgânicos, pode concluir-se que a variação da velocidade de agitação/caudal do sistema influencia o processo de degradação dos compostos.

No estudo realizado para o corante azo AO7, pode concluir-se que:

- Para os ensaios efectuados tanto na instalação laboratorial como na instalação piloto, o aumento do caudal provoca o aumento da percentagem de remoção de CQO, TOC e absorvência.
- O aumento do caudal provoca a diminuição da espessura da camada limite, variando o seu valor desde $15,8 \times 10^{-6}$ m até $2,91 \times 10^{-6}$ m.
- Para os ensaios efectuados na instalação laboratorial, o aumento da velocidade de agitação traduz-se num aumento da eficiência de combustão, sendo, no entanto, os valores obtidos para as três velocidades de agitação estudadas muito semelhantes.
- Os resultados obtidos para a instalação piloto são algo diferentes dos resultados obtidos na instalação laboratorial, visto o aumento do caudal provocar a diminuição da eficiência de combustão. Este facto pode ser explicado pelo aumento do k_m com o aumento do caudal, o que provoca a diminuição da espessura da camada limite. Como o AO7 e os metabolitos formados aquando da quebra da ligação azo têm difusividades diferentes, pode acontecer que, por um lado, a diminuição da espessura favoreça a deslocação das moléculas de AO7 para a zona reaccional, favorecendo a reacção, mas, por outro lado, a partir de determinada espessura da camada limite seja favorecida a “fuga” dos metabolitos da zona reaccional, em particular quando a sua concentração na zona reaccional aumenta, com a consequente diminuição na eficiência de combustão.

Para o caso do fenol, os ensaios efectuados permitem concluir que:

- Na instalação piloto, o aumento do caudal traduz-se no aumento da percentagem de remoção de CQO, de TOC e de absorvência, tal como se observou para o AO7, sendo estas percentagens mais elevadas do que as obtidas para o corante nos ensaios onde é possível efectuar uma comparação (400 e 500 L h^{-1}).



- Para a instalação laboratorial, verificou-se também que o aumento da velocidade de agitação provoca o aumento da percentagem de remoção dos parâmetros estudados e ainda que estes valores são, mais uma vez, superiores aos correspondentes para o AO7.
- A eficiência de combustão obtida para os ensaios com fenol foi mais elevada do que a obtida para o AO7, sendo que para a instalação laboratorial estes valores são iguais para as velocidades de agitação 3 e 5 e maiores do que para a velocidade de agitação 1, indicando que a variação do caudal não afecta significativamente o processo de mineralização.
- Na instalação piloto verificou-se, de um modo geral, um aumento da eficiência de combustão com o caudal.

Dos resultados obtidos nos ensaios efectuados com a amina foi possível concluir que:

- Para os dois ensaios efectuados na instalação piloto, a remoção de CQO aumenta quando se aumenta o caudal, ao contrário do que se passa com a remoção de TOC, que diminui. Conclui-se, assim, que a degradação do composto leva à formação de intermediários mas não à total degradação do composto, uma vez que a razão remoção de TOC/ remoção de CQO varia bastante e, portanto, a eficiência de combustão também.
- Ainda para a instalação piloto, em relação à percentagem de remoção de absorvência, verificou-se que para o c.d.o. 289 nm, ela é negativa uma vez que a absorvência registada ao fim de 10 h de ensaio era superior à registada no início do mesmo. Supõe-se que este facto tenha ocorrido devido à turvação da solução, causada pela presença de intermediários de baixa solubilidade.
- Para os ensaios realizados na instalação laboratorial, não é possível retirar conclusões muito claras, uma vez que as percentagens de remoção de CQO e TOC não apresentam um padrão. Quanto à percentagem de remoção de absorvência verifica-se um aumento com o aumento da velocidade de agitação.
- A espessura da camada limite diminui à medida que se aumenta o caudal, assim como acontece com a eficiência de combustão.

Após uma análise conjunta dos resultados obtidos para os três compostos, verifica-se que a hidrodinâmica do sistema é muito importante na degradação de



compostos orgânicos persistentes, embora não tenha sido possível estabelecer um padrão de comportamento para os diferentes compostos. Assim, face a esta última conclusão, propõe-se como trabalho futuro a repetição deste tipo de ensaios mas com moléculas mais simples e com mecanismos de degradação semelhantes, ou com eficiências de combustão muito elevadas, para que os problemas que se julgam serem devidos aos metabolitos formados possam ser excluídos.



Bibliografia

Abdelmalek, F., Ghezzar, M., Belhadj, M., Addou, A., Brisset, J. (2006). Bleaching and Degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**:23-29.

Abrahart, E. (1968). *Dyes and their Intermediates*. 1ª Edição, Pergamon Press. Braunschweig.

Albuquerque, M. G. E., Lopes, A. T., Serralheiro, M. L., Novais, J. M., Pinheiro, H. M. (2005). Biological Sulfate Reduction and Redox Mediator Effects on Azo Dye Descolourisation in Anaerobic-aerobic Sequencing Batch Reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, **36**: 790-799.

Alfaro, M., Ferro, S., Martinez-Huitle, C., Vong, Y. (2006). Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. *J. Braz. Chem. Soc.*, **17** (2): 227-236.

Allen, R. (1971). *Color Chemistry*. Studies in Modern Chemistry. 1º Edição, Lord Tedder. University of St. Andrews.

Ammar, S., Abdelhedi, R., Flox, C., Árias, C., Brillas, E. (2006). Electrochemical Degradation of the Dye Indigo Carmine at Boron-doped Diamond Anode for Wastewaters Remediation. *Environ. Chem. Lett.*, **4**: 229-233.

Amorim, M. (2004). Treatment of Effluent Using Separation Process With Membranes. Universidade do Minho.

Andreozzi, R., D'Ápuzzo, A., Marotta, R. (2002). Oxidation of Aromatic Substrates in Water/Goethite Slurry by Means of Hydrogen Peroxide. *Water Research*, **36**(19): 4691-4698.

Anotai, J., Lu, M.C., Chewprecha, P. (2006). Kinetics of Aniline Degradation by Fenton and Electro-Fenton Processes. *Water Research*, **40**: 1841-1847.



