

REMOÇÃO DE FENOL E CRESÓIS  
PELO PROCESSO ELETRO-FENTON E APLICAÇÃO EM  
EFLUENTE DA INDÚSTRIA AERONÁUTICA.

Marcio Antonio da Silva Pimentel

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

---

Prof. Mehmet Ali Oturan, Ph.D.

---

Prof. Jean Guillaume Eon, D.Sc.

---

Prof. Nihal Oturan, D.Sc.

---

Prof. Victor Teixeira, D.Sc.

---

Prof. Tito Livio Moitinho Alves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ — BRASIL

SETEMBRO DE 2008

PIMENTEL, MARCIO ANTONIO DA SILVA

Remoção de fenol e cresóis pelo Processo Eletro-Fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica [Rio de Janeiro] 2008

XIV, 102 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese — Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Eletro-Fenton
2. Fenol
3. Cresóis

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Deus e a minha esposa Marcela,  
dedico com muito amor este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

- Aos professores Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti e Mehmet Ali Oturan, meus orientadores, cuja confiança, discussões e incentivo foram muito importantes para a condução deste trabalho.
- Ao Comando da Aeronáutica pelo financiamento dessa pesquisa.
- A minha esposa Marcela pela paciência e pelo constante apoio.
- E, acima de tudo, a Deus, por haver me dado a força, coragem e determinação necessárias para conclusão desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

REMOÇÃO DE FENOL E CRESÓIS  
PELO PROCESSO ELETRO-FENTON E APLICAÇÃO EM  
EFLUENTE DA INDÚSTRIA AERONÁUTICA.

Marcio Antonio da Silva Pimentel

Setembro/2008

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Mehmet Ali Oturan

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho verificou a eficiência do processo eletro-Fenton para remoção de fenol e cresóis em efluentes da Indústria Aeronáutica, utilizando diferentes catalisadores. As taxas de degradação e mineralização dos compostos foram quantificadas, visando otimizar as condições experimentais. Nessas condições ( $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ), houve mineralização total do fenol. Os principais intermediários foram benzoquinona, catecol, hidroquinona e os ácidos maleico, fumárico, succínico, glioxílico, oxálico e fórmico. Na eletrólise do *o*-cresol, os principais intermediários foram 3-metilcatecol, metil-hidroquinona, os ácidos fumárico, succínico, oxálico, acético e glioxílico. Na degradação eletroquímica do *m*-cresol, identificaram-se os ácidos glicólico, succínico, malônico, pirúvico, glioxílico, acético, oxálico e fórmico, enquanto os ácidos glicólico, malônico, pirúvico, acético e fórmico foram predominantes na degradação do *p*-cresol. No tratamento do efluente real ( $COT_0 = 5280 \text{ mg/L}$ ), a substituição do ânodo de Pt pelo de boro dopado com diamante sob as mesmas condições experimentais, permitiu remover cerca de 98% de COT em 20 horas de reação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

PHENOL AND CRESOLS REMOVAL  
BY ELECTRO-FENTON PROCESS AND APPLICATION TO  
AERONAUTIC WASTEWATER INDUSTRY.

Marcio Antonio da Silva Pimentel

September/2008

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti  
Mehmet Ali Oturan

Department: Chemical Engineering

The present work verified the efficiency of electro-Fenton process to degradate phenol and cresols present in Aircraft Industry wastewaters, using different catalysts. The degradation and mineralization rates of the compounds were quantified in order to optimize experimental conditions. In these conditions ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ), there was total mineralization of phenol. The main intermediates were benzoquinone, catechol, hydroquinone and carboxylic acids such as maleic, fumaric, succinic, glyoxylic, oxalic and formic. During *o*-cresol electrolysis, the most important intermediates were 3-methylcatechol, methyl-hydroquinone and carboxylic acids such as fumaric, succinic, oxalic, acetic and glyoxylic acids. During the electrochemical degradation of *m*-cresol, glyoxylic, succinic, malonic, pyruvic, glyoxylic, acetic, oxalic and formic acids were identified, while glycolic, malonic, pyruvic, acetic and formic acids were predominant during *p*-cresol degradation. During real effluent treatment ( $\text{TOC}_0 = 5280 \text{ mg/L}$ ), the replacement of Pt anode by BDD, under the same experimental conditions, allowed removing about 98% of TOC in 20 hours of reaction.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	4
2.2 TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE FENOL E CRESÓIS .....	11
2.2.1 <i>Processos biológicos</i> .....	12
2.2.2 <i>Processos físico-químicos convencionais</i> .....	13
2.2.2.1 Adsorção em carvão ativado .....	13
2.2.2.2 Precipitação química.....	13
2.2.2.3 Oxidação química convencional .....	14
2.2.3 <i>Processos oxidativos avançados (POA)</i> .....	14
2.2.3.1 Processos oxidativos avançados convencionais .....	14
2.2.3.2 Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA).....	19
2.3 FATORES DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO ELETRO-FENTON .....	28
2.3.1 <i>Natureza do eletrodo</i> .....	28
2.3.2 <i>pH</i> .....	30
2.3.3 <i>Natureza e Concentração do Catalisador</i> .....	31
2.3.4 <i>Efeito do meio</i> .....	32
2.3.5 <i>Eletrólitos</i> .....	34
2.3.6 <i>Concentração do oxigênio dissolvido</i> .....	35
2.3.7 <i>Densidade da corrente</i> .....	36
2.3.8 <i>Temperatura</i> .....	38
2.3.9 <i>Fenômenos de transporte</i> .....	38
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1 PRODUTOS QUÍMICOS .....	40
3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	41
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	41
3.3.1 <i>Cromatógrafo líquido de alto desempenho</i> .....	41
3.3.2 <i>Carbono Orgânico Total</i> .....	42
3.4 REATOR ELETROQUÍMICO.....	42
3.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	44
3.5.1 <i>Obtenção das constantes absolutas</i> .....	44
3.5.2 <i>Influência da natureza do catalisador</i> .....	45
3.5.3 <i>Influência da concentração do catalisador e da oxidação anódica</i> .....	46
3.5.4 <i>Identificação dos prováveis intermediários e das reações de oxidação</i> ...	46
3.5.5 <i>Efeito da densidade de corrente e do volume reacional</i> .....	47
3.5.6 <i>Tratamento do efluente real</i> .....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
4.1 ESTUDOS CINÉTICOS.....	48
4.2 INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO CATALISADOR .....	50
4.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR E DA OXIDAÇÃO ANÓDICA ..	52
4.4 INTERMEDIÁRIOS E REAÇÕES DE OXIDAÇÃO IDENTIFICADOS .....	55
4.4.1 <i>Evolução dos compostos aromáticos</i> .....	56
4.4.2 <i>Evolução dos ácidos carboxílicos</i> .....	59
4.4.2.1 <i>Ácidos carboxílicos identificados na oxidação do fenol</i> .....	59

4.4.2.2 Ácidos carboxílicos identificados na oxidação dos cresóis .....	65
4.5 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE E DO VOLUME REACIONAL.....	69
4.6 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL .....	74
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>100</b>
<b>GLOSSÁRIO .....</b>	<b>102</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma típico do processo de lavagem. ....	5
<b>Figura 2.</b> Fluxograma típico do processo de decapagem. ....	5
<b>Figura 3.</b> Fluxograma típico do processo de pré-pintura. ....	6
<b>Figura 4.</b> Decapagem da fuselagem da aeronave T-25 no PAMA-LS. ....	6
<b>Figura 5.</b> Oxidação anódica de fenol em células indivisíveis com cátodos de aço inoxidável e ânodos de Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb, Ti/RuO <sub>2</sub> ou Pt (LI <i>et al.</i> , 2005). ....	22
<b>Figura 6.</b> Processo eletro-Fenton (Fonte: adaptado de OTURAN <i>et al.</i> , 1992). ....	24
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de reação proposto para a degradação de cresóis em meio ácido pelo processos eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton por irradiação UV usando um reator indivisível de BDD/OD (FLOX <i>et al.</i> , 2007). ....	27
<b>Figura 8.</b> Degradação de Triclosan ( $V_0 = 200$ mL, $C_0 = 5$ mg triclosan/L, pH = 3 e $I = 60$ mA) em solução aquosa contendo 0,05M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 0,20 mM de Fe <sup>3+</sup> . Sistemas eletrolíticos: (●) Pt/FC, (■) BDD/FC, (▲) Pt/O <sub>2</sub> e (◆) BDD/O <sub>2</sub> (SIRÉS <i>et al.</i> , 2007a). ....	29
<b>Figura 9.</b> Efeito do pH 3 (●) e 4 (▲) na concentração de peróxido durante a eletrólise de 50 mL de solução tampão de fosfato (0,1M) em célula indivisível de Pt/grafite (CHEN <i>et al.</i> , 2003). ....	30
<b>Figura 10.</b> Efeito da concentração de ferro (quadrado: 5, losango: 50 e círculo: 200 mg/L) na evolução da DQO (símbolos cheios) e da concentração de fenol (símbolos transparentes) pelo processo eletro-Fenton numa célula de Sb-SnO <sub>2</sub> -Ti/CVR. Condições experimentais: 100 A/m <sup>2</sup> , 20mg O <sub>2</sub> /L e pH 3 (FOCKEDEY e VAN LIERDE, 2002). ....	32
<b>Figura 11.</b> Degradação do metil-paration (PM) em diferentes meios pelo processo eletro-Fenton: (○): ácidos perclórico, (Δ): sulfúrico, (◐): hidroclórico, e (◇): nítrico. $C_0 = 0,13$ mM, $[Fe^{3+}] = 0,1$ mM, $V = 0,150$ L, $I = 100$ mA, DIAGNE <i>et al.</i> (2007). ....	33
<b>Figura 12.</b> Efeito de eletrólitos na degradação de azul de metileno pelo reativo de Fenton (DUTTA <i>et al.</i> , 2001). ....	34
<b>Figura 13.</b> Efeito da concentração de oxigênio dissolvido (quadrado: 4, triângulo: 10, círculo: 20 e losango: 27 mg/L) na evolução da DQO (símbolos cheios) e da concentração de fenol (símbolos vazios) pelo processo eletro-Fenton. Condições experimentais: 100 A/m <sup>2</sup> , 50 mg/L Fe e pH 3 (FOCKEDEY e VAN LIERDE, 2002). ....	35
<b>Figura 14.</b> Efeito do aumento da corrente (▼: 60, ■: 100, ●: 200 e ▲: 300 mA) na cinética de degradação do herbicida diuron em solução aquosa contendo 0,05M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 0,5mM de Fe <sup>2+</sup> em uma célula de Pt/FC com superfície catódica igual a 60 cm <sup>2</sup> e volume de solução de 150 ml (EDELAHI <i>et al.</i> , 2004). ....	36
<b>Figura 15.</b> Reator usado nos experimentos. ....	42
<b>Figura 16.</b> Determinação da constante absoluta do fenol. Condições experimentais: $V_0 = 125$ mL, $I = 60$ mA, $[fenol]_0 \cong [4HBA]_0 \cong 0,5$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM, tempo de reação = 30 minutos e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ....	49
<b>Figura 17.</b> Determinação da constante absoluta do <i>o</i> -cresol. Condições experimentais: $V_0 = 125$ mL, $I = 60$ mA, $[fenol]_0 \cong [4HBA]_0 \cong 0,5$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM,	

- tempo de reação = 30 minutos e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm)..... 50
- Figura 18.** Remoção de carbono orgânico total (COT) em função do tempo de eletrólise de uma solução contendo 0,33 mM de fenol ( $COT_0 = 24$  mg/L) utilizando diferentes catalisadores durante o processo eletro-Fenton:  $[Fe^{2+}] = 0,05$  mM ( $\square$ ), 0,10 mM ( $\blacksquare$ ), 1,00 mM ( $\Delta$ );  $[Co^{2+}] = 0,05$  mM ( $\blacktriangle$ ), 0,10 mM ( $\circ$ ), 1,00 mM ( $\blacklozenge$ );  $[Mn^{2+}] = 0,10$  mM ( $-$ ), 0,50 mM ( $\diamond$ ), 1,0 mM ( $*$ );  $[Cu^{2+}] = 1,0$  mM ( $+$ ), 5 mM ( $\bullet$ ), 10 mM ( $X$ ). ( $V_0 = 330$  mL,  $I = 100$  mA,  $pH = 3$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm) ..... 51
- Figura 19.** Efeito do ferro na degradação do fenol pelo processo eletro-Fenton: ( $-\Delta-$ ):  $[Fe^{2+}] = 0$  mM ( $R^2=0,997$ ); ( $-\square-$ ):  $[Fe^{2+}] = 0,05$  mM ( $R^2=0,997$ ), ( $-\blacksquare-$ ):  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM ( $R^2=0,998$ ); ( $-\bullet-$ ):  $[Fe^{2+}] = 0,25$  mM ( $R^2=0,999$ ); ( $-\blacktriangle-$ ):  $[Fe^{2+}] = 0,5$  mM ( $R^2=0,998$ ); ( $-\circ-$ ):  $[Fe^{2+}] = 1,0$  mM, ( $R^2=0,997$ ). Condições experimentais:  $I = 60$  mA,  $V_0=125$  mL,  $pH=3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm)..... 53
- Figure 20.** Efeito do ferro na degradação do *o*-cresol: ( $-\square-$ )  $[Fe^{2+}] = 0,05$  ( $R^2=0,997$ ), ( $-\blacksquare-$ )  $[Fe^{2+}] = 0,10$  ( $R^2=0,999$ ), ( $-\blacktriangle-$ )  $[Fe^{2+}] = 0,25$  ( $R^2=0,997$ ) e ( $-\Delta-$ )  $[Fe^{2+}] = 1$  mM ( $R^2=0,996$ ); *m*-cresol: ( $-\circ-$ )  $[Fe^{2+}] = 0,10$  mM ( $R^2=0,999$ ) e *p*-cresol: ( $-\bullet-$ )  $[Fe^{2+}] = 0,10$  mM ( $R^2=0,998$ ) pelo processo eletro-Fenton. Condições experimentais:  $I = 60$  mA,  $V_0=125$  mL,  $pH=3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ..... 54
- Figura 21.** Evolução de *p*-benzoquinona ( $\blacksquare$ ), catecol ( $\square$ ) e hidroquinona ( $\blacktriangle$ ) no processo eletro-Fenton.  $[Fenol]_0=1,05$  mM,  $[Fe^{2+}]=0,1$  mM,  $I=60$  mA,  $V=125$  mL,  $pH=3$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ..... 56
- Figura 22.** Mecanismos de reação que mostram a adição da hidroxila e a abstração do átomo de hidrogênio durante a oxidação do fenol por radicais OH. .... 57
- Figura 23.** Evolução de 3-metilcatecol ( $\blacksquare$ ) e metil-hidroquinona ( $\blacktriangle$ ) no processo eletro-Fenton.  $[o\text{-cresol}]_0=1,05$  mM,  $[Fe^{2+}]=0,1$  mM,  $I=60$  mA,  $V=125$  mL,  $pH=3$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm)..... 58
- Figura 24.** Mecanismos de reação que mostram a adição da hidroxila no anel aromático do *o*-cresol..... 58
- Figura 25.** Ácidos carboxílicos identificados durante a degradação de fenol pelo processo eletro-Fenton: maleico ( $-\blacksquare-$ ); fumárico ( $-\square-$ ); succínico ( $-\Delta-$ ); glioxílico ( $-\circ-$ ); fórmico ( $\bullet$ ) e oxálico ( $-\diamond-$ ). Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM,  $pH= 3,0$  eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm)..... 59
- Figura 26.** Ácidos carboxílicos identificados (glioxílico:  $\circ$ , fumárico:  $\square$ , pirúvico:  $\blacktriangle$ , malônico:  $*$ , succínico:  $\Delta$ , maleico:  $\blacksquare$  e oxálico:  $\diamond$ ) durante a degradação de benzoquinona (a), hidroquinona (b) e catecol (c). Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM,  $pH= 3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ..... 62
- Figura 27.** Mecanismo de reação com a produção do ácido maleico a partir do ataque da hidroxila ao catecol. .... 62
- Figura 28.** Mecanismo proposto de mineralização do fenol em meio ácido devido ao ataque de radicais hidroxilas gerados pelo processo eletro-Fenton..... 64

