

Degradação Eletroquímica do Ácido Cianúrico

Inês Margarida Monteiro Gomes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes
Coorientadora: Prof. Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco

junho de 2022

Declaração de Integridade

Eu, Inês Margarida Monteiro Gomes, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição m10747 de Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o Código de Integridades da Universidade da Beira Interior.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referência de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 29/06/2022

Inês Margarida Monteiro Gomes

Agradecimentos

Agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT, pela bolsa de investigação UIDB/00195/2020, que me fez interessar ainda mais pela área da Eletroquímica, e, em particular, para a sua possível contribuição para as Ciências do Ambiente.

Agradeço também à Universidade da Beira Interior e ao Departamento de Química pelas condições necessárias para a realização deste trabalho e à Fiber Materials and Environmental Technologies, FibEnTech, a unidade de investigação de acolhimento.

Agradeço à Professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes, à Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco e à Professora Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco, por toda a ajuda, por todos os ensinamentos e orientações que me deram ao longo destes anos, e pela amizade.

Agradeço aos meus pais por todo o apoio e ainda aos meus amigos e colegas de laboratório pela entreaajuda, pela boa disposição e pela partilha de conhecimentos.

Resumo

Num passado não muito distante, os herbicidas foram excessivamente utilizados. Um maior conhecimento dos perigos da sua utilização tem levado a um consumo mais moderado, até porque a maioria dos herbicidas, como é o caso do ácido cianúrico, são considerados poluentes orgânicos persistentes, devido à sua persistência nos ecossistemas, mesmo que em pequenas concentrações, o que representa um perigo para a saúde humana e para o meio ambiente. A necessidade de evitar as contaminações do meio ambiente tem incentivado a procura de novas tecnologias que permitam a eliminação destes poluentes, como é o caso dos processos eletroquímicos.

Este trabalho teve como objetivo estudar a degradação do ácido cianúrico, por oxidação anódica num ânodo de BDD, testando diferentes condições experimentais. Foram realizados ensaios laboratoriais a densidades de corrente entre 10 e 70 mA cm⁻² e utilizando dois eletrólitos suporte - sulfato e cloreto de sódio. A eficiência da degradação eletroquímica dos ensaios foi monitorizada através da determinação de diferentes formas de carbono e de azoto, por cromatografia líquida de alta eficiência, espectrofotometria de absorção no UV-Vis, e por voltametria cíclica.

Em ensaios preliminares verificou-se que para densidades de corrente inferiores a 30 mA cm⁻² a remoção da carga orgânica era mínima, e para valores superiores a 50 mA cm⁻² não havia melhoria, aumentando apenas o consumo energético, com a consequente redução de eficiência. Assim, o estudo foi efetuado apenas para as densidades de corrente de 30 e 50 mA cm⁻².

Apesar de se saber que a carência química de oxigénio de soluções aquosas de ácido cianúrico é zero, esperava-se que ao longo do ensaio se fossem formando outros compostos orgânicos que dessem origem a valores detetáveis de COD, o que não aconteceu, dando a indicação que, a haver intermediários, eles devem ser essencialmente biureto e ureia. Observaram-se remoções de carbono muito baixas, inferiores a 10%, com exceção dos ensaios realizados com o sulfato de sódio como eletrólito a 50 mA cm⁻², tendo-se verificado que a remoção de carbono orgânico aumenta com a densidade de corrente. Para a densidade de corrente inferior, há maior mineralização na presença de cloretos.

Quanto à remoção de azoto total na presença de sulfato, à densidade de corrente inferior é praticamente nula. No entanto, quando se usa o cloreto de sódio, a redução de azoto total é superior a 50% e a redução de espécies carbonadas é cerca de 40%, havendo formação de carbonato, cuja concentração se mantém aproximadamente constante na parte final dos ensaios.

Em relação à informação obtida por cromatografia líquida de alta eficiência, os resultados não foram satisfatórios, pois não foi possível determinar com segurança a variação da concentração do ácido cianúrico em nenhum dos eletrólitos testados. A informação recolhida por voltametria cíclica também não foi relevante, pois, aparentemente, a oxidação do ácido cianúrico só acontece na zona de evolução do oxigénio.

Palavras-chave

Ácido Cianúrico; BDD; Degradação Eletroquímica; Voltametria Cíclica; Ureia

Abstract

In a recent past, herbicides were overused. The knowledge of the dangers of their use has led to a more moderate consumption, because most herbicides, such as cyanuric acid, are considered persistent organic pollutants, due to their persistence in ecosystems, even in small concentrations, which poses a danger to human health and to the environment. To avoid environmental contamination, it is necessary to search for new technologies that allow the elimination of these pollutants. Among these new technologies, electrochemical processes have received the attention of many researchers.

This work aimed to study the degradation of cyanuric acid, by anodic oxidation at a BDD anode, testing different experimental conditions. Laboratory tests were carried out at current densities between 10 and 70 mA cm⁻² and using two supporting electrolytes - sodium sulfate and sodium chloride. The electrochemical degradation efficiency of the assays was monitored through the determination of different forms of carbon and nitrogen, by high performance liquid chromatography, UV-Vis absorption spectrophotometry, and by cyclic voltammetry.

It was found that for current densities below 30 mA cm⁻² the removal of organic load was minimal, and for values above 50 mA cm⁻² there was no improvement, only increasing energy consumption, with a consequent reduction in efficiency. Thus, the study was performed only for current densities of 30 and 50 mA cm⁻².

Although it is known that the chemical oxygen demand of aqueous solutions of cyanuric acid is zero, it was expected that some compounds formed during the degradation assays would give rise to detectable values of chemical oxygen demand. This didn't happen, indicating that if there are intermediates, they must be mainly biuret and urea that also present a null chemical oxygen demand. Very low carbon removals, less than 10%, were observed, with the exception of the tests carried out with sodium sulfate as electrolyte at 50 mA cm⁻², which showed that the removal of organic carbon increases with the current density. For the lowest current density, there is higher mineralization in the presence of chlorides.

As for total nitrogen removal in the presence of sulfate, at the lowest current density it is practically null. However, when sodium chloride is used, the reductions in total nitrogen are higher than 50% and those of carbonaceous species around 40%, with the formation of carbonate, whose concentration remains approximately constant in the final part of the degradation assays.

Regarding the information obtained by high performance liquid chromatography, the results were not satisfactory, as it was not possible to reliably determine the variation in the concentration of cyanuric acid in any of the tested electrolytes. The information collected by cyclic voltammetry was also not relevant, since, apparently, the oxidation of cyanuric acid only takes place in the oxygen evolution region.

Keywords

Cyanuric Acid; BDD; Electrochemical Degradation; Cyclic Voltammetry; Urea

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Enquadramento do trabalho	1
1.2. Objetivo	2
1.3. Estrutura da dissertação	2
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1. Ácido Cianúrico	3
2.1.1. Preparação, propriedades e utilizações do ácido cianúrico	3
2.1.2. Degradação do ácido cianúrico.....	6
2.2. Processos Eletroquímicos	8
2.2.1. Oxidação Anódica	9
2.2.2.1. Oxidação Direta.....	13
2.2.2.2. Oxidação Indireta.....	13
2.2.2. Material do Ânodo	14
2.2.3. Vantagens e Desvantagens da Oxidação Eletroquímica	16
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	19
3.1. Reagentes	19
3.2. Equipamento	20
3.3. Ensaio de Degradação Eletroquímica	24
3.4. Monitorização dos Ensaio de Degradação Eletroquímica.....	25
3.4.1. Carência Química de Oxigénio	25
3.4.2. Carbono Orgânico Total e Azoto Total	27
3.4.3. Espectrofotometria de Absorção no UV-Visível	27
3.4.4. Voltametria Cíclica	28
3.4.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	29
3.4.6. Azoto Total de Kjeldahl e Azoto Amoniacal.....	30
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	33
4.1. Voltametria Cíclica de soluções contendo ácido cianúrico	33
4.2. Ensaio de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico.....	38
4.2.1. Carência química de oxigénio.....	38

4.2.2. Estudo da influência da densidade de corrente e do eletrólito	39
4.2.2.1. Remoção de carbono	39
4.2.2.2. Variação de pH	42
4.2.2.3. Variação de TN	42
4.2.2.4. Variação de potencial elétrico.....	43
4.2.2.5. Análise espectrofotométrica	44
4.2.2.6. Variação da concentração do ácido cianúrico determinada por HPLC...	46
4.2.2.7. Análise da variação das diferentes formas de azoto	48
Capítulo 5 - Conclusão e Perspetivas Futuras.....	51
Referências Bibliográficas	53

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Pirólise da ureia entre 200 e 300 °C para dar amoníaco e ácido cianúrico (Ullmann, 2005).

Figura 2.2 - Estrutura química dos tautómeros de ácido cianúrico: (1) ácido cianúrico, (2) ácido isocianúrico (Bensalah *et al.*, 2016).

Figura 2.3 - Reação de trissubstituição (Ullmann, 2005).

Figura 2.4 - Reação de clivagem do anel (Ullmann, 2005).

Figura 2.5 - Degradação do ácido cianúrico (An *et al.*, 2018).

Figura 2.6 - Esquema geral da conversão/combustão eletroquímica de compostos orgânicos com evolução de oxigénio simultânea em ânodos de óxidos metálicos (MO_x). (1) decomposição da água, com formação de radicais hidroxilo; (2) incorporação do oxigénio na estrutura do óxido; (3) combustão do composto orgânico (R) por reação com o radical hidroxilo; (4) oxidação (seletiva) parcial do composto orgânico, por reação com MO_{x+1} ; evolução do oxigénio por (5) oxidação eletroquímica de radicais hidroxilo ou (6) decomposição do MO_{x+1} (Comninellis, 1994; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020).

Figura 2.7 - Representação esquemática de um processo de oxidação anódica (Adaptado de Lozano *et al.*, 2022).

Figura 2.8 - Esquemas de tratamento eletroquímico de poluentes por oxidação direta (a) e indireta (b) (Anglada *et al.*, 2009).

Figura 3.1 - Material utilizado na realização do teste de COD: (a) Socorex calibrex 520, (b) V05 series lbx instruments, (c) Merck Spectroquant TR 420, (d) Metrohm 876 Dosimat Plus.

Figura 3.2 - Analisador TOC e TN da Shimadzu.

Figura 3.3 - Espectrofotómetro Shimadzu, modelo UV-1800.

Figura 3.4 - Potenciostato/Galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N.

Figura 3.5 - Sistema HPLC Shimadzu LC-20AD SP Prominence.

Figura 3.6 - Digestor da Gerhardt Kjeldatherm (a) e Destilador Vapodest 20s (b).

Figura 3.7 - Fonte de alimentação da GW Laboratory DC Power Supply.

Figura 3.8 - Montagem experimental usada nos ensaios de degradação eletroquímica.

Figura 4.1.1 - Voltamograma de soluções de sulfato de sódio (5 g L^{-1}) e de sulfato de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH natural e uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} .

Figura 4.1.2 - Voltamograma de soluções de sulfato de sódio (5 g L^{-1}) e de sulfato de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH natural e uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} .

Figura 4.1.3 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) e de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH 5.1 e uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} .

Figura 4.1.4 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) e de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH 8.1 e uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} .

Figura 4.1.5 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) e de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH 5.1 e uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} .

Figura 4.1.6 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) e de cloreto de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH 8.1 e uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} .

Figura 4.2.1 - Variação relativa do TC para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.2 - Variação relativa do TC para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.3 - Variação relativa do IC para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.4 - Variação do pH para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.5 - Variação do TN para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.6 - Variação do potencial com o tempo para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.7 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação do ácido cianúrico, ao longo das 6 h, a 30 mA cm^{-2} e com Na_2SO_4 como eletrólito: a) sem diluição; b) com diluição de 1:2.

Figura 4.2.8 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação do ácido cianúrico a 50 mA cm^{-2} com Na_2SO_4 como eletrólito.

Figura 4.2.9 - Cromatogramas obtidos por HPLC das amostras colhidas ao longo do ensaio de degradação do ácido cianúrico, usando sulfato de sódio como eletrólito, à densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.10 - Cromatogramas obtidos por HPLC das amostras colhidas durante o ensaio de degradação do ácido cianúrico, usando cloreto de sódio como eletrólito, à densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.11 - Variação das diferentes espécies de azoto com o tempo para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (250 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) à densidade de corrente 50 mA cm^{-2} .

Figura 4.2.12 - Variação das diferentes espécies de carbono com o tempo para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (250 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) à densidade de corrente 50 mA cm^{-2} .

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Características do composto ácido cianúrico.

Tabela 3.2 - Características dos eletrólitos utilizados durante os ensaios de eletrodegradação.

Tabela 3.3 - Reagentes utilizados nos vários métodos de análise.

Tabela 4.1 - Retas de calibração do ácido cianúrico em que x é a concentração e y é a área.

Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo apresenta o enquadramento do trabalho e as motivações que levaram ao seu desenvolvimento. É ainda descrito o objetivo do trabalho e a estratégia seguida para atingir esse objetivo. No final deste capítulo, é apresentada a organização do conteúdo desta dissertação.

1.1. Enquadramento do trabalho

Os poluentes orgânicos persistentes (POP's) são substâncias químicas sintéticas, de elevada toxicidade, utilizadas na agricultura e na indústria, podendo também resultar de subprodutos de processos industriais. Em geral, são substâncias muito estáveis, que resistem à biodegradação natural, sendo bioacumuláveis, o que os torna um risco para a saúde humana, para além do ambiente. Incluem uma grande variedade de produtos orgânicos comerciais, tais como herbicidas, pesticidas, corantes, entre outros (Brillas *et al.*, 2006).

O ácido cianúrico é um produto industrial com diversas aplicações, que é usado como ingrediente de herbicidas e é, também, utilizado como estabilizador do cloro em piscinas, evitando a sua rápida destruição pela irradiação solar (Bensalah *et al.*, 2016; An *et al.*, 2018). Assim, a preocupação crescente quanto à necessidade de evitar contaminações do meio ambiente por POP's tem incentivado a procura de novas tecnologias que permitam a sua eliminação nos mais diversos efluentes industriais e domésticos.

Recentemente, têm sido desenvolvidas novas técnicas baseadas em processos eletroquímicos, como a oxidação anódica, que é um dos processos mais utilizados para remover poluentes orgânicos persistentes (Fernandes *et al.*, 2015). Neste processo, dependendo dos materiais de ânodo e das condições experimentais, são gerados radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) na superfície do ânodo que têm sido usados eficientemente para remover herbicidas de ácido cianúrico e s-triazina da água (Bensalah *et al.*, 2016). Estes processos oxidativos, quando comparados com técnicas de tratamento convencionais, como os processos biológicos, apresentam diversas vantagens, como o alto poder oxidante e a capacidade de mineralizar o poluente ou de o transformar em compostos biodegradáveis ou menos tóxicos. Contudo, também possuem algumas desvantagens, como, por exemplo, a formação de subprodutos indesejáveis, o que pode aumentar a toxicidade do efluente (Oturan *et al.*, 2012; Bensalah *et al.*, 2016).

Em particular, a oxidação eletroquímica com ânodos de diamante dopado com boro (BDD) tem-se mostrado eficiente para a degradação de compostos recalcitrantes,

nomeadamente para o ácido cianúrico (Oturán *et al.*, 2012; Bensalah *et al.*, 2016), embora o número de estudos para este composto seja bastante reduzido.

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho consistiu em estudar a degradação do ácido cianúrico a partir de um processo eletroquímico, neste caso a oxidação anódica, testando diferentes condições experimentais.

A fim de atingir o objetivo proposto, vários conjuntos de ensaios laboratoriais foram realizados, tendo-se variado a densidade de corrente aplicada e o tipo de eletrólito, utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD). A escolha dos métodos de monitorização dos ensaios teve como objetivo compreender o processo de eliminação do carbono e do azoto durante a oxidação anódica do ácido cianúrico.

A escolha do material de ânodo foi feita com base nos resultados descritos na literatura, que mostram que o BDD é um material que conduz a melhores resultados, quando comparado com outros eletrodos, quer a nível de remoção de compostos poluentes, quer a nível de tempo de vida útil.

1.3. Estrutura da dissertação

Este trabalho está organizado em cinco capítulos distintos, sendo, neste primeiro capítulo, feito o enquadramento do trabalho, e identificado o seu objetivo e a estratégia seguida para o alcançar.

No segundo capítulo, encontra-se uma breve revisão bibliográfica, onde se abordam conceitos relacionados com o composto em estudo, o ácido cianúrico, e também conceitos sobre a oxidação eletroquímica. No fim deste capítulo encontra-se uma descrição sobre as propriedades do eletrodo de BDD, bastante utilizado atualmente em processos de oxidação eletroquímica e também utilizado neste trabalho.

No capítulo três, descrevem-se os materiais e métodos utilizados nos ensaios de degradação, onde são indicados os reagentes, o equipamento e as montagens utilizadas, e também as técnicas usadas para o controlo dos ensaios de oxidação anódica.

No capítulo quatro, apresentam-se os resultados experimentais dos ensaios realizados, que são aqui comentados, tirando-se algumas conclusões.

Por último, no capítulo cinco, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho indicando-se algumas perspetivas de trabalho futuro.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os temas que serviram de base à realização deste trabalho, nomeadamente, alguns conceitos relacionados com o ácido cianúrico, desde as suas propriedades e preparação até aos mecanismos da sua degradação por processos eletroquímicos, referindo em que consistem estes processos, particularizando para a oxidação anódica. São também referidos alguns conceitos como o impacto ambiental na saúde devido aos poluentes emergentes.

2.1. Ácido Cianúrico

2.1.1. Preparação, propriedades e utilizações do ácido cianúrico

O ácido cianúrico ($C_3H_3N_3O_3$, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina) é um sólido branco, inodoro, hidrofílico, altamente polar e bastante estável sob muitas condições ambientais. Foi sintetizado pela primeira vez por Wöhler em 1829 e provavelmente existiu na terra prebiótica, sendo hoje um produto químico industrial de elevada produção.

Em quantidades laboratoriais, o ácido cianúrico puro é preparado por hidrólise de cloreto cianúrico ou melamina. O ácido é depois purificado por recristalização de dimetilformamida ou via sais de sódio ou amoníaco. À escala comercial, o ácido cianúrico é produzido por pirólise da ureia, entre 200 e 300 °C, para dar amoníaco e ácido cianúrico (Figura 2.1). Pode, também, ser produzido indiretamente como contaminante do fertilizante de ureia. Com uma estimativa de 60×10^9 kg de fertilizante de ureia utilizados por ano em todo o mundo, cerca de 120×10^6 kg de ácido cianúrico são aplicados em campos agrícolas como contaminante. O ácido cianúrico bruto contém até 30 % de impurezas, sendo a principal a melamina (Ullmann, 2005; Stipičević *et al.*, 2013; Bensalah *et al.*, 2016; An *et al.*, 2018; Aukema *et al.*, 2020).

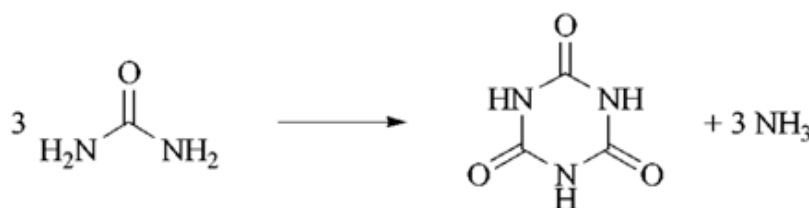


Figura 2.1 - Pirólise da ureia entre 200 e 300 °C para dar amoníaco e ácido cianúrico (Ullmann, 2005).