Atkins, P. W. (1998). Physical Chemistry. 6th Edition, Oxford University Press.

Bandarra, J., Morrison, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. (2001). Degradation/Decoloration of Concentrated Solutions of Orange II. Kinetics and Quantum Yield for Sunlight Induced Reactions via Fenton Type Reagents. *J. Photochem. Photobio. A: Chem*, **99**(1): 57-66.

Barbier, J., Oliviero, L., Renard, B., Duprez, D. (2002). Catalytic Wet Air Oxidation of Ammonia Over M/CeO₂ Catalysts in the Treatment of Nitrogen- containing Pollutants. *Catalysis Today*, **75**: 29-34.

Bard, A., Faulkner, L. (2001) Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, John Wiley & Sons, INC.

Bellagamba, R., Michaud, P.A., Comninellis, C., Vattistas, N. (2002). Electro-combustion of Polyacrylates with Boron-doped Diamond Anodes. *Electrochemistry Communications*, **4**: 171-176.

Brillas, E., Mur, E., Sauced, R., Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X., Casado, J. (1998). Aniline Mineralization by AOP's: Anodic Oxidation, Photocatalysis, Electro-Fenton and Photoelectron-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*, **16**: 31-42.

Brillas, E., Casado, J. (2002). Aniline Degradation by Electro-Fenton and Peroxi-coagulation Processes Using a Flow Reactor for Wastewater Treatment. *Chemosphere*, **47**: 241-248.

Busca, G., Berardinelli, S., resini, C., Arrighi, L. (2008) Technologies for the Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *Journal of Hazardous Materials*, **160**: 265-288.

Cabeza, A., Urtiga, A., Ortiz, I. (2007) "Electrochemical Treatment of Landfill Leachates Using a Boron-Doped Diamond Anode", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(5), 1439–1446.



Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., Sáez, C. (2005). Electrochemical Oxidation of Phenolic Wastes with Boron-doped Diamond Anodes. *Water Research*, **39**: 2687-2703.

Canle, M., Santaballa, J., Vulliet, E. (2005). On the Mechanism of TiO₂- Photocatalysed Degradation of Anilina Derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **175**: 192-200.

Carvalho, C., Fernandes, A., Lopes, A., Pinheiro, H., Gonçalves, I. (2007). Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. *Chemosphere*, **67**: 1316–1324.

Carvalho, C., Pereira, C., Gonçalves, I., Pinheiro, H., Santos, A., Lopes, A., Ferra, M. (2008). Assessment of the Biodegradability of a Monosulfonated Azo Dye and Aromatic Amines. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **62**: 96-103.

Chang, C., Lin, J., Wu, J., Ma, Y. (1996). Enhancement of decomposition of 2-chlorophenol with ultrasound/H₂O₂ process. *Water Research*, **34**(9):41-48.

Chu, W., Law, C.K. (2003). Treatment of Trichlorophenol by Catalytic Oxidation Process. *Water Research*, **37**(10): 2339–2346.

Comninellis, C., Pulgarin, C. (1991). Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**: 703-708.

Comninellis, C., Pulgarin, C. (1993) Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment using SnO₂ Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. **23**: 108-112.

Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, **39**, 1857-1862.

Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H., Tizpar, A. (2003). Decolorization of Orange II by Electrocoagulation Method. *Sep. Purif. Technol*, **31**(2): 153-162.



Daneshvar, N., Rasoulifard, M. H., Khataee, A. R., Hosseinzadeh, F. (2007). Removal of C.I. Acid Orange 7 from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of ZnO Nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, **143**: 95-101.

Dong, Y., He, K., Yin, L., Zhang, A. (2007). Catalytic Degradation of Nitrobenzene and Aniline in Presence of Ozone by Magnesia from Natural Mineral. *Catal. Lett.*, **119**: 222-227.

EPA OPPT Chemical Fact Sheets, Aniline Fact Sheet; Support Document (CAS N° 62-53-3), Dezembro 1994.

EPA OPPT Chemical Fact Sheets, Phenol Fact Sheet; Support Document (CAS N° 108-95-2), Setembro 2002.

Esteves, M. (2005). “Descoloração de Efluentes de Tinturaria por Oxidação Electroquímica, Universidade do Minho, Guimarães.

Faria, P., Órfão, J., Figueiredo, J., Pereira, M. (2008). Adsorption of Aromatic Compounds from the Biodegradation of Azo Dyes on Activated Carbon. *Applied Surface Science*, **254**: 3497-3503.

Faria, P., Órfão, J., Pereira, M. (2009). Mineralization of Substituted Aromatic Compounds by Ozonation Catalyzed by Cerium Oxide and a Cerium Oxide-activated Carbon Composite. *Catal. Letters*, **127**: 195-203.

Feng, J., Li, X.Y. (2003). Electro-catalytic Oxidation of Phenol on Several Metal-oxide Electrodes in Aqueous Solution. *Water Research*, **37**(10): 2399–2407.

Fernandes, A., Morão, A., Magrinho, M., Lopes, A., Gonçalves, I. (2004). Electrochemical Degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and pigments*, **61**:287-296.



Freire, R., Pelegrini, R., Kubota, L., Durán, N. (2000). Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. *Química Nova*, **23**(4).

Gattrell M., Kirk D. (1990) The Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol at a Glassy Carbon Electrode. *Can. J. Chem. Eng.* **68**: 997-1003.

Gheewala, S., Annachhatre, A. (1997). Biodegradation of Aniline. *Water Science and Technology*, **36**(10): 53-63.

Goirdano, G. (2004). Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. UERJ.

Goonewardena, N., Nasu, M., Okuda, A., Tani, K., Takubo, Y., Kondo, M. (1992). Biodegradation of Aniline and Abundance of Potential Degraders in River Waters. *Biomed. Environ. Sci.*, **5**: 25-32.

Gunale, T.L., Mahajani, V. (2007). Studies in Mineralization of Aqueous Anilina Using Fenton and Wet Oxidation (FENTWO) as a Ibrid Process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**: 108-115.

Habibi, M., Khaledisardashti, M.; Montazerzohori, M. (2004). Photocatalytic Mineralisation of Aniline Derivatives in Aquatic Systems Using Semiconductor Oxides. *Annali di Chimica*, 94.

Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M., Dachraoui, M. (2008). Degradation of Acid Orange 7 by Electrochemically Generated OH Radicals in Acidic Aqueous Medium Using a Boron-doped Diamond or Platinum Anode: A Mechanistic Study. *Chemosphere*, **73**: 678-684.

Inoue, M., Okada, F., Sakurai, M., Sakakibara, M. (2006). A New Development of Dye-stuffs Degradation Systems Using Ultrasound. *Ultrasound Sonochem.*, **13**(4):431-439.



Jiang, Y., Petrier, C., Waite, T. (2002). Effect of pH on the Ultrasonic Degradation of Ionic Aromatic Compounds in Aqueous Solution. *Ultrason. Sonochem.* **9**: 163-168.

Kamenev, S., Kallas, J., Munter, R., Trapido, M. (1995). Chemical Oxidation of Biologically Treated Phenolic Effluents. *Waste Manage.* **15**(3): 203-208.

Kiwi, J., Dhananjeyan, M. R., Albers, J., Enea, O. (2001). Photo-assisted Immobilized Fenton Degradation up to pH 8 of Azo Dye Orange II Mediated by Fe³⁺/Nafion/Glass Fibers. *Helv. Chim. Acta*, **84**(11): 3433-3445.

Kotz, R., Stucki, S., Carcer, B. (1991). Electrochemical Waste Water Treatment using High Overvoltage Anodes. Part I: Physical and Electrochemical Properties of SnO₂ Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**: 14-20.

Kumar, A., Matur, N. (2006). Photocatalytic Degradation of Aniline at the Interface of TiO₂ Suspensions Containing Carbonate Ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**: 244-252.

Kunz, A., Peralta-Zamora, P, Morais, S., Durán, N. (2002). Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, **25**(1): 78-82.

Levy-Clement, C., Ndao, N.A., Katty, A., Bernar, M., Deneuille, A., Comninellis, C., Fujishima, A. (2003). "Boron Doped Diamond Electrodes for Nitrate Elimination in Concentrated Wastewater". *Diamond and Related Materials*, **12**: 606-612.

Li, Y., Wang, F., Zhou, G., Ni, Y. (2003). Aniline Degradation by Electrocatalytic Oxidation. *Chemosphere* **53**: 1229-1234.

Lowhorn, R., Bustamante, R., Bonner, W. (1994). Biological Treatability of Selected Organic-constituents of Pfh Liquid Waste. *Fuel*, **73**(9): 1476-1480.

Ma, C., Xu, J., Liu, X. (2006). Decomposition of na Azo Dye in Aqueous Solution by Combination of Ultrasound and Visible Light. *Ultrasonics*, **44**:375-378.



Marselli, B. (2004). Electrochemical Oxygen Transfer Reaction on Synthetic Boron-doped Diamond Thin Film Electrode. Universidade de Geneve, Lausanne.

Mendez-Paz, D., Omil, F., Lema, J. M. (2005). Anaerobic Treatment of Azo Orange 7 Under Batch Conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, **36**: 264-272.

Mendez-Paz, D., Omil, F., Lema, J. M. (2005). Anaerobic Treatment of Azo Orange 7 Under Fed-batch and Continuous Conditions. *Water Research*, **39**: 771-778.

Mitadera, M., Spataru, N., Fujishima, A. (2004). Electrochemical Oxidation of Aniline at Boron-doped Diamond Electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **34**: 249-254.

Moussavi, G., Mahmoudi, M., Barikbin, B. (2009). Biological Removal of Phenol from Strong Wastewaters using a Novel MSBR. *Water Research*, **43**: 1295-1302.

Nachiyar, C., Vijayalakshmi, K., Muralidharan, D., Suseela, G. (2007). Mineralization of Metanilic Acid by *Pseudomonas Aeruginosa* CLRI BL22. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **23**: 1733-1738.

Oliviero, L., Barbier, J., Duprez, D. (2003). Wet Air Oxidation of Nitrogen-containing Organic Compounds and Ammonia in Aqueous Media. *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**(3): 163–184.

Özcan, A., Oturan, M., Oturan, N., Sahin, Y. (2009). Removal of Acid Orange 7 from Water by Electrochemical generated Fenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, **163**: 1213-1220.

Pacheco, M.J., Morão, A., Lopes, A., Ciríaco, L., Gonçalves, I. (2007) Degradation of phenols using boron-doped Diamond Electrodes: A Method for Quantifying the Extent of Combustion. *Electrochimica Acta*, **53**: 629-636.

Pandey, A., Singh, P. e Iyengar, L. (2007). "Bacterial Descolorization and Degradation of Azo Dyes". *International Biodeterioration & Biodegradation*. **59**: 73-84.



Panizza, M., Bocca, C., Cerisola, G. (2000). Electrochemical Treatment of wastewater Containing Polyaromatic Organic Pollutants. *Water Research*, **34**(9): 2601-2605.

Panizza, M., Michaud P.A., Cerisola, G., Comminellis, C. (2001). Electrochemical Treatment of Wastewaters Containing Organic Pollutants on Boron-doped Diamond Electrodes: prediction of specific Energy Consumption and required Electrode Area. *Electrochemistry Communications*, **3**: 336-339.

Panizza, M., Cerisola, G. (2005). Application of Diamond Electrodes to Electrochemical Processes. *Electrochimica Acta*, **51**: 191-199.

Panizza, M., Cerisola, G. (2007). Electrocatalytic Materials for the Electrochemical Oxidation of Synthetic Dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**: 95-101.

Panizza, M., Kapalka, A., Comminellis, Ch. (2008). Oxidation of Organic Pollutants on BDD Anodes Using Modulated Current Electrolysis. *Electrochimica Acta*, **53**: 2289-2295.

Panizza, M., Cerisola, G. (2008). Removal of Colour and COD from Wastewater Containing Acid Blue 22 by Electrochemical Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 83-88.

Patnaik, P. (2006). A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. 3rd Edition, John Wiley & Sons, INC.