- Figura 29.** Ácidos carboxílicos identificados (fumárico: □, succínico: △, maleico: ■, pirúvico: ▲, glioxílico: ○, oxálico: ◇, acético: ◆ e fórmico: ●) durante a degradação de *o*-cresol. Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM, pH= 3,0 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ..... 65
- Figura 30.** Mecanismo de reação com a produção dos ácidos maleico e pirúvico a partir do ataque do radical hidroxila e da ruptura do anel aromático do 3-metilcatecol pelo processo eletro-Fenton..... 66
- Figura 31.** Mecanismo proposto de mineralização do *o*-cresol em meio ácido devido ao ataque de radicais hidroxila gerados pelo processo eletro-Fenton. .... 67
- Figura 32.** Ácidos carboxílicos identificados (succínico: △, malônico: \*, pirúvico: ▲, glicólico: x, glioxílico: ○, acético: ◆, oxálico: ◇ e fórmico: ●) durante a degradação de *m*-cresol. Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM, pH= 3,0 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ..... 68
- Figura 33.** Ácidos carboxílicos identificados (glicólico: x, malônico: \*, fórmico: ●, glioxílico: ○, acético: ◆, pirúvico: ▲ e oxálico: ◇) durante a degradação de *p*-cresol. Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM, pH= 3,0 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm)..... 69
- Figura 34.** Remoção de COT na degradação de fenol (○, △, ▲, □) e *o*-cresol (x) pelo processo eletro-Fenton variando-se o volume do meio reacional (150 mL: ○, ▲ e □; 400 mL: x e △) e/ou a densidade de corrente ( $j = 0$  mA/cm<sup>2</sup>: ○;  $j = 2,7$  mA/cm<sup>2</sup>: □ ;  $j = 5,4$  mA/cm<sup>2</sup>: x, △ e ▲). Condições experimentais:  $I = 300$  mA,  $C_0 \cong 1$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM e  $[KCl] = 75$  mM, pH= 3,0 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm: △; ▲, x e 7 cm x 16 cm x 0,6 cm: ○, □) eletrodos. .... 70
- Figura 35.** Efeito do aumento da corrente (▲:  $I = 250$  mA,  $j = 4,5$  mA/cm<sup>2</sup> e □:  $I = 500$  mA,  $j = 9,0$  mA/cm<sup>2</sup>) na mineralização de uma solução contendo uma mistura equimolar de fenol e dos isômeros de cresol ( $[fenol]_0 = [o\text{-cresol}]_0 = [m\text{-cresol}]_0 = [p\text{-cresol}]_0 \cong 1$  mM). Condições experimentais: eletrodo de trabalho de feltro de carbono: 7 cm x 8 cm x 0,6 cm,  $TOC_0 \cong 324$  mg/L,  $V_0 = 100$  mL,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM e  $[KCl] = 75$  mM, pH= 3,0 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm). ..... 73
- Figura 36.** Remoção de COT do efluente real pelo processo eletro-Fenton ( $I = 500$  mA,  $V_0 = 250$  mL e pH = 2,9 - 3) em células de Pt (1,5 cm x 2 cm) / Feltro de carbono (17 cm x 4 cm x 0,6 cm): (○)  $COT_0 = 5300$  mg/L e BDD (4 cm x 6 cm) / Feltro de carbono (17 cm x 4 cm x 0,6 cm): (■)  $COT_0 = 5280$  mg/L; (▲)  $COT_0 = 5312$  mg/L e (●)  $COT_0 = 4950$  mg/L. Condições experimentais: adição de 0,2 mM de  $Fe^{2+}$  (○, ■); adição de 0,2 mM de  $Fe^{2+}$  com remoção prévia de cromo (●) e nenhuma adição de ferro (▲). ..... 74
- Figura 37.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios iniciais dos experimentos apresentados nas figuras 19 (■) e 21. .... 94
- Figura 38.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios finais dos experimentos apresentados nas figuras 19 (■) e 21. .... 95
- Figura 39.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) no início dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23..... 95

<b>Figura 40.</b> Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios iniciais dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23.....	96
<b>Figura 41.</b> Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios intermediários dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23. ....	97
<b>Figura 42.</b> Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios finais dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23. ....	98
<b>Figura 43.</b> Curva de calibração do fenol usada nos experimentos. ....	98
<b>Figura 44.</b> Curva de calibração do <i>o</i> -cresol usada nos experimentos. ....	99
<b>Figura 45.</b> Composição química básica dos removedores usados nos processos de remoção de tinta de aeronaves do Comando da Aeronáutica. ....	99
<b>Figura 46.</b> Propriedades de eletrodos porosos da Carbone Lorraine. ....	100
<b>Figura 47.</b> Propriedades de materiais usados como eletrodos tridimensionais (GARCIA <i>et al.</i> , 1998). ....	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resultados da caracterização dos efluentes produzidos no PAMA-LS. ....	8
<b>Tabela 2.</b> Resultados da caracterização dos efluentes produzidos no PAMA-GL. ....	9
<b>Tabela 3.</b> Propriedades físico-químicas essenciais do fenol e dos cresóis (FIESER, 1930; VIDIC <i>et al.</i> , 1993; UNEP <i>et al.</i> , 1994, 1995). ....	11
<b>Tabela 4.</b> Eficiência de processos biológicos no tratamento de fenol e cresóis. ....	12
<b>Tabela 5.</b> Reações de produção de $\cdot\text{OH}$ por POA. ....	15
<b>Tabela 6.</b> Intermediários aromáticos presentes na degradação de fenol e cresóis por POA. ....	16
<b>Tabela 7.</b> Ácidos carboxílicos presentes na degradação de fenol e cresóis por POA. ....	17
<b>Tabela 8.</b> Eficências obtidas durante o tratamento oxidativo avançado de fenol e cresóis. ....	18
<b>Tabela 9.</b> Nomes, usos, fórmulas e os graus de pureza das substâncias químicas usadas. ....	40
<b>Tabela 10.</b> Catalisadores usados para avaliar a natureza do catalisador. ....	45
<b>Tabela 11.</b> Tempos de retenção obtidos durante a identificação dos compostos. ....	46
<b>Tabela 12.</b> Produtos formados nos estágios iniciais de degradação dos ácidos carboxílicos ao aplicar o processo eletro-Fenton. Condições experimentais: $[\text{C}_0] = 0,5 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ , $I = 60 \text{ mA}$ , $V_0 = 330 \text{ mL}$ , $\text{pH} = 3$ . ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

*APHA – American Public Health Association*

BDD – Boro dopado com diamante

CLAD – Cromatógrafo líquido de alto desempenho

COMAER – Comando da Aeronáutica

COD – Carbono orgânico dissolvido

COT – Carbono orgânico total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FC – Feltro de carbono

Fig. – Figura

*IPCS – International Programme on Chemical Safety*

PAMA-GL – Parque de Material Aeronáutico do Galeão

PAMA-LS – Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa

*UNEP – United Nations Environment Programme*

## 1 INTRODUÇÃO

A segurança é um dos requisitos mais importantes da indústria aeronáutica. Do ponto de vista mecânico, é necessário frequentemente remover toda tinta da fuselagem das aeronaves para verificar a existência de pontos de corrosão. Contudo, os removedores de tinta usados nesses processos contêm altas concentrações de fenol e cresóis, poluentes de considerável risco ambiental. O lançamento *in natura* desse resíduo nos corpos hídricos caracteriza crime ambiental, pois as águas de lavagem geradas (efluentes) contêm índices de fenóis muito acima dos padrões de lançamento definidos nos órgãos ambientais (FRANÇA, 2001; BRASIL, 2005). A atividade aeronáutica requer ainda o uso de tintas extremamente resistentes, inviabilizando o uso de removedores menos tóxicos. Dessa forma, o tratamento *end of pipe* torna-se necessário, ainda que haja aumento do custo.

Diversos estudos mostram que os processos biológicos podem degradar satisfatoriamente diversos efluentes contendo substâncias fenólicas. Contudo, em águas residuárias com altas concentrações, a aclimatação é muito difícil, o tempo de retenção torna-se muito alto (usualmente dias), há necessidade de nutrientes específicos, e a maior parte dos intermediários aromáticos é persistente (FLYVBJERG *et al.*, 1993; PERRON e WELANDER, 2004).

Visando atender as imposições cada vez mais rigorosas da legislação ambiental, a partir da década de 1990, várias técnicas alternativas para tratamento de águas residuais foram desenvolvidas, chamadas processos oxidativos avançados (POA). Os POA envolvem a geração do radical hidroxila (OH), um forte oxidante capaz de destruir as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas, convertendo-as sucessivamente em dióxido de carbono e água (BAIRD, 2002). Portanto, trata-se de uma tecnologia limpa, que minimiza a transferência de massa do poluente da fase líquida para a fase sólida. Além disso, as reações entre os radicais OH e os poluentes orgânicos são mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos convencionais.

Dentre os POA mais recentes, surgem os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA), que viabilizam a produção eletroquímica do radical OH. Entre os PEOA, o processo eletro-Fenton tem sido eficientemente aplicado a uma variada gama de poluentes orgânicos. As principais vantagens desse processo residem no fato de ele apresentar alta eficiência, baixo consumo de produtos químicos, podendo ainda ser aplicado em efluentes com alto grau de turbidez e salinidade.

A maior parte das aplicações do processo eletro-Fenton usa o ferro (II) como catalisador. Segundo OTURAN *et al.* (2000; 2001), mesmo aplicando baixas correntes elétricas, a uma dosagem ótima de 0,1 mM de Fe(II), é possível degradar a maior parte dos compostos orgânicos e de seus intermediários aromáticos. Contudo, novos estudos têm apresentado altas taxas de degradação utilizando cobalto, cobre e manganês como catalisadores (ANIPSITAKIS e DIONYSIOU, 2004; SKOUMAL *et al.*, 2006; IRMAK *et al.*, 2006).

A presente pesquisa teve como objetivo verificar a eficácia do processo eletro-Fenton para o tratamento de efluente sintético contendo fenol e cresóis e para o tratamento de efluente real gerado no processo de remoção de tinta em aeronaves do Comando da Aeronáutica. A partir da composição química dos produtos frequentemente usados na indústria aeronáutica e da caracterização de efluentes oriundos de processos de remoção de tintas em aeronaves, identificou-se que o fenol e os isômeros de cresol são as substâncias químicas presentes que exigem maior complexidade no tratamento desse efluente.

Como objetivos específicos, procurou-se identificar os compostos aromáticos mais persistentes através da obtenção das taxas de degradação do fenol e dos cresóis pelo processo eletro-Fenton; propor mecanismos de reação de degradação simplificados através da identificação dos intermediários mais persistentes; estudar a influência da natureza dos eletrodos (ânodos), da natureza e da concentração dos catalisadores e da densidade de corrente na degradação de fenol; e otimizar os parâmetros operacionais para a mineralização do efluente real.

Realizou-se uma série de experimentos aplicando o processo eletro-Fenton em amostras sintéticas contendo fenol, cresóis e alguns intermediários, visando otimizar os parâmetros operacionais do processo. Por fim, nas condições ótimas, realizaram-se quatro aplicações do processo em efluente real, coletado em novembro de 2007 no Parque de Material Aeronáutico do Galeão no Rio de Janeiro.

O desenvolvimento dessa tese foi feito em capítulos, sumarizados da seguinte forma. A partir da apresentação da introdução e dos objetivos da pesquisa, seguiu-se a revisão bibliográfica, apresentando as características dos efluentes típicos da indústria aeronáutica, as técnicas de tratamento de fenol e cresóis e os fatores de influência no Processo Eletro-Fenton. O terceiro capítulo apresentou os procedimentos experimentais, as metodologias e técnicas analíticas usadas nos tratamentos e nas análises químicas. Os resultados obtidos nos experimentos foram apresentados e discutidos no quarto capítulo.



No capítulo final, apresentaram-se as conclusões da pesquisa e sugerem-se linhas de pesquisa para futuros trabalhos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 *Caracterização do efluente*

As etapas que geram efluentes nos processos de manutenção de aeronaves são a descarbonização, remoção, desengraxe, fosfatização, cromatização e a aplicação de shampoo e abrillantador (INTERMETA, 2001).

A descarbonização consiste na aplicação de produtos à base de fenol, cresóis, cloreto de metileno visando à remoção da fuligem acumulada ao longo do tempo sobre o alumínio, nas proximidades do motor e do escapamento (ARQUIAGA *et al.*, 1995).

A remoção engloba a retirada de tintas da fuselagem através do uso de produtos à base de cloreto de metileno (70-75%), fenol, cresóis e surfactantes (PENETONE CORPORATION, 2004), enquanto o desengraxe consiste na aplicação de uma solução alcalina à base de nonil fenol etoxilado, geralmente aquecida, para remover contaminantes, como óleos e graxas e sólidos, da superfície da peça. Dependendo do teor de óleos e graxas da peça, pode-se diluir o desengraxante em querosene (HANS, 1995).

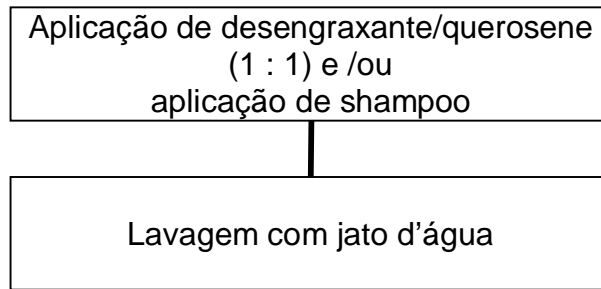
Segundo NEUDER *et al.* (2003), a fosfatização é um processo de proteção de metais, que consiste em recobrir as peças metálicas com fosfatos neutros e monoácidos de zinco, ferro e manganês.

A cromatização consiste na aplicação de um revestimento à base de cromato, aplicado apenas nas superfícies de alumínio, com a finalidade de garantir proteção à corrosão e de providenciar base para pintura (PUMA e RHODES, 2002).

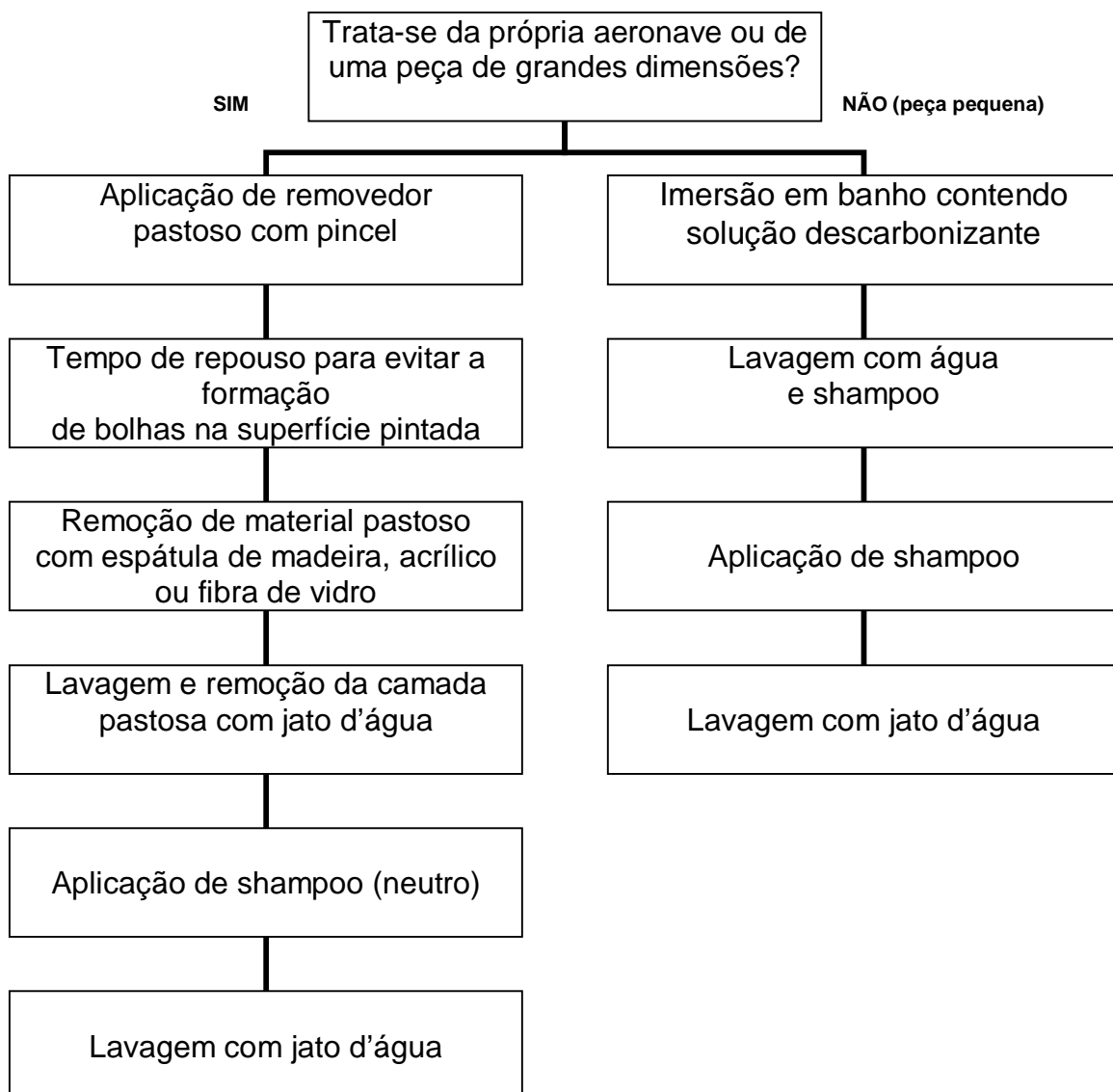
A aplicação de shampoo à base de detergentes neutros visa complementar a remoção de produtos químicos previamente aplicados, que não tenham sido removidos pela água.