Muitos compostos acíclicos contendo ligações duplas ou triplas C-N tendem a sofrer reações de condensação, formando anéis de seis membros com átomos de carbono e

azoto, de que é exemplo o ácido cianúrico. Estes compostos são chamados s-triazinas ou 1,3,5-triazinas. Embora a estrutura do anel não seja um hexágono regular, os dados espectroscópicos indicam um carácter aromático (Ullmann, 2005). No caso do ácido cianúrico, existe um equilíbrio com a sua forma tautomérica (Figura 2.2), sendo o composto 1 normalmente chamado ácido cianúrico, ainda que a estrutura 2 (oxo/ceto) seja dominante sobre a estrutura 1 (hidroxi/enol) (Ullmann, 2005; Stipičević *et al.*, 2013; Bensalah *et al.*, 2016).

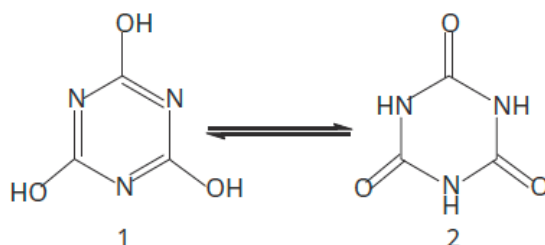


Figura 2.2 - Estrutura química dos tautómeros de ácido cianúrico: (1) ácido cianúrico, (2) ácido isocianúrico (Bensalah *et al.*, 2016).

O ácido cianúrico é um ácido tribásico, com valores de pKa de 6.9, 11.4 e 13.5. O trianião é descrito pela forma totalmente desprotonada do ácido cianúrico. A sua polaridade e hidrofiliçidade são devidas à presença de grupos hidróxido na estrutura (Ullmann, 2005; Bensalah *et al.*, 2016).

Apenas algumas reações de ácido cianúrico ocorrem por substituição do hidrogénio pelo oxigénio: em solução alcalina, a estrutura hidroxilada é favorecida em relação à estrutura ceto. As reações típicas do ácido cianúrico são as de um imida cíclico, em que o nucleófilo, o átomo de azoto isocianurato, na sua maioria sob a forma de um anião, ataca um átomo de carbono positivamente polarizado de outro reagente. Este tipo de reação resulta geralmente em trissubstituição (Figura 2.3) (Ullmann, 2005).

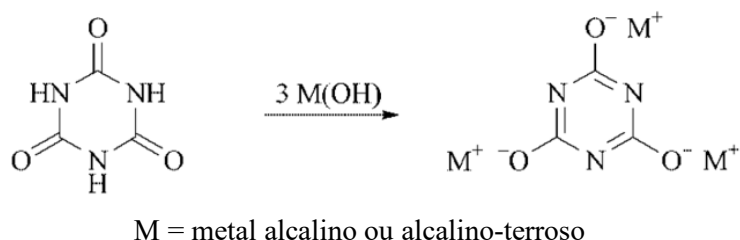


Figura 2.3 - Reação de trissubstituição (Ullmann, 2005).

O ácido cianúrico decompõe-se lentamente acima de 200 °C e rapidamente acima de seu ponto de fusão (320 - 330 °C). O principal produto é o ácido isociânico. A temperaturas

mais altas, provavelmente, ocorrerão algumas reações envolvendo a clivagem do anel (Figura 2.4) (Ullmann, 2005).

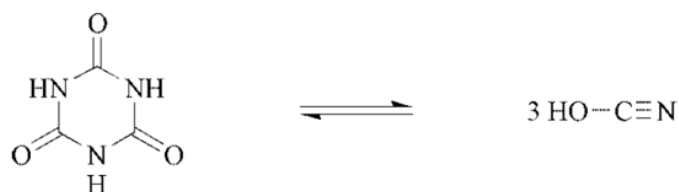


Figura 2.4 - Reação de clivagem do anel (Ullmann, 2005).

O ácido cianúrico é um produto industrial amplamente utilizado como ingrediente na produção de produtos de limpeza, alvejantes (cloroisocianuratos), desinfetantes, herbicidas e componentes de máquinas de lavar louça (Bensalah *et al.*, 2016). Também é usado como estabilizador em piscinas e para evitar a rápida destruição do cloro pela irradiação solar. De facto, o cloro é frequentemente introduzido na água da piscina na forma de ácido hipocloroso (HClO) ou como um sal (NaClO), pois o hipoclorito é um agente antimicrobiano amplamente utilizado por ser eficaz a mitigar a propagação de patógenos e microrganismos, incluindo bactérias, fungos, vírus e parasitas na água. Em solução aquosa, o ião hipoclorito (ClO⁻) existe em equilíbrio com ácido hipocloroso, cloreto (Cl⁻) e cloro molecular (Cl₂), dependendo do pH, da temperatura e da concentração. Para evitar a rápida fotodegradação do hipoclorito, e para manter uma concentração efetiva de hipoclorito, o ácido cianúrico é introduzido no sistema, retardando significativamente o processo de degradação de cloro/hipoclorito. O ácido tricloroisocianúrico e o ácido dicloroisocianúrico são estabilizadores de ácido cianúrico clorado usados para prolongar a duração da “desinfecção” do cloro ativo na indústria de piscinas. A concentração que promove a estabilização máxima do ácido cianúrico em piscinas exteriores e águas recreativas ocorre entre 50 ppm e 100 ppm (Ullmann, 2005; Stipičević *et al.*, 2013; Bensalah *et al.*, 2016; An *et al.*, 2018; Aukema *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2022).

Industrialmente, o ácido cianúrico é utilizado para sintetizar centenas de produtos químicos, como polímeros reticulados em retardantes de fogo, antioxidantes, descolorantes, tintas, adesivos e modificadores de polímeros (Ullmann, 2005; Stipičević *et al.*, 2013; An *et al.*, 2018; Aukema *et al.*, 2020). É um importante metabolito intermediário dos herbicidas triazínicos (por exemplo a atrazina), que são produtos químicos antropogénicos frequentemente encontrados em corpos d'água, principalmente após enchentes, períodos de chuvas fortes e escoamento de terras agrícolas (An *et al.*, 2018).

O ácido cianúrico é, também, um intermediário produzido durante a produção e degradação da melamina. Está incluído na lista de poluentes ambientais prioritários da CE e tem mostrado toxicidade química para organismos aquáticos como carpas, larvas de lampreias e zooplâncton (Stipičević *et al.*, 2013; An *et al.*, 2018; Bischoff *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, tanto o ácido cianúrico como a melamina têm atraído a atenção como adulterantes, potencialmente nocivos, incorporados em ração animal e alimentos humanos (fórmula infantil, leite e produtos lácteos). Estes compostos são adicionados como fonte de azoto não proteico, aumentando assim o teor de azoto total do alimento, como por exemplo em alimentos para ruminantes, sendo aprovado pela Food and Drug Administration (FDA). Quando o ácido cianúrico é combinado com a melamina, podem formar-se cristais de cianurato de melamina, potencialmente tóxicos para o trato gastrointestinal ou hepático em humanos e fatal para animais, provocando insuficiência renal (Ullmann, 2005; Stipičević *et al.*, 2013; An *et al.*, 2018; Bischoff *et al.*, 2018).

2.1.2. Degradação do ácido cianúrico

Alguns investigadores tentaram usar a degradação microbiana, a oxidação química, a fotocatalise ou métodos combinados para mineralizar herbicidas e corantes de s-triazina, contendo o anel de triazina, mas todas as tentativas acabaram com ácido cianúrico como produto final (Oturán *et al.*, 2012; Bensalah *et al.*, 2016; An *et al.*, 2018; Aukema *et al.*, 2020).

O metabolismo microbiano do ácido cianúrico afeta a sociedade de várias maneiras visto que é importante para a biorremediação de águas recreativas e a biodegradação de águas comerciais e de herbicidas de triazina.

O ácido cianúrico é facilmente biodegradado em condições anaeróbicas, no solo, em sistemas arejados e em lamas ativadas e serve como fonte de azoto para alguns microrganismos do solo. Em estudos anteriores, foram relatadas duas formas de degradação do ácido cianúrico por uma única bactéria do solo (An *et al.*, 2018). Primeiro, o anel s-triazina do ácido cianúrico foi clivado pela enzima do ácido cianúrico hidrolase e depois convertido em biureto. Posteriormente, este foi convertido em ureia e, finalmente, em amoníaco e CO₂, com um conseqüente aumento de pH. A degradação do ácido cianúrico durante a fase anaeróbica de um sistema de tratamento biológico pode ser descrita pela Figura 2.5. Durante a degradação pode haver um aumento da carga de azoto amoniacal, e a não deteção de biureto pode ser devido à geração e a taxa de conversão do biureto serem muito rápidas e a concentração estar abaixo do limite de deteção (An *et al.*, 2018; Aukema *et al.*, 2020).

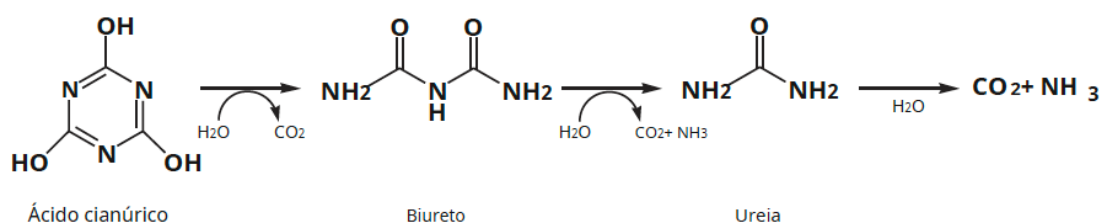


Figura 2.5 - Degradação do ácido cianúrico (An *et al.*, 2018).

A aplicação excessiva do ácido cianúrico, inevitavelmente, faz com que este penetre no meio ambiente, principalmente no meio aquático. A estação de tratamento de águas residuais (ETAR) é a linha final antes dos contaminantes entrarem no ambiente aquático. Por um lado, os processos biológicos nas ETAR's podem absorver e decompor o ácido cianúrico, evitando o seu contato com o ambiente aquático. Por outro lado, esses processos biológicos em ETAR's são realizados por um consórcio microbiano, ou seja, a presença de ácido cianúrico ou um intermediário metabólico pode causar impactos adversos sobre esses micróbios. Na realidade, o destino do ácido cianúrico em sistemas de tratamento biológico de águas residuais e o seu impacto na remoção biológica de nutrientes têm sido pouco relatados (An *et al.*, 2018).

Tem sido referido na literatura que o ácido cianúrico é resistente à oxidação por radicais hidroxilo (Bensalah *et al.*, 2016; An *et al.*, 2018). Possíveis explicações para este facto podem ser as seguintes: (i) o ácido cianúrico reage lentamente com o radical hidroxilo (Tetzlaff *et al.*, 1999); (ii) a reação é limitada à abstração de hidrogénio N-H e/ou O-H (Sadi *et al.*, 2020). Também os trabalhos realizados por Dbira *et al.* (2014) e por Watanabe *et al.* (2005) mostraram que não foi conseguida a degradação do ácido cianúrico por radicais hidroxilo gerados durante o processo foto-Fenton. Esses resultados podem ser explicados devido ao facto dos átomos de carbono, contidos no ácido cianúrico, estarem no estado de oxidação mais alto (IV), no mesmo estado de oxidação do carbono no CO₂, não sendo possível a sua oxidação. A degradação do ácido cianúrico parece ser possível apenas através da oxidação do azoto do anel triazínico (Dbira *et al.*, 2014; Bensalah *et al.*, 2016; An *et al.*, 2018).

Recentemente, processos eletroquímicos, como a oxidação anódica (AO), onde *OH é gerado na superfície do ânodo, têm sido estudados para remover herbicidas de ácido cianúrico e s-triazina da água. Em particular, a oxidação eletroquímica com ânodos de diamante dopado com boro (BDD) atingiu a mineralização completa do ácido cianúrico (Oturán *et al.*, 2012; Bensalah *et al.*, 2016).

2.2. Processos Eletroquímicos

Os processos de tratamento eletroquímico incluem processos como a oxidação eletroquímica (anódica), redução eletroquímica (catódica), eletrocoagulação, eletro-Fenton e eletrodiálise, entre outros (Mramba *et al.*, 2020).

A oxidação eletroquímica é uma semi-reação química que envolve a perda de um ou mais elétrons por um átomo ou uma molécula na superfície do ânodo durante a passagem de corrente elétrica através da célula eletroquímica, formada por ânodo, cátodo e uma solução eletrolítica (Mramba *et al.*, 2020).

Nos últimos anos o interesse pela utilização de métodos eletroquímicos para a degradação de poluentes orgânicos tóxicos tem vindo a aumentar (Koparal *et al.*, 2007; Fernandes *et al.*, 2016; Lozano *et al.*, 2022). Nestes métodos, os poluentes orgânicos podem ser convertidos em CO₂, H₂O ou, eventualmente, em produtos biodegradáveis (Comninellis, 1994; Bravo-Yumi *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020).

A oxidação anódica é a técnica mais utilizada, de entre os processos anteriormente referidos, devido à sua alta eficácia para formar radicais hidroxilo e oxidar poluentes (Fernandes *et al.*, 2016; Mramba *et al.*, 2020). Esta técnica depende de vários fatores, como por exemplo, a composição do eletrólito suporte, a natureza do material do eletrodo, a densidade de corrente que é aplicada, sendo que estes fatores influenciam a eficiência do processo, o mecanismo da reação e, conseqüentemente, os produtos da reação anódica (Muthuraman *et al.*, 2012; Mramba *et al.*, 2020). O material de eletrodo é, possivelmente, o parâmetro mais importante na oxidação eletroquímica de produtos orgânicos (Koparal *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020; Espinoza-Montero *et al.*, 2022).

A oxidação eletroquímica oferece várias vantagens para prevenir e solucionar problemas ambientais. É um processo limpo, eficiente, que pode funcionar a baixas temperaturas e utiliza equipamento simples e de fácil operação (Comninellis, 1994; Anglada *et al.*, 2009; Mramba *et al.*, 2020; He *et al.*, 2022).

A oxidação dos poluentes na célula eletrolítica pode dar-se por (Simond *et al.*, 1997; Bensalah *et al.*, 2016; Lozano *et al.*, 2022):

- Oxidação anódica direta na superfície do ânodo;
- Oxidação por via radicais hidroxilo produzidos pela oxidação da água (oxidação indireta);
- Oxidação por via de mediadores inorgânicos (oxidação indireta).

2.2.1. Oxidação Anódica

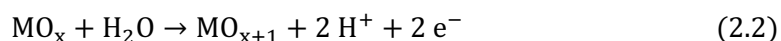
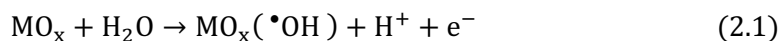
A oxidação anódica pode ser definida como uma tecnologia eletroquímica que é capaz de oxidar e mineralizar poluentes orgânicos presentes em águas residuais, por processos oxidativos que, maioritariamente, ocorrem na superfície do ânodo de uma célula eletroquímica. A oxidação anódica da matéria orgânica pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, por oxidação anódica direta ou por oxidação anódica indireta (Panizza *et al.*, 2009; Bravo-Yumi *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020; Lozano *et al.*, 2022).

A oxidação direta ocorre por transferência de eletrões entre os compostos orgânicos e a superfície do elétrodo, sendo que esta ocorre para potenciais inferiores ao potencial correspondente à evolução do oxigénio, podendo ocorrer em elétrodos de materiais eletrocatalíticos como a platina.

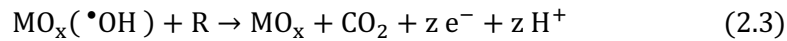
Na oxidação indireta, os compostos orgânicos são oxidados por intermédio de espécies oxidantes que são geradas continuamente no ânodo, podendo esta reação ocorrer na superfície do ânodo, como acontece com os radicais hidroxilo, ou no seio da solução, como acontece com o hipoclorito (Panizza *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020).

Segundo Comninellis (1994), a natureza do material de ânodo influencia a seletividade e a eficiência da oxidação dos compostos orgânicos. Este constatou que a oxidação de alguns destes compostos só ocorria a potenciais elevados, sem perda de atividade do ânodo, na zona de evolução de oxigénio, com a formação de radicais hidroxilo. O mesmo autor constatou ainda que alguns ânodos favoreciam a oxidação parcial e seletiva dos poluentes, enquanto outros, favoreciam a mineralização (Comninellis, 1994; Panizza *et al.*, 2001).

Assim, foi proposto um modelo para a oxidação de compostos orgânicos em elétrodos de óxidos de metais (MO_x), com libertação simultânea de O_2 . O mecanismo pode ser descrito de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.6. Inicialmente, ocorre a oxidação da água com formação de radicais hidroxilo que, considerando a existência de dois tipos de ânodos, ativos e não-ativos, ficam fracamente adsorvidos, dando origem a $MO_x(\bullet OH)$ (Equação 2.1) ou fortemente adsorvidos, com incorporação do oxigénio na estrutura do óxido (Equação 2.2) (Comninellis, 1994; Panizza *et al.*, 2001; Bravo-Yumi *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Lozano *et al.*, 2022):



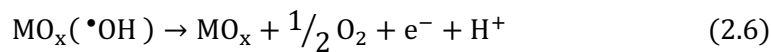
Por outro lado, pode ocorrer a combustão do composto orgânico, por reação com o radical hidroxilo fracamente adsorvido (Equação 2.3):



Outra possível reação é a oxidação seletiva parcial do composto orgânico (R), por reação com MO_{x+1} (Equação 2.4):



Na ausência de compostos orgânicos, ambas as formas descritas anteriormente produzem oxigênio molecular, reação normalmente conhecida como reação de evolução de oxigênio (Equação 2.5 e 2.6):



Na Figura 2.6 encontram-se as possíveis reações de conversão/combustão de compostos orgânicos que podem ocorrer à superfície de um ânodo, recorrendo sempre à formação de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).

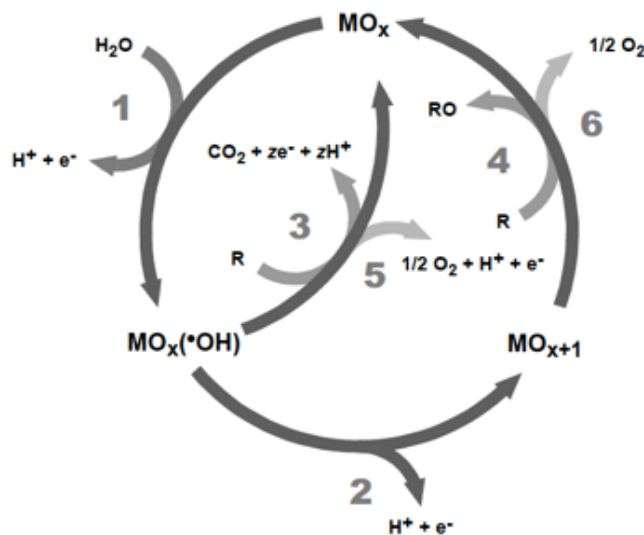


Figura 2.6 - Esquema geral da conversão/combustão eletroquímica de compostos orgânicos com evolução de oxigênio simultânea em ânodos de óxidos metálicos (MO_x). (1) decomposição da água, com formação de radicais hidroxilo; (2) incorporação do oxigênio na estrutura do óxido; (3) combustão do composto orgânico (R) por reação com o radical hidroxilo; (4) oxidação (seletiva) parcial do composto orgânico, por reação com MO_{x+1} ; evolução do oxigênio por (5) oxidação eletroquímica de radicais hidroxilo ou (6) decomposição do MO_{x+1} (Comninellis, 1994; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020).