Piccinini, P., Minero, C., Vincenti, M., Pelizzetti, E. (1997). Photocatalytic Mineralization of Nitrogen-containing Benzene Derivatives. *Catalysis Today*, **39**: 187-195.

Pifer, A., Hogan, T., Snedeker, B., Simpson, R., Lin, M., Shen, C., Sen, A. (1999). Broad Spectrum Catalytic System for the Deep Oxidation of Toxic Organics in Aqueous Medium Using Dioxygen as the Oxidant. *J. Am. Chem. Soc.* **121**(33): 7485-7492.



Pramauro, E., Prevot, A., Augugliaro, V., Palmisano, L. (1995). Photocatalytic Treatment of Laboratory Wastes Containing Aromatic-amines. *Analyst*, **120**(2): 237-242.

Puttaswamy, Shubha, P. (2008). Ruthenium(III)-catalysed and Uncatalysed Kinetic Studies on the Oxidation of Sulfanilic Acid by Chloramine-T in Perchloric Acid Medium: a Mechanistic Study. *Transition Met. Chem.*, **33**: 1003-1011.

Qi, X., Zhuang, Y., Yuan, Y.C., Gu, W. (2002). Decomposition of Aniline in Supercritical Water. *Journal of Hazardous Materials* **B90**: 51-62.

Rajeshwar, K., Ibanez, J., Swain, G. (1994). Electrochemistry and Environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**: 1077-1091.

Ramirez, J., Costa, C., Madeira, L. (2005). Experimental Design to Optimize the Degradation of the Synthetic Dye Orange II Using Fenton's Reagent. *Catal. Today*, 68-76.

Reddy, G., Mahajani, V. (2005). Insight Into Wet Air Oxidation of Aqueous Aniline Over a Ru/SiO₂ Catalyst. *Ind.Eng. Chem. Res.*, **44**: 7320-7328.

Salles, P., Pelegrini, N., Pelegrini, R. (2006) Tratamento Electroquímico de Efluente Industrial Contendo Corantes Reativos. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, **3**(2): 25-40.

Sauleda, R., Brillas, E. (2001). Mineralization of Aniline and 4-chlorophenol in Acidic Solution by Ozonation Catalyzed with Fe²⁺ and UVA Light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **29**: 135-145.

Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X. (1998). Aniline Degradation by Combined Photocatalysis and Ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **19**: 59-65.



Scharifian, H., Kirk, D. (1986) Electrochemical Oxidation of Phenol. *J. Electrochem. Soc.* **133**: 921-924.

Smith de Sucre V., Watkinson A. (1981) Anodic Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment. *Can. J. Chem. Eng.* **59**: 52-59.

Shinde, P. S., Patil, P. S., Bhosale, P. N., Brüger, A., Nauer, G., Neumann-Spallart, M., Bhosale, C. H., (2009). UVA and Solar Light Assisted Photoelectrocatalytic Degradation of AO7 Dye in Water Using Spray Deposited TiO₂ Thin Films. *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**: 288-294.

Shu, H., Chang, M. (2005) Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*, **65**: 25-31.

Song, S., He, Z., Chen, J. (2007). US/O₃ Combination Degradation of Aniline in Aqueous Solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**: 84-88.

Stucki, S., Kotz, R., Carcer, B. (1991). Electrochemical Waste Water Treatment using High Overvoltage Anodes. Part II: Anodes Performance and Applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**: 99-104.

Stylidi, M., Kondarides, D., Verykios, X. (2004). Visible Light-induced Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**: 189-201.

Tan, N., Leeuwen, A., Voorthuizen, E., Slenders, P., Prenafeta-Boldú, F., Temmink, H., Field, J. (2005). Fate and Biodegradability of Sulfonated Aromatic Amines. *Biodegradation*, **16**: 527-537.

Turhan, K., Uzman, S. (2007). The Degradation Products of Aniline in the Solutions with Ozone and Kinetic Investigations. *Annali di Chimica*, **97**: 1129-1138.



Vieira, L (2004). Estudos Electroquímicos e Espectroscópicos de Compostos Orgânicos com Potencial Aplicação em Óptica Não-linear. Tese de mestrado, Universidade do Minho.

Vinodgopal, K., Peller, J. (2003). Hydroxyl Radical-mediated Advanced Oxidation Processes for Textile Dyes: a Comparison of the Radiolytic and Sonolytic Degradation of the Monoazo Dye Acid Orange 7. *Res. Chem. Intermediat*, **29**:307-316.

Wang, L., Zhang, C., Wu, F., Deng, N. (2007). Photodegradation of Aniline in Aqueous Suspension of Microalgae. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **87**: 49-57.

Woodard, F. (2001) “Industrial Waste Treatment Handbook”, *Butterworth-Heinemann – Elsevier*, Estados Unidos da América.

Xu, L., Zhao, H., Shi, S., Zhang, G., Ni, J. (2008). Electrolytic Treatment of C.I. Acid Orange 7 in Aqueous Solution Using a Tree-dimensional Electrode Reactor. *Dyes and Pigments*, **77**: 158-164.

Zhang, S., Yu, H., Li, Q. (2005). Radiolytic degradation of Acid Orange 7: A Mechanistic Study. *Chemosphere*, **61**: 1003-1011.

Zhang, X. (2006). Oxidative Decomposition of Azo Dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) Under Microwave Electrodeless Lamp Irradiation in the Presence of H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, **B134**: 183-189.



Anexo 1

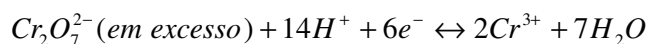
1. Procedimento experimental para determinação da CQO

1. Objectivo

Determinação da carência química de oxigénio.

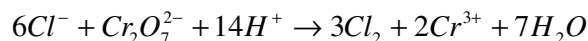
2. Introdução

A CQO é usada para medição do oxigénio equivalente da matéria orgânica contida numa amostra, que seja susceptível de ser oxidada por um oxidante forte. Basicamente, os métodos mais utilizados para a determinação da CQO envolvem uma oxidação da amostra em refluxo, por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico a 50%, durante duas horas, à temperatura de refluxo do ácido ($148 \pm 2^\circ\text{C}$). Nestas condições, a matéria orgânica susceptível de oxidação é oxidada a CO_2 e H_2O , com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente (cor amarela) a crómio trivalente (cor verde):



Depois da oxidação, o dicromato restante é titulado ou medido espectrofotometricamente e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reacção, são convertidos em miligramas de oxigénio consumido por litro de amostra. O doseamento faz-se, geralmente, por titulação do dicromato que não reagiu ou por determinação colorimétrica do Cr (III) produzido ou do Cr (VI) residual.