A aplicação de abrillantador visa recuperar superfícies de alumínio oxidadas usando uma composição balanceada de ácidos inorgânicos com agentes penetrantes e umectantes que garantam uma proteção homogênea e residual.

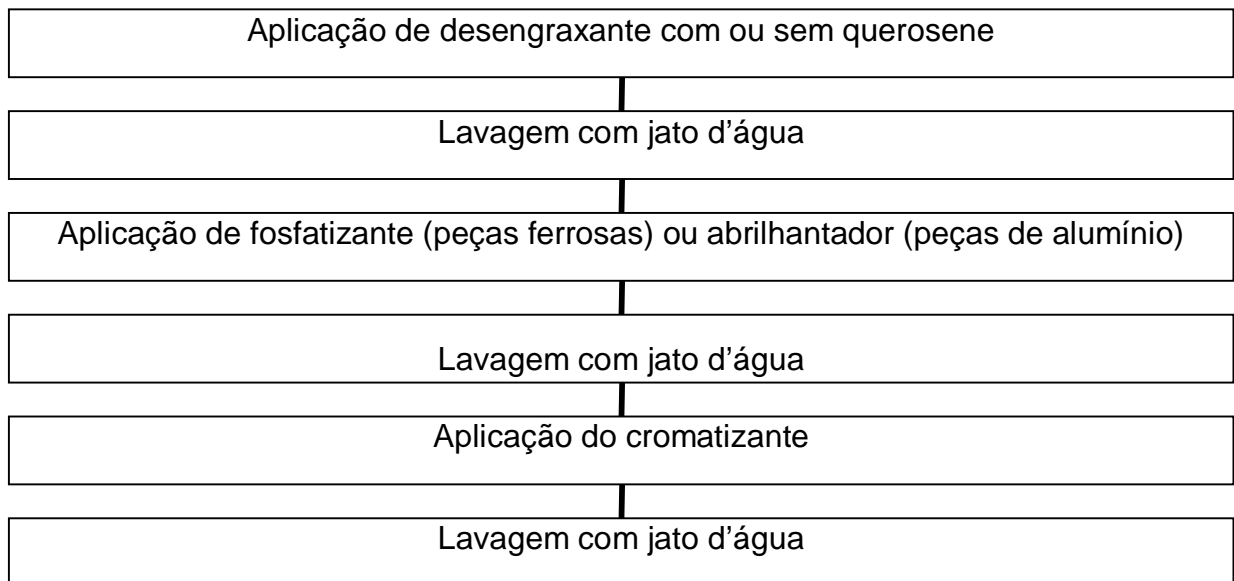
Todas essas etapas de manutenção das aeronaves estão presentes nos processos de lavagem, decapagem e de preparação de pintura, explicitados nas Figuras 1, 2 e 3.



**Figura 1.** Fluxograma típico do processo de lavagem.



**Figura 2.** Fluxograma típico do processo de decapagem.



**Figura 3.** Fluxograma típico do processo de pré-pintura.

A Figura 4 mostra uma foto da decapagem de uma fuselagem da aeronave T-25 no Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa. Observa-se que, devido à natureza dos produtos químicos que são usados, exige-se o uso de equipamentos de proteção ao indivíduo.



**Figura 4.** Decapagem da fuselagem da aeronave T-25 no PAMA-LS.

A frequência dos processos é variável, estando condicionada à demanda de serviços promovida pelas rotinas de manutenção. De modo geral, uma aeronave passa por diversos processos de lavagem até atingir o tempo de vida útil da pintura. Nesse momento, após os processos de lavagem, decapagem e pré-pintura, aplicam-se tintas de variadas composições químicas. A película da tinta visa proteger a fuselagem da radiação ultravioleta e atribuir-lhe aspecto estético. Segundo SHREVE e BRINK (1997), as resinas fenólicas, alquílicas e os pigmentos metálicos são predominantes na indústria aeronáutica. A decapagem produz um efluente tóxico por possuir produtos químicos com alta concentração de fenóis e pela presença de produtos químicos oriundos dos outros processos a partir da remoção de todas películas da fuselagem. Contudo, a decapagem é um processo imprescindível à segurança, pois permite verificar a existência de pontos de corrosão na fuselagem.

Diante da diversidade de compostos químicos presentes no efluente, o Comando da Aeronáutica contratou dois conjuntos de análises, respectivamente realizados no Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa (PAMA-LS) pela FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS (2000) e no Parque de Material Aeronáutico do Galeão (PAMA-GL) pela HIDROQUÍMICA ENGENHARIA e LABORATÓRIOS Ltda. (2007). Essas análises visaram caracterizar os efluentes oriundos de processos de manutenção de aeronaves, identificando quais compostos orgânicos exigiriam maior complexidade no processo de tratamento do efluente produzido. A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização dos efluentes produzidos no PAMA-LS; e a Tabela 2, os resultados de caracterização dos efluentes produzidos no PAMA-GL. Todas análises químicas empregadas utilizaram os métodos de ensaio normatizados pela *AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) et al.* (1995) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Dentre os metais analisados, observam-se elevadas concentrações de cromo total, cromo hexavalente, alumínio, cádmio e zinco. Esses metais estão presentes nas tintas, nas bases dos diferentes revestimentos e, no caso do alumínio, na própria fuselagem. O tratamento clássico do cromo hexavalente engloba sua redução a cromo trivalente em pH básico e posterior precipitação em pH próximo a 9, com o auxílio de polieletrólitos aniônicos. Os outros metais podem ser facilmente removidos a partir da precipitação em pH básico.

As maiores concentrações de índice de fenóis e de óleos e graxas foram detectadas nos processos de decapagem, devido às etapas de remoção ou descarbonização. O

processo de decapagem também apresentou elevadas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO), pois, além da presença de fenol, cresóis, surfactantes aniônicos (detergentes) e óleos e graxas, há também alta concentração de cloreto de metileno.

**Tabela 1.** Resultados da caracterização dos efluentes produzidos no PAMA-LS.

Local	PAMA-LS			
Data	11/12/2000			
Amostra	Decapagem	Lavagem	Pré-pintura	Método de ensaio
Resultados				
Ag (mg/L)	0,001	0,001	0,003	APHA 3120B
Al (mg/L)	1,63	0,29	27,85	APHA 3120B
Cd (mg/L)	0,80	0,054	4,34	APHA 3120B
Cr (mg/L)	33,11	2,94	4,46	APHA 3120B
Cr <sup>6+</sup> (mg/L)	24,06	2,72	0,01	APHA 3500-CR D
Cu (mg/L)	0,043	0,04	0,65	APHA 3120B
DQO (mg/L)	7317	20244	6537	ABNT NBR 10357/1988
Fe (mg/L)	0,47	0,16	—	APHA 3120B
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	—	—	24,95	APHA 3120B
Índice de fenóis (mg/L)	2300	470	16	ABNT NBR 10740/1989
Ni (mg/L)	0,57	0,063	1,15	APHA 3120B
Óleos e graxas (mg/L)	566	96	12	APHA 5520B
Pb (mg/L)	1,07	0,42	0,55	APHA 3120B
pH	8,62	8,92	2,13	ABNT NBR 9251/1986
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	0,3	< 0,1	< 0,1	ABNT NBR 10561/1988
Sulfatos (mg/L)	22,7	47,1	791,8	APHA 4500-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E
Surfactantes Aniônicos (mg/L)	0,84	0,08	0,93	ABNT NBR 10738/1989
Zn (mg/L)	1,77	0,13	5,17	APHA 3120B

**Tabela 2.** Resultados da caracterização dos efluentes produzidos no PAMA-GL.

Local	PAMA-GL				Método de ensaio
	Data	14/12/2006	08/11/2007	09/11/2007	
Amostra	Decapagem	Decapagem	Lavagem+	Lavagem	
			Decapagem+ Pré-pintura		
Resultados					
Cr (mg/L)	65,6	75,0	_____	_____	APHA 3120B
Cr <sup>6+</sup> (mg/L)	56,0	49,5	< 0,1	0,47	SM 3500
Índice de fenóis (mg/L)	_____	_____	157,68	10,1	MF 428
Óleos e graxas (mg/L)	_____	_____	42	65	MF 412
Surfactantes Aniônicos (mg/L)	_____	_____	95,67	75,20	MF 417

Dentre os compostos presentes no processo de decapagem, o teor de óleos e graxas e a concentração de cloreto de metileno podem ser reduzidos com maior facilidade. Os óleos e graxas podem ser removidos a partir de processos físicos de quebra de emulsão e da passagem por separadores de água e óleo (NUNES, 2001). Segundo o *International Programme on Chemical Safety (IPCS)*, elaborado pelo *UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP) et al.* (1996), a maior parte do cloreto de metileno em meio aquoso evapora, pois esse é extremamente volátil (Constante de Henry =  $2,57 \times 10^{-3}$  atm m<sup>3</sup>/mol), e o cloreto de metileno residual pode ser removido biologicamente.

Contudo, a *UNEP et al.* (1994; 1995) apresentam estudos aplicados em humanos, organismos aquáticos, terrestres e microrganismos, que comprovam a elevada toxicidade do fenol e dos cresóis.

A necessidade de remoção desses compostos exige o conhecimento de suas principais propriedades físico-químicas. Segundo *BUDAVARI et al.* (1989), o fenol

tem a forma de cristais branco-incolors, possuindo ainda como característica um odor acre e um sabor cortante e picante. No estado fundido, trata-se de um líquido transparente, incolor e com baixa viscosidade. Uma solução fenólica com aproximadamente 10% de água é líquida à temperatura ambiente. O fenol é solúvel na maioria dos solventes orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas, éteres, ácidos, hidrocarbonetos halogenados). Contudo, possui solubilidade limitada em solventes alifáticos.

Os cresóis são um grupo de compostos químicos fenólicos manufacturados que também ocorrem normalmente no meio ambiente. Existem três formas isoméricas de cresóis de estrutura química muito semelhantes entre si: *orto*-cresol (*o*-cresol ou 1-hidróxi-2-metilbenzeno), *meta*-cresol (*m*-cresol ou 1-hidróxi-3-metilbenzeno) e o *para*-cresol (*p*-cresol ou 1-hidróxi-4-metilbenzeno). Estas formas podem ser encontradas separadas ou misturadas. Segundo, DEICHMANN e KEPLINGER (1981), o cresol comercial, também conhecido como ácido cresílico, contém os três isômeros com pequenas quantidades de fenol e xilenos. Do ponto de vista físico, os cresóis consistem de um sólido cristalino branco ou de um líquido amarelado com um odor forte e típico de fenóis. Os cresóis são inflamáveis e solúveis em água, etanol, éter, acetona e hidróxidos alcalinos.

As propriedades químicas de fenol e dos cresóis são bastante próximas. Segundo SOLOMONS (1996), a principal característica desses compostos reside na presença de cadeias cíclicas formadas por seis átomos de carbono em hibridização tipo  $sp^2$ . Portanto, a alta estabilidade dos compostos aromáticos estaria vinculada à teoria das tensões de Bayer. As reações químicas envolvem substituições eletrofilicas das posições *orto* ou *para* em relação ao grupo hidroxila. Cloração, bromação, sulfonação e nitração constituem típicos exemplos dessas reações.

O fenol é sensível à ação de agentes oxidantes. Segundo UNEP *et al.* (1994), a remoção do átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é seguida pela ressonância e estabilização do radical fenóxi resultante, podendo, posteriormente, ser facilmente oxidado. Dependendo do agente oxidante e das condições da reação, produtos como dihidróxi, trihidróxi-benzenos e quinonas são formados. Essas propriedades possibilitam o uso do fenol como antioxidante, agindo como capturador de radicais (*trapping*). O fenol também reage com carbonilas em meio ácido ou alcalino. Na presença de formaldeído, o fenol é facilmente convertido em hidróxi-metil-fenol e posteriormente convertido em resinas por condensação.



Segundo FIEGE e BAYER (1987), os cresóis também podem passar por reações de condensação com aldeídos, cetonas e dienos. As principais características físico-químicas do fenol e dos cresóis são apresentadas na Tabela 3. Portanto, esses efluentes possuem um odor intenso, desagradável e com elevada toxicidade (LEMASTERS *et al.*, 1999), mesmo em baixas concentrações (Tabela 3).

Considerando a ficha técnica do removedor usado pelo Comando da Aeronáutica (PENETONE CORPORATION, 2004), o percentual em massa dos compostos aromáticos presentes (fenol – 7,4%, 2-hidróxi-tolueno – 1,6%, 3-hidróxi-tolueno – 3,1%, 4-hidróxi-tolueno – 2,3% e xilenos – 0,4%), a toxicidade e as propriedades físico-químicas desses compostos (Tabela 3), o conjunto de análises químicas já realizado (Tabelas 1 e 2) e o padrão de lançamento nacional do índice de fenóis (BRASIL, 2005), conclui-se que o fenol e os cresóis constituem o maior desafio no tratamento de efluentes da indústria aeronáutica. Portanto, torna-se necessário, conhecer as técnicas comumente usadas para o tratamento desses compostos fenólicos.

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas essenciais do fenol e dos cresóis (FIESER, 1930; VIDIC *et al.*, 1993; UNEP *et al.*, 1994; 1995).

C O M P O S T O	Potencial de Oxidação Crítico (V)	Dens. Relat. à 25 °C	Temperatura (°C)		Solub. em H <sub>2</sub> O a 25°C (g/L)	pK <sub>a</sub> 25 °C	Limites Organolépticos em H <sub>2</sub> O (mg/L)		
			FUSÃO	EBUL.			Odor	Sabor	
Fenol	94,11	1,089	1,071 <sup>20°C</sup>	43	181,75	93	9,89	7,9	0,3
<i>o</i> -cresol		1,040	1,135	30,94	191,0	25	10,20	1,4	0,003
<i>m</i> -cresol	108,14	1,080	1,030	12,22	202,32	26	10,01	0,8	0,002
<i>p</i> -cresol		1,038	1,154	34,74	201,94	23	10,17	0,2	0,002

## 2.2 Técnicas de tratamento para remoção de fenol e cresóis

As técnicas de tratamento de efluentes contendo fenóis podem ser divididas em processos biológicos, físico-químicos convencionais e processos oxidativos avançados.

### 2.2.1 Processos biológicos

Um grande esforço tem sido feito para remover fenóis por tratamento biológico. A Tabela 4 apresenta alguns trabalhos publicados que aplicaram processos aeróbios, anóxicos e anaeróbios.