De acordo com este modelo, os ânodos podem ser classificados em ativos e não ativos (Panizza *et al.*, 2009; Muthuraman *et al.*, 2012; Mramba *et al.*, 2020). Nos ânodos ativos, o metal aumenta o seu estado de oxidação devido à reação com os radicais hidroxilo. Neste caso, os elétrodos participam na oxidação de acordo com a Equação 2.4 e o par redox vai atuar como um mediador na conversão dos compostos orgânicos.

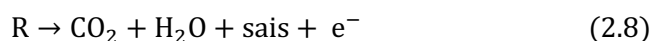
Os elétrodos não ativos já se encontram no seu estado de oxidação máximo e não participam na oxidação. Assim, de uma maneira geral, conduzem à mineralização dos compostos orgânicos (Equação 2.3). Exemplos de ânodos ativos são a Pt, o RuO₂ e o IrO₂, e de ânodos não ativos o BDD, PbO₂ e o SnO₂ (Bravo-Yumi *et al.*, 2018). Os elétrodos não ativos não fornecem nenhum sítio ativo para a adsorção dos reagentes e produtos do meio aquoso, funcionando o ânodo como um substrato inerte, isto é, um depósito para a remoção de elétrões (Martínez-Huitle *et al.*, 2009). A maioria dos ânodos exibe um comportamento misto (Panizza *et al.*, 2009).

Durante a oxidação anódica de poluentes orgânicos, podem ser seguidos dois grandes métodos: a conversão eletroquímica e a combustão ou incineração eletroquímica (Martínez-Huitle *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020):

- conversão eletroquímica - os compostos orgânicos são apenas parcialmente oxidados (Equação 2.7), podendo ser necessário um tratamento subsequente.



- combustão eletroquímica - os compostos orgânicos são completamente mineralizados, isto é, são oxidados a CO₂ e iões inorgânicos (Equação 2.8):



Teoricamente, a oxidação eletroquímica (conversão e/ou combustão) dos compostos orgânicos é possível antes da evolução do oxigénio, mas, na prática, por limitações de ordem cinética e termodinâmica, a reação de oxidação é lenta. Em estudos efetuados por Comninellis *et al.* (1994), foi possível verificar que a oxidação de certos compostos orgânicos em meio aquoso ocorre apenas a potenciais elevados, sem haver a perda da atividade dos elétrodos na zona de evolução de oxigénio. Durante a oxidação de compostos orgânicos a um potencial fixo, a potenciais inferiores ao da evolução do oxigénio, ocorre uma diminuição da atividade da superfície do ânodo devido à passivação do elétrodo pela deposição de matéria oxidada que, em alguns casos, tende a polimerizar na sua superfície. As espécies responsáveis por esta passivação podem ser oxidadas pelos

radicais $\cdot\text{OH}$ formados a potenciais elevados, sendo assim possível a regeneração da superfície anódica durante a oxidação (Brillas *et al.*, 2006).

Os passos controladores de um processo de eletrodegradação de um composto orgânico podem ser a transferência de massa da solução para a superfície do eletrodo (controle por difusão) ou a transferência de elétrons para a superfície do ânodo (controle cinético) (Figura 2.7) (Comninellis, 1994; Panizza *et al.*, 2001; Lozano *et al.*, 2022).

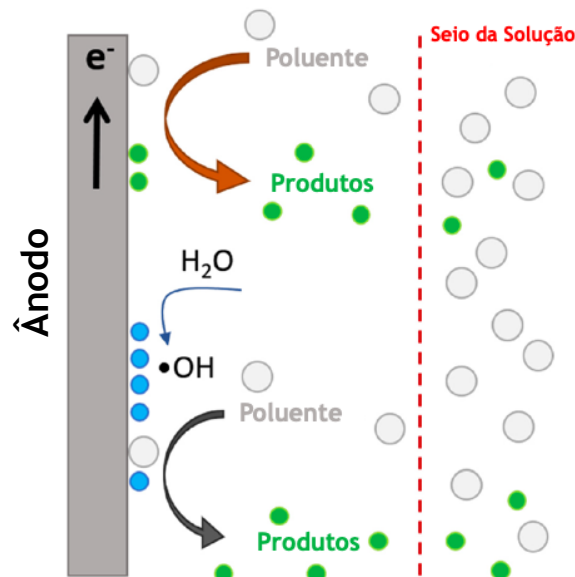


Figura 2.7 - Representação esquemática de um processo de oxidação anódica (Adaptado de Lozano *et al.*, 2022).

Um aspeto importante quando se considera um processo eletroquímico de oxidação anódica é o consumo de energia elétrica, isto porque a corrente elétrica e o potencial são parâmetros importantes para controlar a degradação de poluentes. Uma densidade de corrente elevada promove uma formação mais rápida de radicais hidroxila, mas também aumenta as hipóteses de ocorrer a reação de evolução de oxigénio, que ocorre quando o potencial da reação atinge o sobrepotencial de evolução de oxigénio, o que, por sua vez, reduz a eficiência energética, ou seja, aumenta o consumo de energia. Isto pode representar uma oportunidade para que o elevado custo dos eletrodos de BDD seja equilibrado pela sua ampla faixa de potencial de trabalho (Zhang *et al.*, 2019; Lozano *et al.*, 2022).

2.2.2.1. Oxidação Direta

Quando o ânodo possui uma atividade eletrocatalítica alta e a eletrólise ocorre a potenciais na zona de estabilidade do eletrólito, a oxidação pode ocorrer diretamente na superfície do eletrodo, designando-se por oxidação anódica direta (Mohan *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2019). Ocorre em duas etapas: (1) difusão de poluentes a partir do seio da solução para a superfície do ânodo e (2) a oxidação dos poluentes na superfície do ânodo. Conseqüentemente, a eficácia do processo eletroquímico dependerá da relação entre a transferência de massa do substrato e a transferência de elétrons na superfície do eletrodo. A taxa de transferência de elétrons é determinada pela atividade do eletrodo e pela densidade de corrente (Figura 2.8).

Como já foi referido, a oxidação direta é teoricamente possível para baixos potenciais, antes da evolução do oxigênio, mas o principal problema é a atividade catalítica diminuir, um efeito que normalmente é chamado de envenenamento do eletrodo, devido à formação de um filme polimérico na superfície do ânodo. A diminuição depende da adsorção de poluentes na superfície do ânodo, da concentração do poluente e da natureza dos compostos orgânicos que se pretende degradar. A diminuição da atividade eletrocatalítica é menos evidente em ânodos com propriedades de fraca adsorção e superfície inerte, como por exemplo o BDD (Panizza *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019).

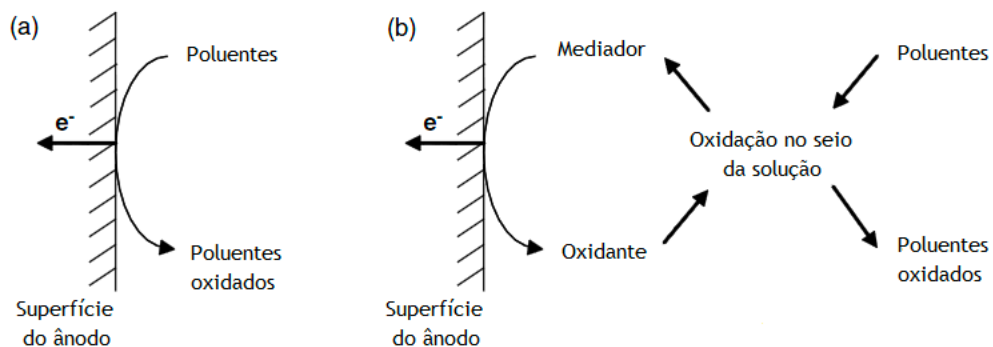


Figura 2.8 - Esquemas de tratamento eletroquímico de poluentes por oxidação direta (a) e indireta (b) (Anglada *et al.*, 2009).

2.2.2.2. Oxidação Indireta

As oxidações indiretas são aquelas em que a troca de elétrons se dá entre o substrato e o mediador e entre este e o eletrodo. Na oxidação anódica indireta, os agentes oxidantes fortes são eletrogerados na superfície do eletrodo, destruindo os poluentes no

seio da solução (Anglada *et al.*, 2009). Assim, a eletrólise indireta evita a passivação na superfície do eletrodo, evitando a troca direta de elétrons entre produtos orgânicos e a superfície do eletrodo, sendo os poluentes, na eletrólise indireta, oxidados através da mediação de reagentes redox gerados eletroquimicamente.

Os reagentes redox (mediadores) agem como um intermediário, que circulam entre o eletrodo e os poluentes, podendo a reação ocorrer na mediação da superfície do ânodo, como é o caso do radical hidroxilo, ou no seio da solução, como é o caso do cloro, do ozono e do peróxido de hidrogénio (Figura 2.8 (b)) (Mohan *et al.*, 2007; Panizza *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019).

Existem alguns requisitos para a obtenção de elevadas eficiências no processo de oxidação anódica indireta como, por exemplo, o potencial ao qual a espécie intermediária é produzida não deve estar perto do potencial de evolução do oxigénio, a taxa de reação da espécie intermediária com os poluentes deve ser maior que a taxa de qualquer reação concorrente, a taxa de geração de intermediários deve ser elevada, e a adsorção de poluentes deve ser minimizada (Panizza *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019).

Além disso, a oxidação eletroquímica indireta pode ser um processo reversível ou irreversível, e pode ser eletrogerado por um processo anódico ou catódico. O processo de seleção depende da natureza e estrutura do material do eletrodo, das condições experimentais e da composição do eletrólito (Mramba *et al.*, 2020).

2.2.2. Material do Ânodo

Uma vez que o processo de oxidação anódica é quase inteiramente realizado na superfície dos ânodos e nas suas proximidades, é de se esperar que a escolha do eletrodo seja uma das principais decisões para a degradação de poluentes (Lozano *et al.*, 2022). Assim, um fator importante que influencia a seletividade e a eficiência do processo de oxidação é o material do ânodo (Martínez-Huitle *et al.*, 2009). A escolha do material de ânodo é um dos aspetos mais importantes na oxidação anódica visto que a superfície do eletrodo é o local onde se dá a reação eletroquímica e é a localização do fornecimento e receção de elétrons em qualquer sistema eletrolítico. Esta escolha também pode ter influência nos mecanismos e nos produtos obtidos (Cui *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2019).

Na literatura são descritos dois comportamentos de eletrodos distintos para a oxidação de poluentes orgânicos. Existem eletrodos que resultam numa oxidação eficaz dos produtos orgânicos, com formação de poucos intermediários durante a oxidação e uma elevada taxa de mineralização no final do ensaio sendo o dióxido de carbono um dos

principais produtos finais, enquanto outros ânodos de materiais diferentes, levam a uma oxidação incompleta. A interação dos radicais hidroxilo formados durante o processo eletroquímico com a superfície do eletrodo pode ser a razão pelas diferenças de comportamento dos diferentes materiais usados como ânodo.

De uma maneira geral, os materiais de eletrodo têm de satisfazer determinadas características, tais como (Zhang *et al.*, 2019; Mramba *et al.*, 2020; He *et al.*, 2022):

- terem boa condutividade elétrica e resistência à desativação;
- apresentarem estabilidade mecânica, física, química e eletroquímica;
- terem uma ampla janela de potencial entre os sobrepotenciais da zona de evolução do oxigénio e do hidrogénio;
- serem de fácil fabricação e de custo reduzido;
- terem uma grande área de superfície com um elevado número de centros ativos;
- não participarem em reações, serem de fácil preparação e com uma vida útil longa.

O diamante é um material que possui boas propriedades físicas e químicas. É conhecido por ser um isolador elétrico. Contudo, se for dopado com boro, aumentará a sua reatividade e a condutividade em relação à transferência de eletrões (Luong *et al.*, 2009).

A tecnologia eletroquímica usada para a oxidação de vários tipos de poluentes sofreu um importante desenvolvimento com o surgimento dos eletrodos de BDD (Panizza *et al.*, 2005; Kraft, 2007). O BDD é um dos materiais de eletrodos mais estudados no processo de oxidação anódica devido à sua capacidade de produção de radicais hidroxilo e à sua estabilidade química, embora a sua utilização possa aumentar o custo do processo. Mas o alto custo pode ser compensado pelo elevado desempenho, especificamente em situações que exigiriam processos secundários devido à presença de subprodutos recalcitrantes, como é o caso do ácido cianúrico (Lozano *et al.*, 2022).

O eletrodo de BDD possui propriedades que o distinguem dos eletrodos convencionais (Koparal *et al.*, 2007; Fernandes *et al.*, 2016), como por exemplo, uma janela de potencial extremamente larga em eletrólitos aquosos e não aquosos (> 3V), uma estabilidade química mesmo em meios muito agressivos, uma estabilidade à corrosão; a superfície inerte com baixas propriedades de adsorção e um sobrepotencial elevado para a evolução de oxigénio (Panizza *et al.*, 2005; Bravo-Yumi *et al.*, 2018; Espinoza-Montero *et al.*, 2022; Lozano *et al.*, 2022).

As propriedades anteriormente mencionadas fazem do BDD um material bastante promissor para diversas aplicações em eletroquímica, tendo sido referidos como os que conduzem a melhores taxas de degradação, ou seja, têm a possibilidade de levar à completa mineralização de uma vasta gama de compostos orgânicos e tem também elevadas eficiências de corrente (Panizza *et al.*, 2005; Anglada *et al.*, 2009; Kapalka *et al.*, 2009; Martínez- Huitle *et al.*, 2009; Pecková *et al.*, 2009; Cavalcanti *et al.*, 2013).

Segundo Cavalcanti *et al.* (2013), o BDD é considerado o melhor material de ânodo para oxidação anódica.

2.2.3. Vantagens e Desvantagens da Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica tem sido amplamente aplicada para a degradação de muitos poluentes orgânicos devido à sua fácil operação e alta eficiência. As principais vantagens deste processo eletroquímico são a versatilidade, a eficiência energética, a facilidade de automatização, a compatibilidade ambiental e o custo-benefício (Mramba *et al.*, 2020):

- Versatilidade: a oxidação eletroquímica geralmente não é seletiva, lida com muitos poluentes e pode tratar desde microlitros até milhões de litros de efluentes;
- Eficiência energética: os processos eletroquímicos geralmente requerem temperaturas mais baixas, o potencial pode ser facilmente controlado e os parâmetros operacionais podem ser projetados para minimizar a perda de energia;
- Facilidade para automatização: os parâmetros elétricos usados no processo eletroquímico (ou seja, densidade de corrente e potencial) são particularmente adequados para facilitar a aquisição de dados, automatização do processo e controle;
- Compatibilidade ambiental: o eletrão é um reagente limpo e muito eficaz, cuja reatividade pode ser ajustada pela escolha de um eletrocatalisador adequado para evitar a produção de metabólitos indesejáveis;
- Custo-benefício: os equipamentos e operações necessárias são geralmente simples e baratos.

A oxidação eletroquímica tem algumas desvantagens como polarização, passivação e corrosão de elétrodos. A polarização e passivação podem ser eliminadas por agitação forte, gerada por exemplo por agitadores magnéticos (Mramba *et al.*, 2020):

- Polarização: causada pela má transferência de massa e acumulação de gases nas superfícies dos eletrodos, o que pode levar ao esgotamento de espécies eletroativas na superfície do eletrodo;
- Passivação do eletrodo: provocada por compostos poliméricos que são formados durante as reações dos eletrodos;
- Corrosão do eletrodo: devido a reações de oxidação de materiais anódicos e formação de subprodutos de corrosão na superfície do eletrodo, como o gás cloro, podendo ser resolvida pela escolha adequada do material do eletrodo ou desenvolvimento de novos materiais;
- Alto consumo de energia e necessidade de uma fonte de alimentação de corrente contínua, o que pode limitar a aplicação em larga escala.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Neste capítulo são referidos todos os materiais, métodos e equipamentos utilizados para a realização da degradação eletroquímica do ácido cianúrico. O capítulo inicia-se com a listagem de todos os reagentes e equipamentos utilizados, bem como das suas especificações. Será também feita uma descrição dos ensaios eletroquímicos, bem como da célula eletrolítica e da montagem utilizada para os ensaios de eletrodegradação do ácido cianúrico, descrevendo-se as condições experimentais estudadas. Por último, é apresentada uma descrição dos métodos usados para a monitorização dos ensaios de eletrodegradação, nomeadamente, determinações da Carência Química de Oxigénio (COD, Chemical Oxygen Demand), do Carbono Orgânico Total (TOC, Total Organic Carbon) e do Azoto Amoniacal (AN, Ammonium Nitrogen), Azoto Total de Kjeldahl (TKN, Total Kjeldahl Nitrogen) e Azoto Total (TN, Total Nitrogen). Os ensaios de degradação eletroquímica do ácido cianúrico foram também seguidos por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, High Performance Liquid Chromatography), na tentativa de identificar um possível mecanismo de degradação do ácido cianúrico. Recorreu-se ainda a estudos de Voltametria Cíclica, realizados na presença de dois eletrólitos e a diferentes pH.

3.1. Reagentes

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 encontram-se descritas, respetivamente, as características do ácido cianúrico, dos eletrólitos utilizados para a realização dos ensaios de eletrodegradação e dos reagentes usados nas várias técnicas experimentais.

Tabela 3.1 - Características do composto ácido cianúrico.

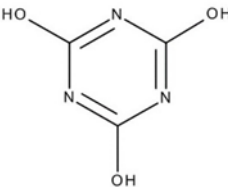
Nome	Ácido Cianúrico 1,3,5-triazina-2,4,6-triol
Fórmula Molecular	$C_3H_3N_3O_3$
Massa Molar (g/mol)	129.08
Grau de Pureza	99 %
Marca	Alfa Aesar
Número CAS	108-80-5
Estrutura Molecular	

Tabela 3.2 - Características dos eletrólitos utilizados durante os ensaios de eletrodegradação.

Reagente	Fórmula Química	Grau de Pureza	Massa Molar (g/mol)	Marca
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	99.7 %	142.04	José Manuel Gomes dos Santos, LDA
Cloreto de Sódio	NaCl	99.5 %	58.44	Fluka

Tabela 3.3 - Reagentes utilizados nos vários métodos de análise.