Por vezes existem cloretos nas amostras de efluentes, e estes interferem na análise sendo também oxidados:

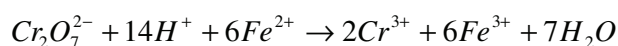




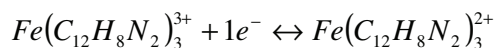
Esta interferência é ultrapassada pela adição de sulfato de mercúrio que leva a uma complexação do cloreto.

A presença de sulfato de prata como catalizador é necessária para a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa. Se é utilizada uma quantidade insuficiente de sulfato de mercúrio, o excesso de cloreto em solução precipita o catalizador sob a forma de AgCl levando a valores mais baixos de CQO. A adição de sulfato de prata e de mercúrio à solução de dicromato, aumenta a confiança do método, mas causa outros problemas devido à sua toxicidade [1,2].

No método da titulação volumétrica, utiliza-se o sulfato ferroso amoniacal (SFA), como titulante, que fornece Fe(II) à solução:



Normalmente a solução de SFA altera-se com o tempo devido à oxidação pelo oxigénio do ar. É então necessária, uma padronização periódica e uma correcção matemática do cálculo da CQO para cada análise. O indicador geralmente utilizado, é o de uma solução aquosa de ferroína (1,10-fenantrolina monohidratada e sulfato de ferro heptahidratado). A cor vermelha acastanhada do ponto de equivalência é devida à formação de um complexo do ião ferroso com a fenantrolina, que tem lugar quando todo o dicromato é reduzido a Cr(III), e portanto, um excesso de sulfato ferroso amoniacal resulta num excesso de Fe(II):



A análise espectrofotométrica da CQO pode ser feita medindo a concentração do Cr(VI) que não se reduziu, a 352 nm ou a 440 nm. Em alternativa, pode também ser medida a concentração do Cr(III) formado a partir da redução do dicromato pela matéria orgânica presente, a 600 nm ou a 650 nm.



Normalmente para avaliar o método, analisam-se padrões de CQO preparados com hidrogenoftalato de potássio, usado como matéria orgânica oxidável, escolhido como padrão devido à sua estabilidade em solução e à sua completa oxidação nas condições da análise. Seguindo esta orientação, neste trabalho apresenta-se a determinação experimental da CQO de uma solução de NaCl 5g/l e uma diluição de 1:2 desta.

3. Procedimento experimental

Colocaram-se 7 tubos de digestão num suporte. Em cada tubo colocou-se 1cm³ de solução de digestão de dicromato; 1.5cm³ de amostra e 2 cm³ de solução ácido sulfúrico. Rolharam-se os frascos e agitaram-se de modo a homogeneizar a mistura reaccional e colocaram-se num bloco de digestão a 150°C deixando-se refluxar durante 2 horas. Depois da digestão, deixaram-se arrefecer as soluções até à temperatura ambiente para posterior titulação.

Nota: Na preparação dos três brancos a amostra a utilizar foi água destilada.

Quantificação do Crómio por titulação

O excesso de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) foi determinado por titulação com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (SFA). Colocou-se o conteúdo de cada tubo de digestão num erlenmeyer de 50cm³, lavou-se o tubo duas vezes com água destilada (que se adicionou à solução do erlenmeyer) e colocou-se uma gota de indicador de ferroína. O ponto final da titulação visualizou-se pela mudança de cor. A solução passou de uma cor azulada para uma vermelha – acastanhada.



Anexo 2

Effect of the Hydrodynamic Conditions on the Electrochemical Degradation of Acid Orange 7 on a BDD Anode

SOBREIRA S.; PACHECO M.J.; MORÃO A.; CIRÍACO L.; LOPES A

UMTP and Department of Chemistry, University of Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal

Abstract

The influence of the hydrodynamics of the system on the extent of the electrochemical degradation of an azo dye, Acid Orange 7, using a boron doped diamond (BDD) anode was investigated. Two different electrochemical cells were used: a batch stirred cell (A), with a volume of 200 mL and a BDD anode of 17.5 cm², and a batch with recirculation cell (B), with a BDD anode of 70 cm² and connected to a tank of 30 L. Assays were performed at different stirring speeds for cell A and various flow rates for cell B. Chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) tests were performed to the samples collected throughout the assays, as well as UV-Vis spectrophotometric measurements. For cell A, after 2 h assay, COD removals between 60 and 80% and TOC removals ranging from 50 and 75 % were attained. For the assays run with cell B, during 10 h, COD and TOC removals varied from 25 to 55% and from 15 to 35%, respectively. The influence of the turbulence near the electrode's surface in the thickness of the Nernst diffusion layer and in the combustion efficiency was also analysed.

Key Words: Acid Orange 7; Boron doped diamond electrode; Electrochemical oxidation; Hydrodynamic conditions

1 Introduction

Since dyes are designed to keep chemical structure and colour, they are usually resistant to the conventional aerobic biodegradation, especially due to the presence of sulphonic groups and azo bonds, both with xenobiotic characteristics [1]. Therefore, a tertiary process, like chemical or electrochemical oxidation, adsorption or membrane filtration, has to be performed after the biological processes, since it is very important to ensure the complete removal of those pollutants.