**Tabela 4.** Eficiência de processos biológicos no tratamento de fenol e cresóis.

Meio	Composto(s) degradado(s) (remoção %)	Conc. inicial (mg/L)	Tempo detenção (d)	Composto(s) refratário(s) (%)	Autores
A E R Ó B	Fenol (99%)	150	> 2	—	PERRON e WELANDER (2004)
	o-cresol (99%)				
	m-cresol (99%)				
I O	p-cresol (99%)	600	0,23	—	MAEDA <i>et al</i> , (2005)
	o-cresol (100%)				
A N Ó X I C O	o-cresol (< 70%)	< 5,7	> 2	51% em COT	FLYVBJERG <i>et al</i> , (1993)
	Fenol (87,2%)	11760	0,50	18,2% em DQO	MEHROTRA <i>et al</i> , (2003)
	o-cresol (80%)				
A E R Ó B I O	p-cresol (100%)	< 900	10	—	ZHOU e HERBERT (1997)
	Fenol (< 75%)				
	m-cresol (< 33%)				
I O	Fenol (< 95%)	<1500	1	15 – 20% em DQO	FANG e ZHOU (2000)
	p-cresol (< 65%)	<1260			

Contudo, como se pode observar, a maioria dos estudos não deixa claro se todos intermediários aromáticos formados são eliminados. Na verdade, em efluentes com alta concentração de fenóis, os resultados obtidos com o tratamento biológico apresentam

problemas como longos tempos de detenção (frequentemente dias), necessidade de nutrientes e persistência de intermediários aromáticos (FLYVBJERG *et al.*, 1993; PERRON e WELANDER, 2004).

## **2.2.2 Processos físico-químicos convencionais**

Os tratamentos físico-químicos convencionais usam como base a remoção por processos de transferência de massa ou de oxidação. Entre eles, os processos mais usados para a remoção de fenóis são a adsorção em carvão ativado, a precipitação química e a oxidação química.

### **2.2.2.1 Adsorção em carvão ativado**

Apesar de inúmeros estudos (CATURLA *et al.*, 1988; JUANG *et al.*, 1996) relatarem a remoção de compostos fenólicos de efluentes industriais através de filtros de carvão ativado, os parâmetros de projeto disponíveis (DABROWSKI *et al.*, 2005) são restritos a aplicações em soluções diluídas (< 20 mg/L).

Além disso, alguns pesquisadores afirmam que não há como regenerar o meio filtrante em aplicações de carvão ativado contendo cargas elevadas de fenóis (GRANT e KING, 1990). Portanto, o uso de carvão ativado para remoção de fenóis é mais recomendável como processo de tratamento terciário.

### **2.2.2.2 Precipitação química**

Segundo RICHTER e AZEVEDO NETO (1991), a precipitação química é frequentemente empregada para remoção de matéria orgânica em suspensão ou sob forma coloidal, sendo precedida pela coagulação e floculação.

SOLOMONS (1996) afirma que os fenóis podem ser precipitados através de reações de bromação, formando precipitados como o 2, 4, 6-tribromofenol. Contudo, segundo KURAMOCHI *et al.* (2004), a solubilidade desse precipitado (59-61 mg/L em água a 25 °C) não permite atender os padrões de lançamento ambientais, sendo necessário realizar etapas adicionais de pós-tratamento. Além disso, bromofenóis apresentam toxicidade aguda e crônica em algas, protozoários e peixes (UNEP *et al.*, 2005), mesmo em baixas concentrações (0,1 mg/L).

### 2.2.2.3 Oxidação química convencional

A oxidação química refere-se geralmente ao uso de agentes oxidantes visando destruir compostos refratários, tóxicos ou que inibam o crescimento de microrganismos (ECKENFELDER, 2000). Considerando o potencial de oxidação crítico (Tabela 3) do fenol (1,089 V), dos cresóis (1,038 a 1,080 V) e o potencial de redução dos oxidantes convencionais, o ozônio possui um dos maiores potenciais de redução (2,07 V, 25° C), sendo o oxidante convencional mais usado para oxidação de fenóis.

A estabilidade do ozônio no meio aquoso é muito influenciada por fatores como o pH, irradiação UV, a presença de catalisadores e a dosagem de ozônio. Em meio ácido, sob ausência de UV e de catalisadores, altas dosagens de ozônio favorecem a sua ação como oxidante direto, ou seja, via ozônio molecular. Nesses casos, observam-se taxas de oxidação de fenol (KUSIC *et al.*, 2006), *o*-, *m*- e *p*-cresol (ZHENG *et al.*, 1993) respectivamente iguais a 1300, 32240, 60870 e 45460 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Embora, nessas condições, o ozônio apresente alta seletividade em relação aos fenóis, a eficiência de remoção e as taxas de oxidação do ozônio e dos demais oxidantes convencionais são baixas quando comparadas às taxas de oxidação obtidas pelo OH produzido nos POA.

### 2.2.3 Processos oxidativos avançados (POA)

#### 2.2.3.1 Processos oxidativos avançados convencionais

O princípio básico dos POA é a produção do radical hidroxila, agente oxidante com alto potencial de redução (2,80 V), o que concede certa similaridade a esses processos. O elevado potencial do radical OH justifica a eficácia dos POA do ponto de vista termodinâmico. A reatividade e a instabilidade desses radicais exigem que os mesmos sejam produzidos *in situ*. As reações apresentadas na Tabela 5 mostram como o radical OH é gerado pelos diferentes processos. A eficácia desses processos na oxidação de fenol e cresóis pode ser confirmada a partir da destruição desses compostos formando outros intermediários apresentados nas Tabelas 6 e 7. Considerando o elevado valor das constantes absolutas das reações entre os fenóis e os radicais OH e que a concentração do radical OH permanece entre 10<sup>-10</sup> e 10<sup>-12</sup> M, pode-se aproximar a degradação dos compostos orgânicos a uma cinética de pseudoprimeira ordem com valores entre 1 e 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> (ESPLUGAS *et al.*, 2002). De fato, esse comportamento

garante aos POA altas eficiências na degradação de fenol e cresóis, como se pode observar em todos os trabalhos apresentados na Tabela 8.

**Tabela 5.** Reações de produção de  $\bullet\text{OH}$  por POA.

Reagentes		Principais reações	Equação	Fonte	
O <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	$2\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2\bullet + 2\text{O}_2 + \bullet\text{OH}$	(1)	GLAZE <i>et al.</i> (1987)	
O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{HO}_2\bullet + \text{O}_2$	(2)		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	(3)	BELTRAN (2003)	
O <sub>3</sub>	UV	$\text{O}_3 + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(4)	KUSIC <i>et al.</i> (2006)	
O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	(2- 4)		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \bullet\text{OH}$	(5)	NEYENS e BAYENS (2003)	
		$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{R}\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{HO}_2\bullet / \text{R}^+ + \text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	(6)		
		$\text{HO}_2\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	(7)		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	UV	$\text{FeOH}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH}$	(8)	
		$\text{Fe}^{+3}(\text{RCO}_2)^{+2} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{CO}_2 + \text{R}\bullet$	(9)	PIGNATELLO (1992)	
O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>		(5- 7)		
O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	$\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{FeOH}^{2+} + \bullet\text{OH}$	(10)	SÁNCHEZ <i>et al.</i> (2003)	
O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	UV	(2-4, 8, 10)		
UV	TiO <sub>2</sub>	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$	(11)	AL-EKABI <i>et al.</i> (1989)	
		$\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{H}^+$	(12)		
		$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\bullet^-$	(13)		
		$\text{O}_2\bullet^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\bullet$	(14)		
		$\text{HO}_2\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(15)		
		$\text{O}_2\bullet^- + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	(16)		
		$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(17)		
		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	(18)		
		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\bullet^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$	(19)		
					(3)
H <sub>2</sub> O	Raios <sup>60</sup> Co g	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \bullet\text{OH} + \text{e}^-$	(20)	BUXTON <i>et al.</i> (1988)	
H <sub>2</sub> O	Ultrasom	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\bullet + \bullet\text{OH}$	(21)		
H <sub>2</sub> O	e <sup>-</sup>	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	(22)	COMINELLIS (1994)	
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	e <sup>-</sup>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	(23)	OTURAN (2000)
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	e <sup>-</sup>	UV	(8-9, 23)	FLOX <i>et al.</i> (2007)

**Tabela 6.** Intermediários aromáticos presentes na degradação de fenol e cresóis por POA.

POA	Composto degradado				Intermediários	Autores
	Fenol	o-cresol	m-cresol	p-cresol		
Fenton (○)	○ ● * ▷ ▼ ▲ △				Catecol	ZAZO <i>et al.</i> (2005)
Fenton (●)	○ ● * ▷ ▼ ▲ △				Hidroquinona	BREMNER <i>et al.</i> (2006)
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (*)	○ ● * ▼ ▽ ▲ △				1, 4 – benzoquinona (p- benzoquinona)	TRYBA <i>et al.</i> (2006)
Foto-fenton (▲)	○ △				Resorcinol	ARAÑA <i>et al.</i> (2001)
O <sub>3</sub> (▷)	▷				1, 2, 4-benzeno- triol 3-metil-catecol	HSU <i>et al.</i> (2007)
O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (△) UV / O <sub>3</sub> UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					2-metil- resorcinol	KUSIC <i>et al.</i> (2006)
Oxidação Anódica (▼)		▲ ▼	▲ ▼		Metil- hidroquinona	TORRES <i>et al.</i> (2003)
Oxidação Anódica (▽)		▲ ▼	▲ ▼		Metil-p- benzoquinona	LI <i>et al.</i> (2005)
Foto-electro-Fenton (▲)				▲	5-metil-2- hidroxi-p- benzoquinona	FLOX <i>et al.</i> (2007)
UV/TiO <sub>2</sub> (▼)		▼	▼	▼	2-hidroxi- benzaldeído 3-hidroxi- benzaldeído 4-hidroxi- benzaldeído 2,5-dihidroxi- benzaldeído 5-metil- resorcinol 4-metil-catecol	WANG <i>et al.</i> (1998)

Como se pôde observar na tabela 5, os principais POA são a ozonização alcalina (Equação 1), a peróxi-ozonização (Equação 2), a fotólise de peróxido (Equação 2), o reagente de Fenton (Equações 5-7), foto-Fenton (Equações 5-9), a catálise do ozônio (Equação 10), a fotocatálise do ozônio (Equações 2-4, 8, 10), a fotocatálise por dióxido de titânio (Equações 3, 11-19), a radiólise (Equação 20), a sonólise (Equação 21) e os processos eletroquímicos por oxidação anódica (Equação 22), eletro-Fenton (Equação 23) e foto-eletro-Fenton (Equações 8, 9, 23).

**Tabela 7.** Ácidos carboxílicos presentes na degradação de fenol e cresóis por POA.

POA	Composto degradado				Intermediários	Autores
	Fenol	o-cresol	m-cresol	p-cresol		
Fenton (◦)	◦▷				Mucônico	ZAZO <i>et al.</i> (2005)
Fenton (●)	●▽◦▷	▲	▲	▲	Maleico	BREMNER <i>et al.</i> (2006)
Oxid. Anódica (▽)	◦▷	▲	▲	▲	Fumárico	LI <i>et al.</i> (2005)
Foto-eletro-Fenton (▲)	▽				Succínico	FLOX <i>et al.</i> (2007)
Fenton (▲)	▽◦				Malônico	KAVITHA e PALANIVELU (2005)
		▲	▲	▲	pirúvico	
		▲	▲	▲	glicólico	
O <sub>3</sub> (▷)	◦	▲▲	▲▲	▲▲	Acético	HSU, CHEN e YANG (2007)
	▽◦▷	▲▲	▲▲	▲▲	Oxálico	
	◦	▲	▲	▲	Fórmico	

**Tabela 8.** Eficiências obtidas durante o tratamento oxidativo avançado de fenol e cresóis.

POA	[Conc] <sub>0</sub> (mM)		t (h)	Análise(s)	Eficiência (%)	Autores
	Fenol	Cresóis				
O <sub>3</sub>					44	
O <sub>3</sub> /Fe <sup>+3</sup>			1	COD	52	CANTON <i>et al.</i> (2003)
O <sub>3</sub> /UV					56	
O <sub>3</sub> /UV/Fe <sup>+3</sup>					90	
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,06		1,5		37	
O <sub>3</sub> /UV			1	fenol	60	ESPLUGAS <i>et al.</i> (2002)
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		—	2		45	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>			1		10	
O <sub>3</sub>			1,5	COD	60-87	AZEVEDO (2003)
UV/TiO <sub>2</sub>			168		88-92	
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					1	KAVITHA e PALANIVELU (2004)
Fenton	2,12		2	Índice de fenóis	82	
Foto-Fenton					99	
					98	
UV/TiO <sub>2</sub>		0,1	2,5	Cresóis	88	WANG <i>et al.</i> (1998)
					93	
				Cresóis	82	KAVITHA e PALANIVELU (2005)
Fenton		1,85	2	COD	42	
Oxidação anódica (Ti/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> /FC)	—	2,78	8		49,3 - 67,9	RAJKUMAR e PALANIVELU (2004)
Oxidação anódica (Pt/grafite)			5	COD	20	FLOX <i>et al.</i> (2005)
		0,66				
Oxidação anódica (BDD/grafite)			4		100	4-6 dinitro-o-cresol
Foto-electro-Fenton(BDD/FC)		1,12	2		87-90	FLOX <i>et al.</i> (2007)

As constantes das reações entre os radicais OH e os poluentes orgânicos são muito elevadas ( $10^8$  a  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ESPLUGAS *et al.*, 2002), garantindo a eficácia dos POA do ponto de vista cinético. As constantes cinéticas dos radicais hidroxilas em relação ao



fenol, *o*-, *m*- e *p*-cresol são respectivamente iguais a  $6,6 \times 10^9$ ,  $1,1 \times 10^{10}$ ,  $1,44 \times 10^{10}$  e  $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BUXTON *et al.*, 1988; RODER *et al.*, 1999).

Ao observar a Tabela 8, verifica-se que as maiores eficiências foram observadas em POA combinados à irradiação ultravioleta. Contudo, apesar de alguns POA, como a foto-catálise do ozônio (CANTON *et al.*, 2003), o processo foto-Fenton (KAVITHA e PALANIVELU, 2004) e o processo foto-eleto-Fenton (FLOX *et al.*, 2007) apresentarem altas taxas de remoção de fenol e cresóis, o custo dos produtos químicos ou o aumento da turbidez podem limitar a eficiência desses processos.

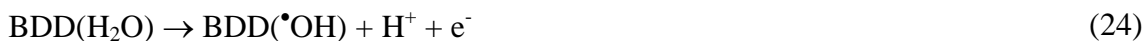
A partir da última década, a eletroquímica oferece uma nova tecnologia de processos oxidativos avançados que permite reduzir as reações laterais e os parâmetros operacionais restritivos, aumentando conseqüentemente a eficiência de degradação dos compostos orgânicos. Nos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA) os radicais OH podem ser produzidos por oxidação direta (BRILLAS *et al.*, 2005; FLOX *et al.*, 2005), indireta (OTURAN, 2000; OTURAN *et al.*, 2001) e combinada (FOCKEDEY e VAN LIERDE, 2002; SIRÉS *et al.*, 2007b).

### 2.2.3.2 Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA)

#### 2.2.3.2.1 PEOA direto: Oxidação anódica

Nesses processos, o radical OH é produzido e transferido diretamente do eletrodo a partir da oxidação da água no ânodo, sendo por este motivo, freqüentemente denominado oxidação anódica.

Na oxidação anódica, GANDINI *et al.* (2000) afirmam que os radicais OH são produzidos a partir da oxidação da água em diferentes ânodos (Pt, PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> dopado, boro dopado com diamante, etc). Contudo, segundo OTURAN e BRILLAS (2007), os ânodos mais freqüentemente usados nos PEOA são platina e o boro dopado com diamante (BDD). Segundo FLOX *et al.* (2006), a oxidação anódica por BDD em meio ácido pode ser simplifcadamente representada pela Equação 24.



Contudo, em todos esses processos, a água é competitivamente oxidada por outros mecanismos. COMINELLIS (1994) propõe um esquema generalizado que apresenta os processos típicos de oxidação da água em ânodos compostos ou revestidos por camadas de óxidos. No primeiro estágio, a água é oxidada na superfície anódica ( $MO_x$ ) para produzir radicais hidroxila adsorvidos, posteriormente oxidados conforme Equações 25 e 26.



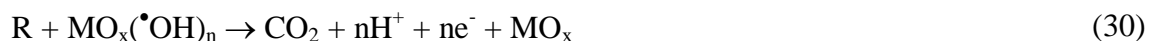
Na ausência de qualquer agente oxidável, produz-se oxigênio a partir das Equações (27) e (28).



Portanto, somando as Equações (25) a (28), obtém-se a equação de degradação da água, sob ausência de qualquer agente oxidável (29).