Análise	Reagente	Fórmula Molecular	Grau de Pureza	Marca
COD	Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-97 %	Sigma-Aldrich
	Sulfato de Prata	Ag ₂ SO ₄	99 %	PanReac AppliChem
	Sulfato de Mercúrio	HgSO ₄	99 %	PanReac AppliChem
	Dicromato de Potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	99 %	PanReac AppliChem
	Sulfato Ferroso Amoniacal	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	99 %	Fluka
	1,10-fenantrolina monohidratada	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	99 %	TCI
	Sulfato de Ferro (II) heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	99.5 %	VWR Chemicals
TOC	Ácido Clorídrico	HCl	37%	VWR Chemicals
HPLC	Ácido ortofosfórico	H ₃ PO ₄	85-90 %	Fluka
	Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	99.9 %	Fluka
TKN	Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-97 %	Sigma-Aldrich
	Vermelho de Metilo	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	100 %	Fluka
	Azul de Metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	100 %	BDH Chemicals
	Álcool Etílico	C ₂ H ₅ OH	99.9 %	Merck
	Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	100 %	Fisher Scientific
	Sulfato de Potássio	K ₂ SO ₄	99 %	Chem-Lab NV
	Sulfato de Cobre (II) pentahidratado	CuSO ₄ ·5H ₂ O	99 %	Fluka
	Tiosulfato de sódio	Na ₂ S ₂ O ₃	100 %	Fisher Scientific
	Hidróxido de Sódio	NaOH		AkzoNobel
	TN	Tetraborato de Sódio decahidratado	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	99.5 %
Hidróxido de Sódio (0.1N)		NaOH	100 %	Merck
Vermelho de Metilo		C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	100 %	Fluka
Azul de Metileno		C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	100 %	BDH Chemicals
Álcool Etílico		C ₂ H ₅ OH	99.9 %	Merck
Ácido Bórico		H ₃ BO ₃	100 %	Fisher Scientific

3.2. Equipamento

Para as determinações da Carência Química de Oxigênio, o volume de solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata foi medido através de um doseador de ácido Socorex calibrex 520 (Figura 3.1 (a)). Para homogeneizar as amostras foi utilizado um vórtex V05 series lbx instruments (Figura 3.1 (b)). O digestor usado era da Merck Spectroquant TR

420 (Figura 3.1 (c)), e a titulação foi efetuada utilizando um titulador automático Metrohm 876 Dosimat Plus (Figura 3.1 (d)).



Figura 3.1 - Material utilizado na realização do teste de COD: (a) Socorex calibrex 520, (b) V05 series Ibx instruments, (c) Merck Spectroquant TR 420, (d) Metrohm 876 Dosimat Plus.

Os teores de TOC e TN foram determinados recorrendo-se a um analisador TOC, modelo TOC-V CSH, e a um analisador TN, modelo TNM-1, acoplado a um amostrador automático, modelo ASI-V, todos de marca Shimadzu, com aquisição automática de dados através do software TOC-ControlV Versão 2.40 (Figura 3.2).



Figura 3.2 - Analisador TOC e TN da Shimadzu.

Para o traçado dos espectros de absorvância, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu, modelo UV-1800, com aquisição automática de dados através do software UVProbe Versão 2.70 (Figura 3.3).



Figura 3.3 - Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800.

Os estudos de voltametria cíclica foram obtidos num Potenciostato/Galvanostato Autolab B.V. da Metrohm, modelo PGSTAT302N, com aquisição automática de dados através do software Nova 1.11 (Figura 3.4).

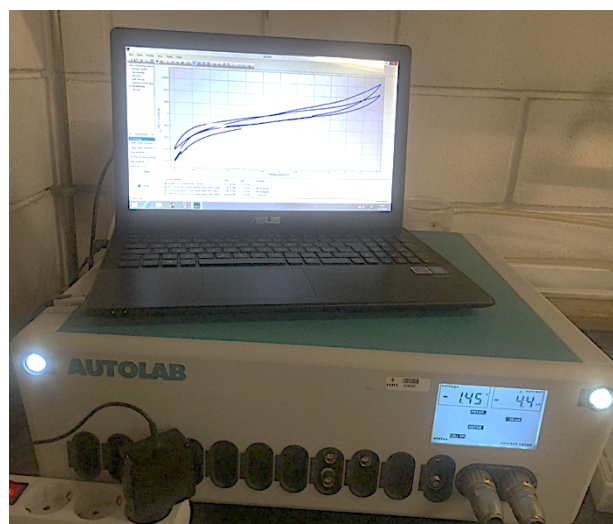


Figura 3.4 - Potenciostato/Galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N.

A identificação e quantificação do ácido cianúrico foi realizada num sistema de HPLC Shimadzu LC-20AD SP Prominence, utilizando uma coluna de fase reversa Purospher® STAR RP-18e, endcapped (5 μ m), LiChroCART® 250-4, com aquisição automática de dados através do software LCsolution Versão 1.25 (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Sistema HPLC Shimadzu LC-20AD SP Prominence.

Para a determinação do azoto total de Kjeldahl, as amostras foram digeridas num digestor da Gerhardt Kjeldatherm (Figura 3.6 (a)). A destilação, tanto para a determinação do azoto total de Kjeldahl como para o amoniacal, fez-se num Destilador Vapodest 20s, também da Gerhardt (Figura 3.6 (b)). A titulação foi efetuada no titulador automático 876 Dosimat plus da Metrohm (Figura 3.1 (d)).

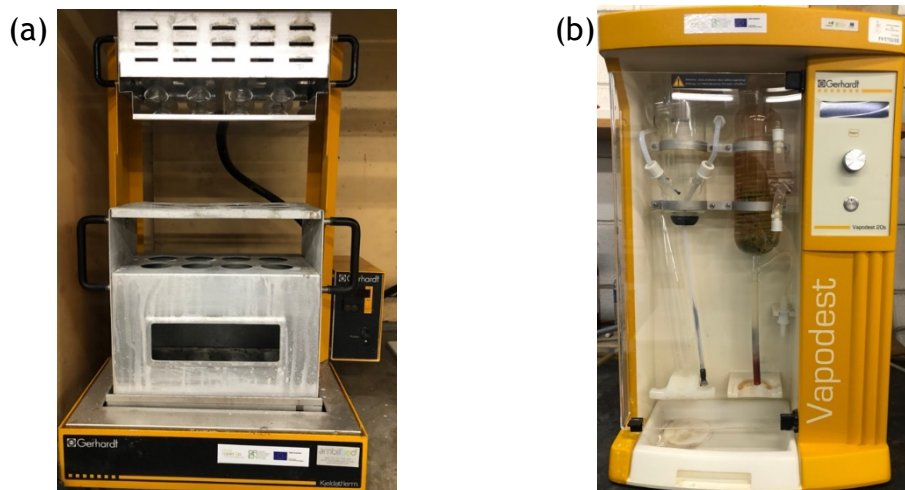


Figura 3.6 - Digestor da Gerhardt Kjeldatherm (a) e Destilador Vapodest 20s (b).

Nos ensaios de degradação eletroquímica do ácido cianúrico foi utilizada uma fonte de alimentação da GW Laboratory DC Power Supply, modelo GPS-3030D (Figura 3.7). Para a agitação durante a degradação utilizou-se uma placa de agitação da P Selecta, modelo Agimatic-N.

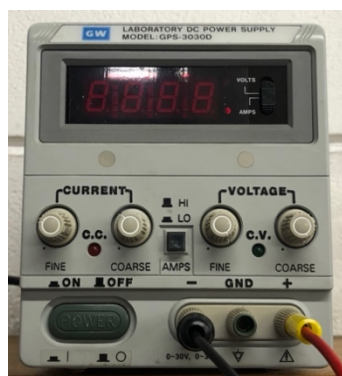


Figura 3.7 - Fonte de alimentação da GW Laboratory DC Power Supply.

3.3. Ensaios de Degradação Eletroquímica

Os ensaios de degradação eletroquímica do ácido cianúrico foram realizados numa célula de um único compartimento ($V = 400 \text{ mL}$), em modo descontínuo, com agitação de 200 rpm. Como ânodo, utilizou-se uma placa de BDD, com uma área útil de 10 cm^2 , e como cátodo uma placa de aço inoxidável, com igual área imersa. O ânodo e o cátodo foram colocados na vertical e paralelamente, com uma distância entre elétrodos de aproximadamente 1 cm, e mergulhados em 260 mL de solução. Na Figura 3.8 encontra-se representada a montagem usada.

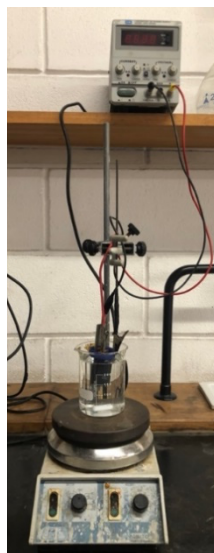


Figura 3.8 - Montagem experimental usada nos ensaios de degradação eletroquímica.

Todos os ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado. Os ensaios foram realizados a várias densidades de corrente, entre 10 e 70 mA cm^{-2} . Antes do início do ensaio, isto é, antes de ligar a fonte de alimentação, retirou-se 10 mL de solução que

corresponde à amostra das 0 h. Cada ensaio teve a duração de 6 horas, tendo sido retiradas amostras de 10 mL a cada hora, para monitorizar o ensaio.

Numa primeira série de ensaios, utilizou-se uma concentração inicial do ácido cianúrico de 100 mg L⁻¹, tendo-se utilizado Na₂SO₄ (5 g L⁻¹) ou NaCl (5 g L⁻¹) como eletrólito suporte. Numa segunda série de ensaios, alterou-se a concentração de ácido cianúrico para 250 mg L⁻¹, tendo-se utilizado Na₂SO₄ (5 g L⁻¹) ou NaCl (1 g L⁻¹) como eletrólito suporte.

Após cada ensaio, os elétrodos foram submetidos a uma eletrólise, para limpeza, numa solução de Na₂SO₄ (5 g L⁻¹), durante 15-20 minutos, a uma densidade de corrente de superior à utilizada no ensaio. Em seguida, foram lavados com água destilada.

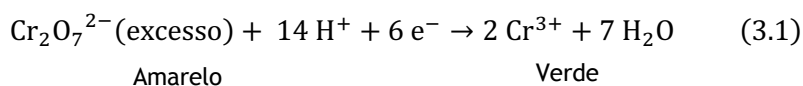
3.4. Monitorização dos Ensaio de Degradação Eletroquímica

A eficiência da degradação eletroquímica dos ensaios foi monitorizada através de uma série de parâmetros: carência química de oxigénio, carbono orgânico total, azoto total, cromatografia líquida de alta eficiência, espectrofotometria de absorção UV-Vis.

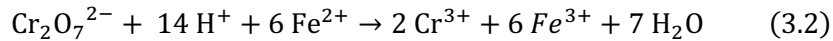
3.4.1. Carência Química de Oxigénio

O parâmetro utilizado para quantificar a matéria orgânica presente nas amostras foi a carência química de oxigénio, expressa em quantidade de oxigénio equivalente necessário para oxidar completamente a matéria orgânica contida na solução, que seja suscetível de ser oxidada por um oxidante forte. O método utilizado neste trabalho para a determinação da carência química de oxigénio foi o método titrimétrico, em refluxo fechado, tendo-se utilizado uma adaptação do procedimento descrito no Standard Methods 5220 - Chemical Oxygen Demand (COD) (Eaton *et al.*, 2005).

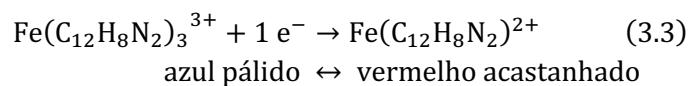
O método utilizado para a determinação de COD envolve a oxidação da amostra por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico, à temperatura de ebulição da mistura reacional (aproximadamente 150 °C), durante duas horas. Nestas condições, a matéria orgânica suscetível de oxidação é oxidada a CO₂ e H₂O, com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente, de cor amarela, a crómio trivalente, de cor verde (Equação 3.1).



Depois da oxidação, o dicromato que não reagiu é titulado e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reação são convertidos em mg O₂/L de amostra. Para a titulação por excesso de dicromato utiliza-se o sulfato ferroso amoniacal (SFA), como titulante, que fornece Fe(II) à solução (o íon ferro é um agente redutor excelente para o dicromato) na presença de um indicador redox, a ferroína, de acordo com a Equação 3.2.



A cor vermelha acastanhada da ferroína do ponto de equivalência é devido à formação de um complexo do íon 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), de acordo com a Equação 3.3.



A reação da matéria orgânica com o dicromato é efetuada na presença de sulfato de mercúrio, que é usado para eliminar interferências do íon cloreto, e na presença de sulfato de prata, que atua como catalisador.

Para a determinação da COD procedeu-se da seguinte forma: colocou-se num tubo de digestão 1 mL de solução de digestão de dicromato de potássio, 1.5 mL de amostra e 2 mL da solução de H₂SO₄/AgSO₄ (através do doseador de ácido Socorex Calibrex 520). Cada amostra foi feita em duplicado, e foram feitos sempre três brancos, nos quais se adicionou 1.5 mL de água destilada em vez da amostra. Depois de se adicionar ao tubo de digestão as quantidades acima referidas, estes foram fechados e homogeneizados, e foram sujeitos a uma digestão a 148 °C, no digestor Merck Spectroquant TR 420, durante duas horas. Após as duas horas, e depois de os tubos arrefecerem, o seu conteúdo, e a água de lavagem dos tubos, foi transferido para pequenos erlenmeyers, aos quais se adicionou 3 gotas de solução indicadora de ferroína e, posteriormente, titulou-se o excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal, recorrendo a um titulador automático, até a solução obter uma coloração laranja-tijolo.

Para avaliar o rigor do método, foram analisados padrões de COD preparados com hidrogenoftalato de potássio, usado como matéria orgânica oxidável, com COD de 500 mg O₂/L. O hidrogenoftalato de potássio é escolhido como padrão devido à sua estabilidade em solução e à sua completa oxidação nas condições da análise (Eaton *et al.*, 2005).

3.4.2. Carbono Orgânico Total e Azoto Total

O método utilizado neste trabalho para a determinação de teores de carbono orgânico total e azoto total foi baseado no procedimento descrito no Standard Methods 5310 - Total Organic Carbon (TOC) (Eaton *et al.*, 2005).

O TOC é uma medida de carbono orgânico presente numa amostra, estando assim correlacionado com o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra. Nos ensaios de degradação, este parâmetro permite avaliar a mineralização, isto é, a oxidação completa da matéria orgânica que leva à formação de CO₂, H₂O e iões inorgânicos ao longo da degradação. No equipamento usado, a concentração em carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total (TC) e a concentração de carbono inorgânico (IC).

A amostra é injetada, num ambiente de oxidação química, numa câmara de combustão a 680 °C, com um catalisador de Pt adsorvido em partículas de Al₂O₃, com um fluxo de ar puro, para que a matéria orgânica seja oxidada a H₂O e CO₂. O CO₂ produzido é quantificado num analisador de infravermelho. Trata-se de um método rápido e de elevada sensibilidade.

Antes das leituras, todas as amostras com pH superior a 6 foram sujeitas a uma correção de pH, utilizando-se uma solução de HCl 0.1 M, de forma a assegurar um pH aproximadamente de 3. A calibração do equipamento foi efetuada com soluções de hidrogenoftalato de potássio.

O TN é uma medida de azoto total presente numa amostra. Este parâmetro permite avaliar a potencial eliminação de azoto da solução devido à formação de uma das suas espécies gasosas. Tal como foi descrito anteriormente para o TOC, o azoto existente na amostra é oxidado na câmara de combustão, com um catalisador de platina a uma temperatura de 720 °C, formando-se monóxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO₂). Estas espécies azotadas reagem então com o ozono (gerado no aparelho) para formar dióxido de azoto num estado excitado. Esta espécie excitada, quando regressa para o estado fundamental, emite uma radiação, que irá ser medida por um detetor de quimioluminescência. A calibração foi efetuada com soluções de nitrato de potássio (Eaton *et al.*, 2005).

3.4.3. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

Quando radiação da zona de UV-Visível incide sobre a substância, uma parte é absorvida seletivamente pela substância, de acordo com a sua estrutura molecular ou

atômica, e, por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de diversas espécies orgânicas e inorgânicas.

Todas as substâncias possuem níveis de energia que são uma característica específica dos átomos que a constituem. Quando a radiação correspondente à energia igual à diferença, entre a energia do estado fundamental e a energia do estado excitado de uma espécie, incide sobre uma substância, os elétrons no estado fundamental são transferidos para o estado excitado e a parte da energia da radiação correspondente àquele comprimento de onda é absorvida. A absorção de radiação eletromagnética na região do UV-visível tem por base sobretudo transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Neste trabalho, foram seguidas as alterações dos espectros das amostras recolhidas ao longo do tempo de degradação do ácido cianúrico. As alterações no perfil do espectro destes compostos, nomeadamente, a diminuição ou aumento de algumas das suas bandas características e o aparecimento de novas bandas a comprimentos de onda distintos, poderão fornecer informações gerais sobre a fragmentação dos compostos iniciais e/ou a formação de novos compostos.

Na monitorização dos ensaios de degradação por espectrofotometria de absorção UV-Visível, os espectros foram traçados num intervalo de varrimento de comprimentos de onda entre 200 e 800 nm e foram utilizadas células de quartzo com percurso ótico de 1.00 cm (Pavia *et al.*, 2013).

3.4.4. Voltametria Cíclica

Os métodos voltamétricos são utilizados para investigar processos eletroquímicos na superfície de eléctrodos e como ferramenta para quantificação de analitos (Pecková *et al.*, 2009).

Na voltametria cíclica, é imposto um varrimento de potencial a um eléctrodo e é observada uma resposta da corrente. A análise da resposta de corrente pode fornecer informações sobre a termodinâmica e a cinética da transferência de electrões na solução na interface do eléctrodo, bem como a cinética e os mecanismos das reações químicas das espécies em solução iniciadas pela transferência de electrões.

Um sistema potenciostato define os parâmetros de controlo do trabalho experimental. Tem como objetivo impor uma varredura de potencial num eléctrodo (eléctrodo de trabalho) e produzir a curva de corrente versus potencial. A reacção eletroquímica de interesse ocorre no eléctrodo de trabalho (WE). A corrente eléctrica no WE devido à transferência de electrões é chamada de corrente faradaica. Um eléctrodo auxiliar (AE) é acionado pelo circuito potenciostático para equilibrar o processo faradaico

no WE com uma transferência de elétrons na direção oposta (por exemplo, se a redução ocorre no WE, a oxidação ocorre no AE). A voltametria cíclica é representada por um gráfico de corrente versus potencial. Durante o varrimento direto a forma oxidada é reduzida, enquanto no varrimento contrário a forma reduzida próxima ao eletrodo é re-oxidada, se o processo for reversível (Gosser, 1993).

Neste trabalho, foi estudado o comportamento eletroquímico de uma solução de ácido cianúrico (50 ppm) com um eletrólito suporte (Na_2SO_4 ou NaCl , ambos com uma concentração de 5 g L^{-1}). Estes estudos voltamétricos foram realizados com uma célula eletrolítica convencional, de compartimento único, com três eletrodos, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de BDD ($A = 1 \text{ cm}^2$), como eletrodo de referência um eletrodo comercial de Ag/AgCl , KCl (sat), e como eletrodo auxiliar uma placa de platina ($A = 1 \text{ cm}^2$).

Os voltamogramas cíclicos foram traçados para vários intervalos de potencial (-0.5 a 0.5 V; -1 a 1 V; -1.5 a 1.5 V; -2 a 2 V; -2.5 a 2.5 V; e -3 a 3 V) e ainda só para a zona de potenciais positivos, utilizando-se para cada intervalo duas velocidades de varrimento, 10 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} , e diferentes valores de pH.

3.4.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência é um método de separação e identificação largamente usada na química analítica, e foi utilizada no presente trabalho para seguir o decaimento da concentração do ácido cianúrico ao longo da sua degradação eletroquímica.

Na técnica de HPLC é utilizada uma coluna fechada, bastante eficiente, mas que oferece resistência à passagem da fase móvel. Assim, são necessários sistemas de bombas de alta pressão, que fazem com que a velocidade da eluição aumente. As análises são mais precisas, pois a passagem da fase móvel é facilmente controlada. A injeção é feita com microseringas ou através de válvulas de injeção. Este método tem alta resolução, sensibilidade e reprodutibilidade.