Electrochemical oxidation of effluents containing dyes is an alternative that has received much attention in the last years due to its interesting characteristics, since it is a clean process, can operate at low temperature and, in most cases, without adding any chemical and without sludge formation. Recently, the use of boron doped diamond (BDD) as anode material has proved to be very useful, since, besides its good mechanical and electrochemical stability, it has unique electrochemical characteristics, like large potential window for water decomposition [2], ability to produce hydroxyl radicals [3] poorly adsorbed on the electrode's surface [4] and that can perform the oxidation of the pollutants simultaneously in the bulk of the solution. Therefore, BDD anodes are an excellent material for the oxidation of all kinds of pollutants [5], including dyes. In particular, the electrooxidation of the azo dye Acid Orange 7 (AO7) has already been carried out with BDD anodes, at bench scale, with good degradation rate [6,7]. However, to scale-up the process to an industrial level, a better understanding of the mass transfer during the electrochemical process is needed. The objective of this work is to study the influence of the hydrodynamic conditions on the mass transfer process during the anodic oxidation of AO7, using BDD as anode material, in two different electrochemical cells: a small batch stirred cell and a pilot cell with recirculating flow.

2 Materials and methods

Two sets of electrochemical assays were run, using different experimental set-ups. The first one (A) consisted of an electrochemical cell, with a BDD anode of 17.5 cm² area, purchased from Admant Technologies/CSEM, Switzerland, and the degradation was carried out in batch mode, for

2 h, at several stirring rates, using 200 mL of an aqueous 0.035 M Na₂SO₄ solution, containing 300 mg L⁻¹ of AO7 (purchased from Aldrich). Current was imposed by a laboratory power supply GW, model GPS-3O3OD. Cell B was a DiaCel 196PVDF, with two monopolar BDD electrodes (70 cm² area), from Admant Technologies/CSEM, Switzerland, used with a Power supply DiaCell, PC-1500. These assays were performed in batch with recirculation mode, for 10 h, and a centrifugal pump, Wilo, Serie MHI, enabled the recirculation of the solution at the different flow rates tested. The composition of the solution was identical of that in cell A, but a volume of 30 L was used here and recirculation flow rates of 210, 400, 500 and 1700 L h⁻¹ were tested.

All the electrochemical assays were performed in galvanostatic mode, at an imposed current density of 300 A m⁻². The AO7 degradation tests were followed by UV-Visible spectrophotometry, with absorbances being measured from 200 to 900 nm, using a *UNICAM -Helios-α UV/VIS* spectrophotometer, by Chemical Oxygen Demand (COD) tests, using the closed reflux dichromate titrimetric method [8], and by Total Organic Carbon (TOC) determinations, performed in a Shimadzu *TOC-V_{CPH}* apparatus.

3 Results and discussion

3.1 COD analysis

Figure 1 presents the experimental COD removal as a function of the assays' duration, for the different experimental conditions tested with both electrochemical cells. As can be observed (Table 1), an increase in stirring rate or recirculation flow rate increases the medium mass transfer coefficients, k_d , determined assuming that the electro-oxidation is diffusion controlled and the COD varies according to the equation [9]:

$$\text{COD} = \text{COD}_0 e^{-\frac{k_d A t}{V}} \quad (1)$$

where COD₀ refers to the initial COD, A, V and t are the area of the electrode, the volume of the solution and the time, respectively.

In order to estimate the thickness of the Nernst diffusion layer, the diffusion coefficient, D, for the AO7 molecule was calculated using the Wilke and Chang equation [10]:

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(yM)^{1/2} T}{\eta V_m^{0.6}} \quad (2)$$

where y is an association parameter that accounts for hydrogen bonds in the solvent (2.6 for water), M is the solvent's molecular weight, in g mol⁻¹, T is the absolute temperature, in K, η is the solvent viscosity, in cP, and V_m is the molar volume, in mL mol⁻¹. Molar volumes were obtained with ACD/ChemSketch, which only gives V for dyes in its acid form. So, diffusion coefficient was first calculated for the dye in its acid form, D_{AO7-H} (6.58 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹). The use of Nernst-Haskell correlation:

$$D = \frac{8.928 \times 10^{-10} T (1/n_+ + 1/n_-)}{(1/\lambda_+ + 1/\lambda_-)} \quad (3)$$

where n and λ are, respectively, the number of ions of each charge (1 in the case of AO7) and their ionic molar conductivities (34.96 mS m² mol⁻¹ for H⁺), allowed the calculation of the ionic molar conductivity of the ion AO7⁻ (1.276 mS m² mol⁻¹). If this value is used again in eq. 3, with the ionic molar conductivity of Na⁺ (5.01 mS m² mol⁻¹) the diffusion coefficient of AO7 in its salt form, D_{AO7-Na}, can be calculated as 5.42 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹. With the D_{AO7-Na} and the different medium mass transfer coefficients, for the diffusion controlled processes, the thicknesses of the Nernst diffusion layer for the different experimental conditions were calculated (D/k_d) and are presented in Table 1.

If the values of $(1/\delta)$ are plotted against flow rate, for the assays run with cell B, a very good linear relation is obtained (Figure 2). The equation presented in Figure 2 can now be used to calculate “equivalent flow rates” for the assays run in cell A, at the different stirring rates. The points thus extrapolated are also depicted in Figure 2.

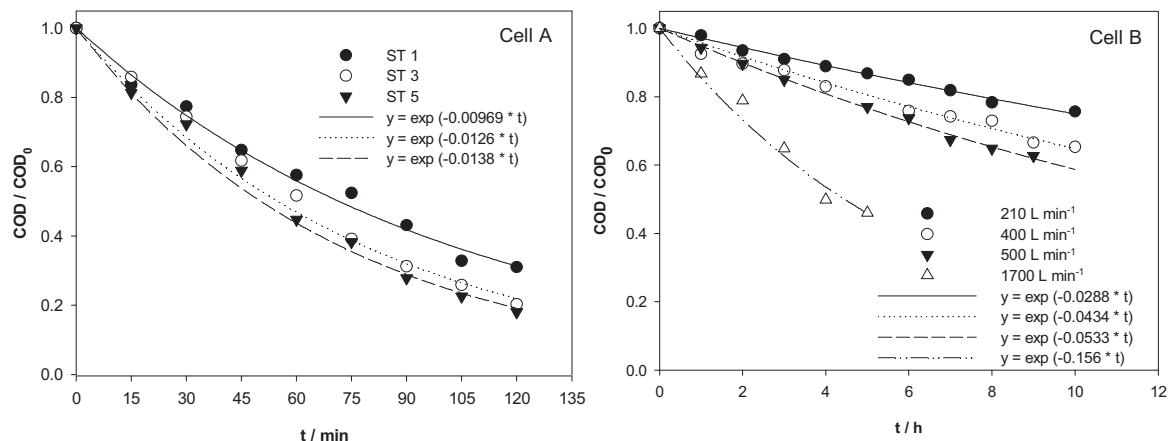


Figure 1: COD relative removal vs time for the electrochemical degradation of AO7 performed in cell A, at different stirring rates, and in cell B, at different re-circulation flow rates. AO7 initial concentration: 300 ppm; electrolyte: 0.035 M Na_2SO_4 aqueous solution.