Por outro lado, na presença de compostos orgânicos oxidáveis (R), as reações descritas nas Equações (30) e (31) podem ocorrer:

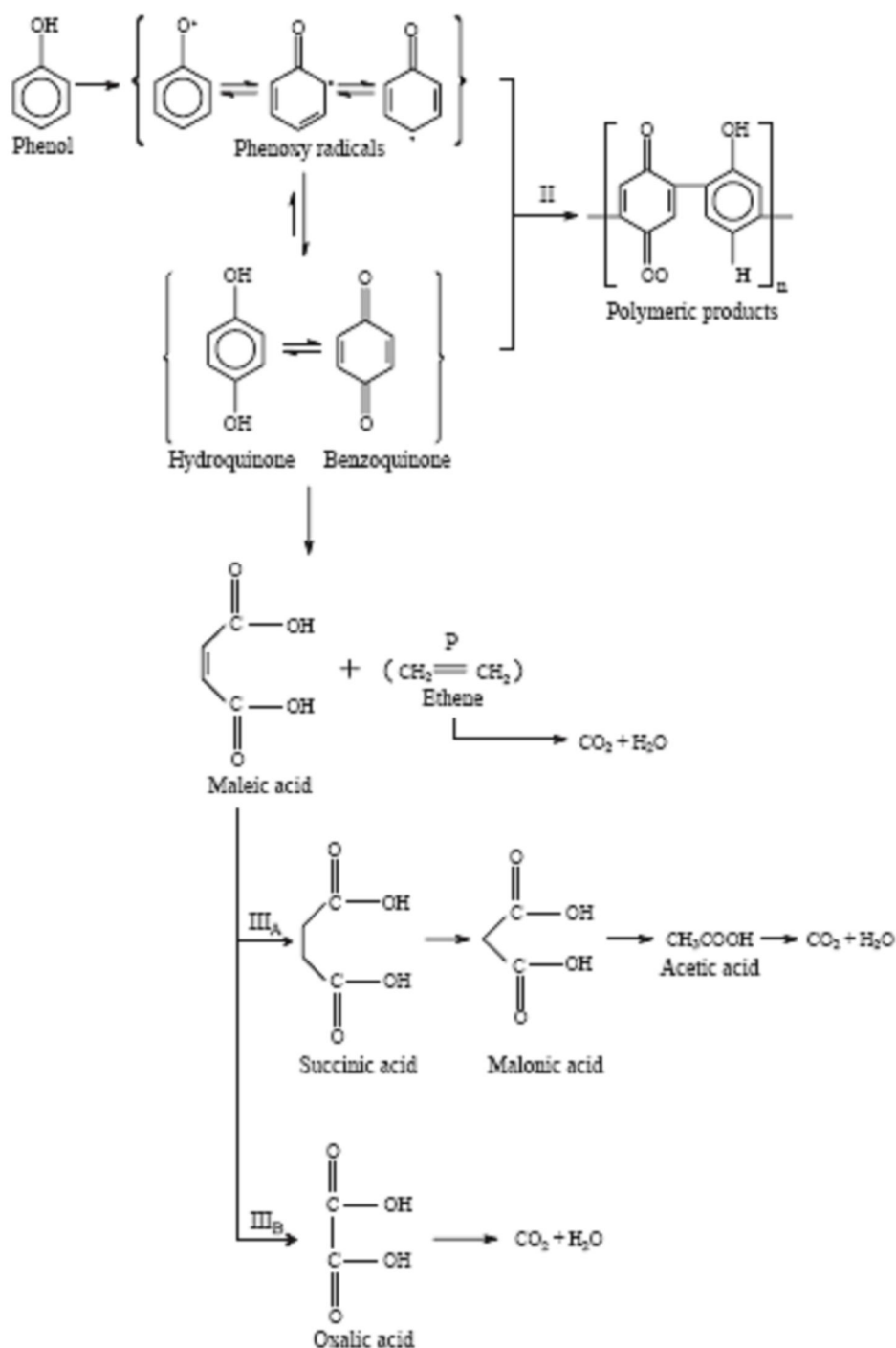


TORRES *et al.* (2003) propuseram um mecanismo semelhante para a oxidação anódica do fenol em eletrodos de platina. Nesse mecanismo, as etapas de oxidação ocorrem através das seguintes reações apresentadas nas Equações (32 – 35).



Portanto, a oxidação anódica funciona como um PEOA nas Equações (24, 25, 30, 32 e 34). Os fatores decisivos para que a reação concorrente de oxidação da água a oxigênio (Equação 29) seja reduzida estão relacionados ao poder oxidante do eletrodo (OTURAN e BRILLAS, 2007) e à presença de substâncias oxidáveis conforme a Equação 34 (COMINELLIS, 1994; TORRES *et al.*, 2003).

Contudo, a oxidação anódica de concentrações muito elevadas de fenol pode levar à formação de polímeros conforme mostra a figura 5.



**Figura 5.** Oxidação anódica de fenol em células indivisíveis com cátodos de aço inoxidável e ânodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/RuO<sub>2</sub> ou Pt (LI *et al.*, 2005).

No caso do eletrodo de platina, a transferência de radical OH para o meio é pequena devido ao seu baixo poder oxidante (BRILLAS *et al.*, 2007) e à forte absorção do radical à superfície do eletrodo. Por outro lado, o eletrodo de boro dopado com diamante (BDD) possui um das maiores potenciais em relação ao oxigênio, o que justifica o fato de esse eletrodo apresentar as maiores eficiências de remoção de

compostos orgânicos (GANDINI, 2000; BRILLAS *et al.*, 2007). Porém, ao aplicar cargas elétricas mais elevadas no ânodo de BDD, a geração relativa de  $\bullet\text{OH}$  pela Equação (20) é reduzida (PANIZZA e CERISOLA, 2005; FLOX *et al.*, 2006) devido ao aumento da produção de oxigênio (Equação 29) e de outros oxidantes mais fracos como ozônio (Equação 36), peroxidissulfato (Equação 37) e peróxido (Equação 38).



Outro problema relativo ao BDD consiste na elevada resistividade desse eletrodo, o que tende a aumentar a tensão elétrica no mesmo provocando um consumo adicional de energia. Recentemente, desenvolveu-se no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais um eletrodo de feltro de carbono contendo filmes de BDD que podem aumentar a condutividade do eletrodo mantendo elevada produção anódica de  $\bullet\text{OH}$  (ALMEIDA *et al.*, 2005). Contudo, os ataques dos radicais OH produzidos na oxidação anódica ocorrem apenas nas superfícies dos ânodos, o que limita a velocidade desses processos (OTURAN e BRILLAS, 2007) em relação aos PEOA por oxidação indireta.

#### **2.2.3.2.2 PEOA indireto: Eletro-Fenton**

Os processos eletroquímicos oxidativos avançados por oxidação indireta mais usados são o processo eletro-Fenton e suas variantes (peróxi-coagulação) ou combinações (acoplando-se à oxidação anódica e/ou à irradiação UV). A degradação dos compostos orgânicos (representados genericamente como um composto orgânico R) pelo processo eletro-Fenton é sintetizada a seguir (Figura 6).

O processo eletro-Fenton, simultaneamente desenvolvido na França (OTURAN e PINSON, 1992) e na Espanha (BRILLAS *et al.*, 1996), baseia-se na produção eletroquímica do reagente de Fenton, uma mistura de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (ou outros catalisadores) capaz de produzir radicais hidroxila conforme a Equação 5.



onde:

$\text{M}^{n+}$  – Espécie química reduzida do par redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ ;  
 $\text{M}^{(n+1)+}$  – Espécie química oxidada do par redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ .

O fato de o radical OH ser produzido em todo o meio (Equação 5 e Figura 6) e não apenas no ânodo proporciona ao processo eletro-Fenton um poder oxidativo mais elevado do que a oxidação anódica (OTURAN e BRILLAS, 2007).

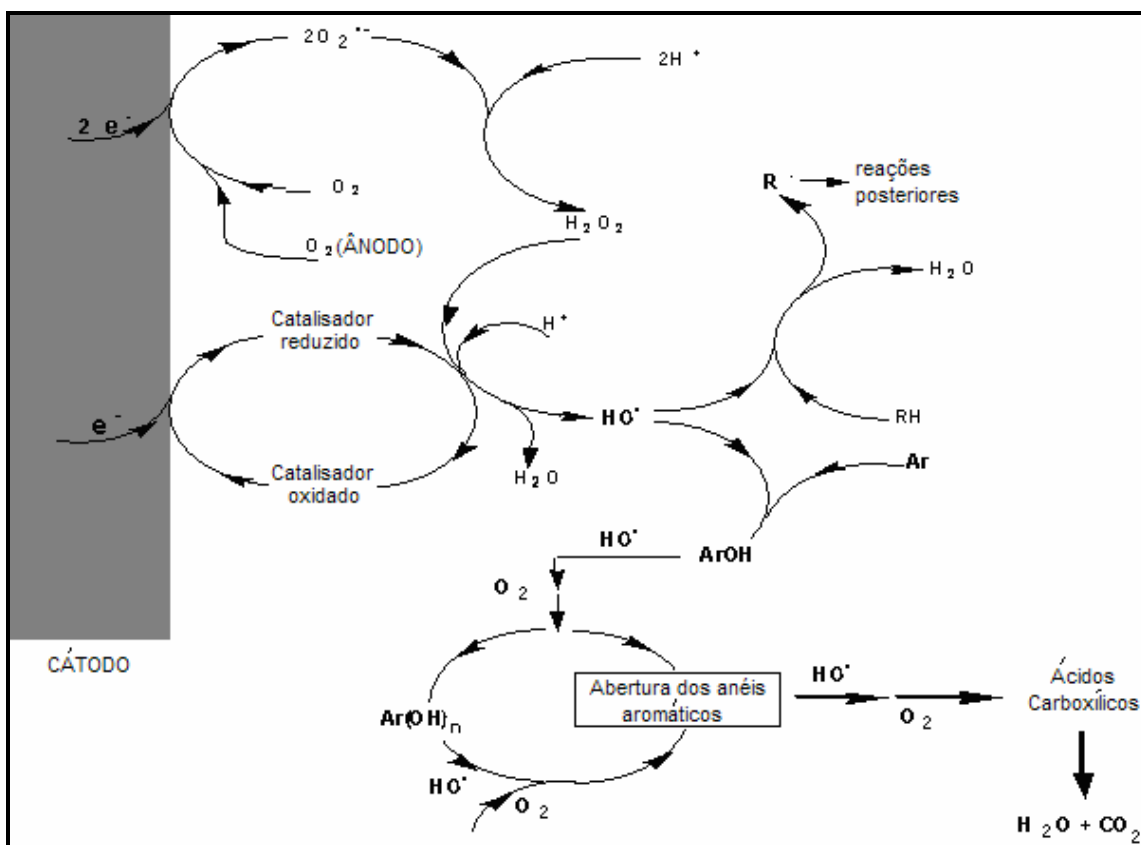
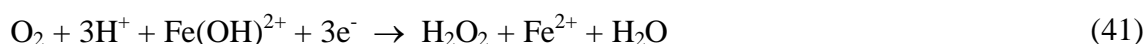


Figura 6. Processo eletro-Fenton (Fonte: adaptado de OTURAN *et al.*, 1992).

O peróxido de hidrogênio é continuamente gerado em meio ácido a partir da redução eletroquímica do oxigênio dissolvido em cátodos de mercúrio (OTURAN *et al.*, 1992; OTURAN e PINSON, 1995), feltro de carbono (OTURAN *et al.*, 1999; OTURAN, 2000; OTURAN *et al.*, 2000; OTURAN *et al.*, 2001) e de oxigênio difuso composto por politetrafluoretileno-carbono (BRILLAS *et al.*, 1996; BOYE *et al.*, 2002; BRILLAS *et al.*, 2003b; BRILLAS *et al.*, 2004a) conforme a equação (39) e a Figura 6.



A adição de uma quantidade pequena de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (ou outro metal de transição que possa atuar como catalisador) aumenta sensivelmente o poder oxidativo do peróxido eletroquimicamente produzido, pois possibilita a produção do  $\bullet\text{OH}$  a partir do reativo de Fenton representado pela reação (5). No processo eletro-Fenton, a regeneração do íon ferroso é sensivelmente aumentada em relação ao reativo de Fenton, pois, além da regeneração química (reações 6 e 7), o íon ferroso passa a ser regenerado eletroquimicamente. No pH 3 (valor ótimo para a reação 39), a regeneração eletroquímica do íon ferroso é representada pela reação 40. A soma das reações (39) e (40) em meio ácido indica a eletrocatalise do reativo de Fenton (39).



Considerando as reações ocorridas no cátodo (reação 41) e na solução (reação 5), observa-se que a concentração de oxigênio dissolvido é um fator essencial na eficiência do processo eletro-Fenton.

Platina e BDD são os ânodos mais usados no processo eletro-Fenton (OTURAN *et al.*, 2001; BRILLAS *et al.*, 2007). Nesses ânodos, na ausência de qualquer agente oxidável (COMINELLIS, 1994), ocorre um incremento da concentração de oxigênio dissolvido no meio através da seguinte reação.



Logo, ao somar as reações presentes no cátodo (41), no ânodo (29) e no meio (5), equilibrando-se a carga elétrica, obtém-se a reação global do processo eletro-Fenton ((42) = 4 x (41) + 3 x (29) + 4 x (5)):



Na peróxi-coagulação, o princípio é similar ao processo eletro-Fenton. A diferença reside no uso de um ânodo de sacrifício de ferro, que permite sua oxidação, produzindo majoritariamente o íon ferroso conforme a equação 43 (BRILLAS *et al.*, 1997).



Logo, ao somar as reações presentes no cátodo (41), no ânodo (43) e no meio (5), equilibrando-se a carga elétrica, obtém-se a reação global da peróxi-coagulação ((44) = 2 x (41) + 3 x (43) + 2 x (5)):



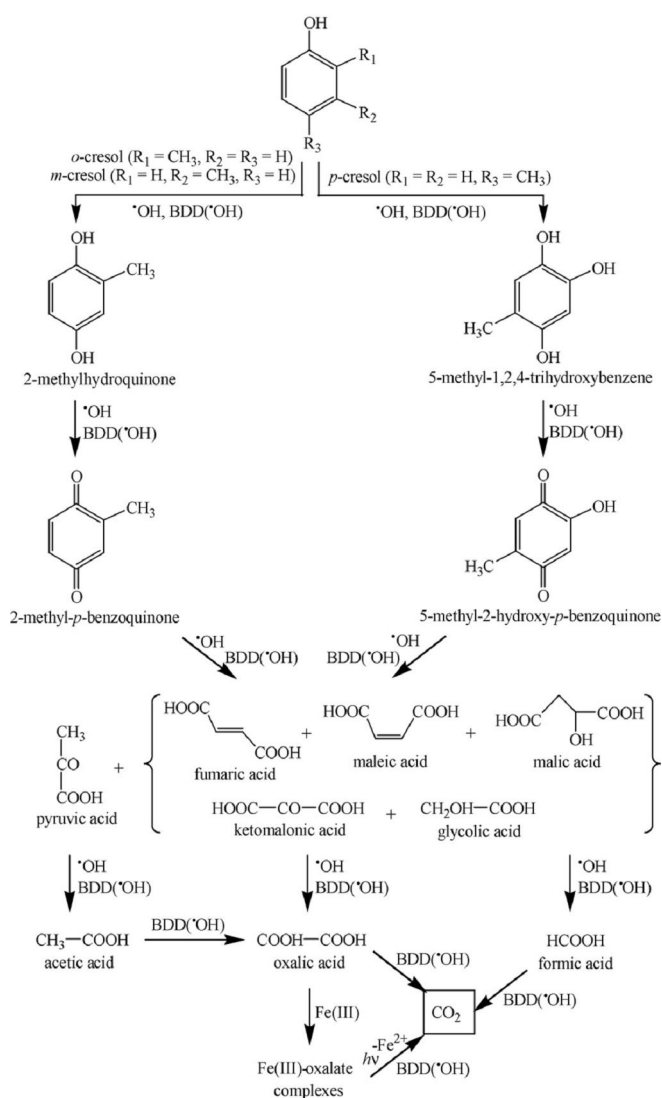
Portanto, comparando-se o processo eletro-Fenton (42) à peróxi-coagulação (44), verifica-se, neste caso, uma produção excessiva de íon ferroso, que acaba transformando-se no íon férrico com o aumento do pH, que age como um coagulante nos produtos finais (BRILLAS e CASADO, 2002).