Para que um solvente possa ser utilizado como fase móvel deve apresentar um elevado grau de pureza, sem se decompor nos seus componentes, para que estes sejam transportados pela coluna sem que haja modificação, e não deve dissolver a fase estacionária. Deve também ser compatível com o detetor, não ser tóxico e ter baixa viscosidade, porque irá interferir na eficiência da separação, pois os solventes viscosos, além de dificultarem a transferência de massa entre a fase móvel e a fase estacionária, também influenciam a velocidade da passagem da fase móvel.

Uma fase móvel adequada é essencial para o bom funcionamento da técnica de HPLC. Por isso, é necessário ter em atenção fatores como a polaridade, que determina o seu poder de eluição, juntamente com a polaridade da fase estacionária e com a natureza dos componentes da amostra. Se a separação for com fase normal, o poder de eluição aumenta com o aumento da polaridade, mas se a separação for em fase reversa, o poder de eluição diminui com o aumento da polaridade.

As condições cromatográficas foram baseadas em (Bravo-Yumi *et al.*, 2018) no qual se foi ajustando algumas das condições até se obter o pico da amostra mais limpo. Para a análise das amostras obtidas nos ensaios de degradação do ácido cianúrico foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas:

- Fase móvel: uma mistura de tampão fosfato (3.46 mM), pH 6.9: acetonitrilo, na proporção de 98:2 (v:v), modo isocrático
- Fluxo: 0.9 mL/min
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 35 °C
- Comprimento de onda de deteção: 223 nm
- Tempo de corrida: 5 minutos

Nestas condições, o tempo de retenção observado para o ácido cianúrico foi de aproximadamente 2 min. O volume de injeção foi de 20 µL e todas as amostras e os eluentes foram previamente filtrados utilizando, respetivamente, filtros de seringa com uma membrana de polipropileno Simplepure™ de 0.45 µm (Membrane Solutions), e filtros de nylon de 0.45 µm (Tecnocroma). Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água desionizada tipo Mili-Q.

A identificação do ácido cianúrico foi feita pelos picos correspondentes ao tempo de retenção e comparação da área dos picos obtidos em cada ensaio com a área dos picos das soluções padrão. É através destas soluções padrão que são traçadas curvas de calibração para determinar a concentração presente nas amostras dos ensaios de degradação do ácido cianúrico.

3.4.6. Azoto Total de Kjeldahl e Azoto Amoniacal

O método de Kjeldahl serve para determinar o azoto no estado trinegativo, não servindo para contabilizar o azoto na forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, entre outros. O “Azoto de Kjeldahl” é a soma de azoto orgânico e do azoto amoniacal. O principal fator que influencia a seleção de um método macro ou semi-micro-

Kjeldahl para determinar o azoto orgânico é a sua concentração. O método macro-Kjeldahl é aplicável para amostras contendo concentrações baixas ou altas de azoto orgânico, mas requer um volume de amostra relativamente grande para baixas concentrações. No método semi-micro-Kjeldahl, que é aplicável a amostras contendo altas concentrações de azoto orgânico, o volume da amostra deve ser escolhido para conter azoto orgânico mais amoníaco na faixa de 0.2 a 2 mg. O azoto é referido como azoto orgânico, nitrato NO_3^- -N, nitrito NO_2^- -N e amoníaco NH_3 -N (Eaton *et al.*, 2005).

Para a determinação do azoto total de Kjeldahl, as amostras foram digeridas num digestor da Gerhardt Kjeldatherm e para a determinação do azoto amoniacal foi utilizado o método titrimétrico. A destilação tanto para o azoto total de Kjeldahl como para o amoniacal fez-se num Destilador Vapodest 20s também da Gerhardt, e por fim a titulação foi efetuada no titulador automático 876 Dosimat plus da Metrohm.

Foi determinado o azoto total de Kjeldahl e o amoniacal para ensaios de ácido cianúrico com uma concentração de 250 ppm com Na_2SO_4 (5 g L^{-1}) como eletrólito e posteriormente repetiu-se com NaCl (1 g L^{-1}) como eletrólito de suporte. Foram realizados ensaios de 2, 4, 6 e 8 horas baseados no procedimento descrito no Standard Methods 4500-N Nitrogen, 4500- N_{org} Nitrogen (Organic) e 4500- NH_3 Nitrogen (Ammonia) (Eaton *et al.*, 2005).

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho laboratorial, sobre o estudo da degradação eletroquímica do ácido cianúrico em diferentes condições experimentais. Inicialmente, foi efetuado um estudo, por voltametria cíclica, de soluções aquosas de ácido cianúrico na presença de dois eletrólitos suporte, o sulfato de sódio e o cloreto de sódio, sendo apresentados neste capítulo os principais resultados e conclusões obtidos. Seguiu-se o estudo da degradação eletroquímica do ácido cianúrico, nos eletrólitos já referidos, utilizando um ânodo de BDD, e variando a densidade de corrente aplicada. Para a monitorização destes ensaios foram usadas várias técnicas analíticas.

4.1. Voltametria Cíclica de soluções contendo ácido cianúrico

A voltametria cíclica é uma técnica que tem como objetivo a interpretação da estabilidade de compostos quando submetidos a um determinado potencial elétrico, indicando a possibilidade de ocorrência de reações de oxidação-redução, dos compostos em estudo, na zona de estabilidade do solvente ou do eletrólito, neste caso, a água, o sulfato de sódio e o cloreto de sódio (5 g L^{-1}).

Para este estudo, utilizando o elétrodo de BDD como elétrodo de trabalho, foram efetuadas voltametrias cíclicas com soluções contendo cada um dos eletrólitos (5 g L^{-1}), com soluções contendo eletrólito (5 g L^{-1}) e ácido cianúrico (50 mg L^{-1}), a diferentes valores de pH (5, 8 e 12). Os voltamogramas foram traçados a duas velocidades de varrimento (10 e 100 mV s^{-1}) e em vários intervalos de potencial (0 a 0.5 V ; 0 a 1 V ; 0 a 1.5 V ; 0 a 2 V ; 0 a 2.5 V ; 0 a 3 V ; -0.5 a 0.5 V ; -1 a 1 V ; -1.5 a 1.5 V ; -2 a 2 V ; -2.5 a 2.5 V ; e -3 a 3 V). Para apresentação neste trabalho foram selecionados alguns voltamogramas, que se descrevem seguidamente.

Na Figura 4.1.1 comparam-se os voltamogramas do sistema BDD/ Na_2SO_4 com o do sistema BDD/ Na_2SO_4 + ácido cianúrico). Podemos ver a presença de um pico anódico perto de 0.75 V , ao qual parece corresponder um pico catódico, indicando que corresponderá a um processo de oxidação e redução reversível. Pei *et al.* (2013) atribuiu este pico à formação de ácido dehidrocianúrico, por oxidação do ácido cianúrico, e vice-versa. Este processo parece indicar que a potenciais relativamente baixos não ocorre a abertura do anel, que dificilmente seria um processo reversível.

Nas Figuras 4.1.1 e 4.1.2, podemos também observar que a intensidade de corrente no voltamograma da solução com ácido cianúrico + sulfato de sódio sofre um aumento a

um potencial ligeiramente anterior relativamente ao da solução só com eletrólito, indicando que perto da zona de evolução de oxigénio poderá haver uma competição entre uma reação de oxidação do ácido cianúrico (levando a uma alteração mais acentuada do composto) e a oxidação da água.

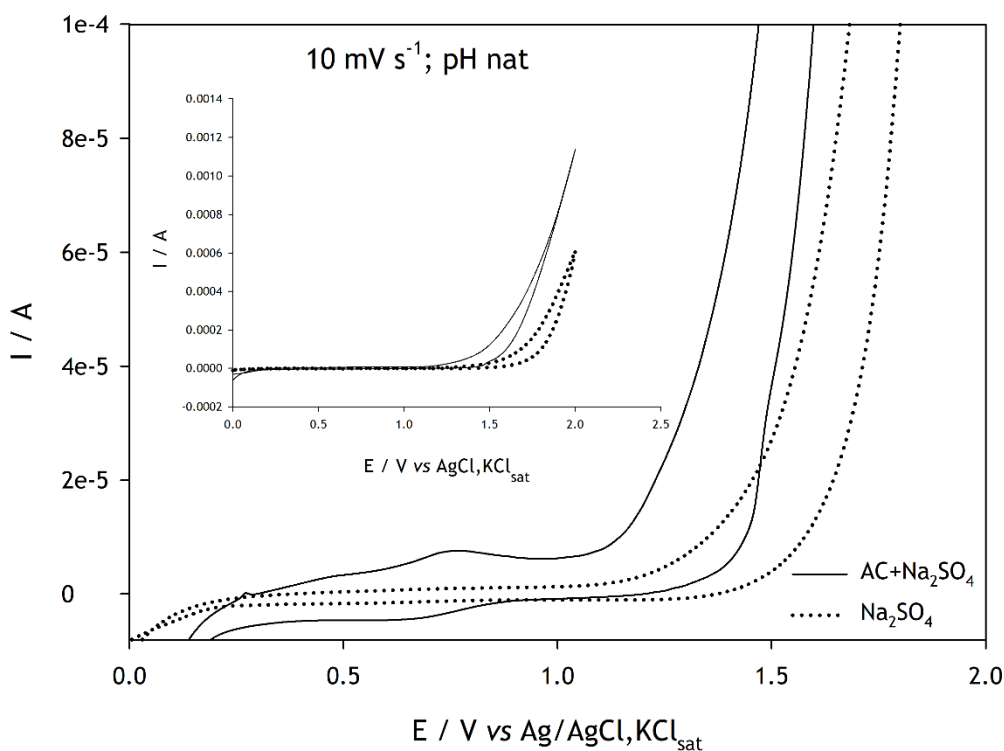


Figura 4.1.1 - Voltamograma de soluções de sulfato de sódio (5 g L⁻¹) e de sulfato de sódio (5 g L⁻¹) + ácido cianúrico (50 mg L⁻¹) a pH natural e uma velocidade de varrimento de 10 mV s⁻¹.

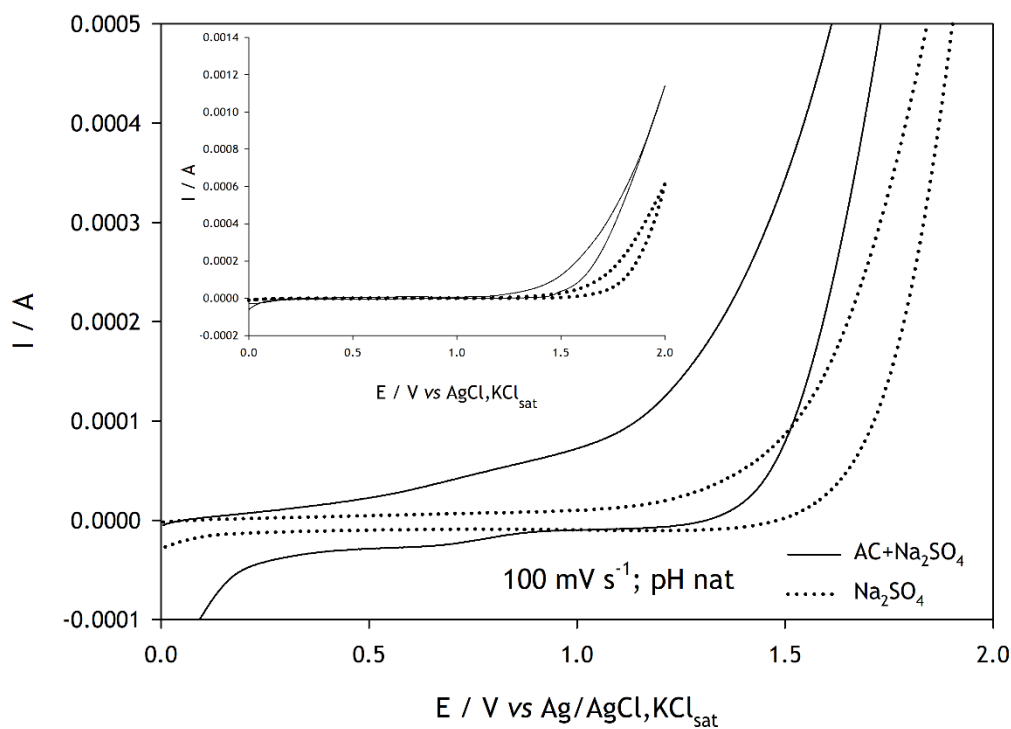


Figura 4.1.2 - Voltamograma de soluções de sulfato de sódio (5 g L^{-1}) e de sulfato de sódio (5 g L^{-1}) + ácido cianúrico (50 mg L^{-1}) a pH natural e uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} .

Nas Figuras 4.1.3 a 4.1.6 apresentam-se os voltamogramas para os sistemas BDD/KCl e BDD/(KCl + ácido cianúrico) a diferentes valores de pH. Polcaro *et al.* (2005) concluíram que o pH entre 7-8 seria o mais favorável para a oxidação anódica do ácido cianúrico. Nos voltamogramas aqui apresentados, verifica-se que a pH ácido a intensidade de corrente na solução só com eletrólito aumenta mais cedo, o que poderá estar relacionado com a reação de evolução de Cl_2 por oxidação do íon Cl^- , dando a entender que a este pH a oxidação do Cl^- parece ser favorecida relativamente à do ácido cianúrico. Para os voltamogramas traçados a pH mais alto, os sistemas apresentam resposta quase coincidente; a oxidação de Cl^- a Cl_2 poderá ser retardada na presença do ácido cianúrico por formação de organoclorados. De qualquer modo, a oxidação do ácido cianúrico terá sempre como reações competitivas/paralelas, as reações de evolução de O_2 e Cl_2 , para além das de oxidação dos possíveis intermediários organoclorados, entretanto formados. Segundo Polcaro *et al.* (2005), uma explicação possível para estes resultados poderá ser a variação com o pH da reatividade do composto orgânico ou do radical hidroxilo. De facto, o ácido cianúrico apresenta diferentes formas tautoméricas, consoante o pH, apresentando valores de pKa de 6.9, 11.4 e 13.5, sendo a forma enol menos estável que a forma ceto (Bensalah *et al.*, 2016). Assim, a tendência observada nos voltamogramas pode estar relacionada com um aumento da reatividade do ácido cianúrico com o pH ou com uma redução do poder oxidativo do radical hidroxilo com o aumento do pH.

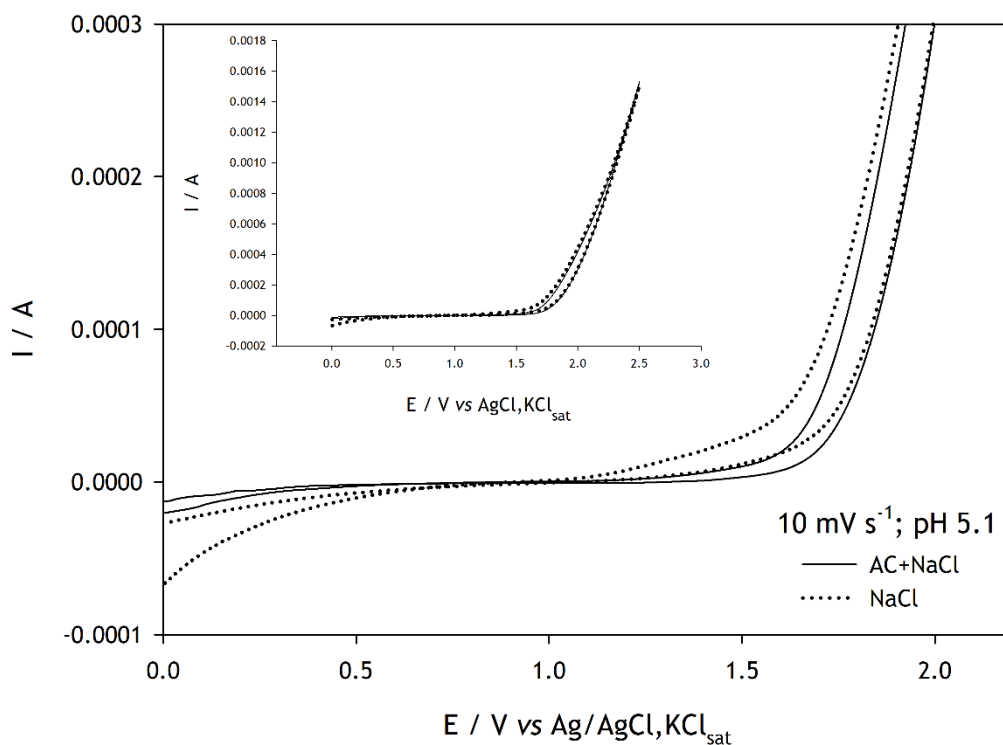


Figura 4.1.3 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) e de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) + ácido cianúrico (50 mg L⁻¹) a pH 5.1 e uma velocidade de varrimento de 10 mV s⁻¹.

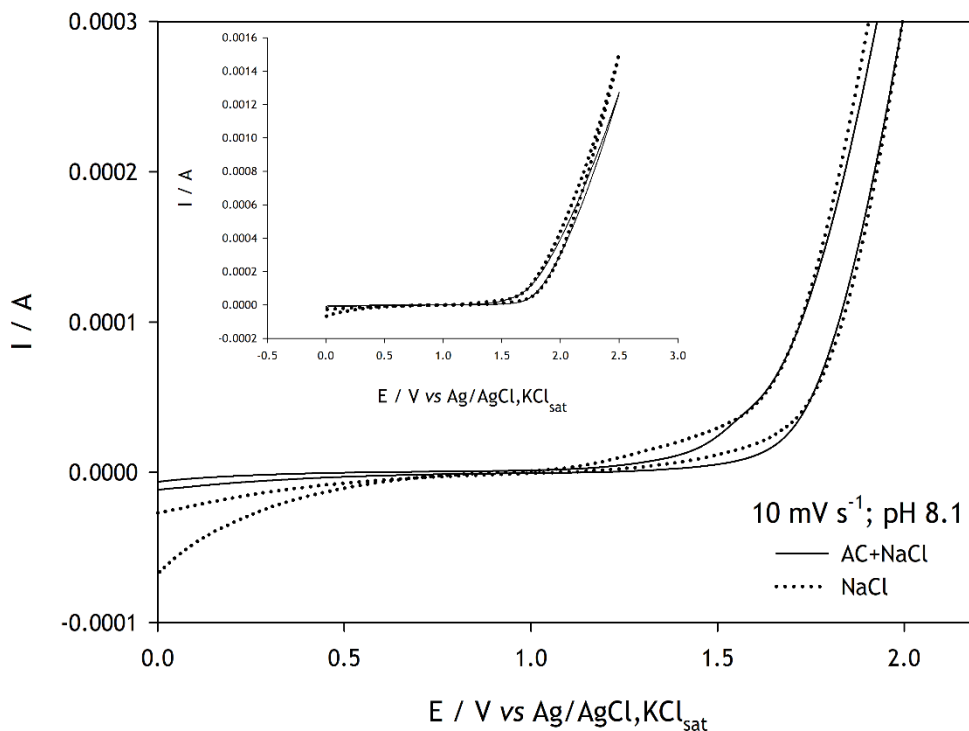


Figura 4.1.4 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) e de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) + ácido cianúrico (50 mg L⁻¹) a pH 8.1 e uma velocidade de varrimento de 10 mV s⁻¹.