Tab. 1: Values for the medium mass transfer coefficients, k_d , and the width of the Nernst diffusion layer, δ , obtained for the electrochemical degradation of AO7 performed in cell A, at different stirring rates, and in cell B, at different re-circulation flow rates.

Experimental set-up	Experimental conditions	$k_d / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$\delta / 10^{-6} \text{ m}$
Cell A	Stirring rate	ST 1	29.3
		ST 3	22.5
		ST 5	20.6
Cell B	Re-circulation flow rate / L h^{-1}	210	15.8
		400	10.5
		500	8.53
		1700	2.91

3.2 TOC analysis

The samples collected during the assays were analyzed for the total organic carbon content. Experimental results and the linear equations fitted to the experimental points are presented in Figure 3. TOC removal increases with the stirring speed and with the flow rate, like it was observed for the COD variation. However, the removal of TOC seems slower than the removal of COD, meaning that the electrochemical oxidation does not correspond to a complete mineralization.

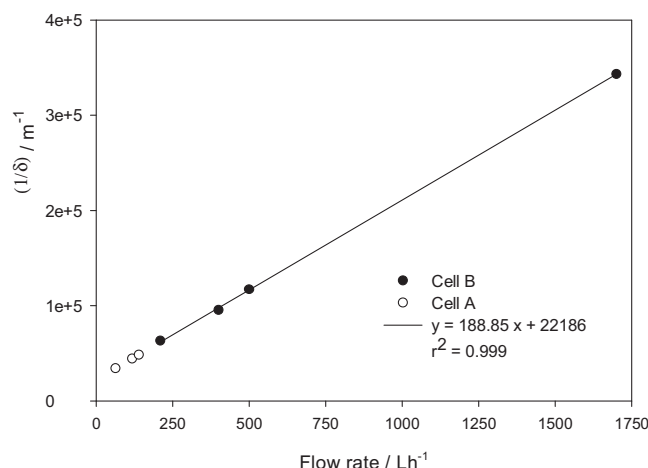


Figure 2: Representation of the reciprocal of the Nernst diffusion layer width ν s flow rate for the assays run in cell A (extrapolated flow rates) and in cell B (experimental flow rates).

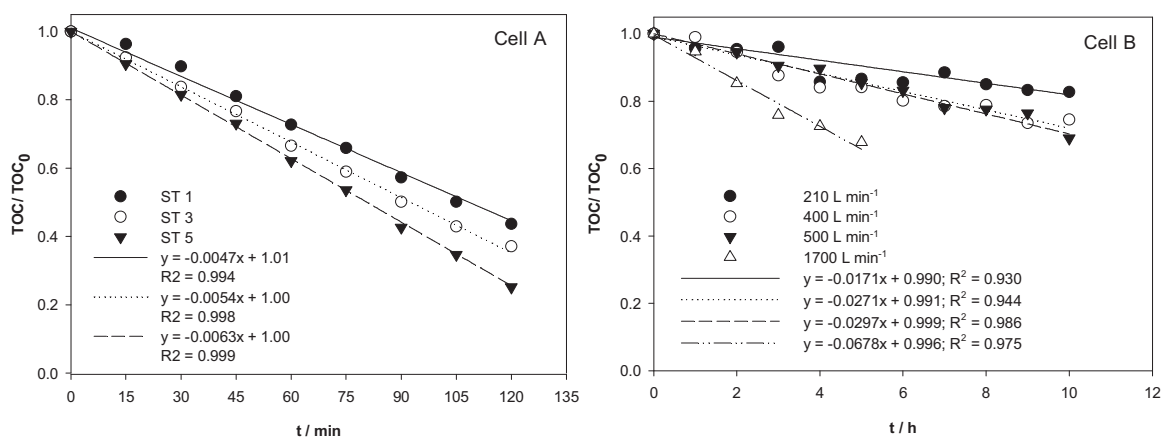


Figure 3: TOC relative removal ν s time for the electrochemical degradation of AO7 performed in cell A, at different stirring rates, and in cell B, at different re-circulation flow rates. AO7 initial concentration, 300 ppm; electrolyte, 0.035 M Na_2SO_4 aqueous solution.

3.3 Ultraviolet-Visible spectrophotometry analysis

In Figure 4 the relative absorbance removal with time is depicted for some of the experiments performed in both cells. Three different wavelengths, related to maximum of absorbance, were chosen: two of them in the ultraviolet region (230 and 310 nm), where the aromatic rings absorb; the third one, in the visible zone, 486 nm, due to the azo bond. In the inserts of Figure 4, it can also be observed the molecular structure of AO7 and its UV-Vis. spectrum.

For the assays performed in both electrochemical cells, the absorbance removal increases with the stirring rate or the flow rate. However, the decrease in absorbance depends on the wavelength, being the highest decrease observed for the band with a maximum at 486 nm. This means that during the electrochemical oxidation the azo bond is the first to be broken. Due to this, an increase in aromatics concentration is expected, fact that is responsible for the slower absorbance removals, measured at 230 and 310 nm, during the first part of the assays.