OTURAN e BRILLAS (2007) afirmam que a substituição do ânodo de Pt por BDD permite aumentar consideravelmente a eficiência do processo eletro-Fenton, devido ao incremento da produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  pela equação (24). Nesse caso,



ocorre a combinação do processo eletro-Fenton com a oxidação anódica (FOCKEDEV e VAN LIERDE, 2002).

Uma outra combinação possível engloba o uso do processo eletro-Fenton, acoplado à irradiação simultânea de luz ultravioleta. A Figura 7 apresenta o mecanismo de degradação foto-eletroquímica dos isômeros de cresóis proposto por FLOX *et al.*, (2007) ao aplicar o processo foto-eletro-Fenton em um reator contendo um cátodo de oxigênio difuso, um ânodo de BDD e uma lâmpada UV-A.



**Figura 7.** Mecanismo de reação proposto para a degradação de cresóis em meio ácido pelo processos eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton por irradiação UV usando uma célula única de BDD/OD (FLOX *et al.*, 2007).

Essa combinação, também conhecida como processo foto-eletro-Fenton (BOYE *et al.*, 2003; BRILLAS *et al.*, 2003a), permite acelerar o processo de mineralização pela:

- a) Regeneração do íon ferroso pela foto-redução de  $\text{Fe}^{3+}$  (reação 8) e/ou;
- b) Foto-decomposição de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  com alguns produtos como ácido oxálico (reação 9).

Do ponto de vista teórico, a utilização de ânodo de BDD no processo foto-eleto-Fenton corresponde à combinação do processo eletro-Fenton de maior poder oxidante (BRILLAS e OTURAN, 2007), tendo possibilitado obter altas taxas de mineralização na oxidação de cresóis.

Diante de tantos parâmetros presentes no processo eletro-Fenton, torna-se necessário realizar uma análise mais detalhada dos principais fatores de influência.

## **2.3 Fatores de influência no processo eletro-Fenton**

### **2.3.1 Natureza do eletrodo**

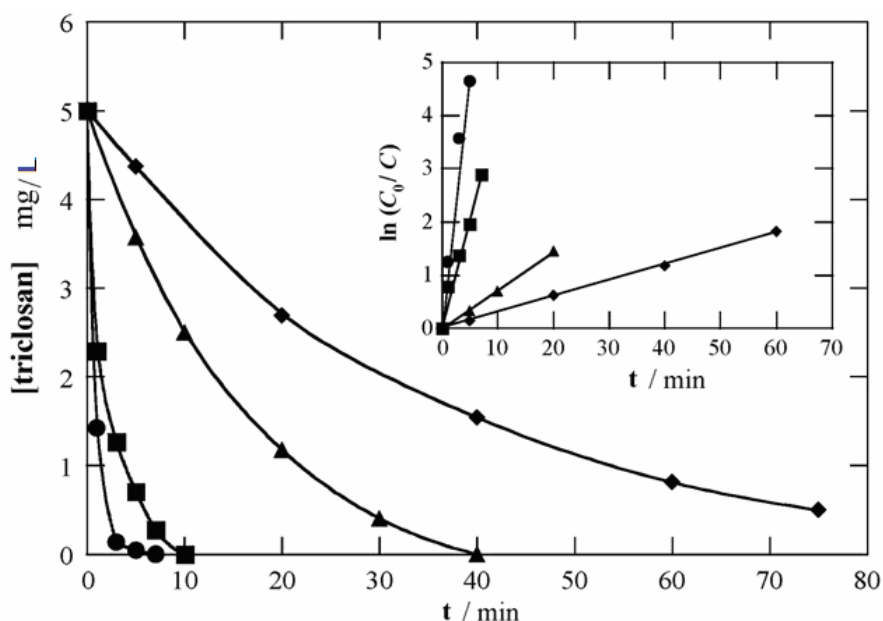
Segundo OTURAN e BRILLAS (2007), Pt e BDD são os eletrodos mais usados como ânodos. Contudo, o cátodo é o eletrodo de trabalho do processo eletro-Fenton e, atualmente, os eletrodos de feltro de carbono (HANNA *et al.*, 2005; OTURAN e OTURAN, 2005; DIAGNE *et al.*, 2007) e de oxigênio difuso (OD) por politetrafluoretileno-carbono (BRILLAS *et al.*, 2003a; BRILLAS *et al.*, 2004b) são os cátodos mais usados, sobretudo pelo fato de serem eletrodos tridimensionais.

Segundo ALCAIDE *et al.* (2002), os eletrodos tridimensionais à base de carbono providenciam áreas eletronicamente ativas superiores aos eletrodos planos, sendo, portanto, muito úteis para reações eletroquímicas envolvendo gases dissolvidos em água. O gás move-se pela estrutura porosa, dissolvendo-se e difundindo-se a partir do eletrólito, reagindo finalmente na interface trifásica (fases sólida, eletrólito e gasosa). Contudo, segundo MARTÍNEZ *et al.* (2005), fatores como a porosidade, a superfície química, a condutividade, o método de preparação do eletrodo e as características do eletrólito podem ser utilizados para que os eletrodos porosos à base de carbono atuem como capacitores eletroquímicos de camada dupla, sobretudo quando se aplicam baixas correntes (PELL e CONWAY, 2001).

Segundo PANDOLFO e HOLLENKAMP (2006), a camada dupla é formada por uma primeira camada formada pelos íons eletronicamente atraídos na superfície do eletrodo e por uma segunda camada de carga oposta, gerada pelo dipolo das moléculas de água que solvatam os íons, umedecendo o eletrodo. Em eletrodos com alta

porosidade, o efeito capacitivo da camada dupla tende a ser desprezível, pois os poros agem como avenidas de transporte de carga no interior do eletrodo que dificultam a blindagem. De fato, ALCAIDE *et al.* (2002) estudaram o efeito capacitivo de um eletrodo de oxigênio difuso (OD) por politetrafluoretileno-carbono durante a produção eletroquímica do hidro-peróxido ( $\text{HO}_2^-$ ) e verificaram que, mesmo após 50 h de eletrólise, apenas 6% da área superficial específica do eletrodo foi umedecida, evidenciando que o efeito capacitivo foi desprezível.

Visando maximizar a eficiência do processo eletro-Fenton quanto aos eletrodos utilizados, SIRÉS *et al.*, (2007a) estudaram detalhadamente o efeito do uso de combinações de eletrodos de Pt-FC, BDD-FC, Pt-OD e BDD-OD no processo eletro-Fenton durante a degradação do antibiótico triclosan. A Figura 8 apresenta a cinética de degradação do Triclosan sob essas diferentes combinações de eletrodos.



**Figura 8.** Degradação de Triclosan ( $V_0 = 200$  mL,  $C_0 = 5$  mg triclosan/L, pH = 3 e  $I = 60$  mA) em solução aquosa contendo 0,05M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 0,20 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ .  
Sistemas eletrolíticos: (●) Pt/FC, (■) BDD/FC, (▲) Pt/ $\text{O}_2$  e (◆) BDD/ $\text{O}_2$  (SIRÉS *et al.*, 2007a).

Nesse estudo, as taxas de degradação do *triclosan* seguiram a seguinte ordem: Pt-FC > BDD-FC > Pt-OD > BDD-OD. Portanto, o ânodo de Pt e o cátodo de feltro de carbono (FC) apresentaram a maior eficiência. A maior eficiência da célula Pt/FC foi justificada pelo fato desse sistema ter proporcionado a maior capacidade de regeneração do íon ferroso. A maior área do cátodo de feltro de carbono e o menor poder de

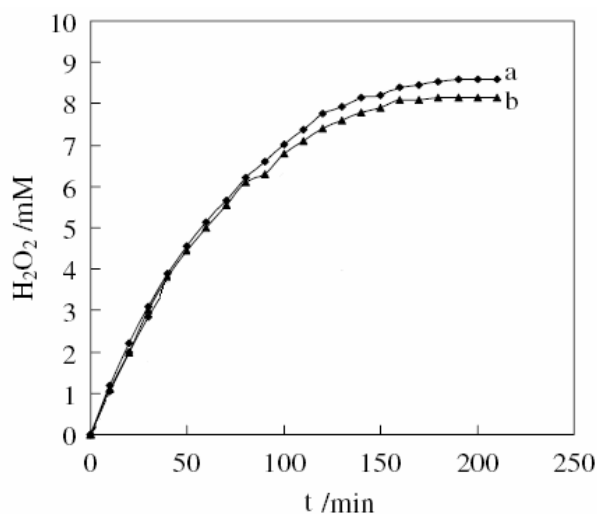
oxidação do ânodo de Pt possibilitaram a presença de uma maior concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , aumentando a produção de radicais OH.

Em outro trabalho, SIRÉS *et al.*, (2007b) estudaram o efeito do uso de combinações de eletrodos de Pt-FC, BDD-FC, Pt-OD e BDD-OD no processo eletro-Fenton na degradação de 200 mL de solução aquosa contendo 84 mg/L do antibiótico clorofeno. As taxas de degradação obtidas obedeceram à seguinte ordem: Pt-FC > BDD-FC > BDD-OD > Pt-OD.

Portanto, as combinações de eletrodos que permitiram maior eficiência no processo eletro-Fenton foram o cátodo de feltro de carbono (FC) e o ânodo de platina, seguido pelo cátodo de feltro de carbono (FC) e o ânodo de boro dopado com diamante (SIRÉS *et al.*, 2007a, 2007b).

### 2.3.2 pH

O pH é um dos principais fatores a serem considerados no processo eletro-Fenton. Segundo MIOMANDRE *et al.* (2005), a transferência de oxigênio é a etapa limitante do processo de produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (equação 39). Considerando a saturação do oxigênio dissolvido o meio ( $[\text{O}_2] \cong 0,25 \text{ mM}$ ), a reação de consumo de oxigênio (equação 39:  $[\text{H}^+]/[\text{O}_2] = 2$ ) e a eletrocatalise do reativo de Fenton (equação 41:  $[\text{H}^+]/[\text{O}_2] = 3$ ), observa-se que o pH 3,0 ( $[\text{H}^+]/[\text{O}_2] \cong 4$ ) maximiza a eficiência do processo (PIMENTEL *et al.*, 2008). Logo, a redução da acidez ( $\text{pH} > 3$ ) dificulta a produção de peróxido, como se pode observar na Figura 9.



**Figura 9.** Efeito do pH 3 (●) e 4 (▲) na concentração de peróxido durante a eletrólise de 50 mL de solução tampão de fosfato (0,1M) em célula única de Pt/grafite (CHEN *et al.*, 2003).

O aumento da acidez ( $\text{pH} < 2,8$ ), por outro lado, também prejudica a produção de peróxido pois facilita a formação de complexos de sulfato e de peróxido (OTURAN e BRILLAS, 2007). Adicionalmente, o pH tem um efeito específico dependendo do catalisador adotado, que será abordado a seguir.

### 2.3.3 Natureza e Concentração do Catalisador

O clássico processo eletro-Fenton é conduzido com uma das formas do sistema redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0,77 \text{ V/EPH}$ ). Contudo, qualquer sistema redox apropriado  $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$  pode ser usado de acordo com a equação (45). Nesses casos, a eficiência do processo eletro-Fenton está relacionada ao potencial padrão de redução e ao efeito capturador (*scavenging*) da espécie reduzida do sistema redox usado (PIMENTEL *et al.*, 2008).

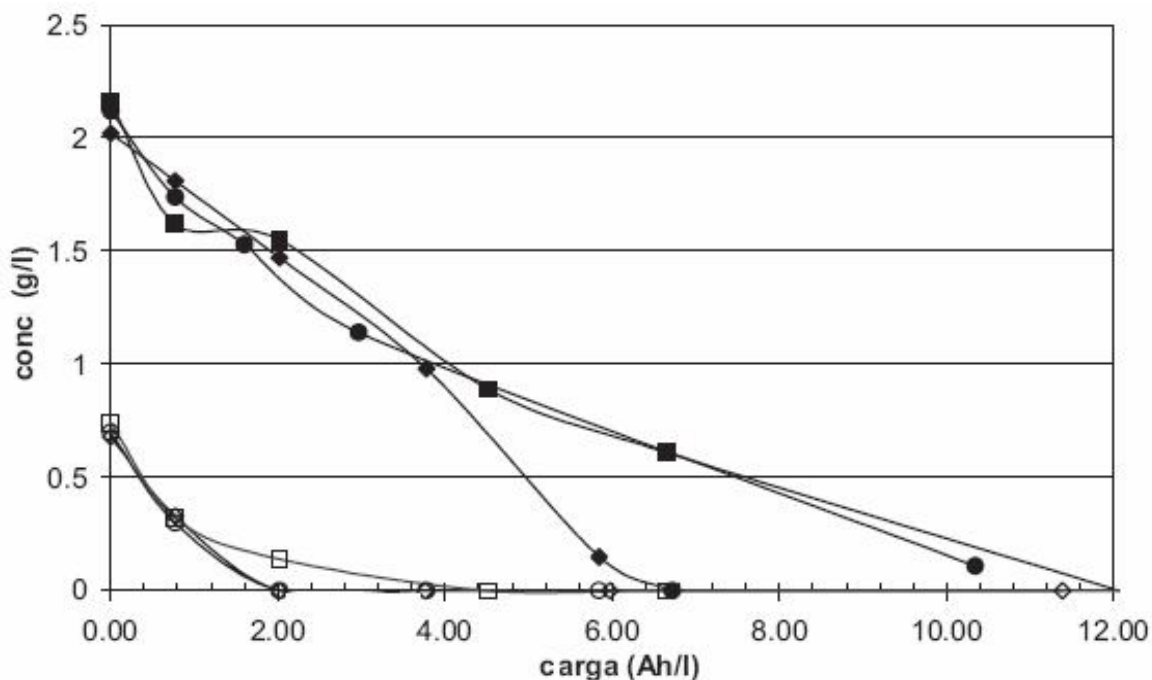


De fato, alguns outros metais de transição têm sido testados como catalisadores. Entre esses, cobalto ( $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,92 \text{ V}$ ), cobre ( $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$ ) e manganês ( $E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$ ) têm sido os metais de transição mais freqüentemente usados (ANIPSITAKIS e DIONYSIOU, 2004; BARRET e MCBRIDE, 2005; TÜRK e ÇIMEN, 2005; SKOUMAL *et al.*, 2006; IRMAK *et al.*, 2006). Todos esses pares redox podem ser usados, visto que o potencial da interface do cátodo em relação à solução (OTURAN e PINSON, 1995) é aproximadamente igual a  $-0,25\text{V}$  (EPH).

FOCKEDEY e VAN LIERDE (2002) estudaram o efeito da concentração de ferro na degradação eletroquímica de fenol, acoplando o processo eletro-Fenton à oxidação anódica através de uma célula de Sb-SnO<sub>2</sub>-Ti/Carbono Vítreo Reticulado, conforme a Figura 10.

Observa-se, a partir da Figura 10, que a concentração de 50 mg/L de ferro possibilitou uma degradação máxima de fenol. A menor concentração de ferro apresentou menor eficiência do processo pela falta de catalisador para produzir radicais

OH, conforme a reação 5. Por outro lado, o aumento da concentração de ferro reduziu a eficiência pela presença de reações parasitas, como a reação 46.



**Figura 10.** Efeito da concentração de ferro (quadrado: 5, losango: 50 e círculo: 200 mg/L) na evolução da DQO (símbolos cheios) e da concentração de fenol (símbolos transparentes) pelo processo eletro-Fenton numa célula de Sb-SnO<sub>2</sub>-Ti/CVR. Condições experimentais: 100 A/m<sup>2</sup>, 20mg O<sub>2</sub>/L e pH 3 (FOCKEDEV e VAN LIERDE, 2002).