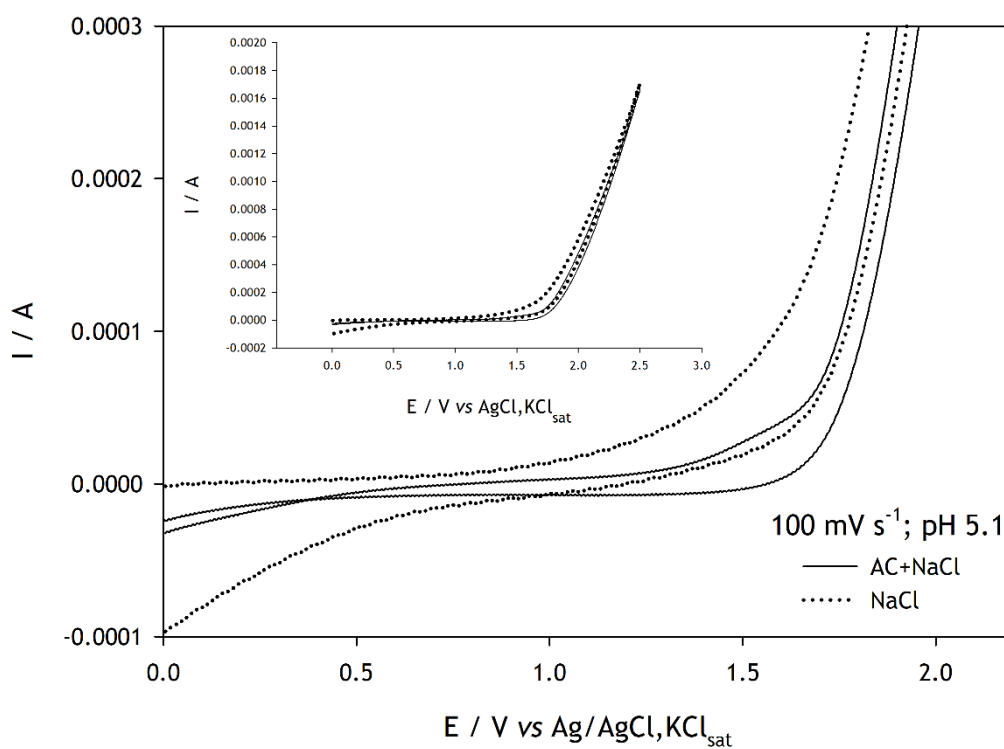


Figura 4.1.5 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) e de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) + ácido cianúrico (50 mg L⁻¹) a pH 5.1 e uma velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹.

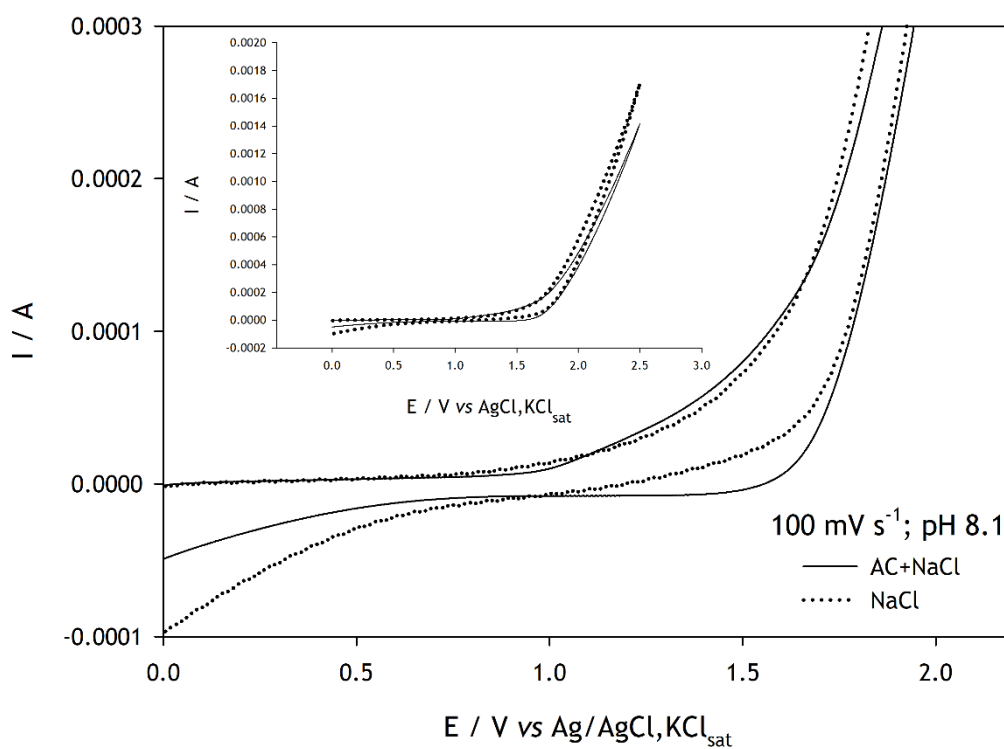


Figura 4.1.6 - Voltamograma de soluções de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) e de cloreto de sódio (5 g L⁻¹) + ácido cianúrico (50 mg L⁻¹) a pH 8.1 e uma velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹.

4.2. Ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico

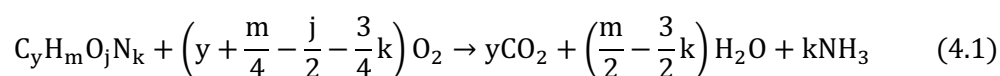
Os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico foram realizados usando soluções aquosas de ácido cianúrico, com uma concentração inicial de 100 ppm, e utilizando como eletrólito suporte cloreto de sódio ou sulfato de sódio, ambos com uma concentração de 5 g L⁻¹. Foram realizados ensaios preliminares, seguidos por TOC, com densidades de corrente aplicadas que variaram entre 10 e 70 mA cm⁻². Verificou-se que para densidades de corrente inferiores a 30 mA cm⁻² não havia variação de TOC, possivelmente devido à polarização do ânodo devido à formação de substâncias poliméricas sobre a sua superfície, e para valores superiores a 50 mA cm⁻² não havia qualquer melhoria, aumentando apenas o consumo energético, com a consequente redução de eficiência. Assim, o estudo foi efetuado apenas para as densidades de corrente de 30 e 50 mA cm⁻².

Pelos motivos apresentados, nesta etapa do trabalho foi estudada a influência do eletrólito suporte, NaCl ou Na₂SO₄, apenas às densidades de corrente aplicada de 30 ou 50 mA cm⁻², tendo sido utilizada uma concentração de eletrólito de 5 g L⁻¹. A duração dos ensaios foi de 6 h.

4.2.1. Carência química de oxigênio

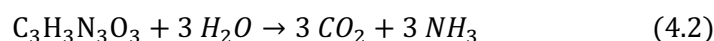
A carência química de oxigênio é um método utilizado para quantificar a matéria orgânica presente nas amostras, expressa em quantidade de oxigênio equivalente necessário para oxidar completamente a matéria orgânica, contida na solução, que seja suscetível de ser oxidada por um oxidante forte, o dicromato de potássio. Depois da oxidação, o dicromato que não reagiu é titulado e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reação são convertidos em miligramas de oxigênio por litro de amostra.

A maioria dos compostos orgânicos podem ser oxidados em dióxido de carbono pelo método referido. A quantidade de oxigênio necessária para oxidar um composto orgânico nitrogenado, de fórmula geral C_yH_mO_jN_k, em dióxido de carbono, amoníaco e água é dada pela Equação 4.1.



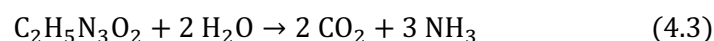
Apesar do forte poder oxidante, a solução de dicromato não consegue oxidar completamente alguns compostos orgânicos nitrogenados. O amoníaco e os seus derivados, gerados a partir de matéria orgânica contendo azoto, não são oxidados pelo dicromato (Li *et al.*, 2012).

O método padrão de dicromato envolve um processo de digestão num ambiente fortemente ácido a 148 °C, por 2 h. Sob essas condições, o ácido cianúrico é rapidamente dissociado em dióxido de carbono e amoníaco (Equação 4.2).



Segundo a Equação 4.2, como não é necessário oxigénio para a oxidação do composto, o COD de soluções aquosas de cianúrico é zero. Durante a degradação eletroquímica do ácido cianúrico pode haver formação de compostos intermediários, como por exemplo o biureto (ver Figura 2.5). Contudo, é possível verificar a partir da Equação 4.3 que continua a não haver oxigénio envolvido na reação. O mesmo se passa com a possível formação de ureia.

Apesar dos constrangimentos apontados para a determinação do COD, esperava-se que ao longo do ensaio se fossem formando outros compostos orgânicos que dessem origem a valores detetáveis de COD. Contudo, isso não se verificou, dando a indicação que, a haver intermediários, eles devem ser essencialmente biureto e ureia. Assim, o estudo da oxidação eletroquímica do ácido cianúrico não foi seguido por determinações de COD.



4.2.2. Estudo da influência da densidade de corrente e do eletrólito

4.2.2.1. Remoção de carbono

Nas Figuras 4.2.1 a 4.2.3 estão apresentados os resultados para a variação de, respetivamente, TC, TOC e IC para os ensaios realizados a diferentes densidades de corrente com os dois eletrólitos suporte. Observa-se que as variações de TC são muito baixas, inferiores a 10%, com exceção dos ensaios realizados com o sulfato de sódio como eletrólito a 50 mA cm⁻² (Figura 4.2.1). Esta pequena variação de TC é devida à transformação de carbono orgânico, em carbono inorgânico, sem que aconteça a mineralização completa do ácido cianúrico, i.e., sem formação de CO₂, que levaria à redução do TC.

Verifica-se que a remoção de TOC aumenta com a densidade de corrente, para os dois eletrólitos (Figura 4.2.2). Para a densidade de corrente inferior, há maior mineralização na presença de cloretos. Esta maior remoção de TOC na presença de cloreto, embora não seja muito comum (Martinez-Cruz *et al.*, 2020), já foi observada noutros estudos (Kul *et al.*, 2015).

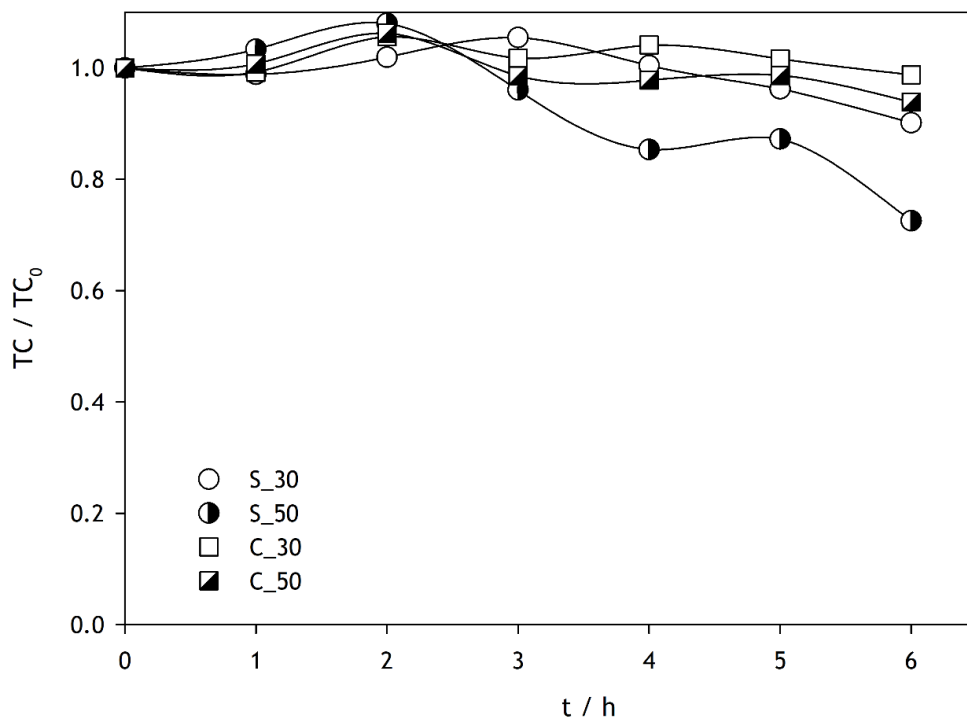


Figura 4.2.1 - Variação relativa do TC para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L⁻¹) realizados com Na₂SO₄ (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm⁻².

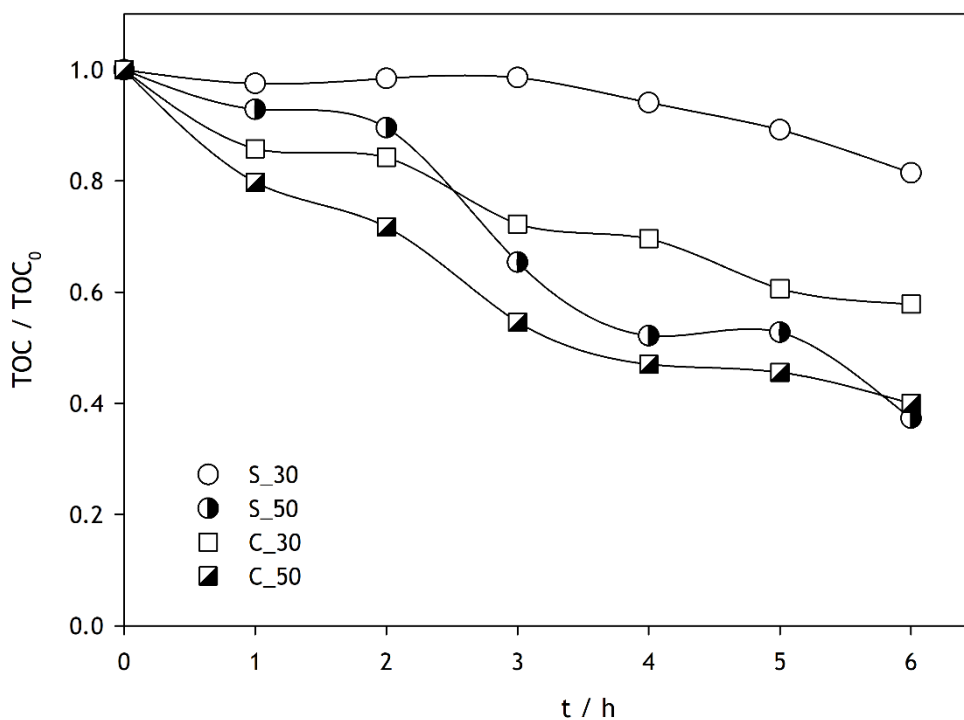


Figura 4.2.2 - Variação relativa do TC para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L⁻¹) realizados com Na₂SO₄ (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm⁻².

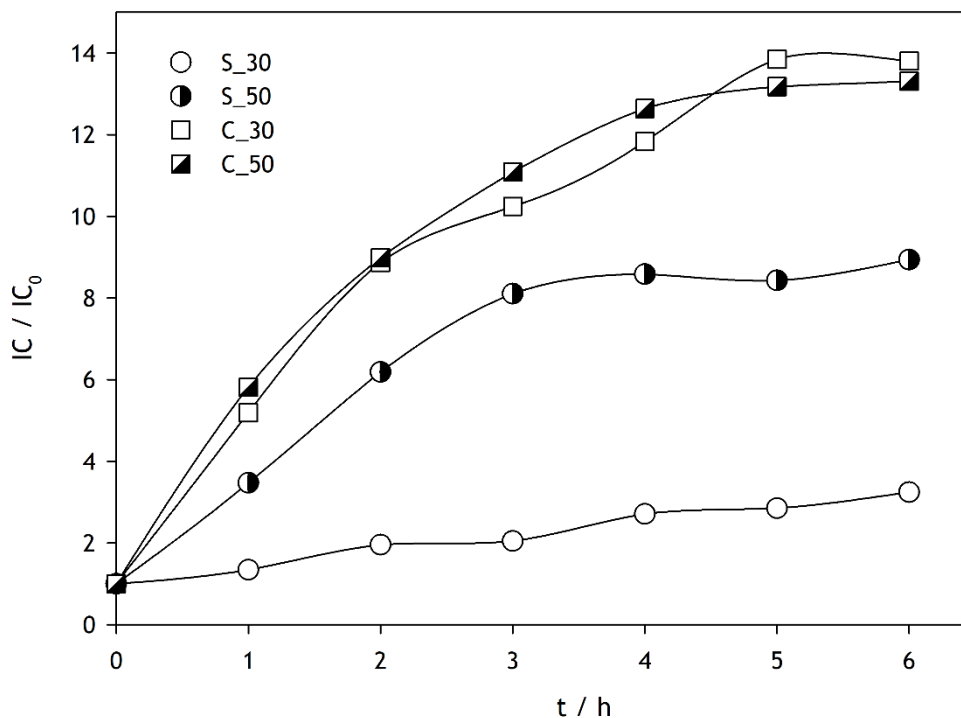
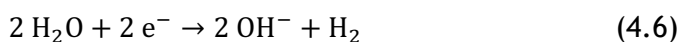
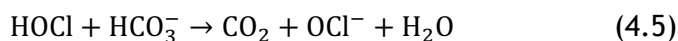
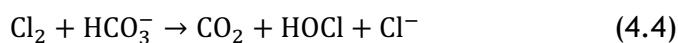


Figura 4.2.3 - Variação relativa do IC para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L⁻¹) realizados com Na₂SO₄ (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm⁻².

Quanto à formação de IC (Figura 4.2.3), é muito superior na presença de cloreto, aumentando com a densidade de corrente no caso do sulfato e variando muito pouco com este parâmetro na presença de cloreto. O aumento da concentração de IC durante o primeiro período dos ensaios é atribuído à oxidação de carbono orgânico a carbono inorgânico, nomeadamente a carbonato. A estabilização/diminuição posterior é explicada pela libertação de CO₂, proveniente da reação entre o ião bicarbonato e as espécies ativas de cloro, de acordo com as Equações (4.4) e (4.5) (Fernandes *et al.*, 2020). A ocorrência dessas reações, juntamente com outras que levam à formação de iões hidróxido (Equação (4.6)), pode ainda levar ao aumento do pH nos ensaios realizados com adição de NaCl (Brillas *et al.*, 2014). Esse aumento de pH nos ensaios realizados na presença de cloreto também foi observado neste trabalho (Figura 4.2.4, da secção 4.2.2.2), sendo muito superior ao observado para os ensaios realizados na presença de sulfato.



4.2.2.2. Variação de pH

As variações de pH observadas (Figura 4.2.4) são consistentes com as variações de IC, um aumento no pH nas primeiras horas do ensaio foi seguido de ligeiras diminuições e/ou patamares. Estas variações podem ser explicadas por uma oxidação inicial de carbono orgânico a carbono inorgânico, seguido pela conversão de carbono inorgânico a CO_2 , ou um aumento devido à formação de bicarbonato a partir carbono orgânico (Fernandes *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2020). A variação do pH é consistente com esta explicação, com aumentos nos períodos de formação de bicarbonato e patamares quando se dá a estabilização do IC.