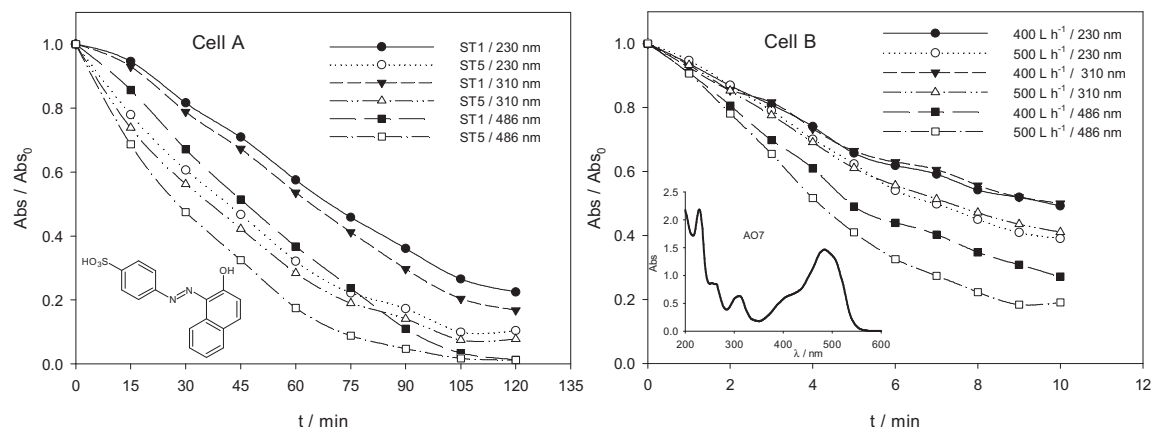


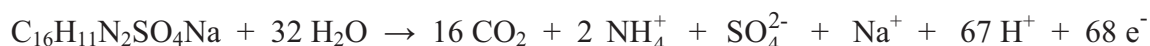
Figure 4: Relative absorbance (Abs) removal vs time for the electrochemical degradation of AO7 performed in cell A, at two different stirring rates, and in cell B, at two different re-circulation flow rates. AO7 initial concentration: 300 ppm; electrolyte: 0.035 M Na₂SO₄ aqueous solution. Inserts: AO7 molecular structure and UV-Vis spectrum.

3.4 Combustion efficiency

According to Pacheco and co-workers [11], the efficiency of combustion, η_c , can be estimated from the ratio between the rate of TOC decrease and the rate of COD decrease by:

$$\eta_c = \frac{32}{12} \left(\frac{n}{4x} \right) \frac{d\text{TOC}}{d\text{COD}} \quad (4)$$

where TOC is in mg_C / L, COD in mg_{O₂} / L, n is the number of electrons transferred to the electrode in the process of complete combustion of the organic solute and x is the number of carbon atoms. For the calculation of n it was assumed that, for AO7, the combustion process is the following:



Plots of TOC vs COD were then drawn to all assays performed in the different experimental conditions (data not shown), and the slopes thus obtained are listed in Table 2, as well as the combustion efficiencies calculated with eq. (4). Although the values of the combustion efficiencies for the different assays are similar, η_c presents a tendency to increase with the stirring speed, for the assays performed in cell A. This behaviour, already observed for the dye Acid Red 14 [12], at small flow rates (30, 45 and 78 L / h), is somehow unexpected, since an increase in the turbulence decreases δ and should increase the counter diffusion of the metabolites, decreasing their rate of degradation and, therefore, the combustion efficiency. This was the behaviour observed for those assays run in cell B, where the combustion efficiency decreases with the flow rate.

4 Conclusions

The electrochemical degradation of AO7 was carried out in different hydrodynamic conditions, showing that an increase in turbulence near the electrode's surface is a very important parameter and its control can be used to increase the rate of COD, TOC and absorbance removals. However, for the assays performed with the pilot cell, for the higher flow rates the mineralization index, measured as combustion efficiency, decreases slightly.

Table 2: Values for the experimental ratios dTOC/dCOD and combustion efficiencies, η_c , calculated using eq. (4), for the electrochemical degradation of AO7 performed in cell A, at different stirring rates, and in cell B, at different recirculation flow rates.

Experimental set-up	Experimental conditions	slope of eq. (4)	η_c
Cell A	Stirring rate	ST 1	0.1996
		ST 3	0.2096
		ST 5	0.2217
Cell B	Recirculation flow rate / $L h^{-1}$	210	0.2231
		400	0.2209
		500	0.1982
		1700	0.1918

References

- [1] Rieger P-G., Meier H-M., Gerle M., Vogt U.; Groth T., Kanckmuss H-J.. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *J. Biotechn.*, **94**, 101-123, 2002.
- [2] Fryda M., Herrmann D., Schäfer L., Klages C. P., Perret A., Haenni W., Comninellis C.. Properties of diamond electrodes for wastewater treatment. *New Diam. Front. Carb. Technol.*, **9**, 229-240, 1999.
- [3] Martínez-Huitle C. A., Ferro S.. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 1324–1340, 2006.
- [4] Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.A., Rodrigo M.A., Comninellis, C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, D79-D83, 2003.
- [5] Panizza M., Cerisola G.. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta*, **51**, 191-199, 2005.
- [6] Fernandes A., Morão A., Magrinho M., Lopes A., Gonçalves I.. Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, **61**, 287-296, 2004.
- [7] Carvalho C., Fernandes A., Lopes A., Pinheiro H., Gonçalves I.. Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. *Chemosphere*, **67**, 1316-1324, 2006.
- [8] Eaton A., Clesceri L., Greenberg A.. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21st Ed., APHA, AWWA, WEF, Washington, 2005.
- [9] Rodrigo M. A., Michaud P.A., Duo I., Panizza M., Cerisola G., Comninellis Ch.. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 60-64, 2001.
- [10] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.. The Properties of Gases and Liquids. 4th Ed., McGraw-Hill International Editions, NY, 1988.
- [11] Pacheco M. J., Morão A., Lopes A., Ciriaco L., Gonçalves I.. Degradation of phenols using boron doped diamond electrodes: a method for quantifying the extent of combustion. *Electrochim. Acta*, **53**, 629-636, 2007.
- [12] Santos V., Morão A., Pacheco M. J., Ciriaco L., Lopes A.. Electrochemical degradation of azo dyes on BDD: effect of chemical structure and operating conditions on the combustion efficiency. *J. Environ. Eng. Manage.*, **18**, 193-204, 2008.

Aknowledgements

The financial support of Fundação para a Ciência e a Tecnologia, PDCT/AMB/59392/2004, PDCT/AMB/59388/2004 and PTDC/CTM/64856/2006 as well as Adamant Technologies, are gratefully acknowledged.