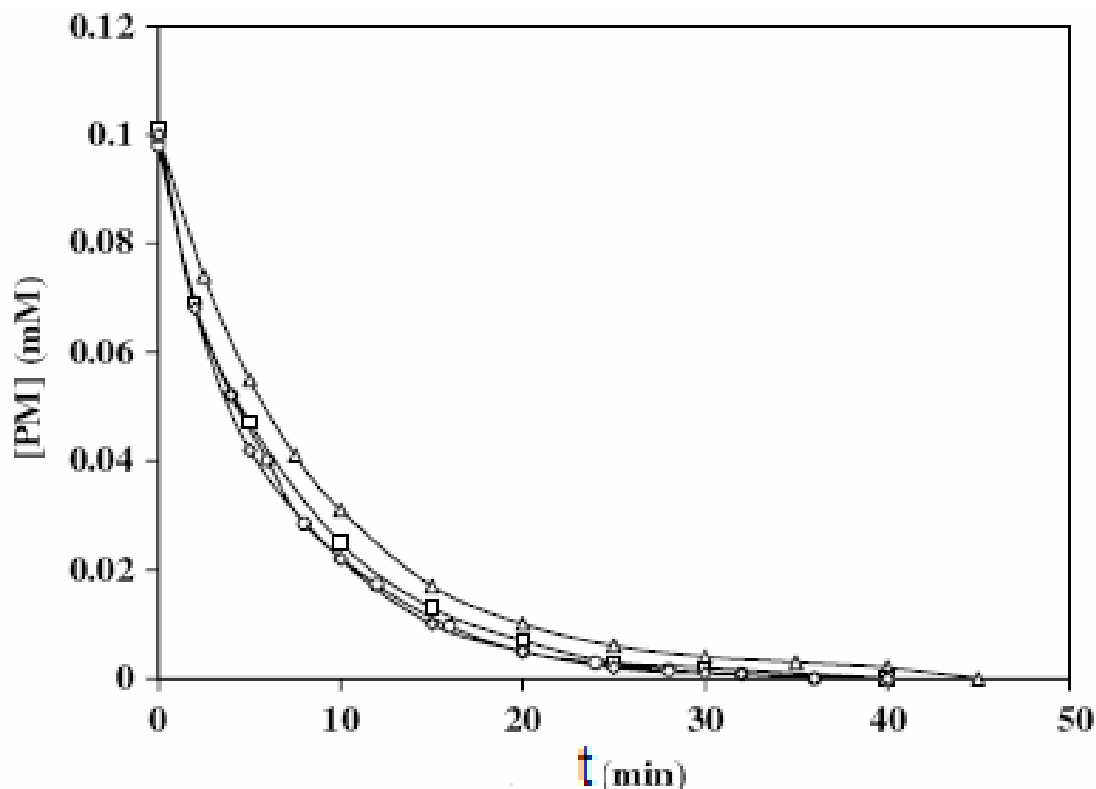


### 2.3.4 Efeito do meio

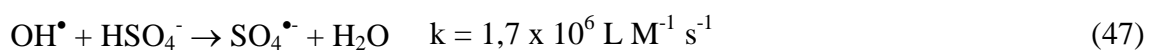
DIAGNE *et al.* (2007) estudaram recentemente o efeito da natureza do ácido usado para ajuste do pH e do pH de ajuste durante a mineralização do pesticida metilparation (PM) no processo eletro-Fenton (Pt/filtro de carbono) usando Fe<sup>3+</sup> como catalisador. Os resultados obtidos por esses pesquisadores são apresentados na Figura 11.

A maior degradação foi obtida em pH 3 tanto para o ácido perclórico, como para o ácido nítrico, ratificando os resultados esperados. Segundo os autores, a eficiência do processo foi menor quando ácido sulfúrico foi usado para todos os valores de pH

estudados, provavelmente devido à formação de complexos de ferro. Adicionalmente, o ácido sulfúrico possui um menor estado de oxidação, facilitando reações parasitas, como a reação 47 (BUXTON *et al.*, 1988).



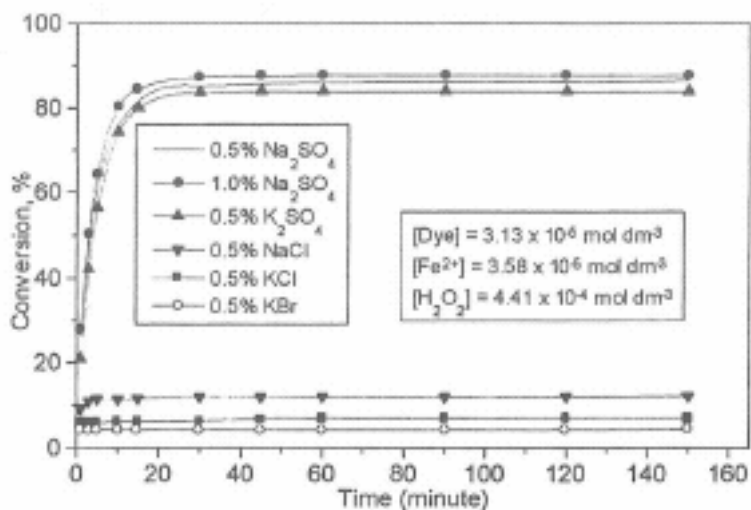
**Figura 11.** Degradação do metil-paration (PM) em diferentes meios pelo processo eletro-Fenton: (○): ácidos perclórico, (△): sulfúrico, (◻): hidroclórico, e (◇): nítrico.  $C_0 = 0,13$  mM,  $[Fe^{3+}] = 0,1$  mM,  $V = 0,150$  L,  $I = 100$  mA, DIAGNE *et al.* (2007).



Considerando o efeito observado ao se utilizar diferentes ácidos, mesmo em baixas concentrações (pH = 3, [ácidos] < 2 mM), deve-se considerar a influência dos eletrólitos na solução, normalmente usados em concentrações maiores.

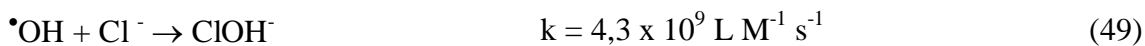
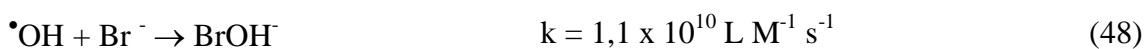
### 2.3.5 Eletrólitos

DUTTA *et al.* (2001) estudaram o efeito de diferentes eletrólitos na degradação do colorante azul de metileno pelo reativo de Fenton como se pode observar na Figura 12.



**Figura 12.** Efeito de eletrólitos na degradação de azul de metileno pelo reativo de Fenton (DUTTA *et al.*, 2001).

Ao observar a Figura 12, verifica-se que o sulfato de sódio propicia a maior eficiência de degradação do azul de metileno, o que pode ser justificado pelas maiores taxas observadas nas reações entre os íons de halogênio e os radicais OH (BUXTON *et al.*, 1988) conforme as Equações (48) e (49).

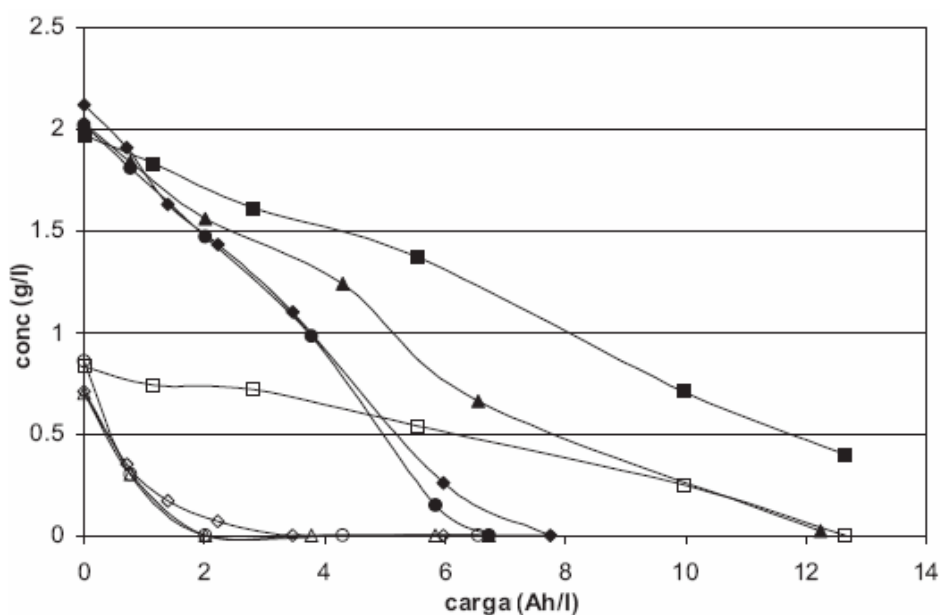


Considerando a reação global do processo eletro-Fenton (42), a concentração de oxigênio dissolvido no meio e a intensidade da corrente aplicada são parâmetros essenciais no processo.



### 2.3.6 Concentração do oxigênio dissolvido

FOCKEDEY e VAN LIERDE (2002) estudaram o efeito da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na degradação eletroquímica de fenol, acoplando o processo eletro-Fenton à oxidação anódica usando uma célula de Sb-SnO<sub>2</sub>-Ti/Carbono Vítreo Reticulado. A concentração de OD foi alterada inserindo diferentes vazões de oxigênio puro, como se pode observar na Figura 13.



**Figura 13.** Efeito da concentração de oxigênio dissolvido (quadrado: 4, triângulo: 10, círculo: 20 e losango: 27 mg/L) na evolução da DQO (símbolos cheios) e da concentração de fenol (símbolos vazios) pelo processo eletro-Fenton. Condições experimentais: 100 A/m<sup>2</sup>, 50 mg/L Fe e pH 3 (FOCKEDEY e VAN LIERDE, 2002).

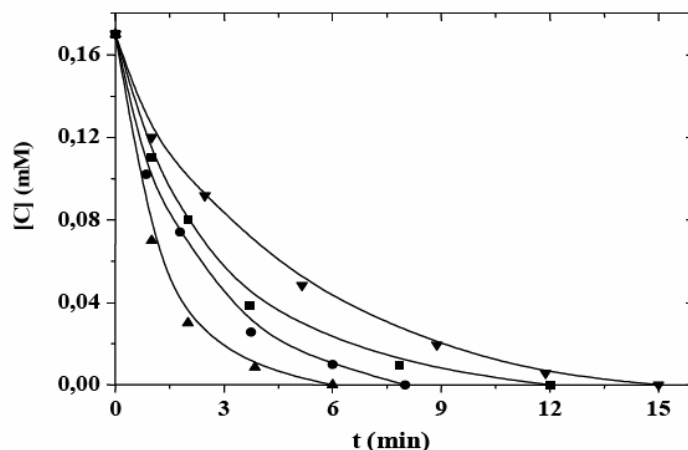
Observando a Figura 13, verifica-se que a concentração ótima de OD foi igual a 20 mg/L. Houve uma pequena redução na eficiência da degradação de fenol quando a concentração de OD foi reduzida de 20 para 10 mg/L. Contudo, a redução na eficiência foi significativa quando a concentração de OD foi reduzida a 4 mg/L. Para os autores, a redução da concentração de OD favorece reações competitivas no cátodo, reduzindo a produção de peróxido (equação 39) em detrimento da produção de hidrogênio (pela redução da acidez) e/ou da redução de compostos orgânicos.

Por outro lado, o aumento na concentração de OD também reduziu a eficiência do processo. Segundo FOCKEDEY e VAN LIERDE (2002), nesse caso, o incremento de

vazões muito elevadas de oxigênio puro reduziu a performance hidrodinâmica na célula eletrolítica.

### 2.3.7 Densidade da corrente

A densidade de corrente corresponde à razão entre a corrente aplicada e a superfície do eletrodo de trabalho. Portanto, pode-se alterar a densidade de corrente mudando a corrente e/ou a área do eletrodo de trabalho. Pelo fato de o processo eletro-Fenton ser um processo eletroquímico regido pela equação 42, o aumento da corrente, mantendo-se a área do eletrodo de trabalho constante, permite aumentar a taxa de produção de radicais hidroxila conforme mostra a Figura 14.



**Figura 14.** Efeito do aumento da corrente ( $\nabla$ : 60,  $\blacksquare$ : 100,  $\bullet$ : 200 e  $\blacktriangle$ : 300 mA) na cinética de degradação do herbicida diuron em solução aquosa contendo 0,05M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 0,5mM de  $\text{Fe}^{2+}$  em uma célula de Pt/FC com superfície catódica igual a  $60 \text{ cm}^2$  e volume de solução de 150 ml (EDELAKHI *et al.*, 2004).

Portanto, numa primeira análise, a Figura 14 mostra que quanto maior a corrente, maior a tendência de se aumentar a taxa de degradação, o que é naturalmente esperado num processo eletroquímico.

Contudo, no processo eletro-Fenton, o oxigênio dissolvido, a água e o produto a ser degradado (Figura 6) são consumidos a partir da aplicação da corrente elétrica. Logo, o aumento do rendimento elétrico a partir do aumento da corrente tem um limite, que tende a ser definido pela concentração de oxigênio dissolvido ou pela concentração

do produto degradado no meio. Essa corrente limite ( $i_{lim}$ ) é normalmente definida em função da área do eletrodo de trabalho. O uso de correntes superiores à corrente limite promoverá o aumento de reações parasitas, que reduzem o rendimento elétrico. Considerando o uso de eletrodos tridimensionais (FOCKEDEY e VAN LIERDE, 2002), a corrente limite ( $i_{lim}$ ) ocorre quando a reação se torna controlada pelo processo de transferência de massa, sendo definida pela Equação 50.

$$i_{lim} = n \times F \times A \times \lambda \times K_m \times C_1 \quad (50)$$

onde:

- $i_{lim}$  – Corrente limite (A);
- $n$  – número de elétrons transferidos na reação de mineralização;
- $F$  – Constante de Faraday (96485 C/mol);
- $A$  – Área de projeto do eletrodo ( $m^2$ );
- $\lambda$  - Relação entre a área real do eletrodo e a área projetada;
- $k_m$  – Coeficiente de difusão dividido pela espessura da região limite (m/s);
- $C_1$  – Concentração limite ( $mol/m^3$ ).

Ao considerar, por exemplo, a degradação do fenol pelo processo electro-Fenton, a mineralização do fenol pelos radicais OH pode ser simplificada através da reação 51.



Considerando a reação geral do processo electro-Fenton (42) e a reação (51), o mecanismo de mineralização do fenol pelo processo electro-Fenton pode ser representado através da equação 52.



Considerando a equação 52, a taxa de reação é limitada pela transferência de massa ( $O_2$  - sistema rápido ou reversível) ou de carga ( $e^-$  - sistema lento ou irreversível). Logo, no processo eletro-Fenton, o aumento da área do cátodo aumenta o valor da corrente limite a ser aplicada, melhorando o rendimento elétrico sobretudo ao utilizar correntes mais elevadas. Adicionalmente, o aumento da superfície catódica no processo

eletro-Fenton melhora o contato entre o eletrodo de trabalho e as espécies químicas de interesse ( $O_2$  e  $Fe^{2+}$ , reação 41), aumentando a regeneração do íon ferroso (QIANG *et al.*, 2003) e a produção de peróxido de hidrogênio (PIMENTEL *et al.*, 2008).

### 2.3.8 Temperatura

Ao estudar o efeito da temperatura na destruição de cresóis pelo reagente de Fenton, KAVITHA e PALANIVELU (2005) verificaram o aumento das constantes aparentes com o aumento da temperatura, estabilizando-se em 30° C. Adicionalmente, QIANG *et al.* (2003) mostraram que o aumento da temperatura melhora a regeneração eletroquímica do íon ferroso.

Por outro lado, o aumento da temperatura reduz a concentração de saturação de oxigênio dissolvido no meio limitando globalmente a eficiência do processo electro-Fenton. Portanto, considerando a redução da concentração de oxigênio dissolvido no meio, a equação 50 mostra que o aumento da temperatura baixa a densidade de corrente limite, reduzindo o rendimento elétrico do processo.

### 2.3.9 Fênomenos de transporte

Em todo processo eletroquímico, o transporte de massa, carga e a transferência de calor estão relacionados entre si. No processo eletro-Fenton, a reação de produção de radicais hidroxila ocorre em meio homogêneo a partir da equação 5 e, tanto o oxigênio dissolvido, como o catalisador, precisam entrar em contato com o cátodo. Portanto, é necessário aplicar uma potência mecânica (P) que forneça um gradiente hidráulico suficientemente elevado ( $G > 700 \text{ s}^{-1}$ ) para promover um grau de agitação adequado conforme a seguinte equação (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

$$P = \mu \times V \times G^2 \quad (53)$$

onde:

P – Potência mecânica aplicada (W),  
 $\mu$  – Viscosidade absoluta ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )  
V – Volume da solução ( $\text{m}^3$ ),

G – gradiente hidráulico ( $s^{-1}$ ).