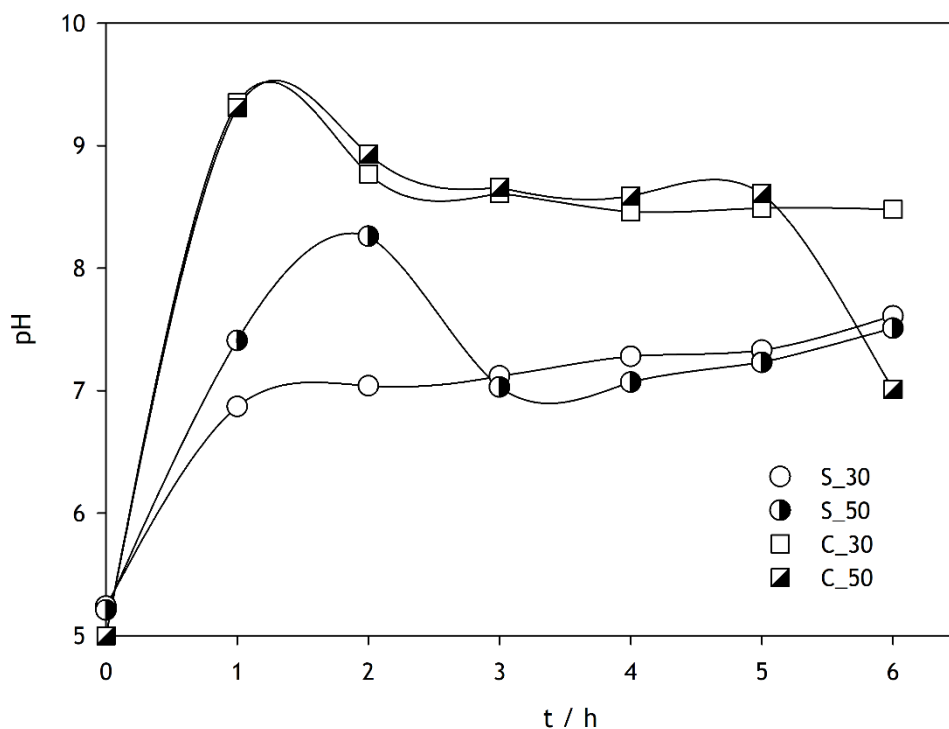


Figura 4.2.4 - Variação do pH para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

4.2.2.3. Variação de TN

Na Figura 4.2.5 apresenta-se a variação do TN ao longo dos ensaios para as diferentes densidades de corrente e eletrólitos. Na presença de sulfato, à densidade de corrente inferior, a redução de TN é praticamente nula, sendo ainda bastante reduzida para a densidade de corrente aplicada superior. No entanto, quando se usa o NaCl , as reduções de TN são superiores a 50%. De acordo com a literatura (Perez *et al.*, 2012; Fernandes *et al.*, 2016), durante a oxidação eletroquímica, o azoto orgânico é convertido em NH_4^+ , e

posteriormente a azoto molecular, nitrito ou nitrato, essencialmente por oxidação indireta no seio da solução, sendo as espécies ativas de cloro muito mais eficientes neste tipo de oxidação.

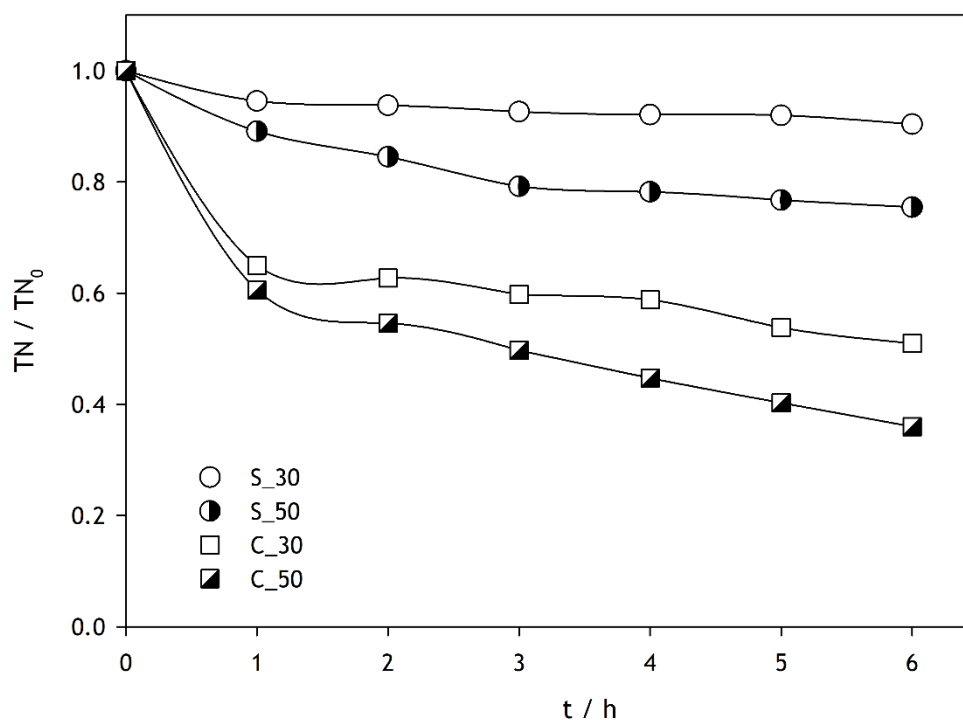


Figura 4.2.5 - Variação do TN para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

4.2.2.4. Variação de potencial elétrico

Em relação à variação de potencial elétrico resultante da aplicação de diferentes densidades de corrente (Figura 4.2.6), verifica-se que, para a densidade de corrente inferior não há diferenças significativas para os diferentes eletrólitos. Contudo, para a densidade de corrente superior verifica-se uma diferença de potencial muito menor quando o eletrólito é o sulfato de sódio. Este facto leva a que a energia consumida seja muito menor quando se utiliza o sulfato em vez do cloreto para densidades de corrente superiores. Esta diferença de comportamento dos dois eletrólitos a corrente superior pode estar relacionada com a força iónica das duas soluções, pois igual concentração mássica de eletrólito não significa igual força iónica no caso destes sais, que possuem aniões com cargas e mobilidades iónicas diferentes.

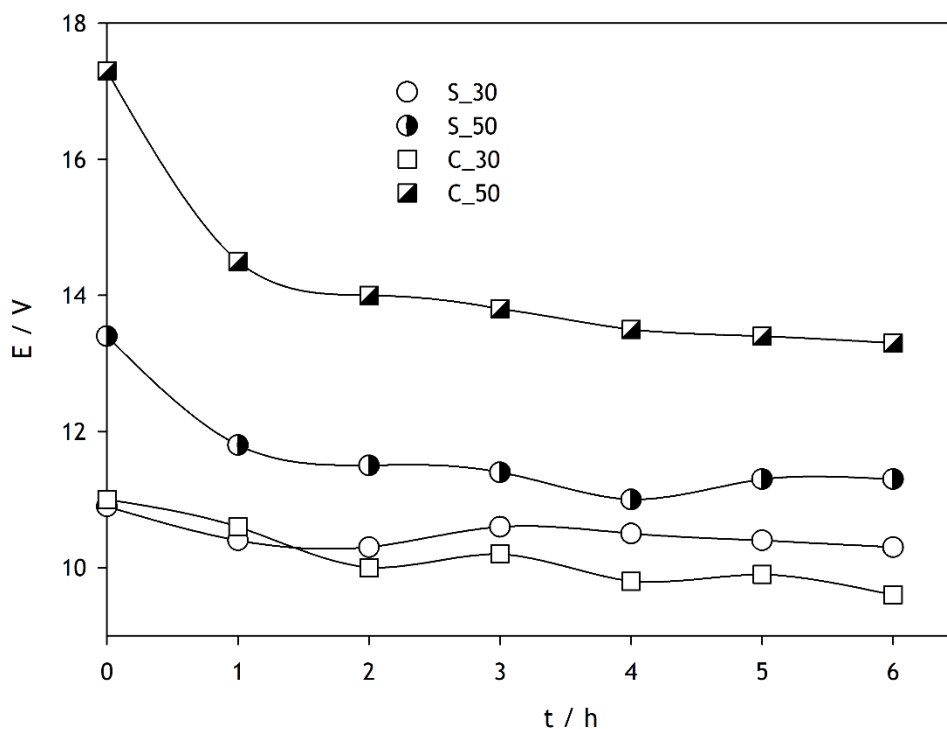


Figura 4.2.6 - Variação do potencial com o tempo para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (100 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) e NaCl (C) às densidades de corrente de 30 e 50 mA cm^{-2} .

4.2.2.5. Análise espectrofotométrica

A forma como o espectro de absorção no UV-Visível da solução de um composto em estudo se modifica ao longo de um ensaio de oxidação eletroquímica pode ajudar a compreender o mecanismo da sua degradação. Por um lado, a remoção dos poluentes acontece sempre que se verificam reduções de absorvância relativa à banda característica do composto em estudo, e, por outro, há formação de novos compostos/ligações químicas sempre que se observa o aparecimento de novas bandas a comprimentos de onda distintos dos inicialmente observados.

O primeiro ensaio de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico, realizado na presença de sulfato de sódio, foi monitorizado através da técnica de espectrofotometria UV-Visível. Como se pode observar na Figura 4.2.7a, ao longo do ensaio não ocorreu diminuição da absorvância, mas sim o oposto, o que levou a pensar que ocorreu formação de outros compostos. Por outro lado, o espectro relativo à última hora de ensaio mostrou muita interferência, dando a indicação que a amostra poderá estar saturada e ser necessária uma diluição. Assim, o ensaio foi repetido e foram traçados espectros com uma diluição da amostra de 1:2. Como já foi referido, o valor do pH durante o ensaio não é constante e, por isso, as leituras de absorvância não seriam constantes, visto o ácido cianúrico ter uma forma tautomérica, i.e., consoante o pH ele pode estar em formas

diferentes e as leituras de absorvância podem refletir essa variação. Então, após a diluição da amostra adicionou-se a cada uma delas 3 mL de uma solução tampão de fosfato, para que todas as amostras tivessem igual valor de pH, obtendo-se os espectros apresentados na Figura 4.2.7b. É possível verificar que, mesmo assim, não ocorre a diminuição esperada, mas sim um aumento da absorvância. Embora para 50 mA cm^{-2} (Figura 4.2.8) os espectros já mostrem alguma redução na absorvância a partir das 3 h de ensaio, esta técnica analítica foi posta de parte, pois torna-se difícil ter confiança nos resultados assim obtidos.

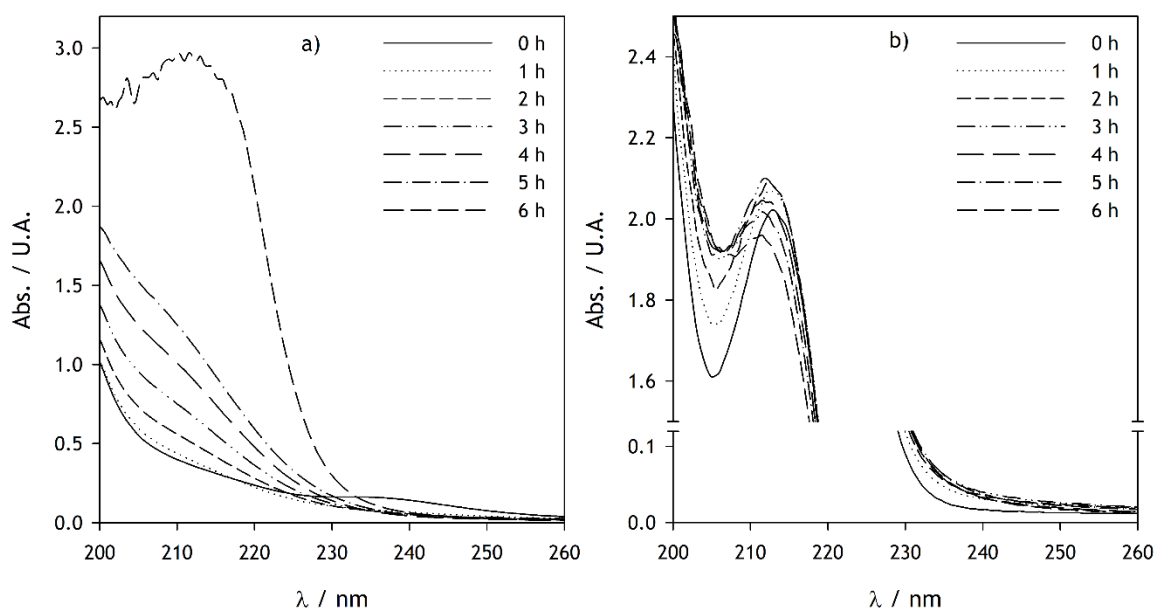


Figura 4.2.7 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação do ácido cianúrico, ao longo das 6 h, a 30 mA cm^{-2} e com Na_2SO_4 como eletrólito: a) sem diluição; b) com diluição de 1:2.

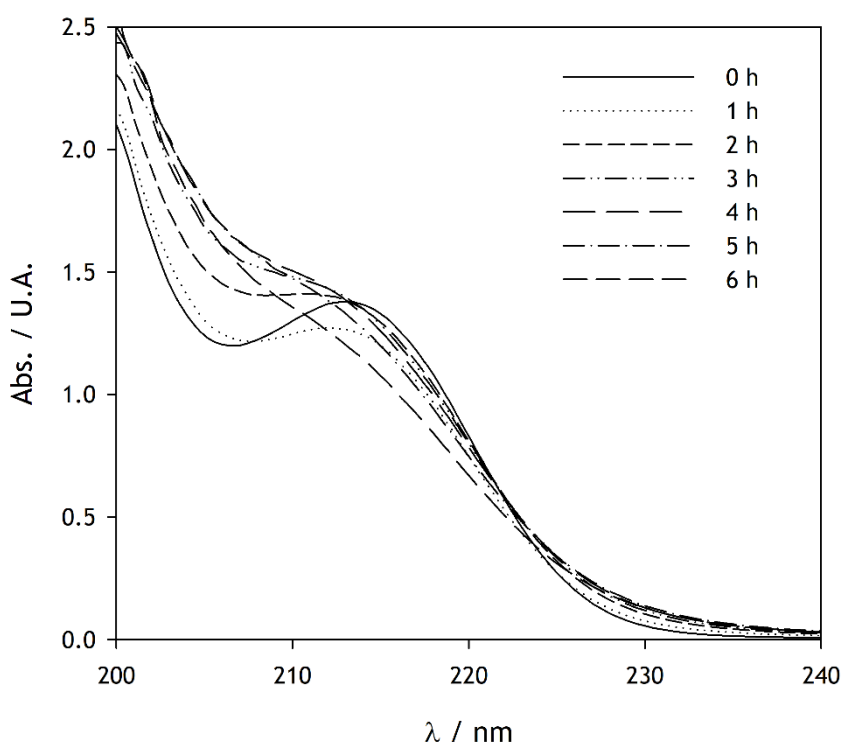


Figura 4.2.8 - Espectros de absorção no UV-Visível para a degradação do ácido cianúrico a 50 mA cm⁻² com Na₂SO₄ como eletrólito.

4.2.2.6. Variação da concentração do ácido cianúrico determinada por HPLC

Após ter sido abandonada a determinação da concentração do ácido cianúrico ao longo dos ensaios por espectrofotometria de absorção no UV, estudou-se a possibilidade de determinar essa concentração através da técnica HPLC-PDA. Para tal, foram efetuadas 3 retas de calibração, uma em solução aquosa e outras duas na presença dos dois eletrólitos utilizados nos ensaios, pois o eletrólito podia influenciar as determinações. Esses resultados encontram-se na Tabela 4.1. Verificou-se que o “pico” característico do ácido cianúrico se encontra ao tempo de retenção de 2.728 minutos. É possível verificar que, quando o NaCl é o eletrólito obtém-se um coeficiente de correlação melhor, embora todas tenham coeficientes aceitáveis.

Tabela 4.1 - Retas de calibração do ácido cianúrico em que x é a concentração e y é a área.

	Equação da reta de calibração	
Ácido Cianúrico	$y = 11164 x + 2605.9$	$R^2 = 0.998$
Ácido Cianúrico + Na ₂ SO ₄	$y = 16681 x - 20412$	$R^2 = 0.96$
Ácido Cianúrico + NaCl	$y = 18558 x - 9463.9$	$R^2 = 0.996$

Nas Figuras 4.2.9 e 4.2.10 encontram-se os cromatogramas obtidos por HPLC, usando como eletrólito, respetivamente, sulfato de sódio e cloreto de sódio, para os ensaios realizados a 30 mA cm^{-2} .

Em relação aos resultados obtidos para o ensaio com sulfato de sódio (Figura 4.2.9), apenas para as 6 h se deteta um pico por volta dos 2.728 min. Todos os outros se detetam a tempos ligeiramente superiores. Estas diferenças podem estar relacionadas com as diferenças de percentagem das duas formas tautoméricas, o ácido cianúrico e o ácido isocianúrico. No ensaio com Na_2SO_4 , para além do desvio referido no tempo de retenção do ácido cianúrico, nota-se a formação de um novo pico, que vai aumentando ao longo do ensaio, e que aparece a um tempo de retenção próxima do da ureia (tempo de retenção = 2.453 min).

Em relação ao ensaio efetuado na presença de cloreto (Figura 4.2.10), observa-se o desaparecimento quase imediato do ácido cianúrico, com formação de outros picos para tempos de retenção superiores, que, de acordo com alguma literatura, são devidos à formação de compostos organoclorados (Bensalah *et al.*, 2016). No ensaio com o NaCl foi possível observar, para o tempo de retenção 2.453 min, o aparecimento de um pico, característico da ureia, que ao longo do ensaio foi aumentando, o que pode indicar a formação de ureia durante a degradação do ácido cianúrico.

Quando se injetaram no HPLC as amostras provenientes do ensaio realizado a 50 mA cm^{-2} , com cloreto de sódio, as “lombas” para tempos de retenção superiores ao do ácido cianúrico tornaram-se maiores, i.e., não foi mais possível sequer identificar picos e respetivos tempos de retenção. Isto parece indicar a formação de vários intermediários, com tempos de retenção muito próximos.

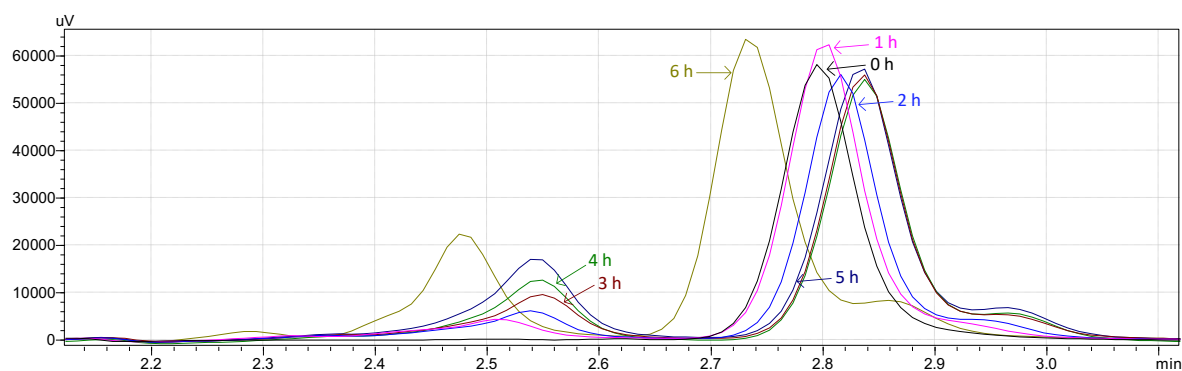


Figura 4.2.9 - Cromatogramas obtidos por HPLC das amostras colhidas ao longo do ensaio de degradação do ácido cianúrico, usando sulfato de sódio como eletrólito, à densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

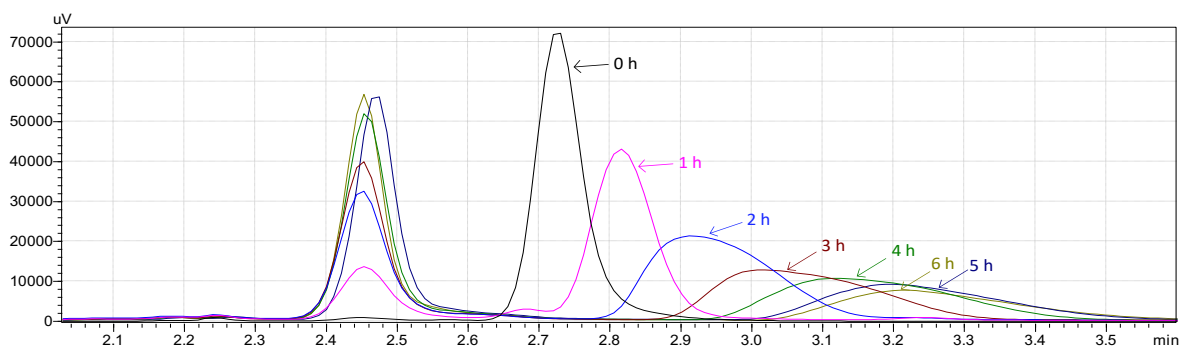


Figura 4.2.10 - Cromatogramas obtidos por HPLC das amostras colhidas durante o ensaio de degradação do ácido cianúrico, usando cloreto de sódio como eletrólito, à densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

4.2.2.7. Análise da variação das diferentes formas de azoto

A fim de estudar o decaimento da concentração de azoto nas diferentes formas possíveis e a sua interconversão, efetuou-se a degradação eletroquímica do ácido cianúrico (250 ppm) na presença de sulfato de sódio (5 g L^{-1}), a 50 mA cm^{-2} . Neste caso, utilizou-se uma concentração de ácido cianúrico superior para diminuir os erros na determinação das diferentes formas de azoto, total, orgânico de Kjeldhal, amoniacal, e, por diferença, nitritos e nitratos. Para este ensaio foram também determinadas as concentrações das diferentes formas de carbono. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 4.2.11 e 4.2.12. Podemos verificar que, desde o início do ensaio há conversão do azoto orgânico em todas as espécies de azoto, incluindo espécies voláteis, pois o TN diminui. Esta conversão simultânea do azoto orgânico em amoniacal + nitritos + nitratos + compostos voláteis torna difícil esclarecer a forma como as espécies azotadas evoluem entre si. Parece, contudo, poder concluir-se que, no final irão predominar as espécies mais oxidadas de azoto - nitritos e nitratos. Quanto à evolução das espécies carbonadas, há uma boa mineralização, pois o TC diminui cerca de 40%, havendo formação de carbonato, cuja concentração se mantém aproximadamente constante após as 4 h de ensaio.

Quando comparamos os resultados das Figuras 4.2.11 e 4.2.12 com o mecanismo de degradação do ácido cianúrico proposto na Figura 2.5, verificamos que, pelo menos inicialmente, o primeiro passo da degradação do ácido cianúrico não foi a formação do biureto com libertação de CO_2 , pois este passo dá-se com manutenção da concentração de azoto orgânico e com redução de carbono total, tendo verificado exatamente o oposto, i.e., ligeira redução do azoto orgânico e manutenção do carbono total. Assim, a ter havido formação de biureto, ela foi seguida de formação rápida de ureia, tendo havido formação de carbonato e não de dióxido de carbono.

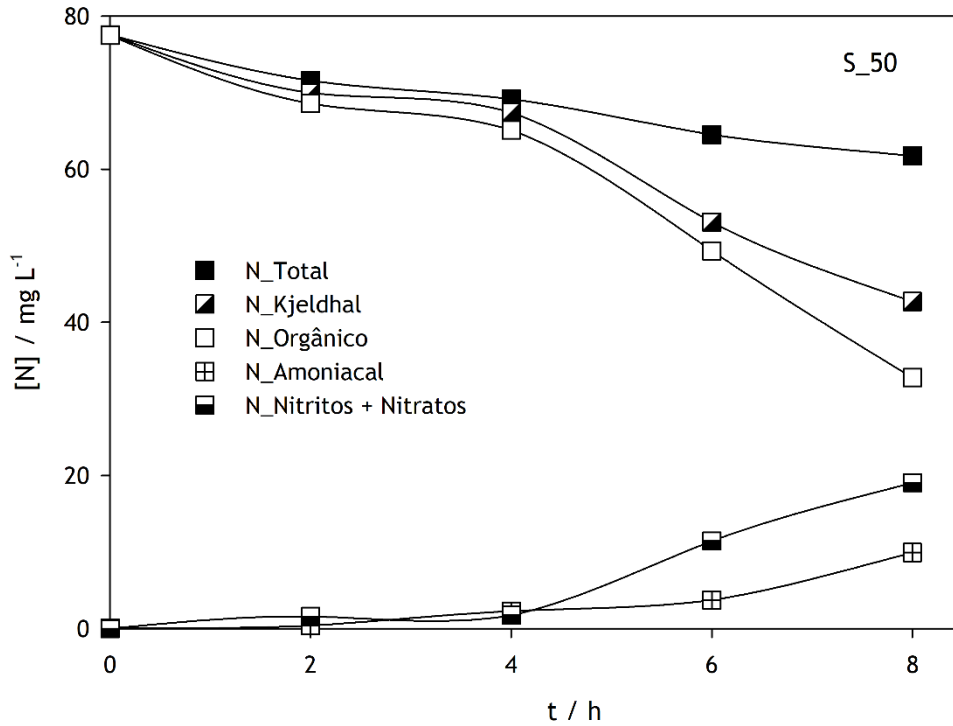


Figura 4.2.11 - Variação das diferentes espécies de azoto com o tempo para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (250 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) à densidade de corrente 50 mA cm^{-2} .

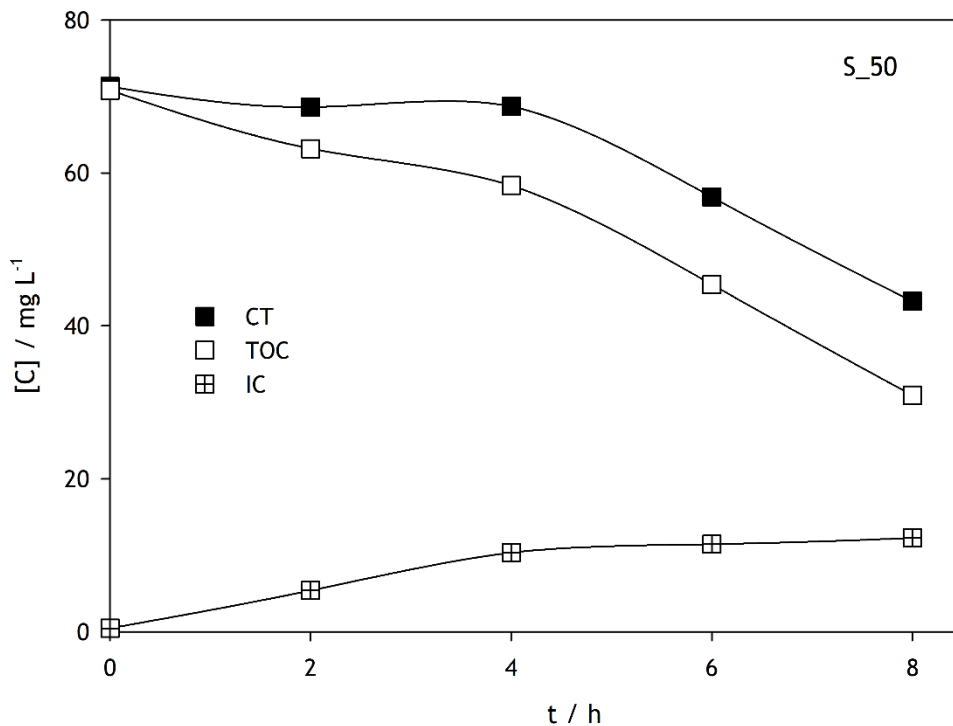


Figura 4.2.12 - Variação das diferentes espécies de carbono com o tempo para os ensaios de oxidação eletroquímica do ácido cianúrico (250 mg L^{-1}) realizados com Na_2SO_4 (S) à densidade de corrente 50 mA cm^{-2} .

Capítulo 5 - Conclusão e Perspetivas Futuras

No presente trabalho, estudou-se a degradação do ácido cianúrico por oxidação anódica, utilizando como ânodo um eletrodo de BDD e como eletrólito suporte cloreto de sódio ou sulfato de sódio. Embora muitas perguntas tenham ficado sem resposta, devido à dificuldade em obter resultados fiáveis através dos métodos analíticos utilizados, foi possível obter informação que será de mais-valia para o prosseguimento deste estudo.

De entre os resultados obtidos, podem destacar-se as seguintes conclusões:

- Para densidades de corrente inferiores a 30 mA cm^{-2} não se observou variação de carbono orgânico total significativa e para valores superiores a 50 mA cm^{-2} os incrementos na remoção da carga orgânica não justificavam o seu estudo, pois contribuíam principalmente para uma diminuição da eficiência energética.
- As variações de carbono total foram inferiores a 10%, com exceção dos ensaios realizados com o sulfato de sódio como eletrólito a 50 mA cm^{-2} , em que foram cerca de 30%.
- A remoção de carbono orgânico total aumenta com a densidade de corrente, para os dois eletrólitos. Para a densidade de corrente inferior, há maior mineralização na presença de cloretos.
- A formação de carbono inorgânico foi muito superior na presença de cloreto, aumentando com a densidade de corrente no caso do sulfato e variando muito pouco com este parâmetro na presença de cloreto.
- Na presença de sulfato, a redução de TN é praticamente nula. No entanto, quando se usa o cloreto de sódio, as reduções de TN são superiores a 50%.
- Para densidades de corrente inferiores não há diferenças significativas para os diferentes eletrólitos. Contudo, para a densidade de corrente superior verifica-se uma diferença de potencial muito menor quando o eletrólito é o sulfato de sódio. Este facto leva a que a energia consumida seja muito menor quando se utiliza o sulfato em vez do cloreto para densidades de corrente superiores.

Ficaram ainda por explorar muitos aspetos relativos à degradação do ácido cianúrico. Assim, sugerem-se as seguintes propostas de trabalhos futuros:

- Tentar identificar outros compostos intermediários detetados por HPLC;
- Utilizar outra coluna, nomeadamente uma coluna para ácidos carboxílicos, para complementar a informação obtida por HPLC;
- Realizar ensaios à escala piloto.

Referências Bibliográficas

An, H., Liu, J., Li, X., Yang, Q., Wang, D., Xie, T., Zhao, J., Xu, Q., Chen, F., Wang, Y., Yi, K., Sun, J., Tao, Z., Zeng, G. (2018). The fate of cyanuric acid in biological wastewater treatment system and its impact on biological nutrient removal. *Journal of Environmental Management* **206**: 901-909.

Anglada, Á., Urriaga, A., Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84**: 1747-1755.

Aukema, K., Tassoulas, L., Robinson, S., Konopatski, J., Bygd, M., Wackett, L. (2020). Cyanuric acid biodegradation via biuret: physiology, taxonomy, and geospatial distribution. *Applied and Environmental Microbiology*, **86**: e01964-19.

Bensalah, N., Dbira, S., Bedoui, A. (2016). The contribution of mediated oxidation mechanisms in the electrolytic degradation of cyanuric acid using diamond anodes. *Journal of Environmental Sciences*, **45**: 115-123.

Bischoff, K. (2018). Melamine and Cyanuric Acid. *Veterinary Toxicology*. 3ª Edição, Elsevier, **77**: 1067-1072.

Bravo-Yumi, N., Espinoza-Montero, P., Brillas, E., Peralta-Hernández, J. (2018). Electrochemical abatement of atrazine solutions using an undivided stirred tank cell with Pt or BDD anode. *Journal of the Mexican Chemical Society*, **62** (2).

Brillas, E., Arias, C., Cabot, P., Centellas, F., Garrido, J., Rodríguez, R. (2006). Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **24**: 159-189.

Brillas, E., Martínez-Huitle, C. (2014). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. *An updated review. Appl. Catal. B Environ*, **166**: 603-643.

Cavalcanti, E., Garcia-Segura, S., Centellas, F., Brillas, E. (2013). Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*, **47**: 1803-

1815.

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

Comninellis, C., Battisti, A. (1996). Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **93**: 673-679.

Cui, Y., Li, X., Chen, G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research*, **43**: 1968-1976.

Dbira, S., Bedoui, A., Bensalah, N., (2014). Investigations on the degradation of triazine herbicides in water by photo-Fenton process. *American Journal of Analytical Chemistry*, **5**: 500-517.

Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A.; Franson, M.A. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21^a Edição, American Public Health Association: Washington, DC, USA, 2005.

Espinoza-Montero, P., Alulema-Pullupaxi, P., Frontana-Urbe, B., Barrera-Diaz, C. (2022). Electrochemical production of hydrogen peroxide on boron-doped diamond (BDD) electrode. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **26**: 100988.

Feng, L., Hullebusch, E., Rodrigo, M., Esposito, G., Oturan, M. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, **228**: 944-964.

Fernandes, A., Pacheco, M., Ciríaco, L., Lopes, A. (2015). Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Applied Catalysis B: Environmental*, **176**: 183-200.

Fernandes, A., Coelho, J., Ciríaco, L., Pacheco, M., Lopes, A. (2016). Electrochemical wastewater treatment: Influence of the type of carbon and of nitrogen on the organic load removal. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**: 24614-24623.

Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M., Ciriaco, L., Lopes, A. (2016). Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: Influence of anode material, chloride concentration and current density. *Science of The Total Environment*, **541**: 282-291.

Fernandes, A., Pereira, C., Coelho, S., Ferraz, C., Sousa, A., Pastorinho, M., Pacheco, M., Ciriaco, L., Lopes, A. (2020). Ecotoxicological Evaluation of Methiocarb Electrochemical Oxidation. *Applied Sciences*, **10**: 7435.

Gosser, D. K. (1993). Cyclic voltammetry: Simulation and analysis of reaction mechanisms. *VCH Publishers*.

Guo, F., McAuliffe, J., Bongiorno, C., Latone, J., Pepsin, M., Chow, M., Dhaliwal, R., Hoffmann, K., Brazil, B., Heng, M., Robinson, S., Wackett, L., Whited, G. (2022). A procedure for removal of cyanuric acid in swimming pools using a cell-free thermostable cyanuric acid hydrolase. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **49**: kuab084.

He, Y., Zhao, D., Lin, H., Huang, H., Li, H., Guo, Z. (2022). Design of diamond anodes in electrochemical degradation of organic pollutants. *Current Opinion in Electrochemistry*, **32**: 100878.

Kapałka, A., Fóti, G., Comninellis, C. (2009). The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, **54**: 2018-2023.

Koparal, A., Yavuz, Y., Gürel, C., Öğütveren, Ü. (2007). Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. *Journal of Hazardous Materials*, **145**: 100-108.

Kraft, Al. (2007). Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *International Journal of Electrochemical Science*, **2**: 355-385.

Kul, S., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A., Fil, B. (2015). Treatment of olive mill wastewater with electro-oxidation method. *J. Electrochem. Soc.* **162**: G41-G47.

Li, L., Zhang, S., Li, G., Zhao, H. (2012). Determination of chemical oxygen demand of nitrogenous organic compounds in wastewater using synergetic photoelectrocatalytic oxidation effect at TiO₂ nanostructured electrode. *Analytica Chimica Acta*, **754**: 47-53.

Liu, G. (2014). Recalcitrance of Cyanuric acid to Oxidative Degradation by OH Radical: Theoretical Investigation. *RSC Advances*, **4**: 37359-37364.

Lozano, I., Pérez-Guzmán, C., Mora, A., Mahlknecht, J., Aguilar, C., Cervantes-Avilés, P. (2022). Pharmaceuticals and personal care products in water streams: occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*, **827**: 154348.

Luong, J., Male, K., Glennon, J. (2009). *Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications*. *Analyst*, **134**: 1965-1979.

Malpass, G., Salazar-Banda, G., Miwa, D., Machado, S., Motheo, A. (2013). Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes. *Environmental Technology*, **34** (8): 1043-1051.

Mamián, M., Torres, W., Larmat, F. (2009). Electrochemical Degradation of Atrazine in Aqueous Solution at a Platinum Electrode. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **27**: 371-379.

Martínez-Cruz, A., Fernandes, A., Ciríaco, L., Pacheco, M., Carvalho, F., Afonso, A., Madeira, L., Luz, S., Lopes, A. (2020). Electrochemical Oxidation of Effluents from Food Processing Industries: A Short Review and a Case-Study. *Water*, **12**: 3546.

Martínez-Huitle, C., Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **87**: 105-145.

Mohan, N., Balasubramanian, N., Basha, C. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, **147**: 644-651.

Mramba, A., Ndibewu, P., Mokgalaka, N., Sibali, L., Makgopa, K. (2020). A review on electrochemical degradation and biopolymer adsorption treatments for toxic compounds in pharmaceutical effluents. *Electroanalysis*, **32**: 2615-2634.

Muthuraman, G., Moon, I. (2012). A review on an electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**: 1540-1550.

Oturan, N., Brillas, E., Oturan, M. (2012). Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environmental Chemistry Letters*, **10**: 165-170.

Panizza, M., Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, **51**: 191-199.

Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, **109**: 6541-6569.

Panizza, M., Michaud, P., Cerisola, G., Comninellis, C. (2001). Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **507**: 206-214.

Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J. (2013). Introduction to spectroscopy. *Cengage Learnig*. 5^a Edição.

Pecková, K., Musilová, J., Barek, J. (2009). Boron-doped diamond film electrodes—new tool for voltammetric determination of organic substances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **39** (3): 148-172.

Pei, L., Xie, Y., Pei, Y., Cai, Z., Fan, C. (2013). Determination of Cyanuric Acid by Electrochemical Cyclic Voltammetry Method Using CuGeO₃ Nanowires as Modified Electrode Materials. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, **4**: 031003-1.

Pérez, G., Saiz, J., Ibañez, R., Urtiaga A., Ortiz, I. (2012). Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Research*, **46**: 2579- 2590.

Polcaro, A., Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S. (2005). Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica Acta*, **50**: 1841-1847.

Sadi, A., Bilali, R., Abubshait, S., Kochkar, H. (2020). Low temperature design of titanium dioxide anatase materials decorated with cyanuric acid for formic acid photodegradation. *Journal of Saudi Chemical Society*, **24**: 351-363.

Simond, O., Schaller, V., Comninellis, C. (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, **42**: 2009-2012.

Stipičević, S., Mendaš, G., Vuletić, M., Fingler, S., Drevenkar, V. (2013). Applicability of liquid chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection for determination of cyanuric acid in soil. *Croatica Chemica Acta*, **86**: 95-102.

Tetzlaff, T., Jenks, W. (1999). Stability of cyanuric acid to photocatalytic degradation. *Organic Letters*, **1** (3): 463-465.

Ullmann, F. (2005). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6^a Edição, Wiley-VCH, **10**: 5306-5327.

Watanabe, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., Serpone, N. (2005). On the recalcitrant nature of the triazinic ring species, cyanuric acid, to degradation in Fenton solutions and in UV-illuminated TiO₂ (naked) and fluorinated TiO₂ aqueous dispersions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **174**: 229-238.

Zhang, M., Shi, Q., Song, X., Wang, H., Bian, Z. (2019). Recent electrochemical methods in electrochemical degradation of halogenated organics: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**: 10457-10486.