A potência mecânica (P) em escala de laboratório é introduzida usando-se agitadores magnéticos ( $P_{am}$ ) e pela introdução de oxigênio puro ou ar comprimido ( $P_g$ ) no meio. Essas potências são respectivamente obtidas através das Equações apresentadas a seguir.

$$P_{am} = v_{am} \times \rho_{H_2O} \times g \times L_{am} \times n / 9,555 \quad (54)$$

onde:

$P_{am}$  (W) – Potência fornecida pelo agitador magnético;  
 $v_{am}$  – volume do agitador magnético ( $m^3$ );  
 $\rho_{H_2O}$  – massa específica da água ( $kg/m^3$ );  
 $g$  – aceleração da gravidade ( $9,81 m/s^2$ );  
 $L_{am}$  – comprimento do agitador magnético;  
 $n$  – rotações por minutos aplicadas do agitador.

$$P_g = Q_g \times \rho_{H_2O} \times g \times h_i \quad (56)$$

onde:

$P_g$  (W) – Potência fornecida pela insuflação do gás;  
 $Q_g$  – vazão do gás ( $m^3/s$ );  
 $g$  – aceleração da gravidade ( $9,81 m/s^2$ );  
 $h_i$  – profundidade de imersão do insuflador.

Portanto, a partir das Equações 53, 54 e 55, obtém-se o gradiente hidráulico aplicado, apresentado na Equação 56.

$$G = [g / (V \times \nu_{H_2O}) \times (0,10466 \times v_{am} \times L_{am} \times n + Q_g \times h_i)]^{1/2} \quad (57)$$

$\nu_{H_2O}$  – Viscosidade específica da água ( $m^2/s$ ).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Produtos químicos

Os nomes, usos, fórmulas e os graus de pureza das substâncias químicas usadas nesse trabalho são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Nomes, usos, fórmulas e os graus de pureza das substâncias químicas usadas.

Produto	Uso	Fórmula Pureza (%)	Produto	Uso	Fórmula Pureza (%)
Sulfato de ferro(II)		FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O 99	Metanol	Eluente	CH <sub>3</sub> OH 99,7
Sulfato de cobalto(II)	Catalisador	CoSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 99	<i>p</i> -hidróxi-benzóico	Constantes absolutas	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH)(OH) 99,5
Sulfato de cobre(II)		CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 99	Sulfato de sódio		Eletrólito
Sulfato de manganês(II)		MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O 98	Cloreto de potássio	KCl 99	
Fenol	Compostos degradados	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH 99	Maleico ( <i>cis</i> ) e Fumárico ( <i>trans</i> )	Á C	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 99
<i>o</i> -cresol		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH 98	Succínico	I D	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> 99
<i>m</i> -cresol		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH 99	Malônico	O S	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 99
<i>p</i> -cresol		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH 99	Pirúvico	F	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 98
Catecol		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> 99	Glicólico	O R	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 99
Hidroquinona		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> 99	Glioxílico monohid.	M A	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 98
Benzoquinona	Produtos formados	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 99,5	Oxálico	D O	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 98
3-metilcatecol		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> 99	Acético (também usado como eluente)	S	CH <sub>3</sub> COOH 99,7
Metil-hidroquinona		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> 99	Fórmico		CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 98

### **3.2 *Preparação das soluções***

Soluções de efluente sintético com volumes que variaram entre 100 e 400 mL foram preparadas com água deionizada (condutividade  $< 6 \times 10^{-8}$  S  $\text{cm}^{-1}$  a 25 °C), à exceção dos experimentos finais conduzidos com efluentes reais. Embora as concentrações de índice de fenóis nos efluentes oscilem freqüentemente entre 10 e 2300 mg/L (Tabelas 1 e 2), utilizaram-se concentrações de fenóis entre 31,3 e 419 mg/L (1 e 4 mM) nesse trabalho.

### **3.3 *Técnicas analíticas***

As técnicas analíticas usadas são descritas a seguir.

#### **3.3.1 *Cromatógrafo líquido de alto desempenho***

O fenol, os cresóis e todos intermediários foram identificados pela técnica de cromatografia reversa, usando um cromatógrafo líquido de alto desempenho Merck-Hitachi, modelo Lachrom-Elite, controlado pelo software EZCHROM elite. O cromatógrafo estava acoplado a uma bomba quaternária MH L-7100 e um forno termostático L-7360. As análises foram feitas injetando-se alíquotas de 20  $\mu\text{L}$  e a temperatura foi fixada em 40 °C. De acordo com o que se queria analisar variou-se a coluna, o comprimento de onda e a fase móvel para o caso dos compostos aromáticos ou dos ácidos carboxílicos.

Os compostos aromáticos foram identificados por uma coluna RP-C18 (5 mm, 250 mm x 4,6 mm), acoplada com um detector foto-diodo L-7455, com comprimento de onda fixo igual a 280 nm e uma vazão igual a 0,8 mL/min. Como fase móvel utilizaram-se duas misturas distintas de água/metanol/ácido acético, dependendo do composto estudado (compostos identificados na degradação do fenol: 79,2/19,8/1 v/v; compostos identificados na degradação dos cresóis: 59,4/39,6/1 v/v).

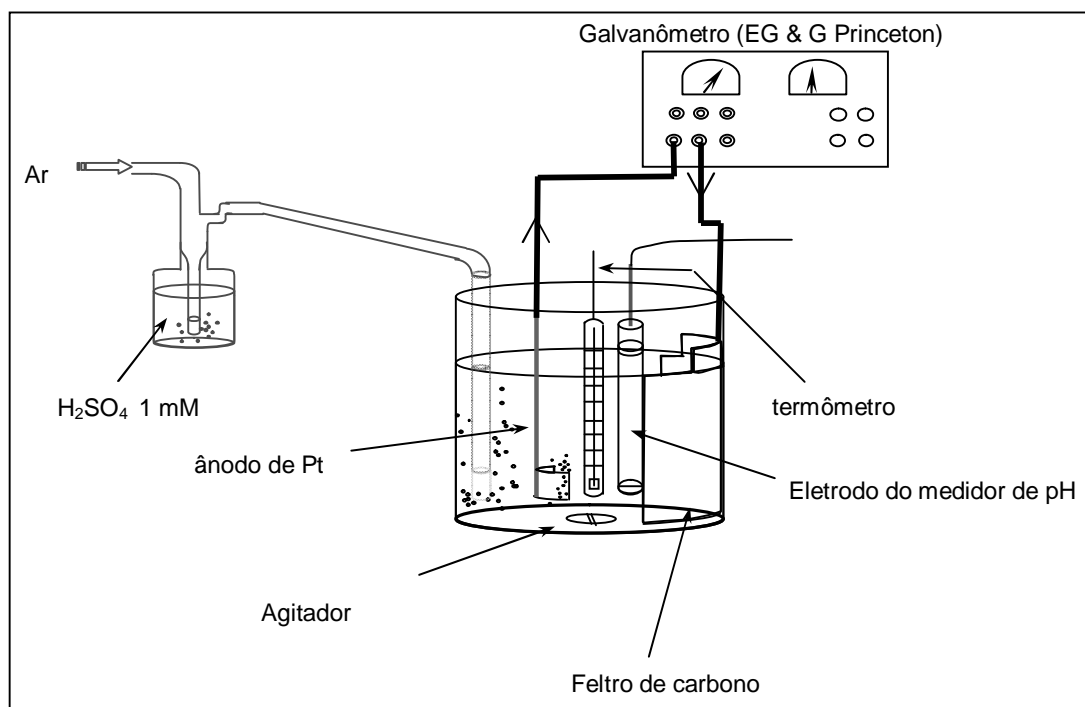
Os ácidos carboxílicos foram identificados através de uma coluna Supelcogel H (250 mm x 4,6 mm) à 40 °C pela técnica de cromatografia por exclusão iônica. A detecção foi realizada a um comprimento de onda igual a 210 nm com uma fase móvel contendo 4 mM de ácido sulfúrico à uma vazão igual a 0,2 mL/min.

### 3.3.2 Carbono Orgânico Total

A concentração de Carbono Orgânico Total (COT) foi feita em um analisador de carbono Shimadzu VCSH. As amostras não foram filtradas antes de serem injetadas no equipamento.

### 3.4 Reator eletroquímico

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  °C) em uma célula de vidro, cilíndrica, aberta com diâmetro interno igual a 60 mm, apresentada na Figura 15.



**Figura 15.** Reator usado nos experimentos.

Como se pode observar (Figura 15), a célula possuía um único compartimento e dois eletrodos totalmente imersos nas soluções. O cátodo foi um eletrodo tridimensional de feltro de carbono (7 cm x 8 cm x 0,6 cm), modelo RVC 2000 de alta porosidade ( $> 0,8$ , OTURAN e PINSON, 1992; GARCIA *et al.*, 1998), fabricado pela Carbone Lorraine, que foi colocado na parede interna da célula. As principais propriedades físicas dos eletrodos tridimensionais, incluindo o RVC 2000 da Carbone Lorraine, são apresentadas no apêndice. O ânodo foi uma placa de platina (1,5 cm x 2 cm) que foi colocado no centro da célula. As soluções foram continuamente homogeneizadas



através da agitação magnética (Velocidade da agitação = 500 RPM) para garantir um gradiente hidráulico superior a  $700 \text{ s}^{-1}$ , conforme a equação 57. Durante os experimentos que visaram estudar o efeito da densidade de corrente e no experimento controle, foi usado um pedaço maior de feltro de carbono (7 cm x 16 cm x 0,6 cm).

Conduziu-se um experimento de controle, usando o cátodo de maior superfície (7 cm x 16 cm x 0,6 cm), visando quantificar perdas externas como por exemplo a adsorção de fenol no eletrodo de feltro de carbono.

Os experimentos ocorreram em modo galvanométrico, que puderam ser garantidos aplicando-se diferentes correntes ( $60 \leq I \leq 500 \text{ mA}$ ) através do potenciômetro/galvanômetro EG&G Princeton Applied Research 273A. Cerca de 15 (quinze) minutos antes da eletrólise, foi borbulhado ar comprimido no meio da solução. Esse procedimento foi mantido por todo experimento visando homogeneizar a solução e garantir a saturação de oxigênio no meio aquoso. Uma quantidade catalítica de um íon metálico ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) foi adicionada à solução antes de começar a eletrólise. A corrente permaneceu constante durante a eletrólise, havendo coleta de amostras no início e ao longo do experimento.

O pH inicial foi ajustado na faixa entre 2,8 e 3,0 pela adição de algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado (nos experimentos envolvendo identificação das substâncias químicas) ou ácido clorídrico (nos experimentos envolvendo a medição de COT) e permaneceu praticamente constante, confirmando as equações 40, 51 e 52. Essa faixa de pH foi escolhida pelo fato de promover acidez, que permite maximizar a produção de peróxido (PIMENTEL *et al.*, 2008) num meio saturado em oxigênio dissolvido ( $[\text{O}_2] \cong 0,25 \text{ mM}$ ), conforme a equação 37. O pH foi medido através de um eletrodo de vidro, calibrado por tampões padronizados de pH nos valores 4 e 7. As alterações de temperatura na solução foram medidas por um termômetro e foram desprezíveis.

Nos experimentos em meio sintético, nos quais aplicaram-se correntes elétricas mais elevadas ( $I / 200 \text{ mA}$ ), a força iônica foi mantida constante pela adição de 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (experimentos cinéticos) ou 75 mM de KCl (experimentos de mineralização), visando aumentar a condutividade no meio. Este procedimento não foi necessário nos experimentos com o efluente real pela condutividade naturalmente presente no meio. A seguir, apresentam-se os procedimentos adotados nos experimentos.

### 3.5 Procedimentos experimentais

Todo trabalho experimental foi realizado no *Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, na Université Paris-Est Marne la Vallée, em Noisy le Grand Mont D'Est*, na França. Cada experimento foi repetido ao menos uma vez, sendo que os dados só foram apresentados quando a diferença entre os resultados foi inferior a 5% (cinco por cento). Os experimentos foram realizados aplicando-se eletrólises em soluções contendo diferentes proporções de fenol, *o*- *m*- e *p*-cresol e alguns de seus intermediários. A seqüência dos experimentos é apresentada a seguir.

#### 3.5.1 Obtenção das constantes absolutas

O método cinético competitivo (DIAGNE *et al.*, 2007; HANNA *et al.*, 2005) foi usado para obtenção das constantes absolutas de fenol e *o*-cresol em pH 3. Esses compostos foram escolhidos, pois ambos apresentaram os valores de constantes aparentes mais persistentes. Esse método considera que os radicais hidroxilas reagem predominantemente com o composto a ser degradado (R) e com o substrato de referência (S). Nesse caso, as velocidades de degradação são dadas pelas equações 58 e 59.

$$-d[R]/dt = k_R[{}^{\bullet}\text{OH}][R] = K_{\text{app}(R)} [R] \quad (58)$$

$$-d[S]/dt = k_S[{}^{\bullet}\text{OH}][S] = K_{\text{app}(S)} [S] \quad (59)$$

Como os radicais hidroxilas são muito reativos, possuindo tempo de reação muito curto, eles não se acumulam no meio, promovendo uma cinética de pseudoprimeira ordem. Dessa forma, dividindo a equação 58 pela 59, integrando-se do início do experimento ( $t_0$ ) a um instante  $t$ , obtém-se a equação 60:

$$\text{Ln}([R]_0/[R]_t) = k_R / k_S \times \text{Ln}([S]_0/[S]_t) \quad (60)$$

A partir desse método, usando concentrações iniciais iguais do composto e do substrato de referência (ácido 4-hidroxibenzóico — 4-HBA), obtiveram-se as constantes

absolutas de degradação do fenol e do *o*-cresol por radicais hidroxila em pH 3. Esses resultados visaram ratificar que o fenol seria o composto mais resistente aos radicais hidroxila no pH 3. O valor usado como constante absoluta do ácido 4-hidroxibenzóico (4-HBA) foi igual a  $1,63 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BUXTON *et al.*, 1988). Os demais experimentos foram realizados, priorizando-se otimizar as condições para o(s) composto(s) mais persistente(s).

### 3.5.2 Influência da natureza do catalisador

O efeito dos catalisadores foi comparado através da observação das taxas de remoção de carbono orgânico total (COT), obtidas em experimentos realizados com quatro catalisadores (ferro, cobalto, cobre e manganês). Para cada catalisador, foram realizados três experimentos com diferentes concentrações, visando identificar a faixa de concentração ótima para cada catalisador. Os doze experimentos puderam ser acelerados, mantendo-se uma corrente igual a 100 mA (cem miliamperes) e uma concentração inicial de fenol fixa em 0,33 mM ( $[\text{fenol}]_0 = 31,33 \text{ mg/L}$ , com COT<sub>0</sub> teórico igual a 24 mg/L). Ao término dos experimentos, foi possível comparar as taxas de mineralização. Os catalisadores testados e suas respectivas concentrações são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Catalisadores usados para avaliar a natureza do catalisador.

Catalisadores	Sal usado	Concentrações usadas (mM)
Co <sup>2+</sup>	CoSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,05
		0,10
		1,00
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	1,00
		5,00
		10,00
Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,05
		0,10
		1,00
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,10
		0,50
		1,00

### 3.5.3 Influência da concentração do catalisador e da oxidação anódica

A partir da obtenção do catalisador mais eficiente, experimentos cinéticos foram conduzidos em condições específicas ( $I = 60 \text{ mA}$  e  $V_0 = 125 \text{ mL}$ ) que permitiram identificar o efeito da concentração do catalisador na degradação de  $1 \text{ mM}$  de fenol e de *o*-cresol. Um experimento adicional, envolvendo a degradação eletroquímica do fenol sem a presença de catalisador, permitiu verificar o efeito do ânodo de Pt na oxidação anódica. Dois outros experimentos adicionais permitiram obter as constantes aparentes do *m* e do *p*-cresol.

### 3.5.4 Identificação dos prováveis intermediários e das reações de oxidação

A partir da obtenção das condições ótimas do catalisador, identificaram-se alguns intermediários obtidos durante a degradação de fenol e dos cresóis. Para tal, a partir da injeção de  $20 \mu\text{l}$  (vinte microlitros) de amostras coletadas ao longo dos experimentos no Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho (CLAD), fenol, *o*-, *m*-, *p*-cresol e os intermediários foram separados, identificados a partir dos tempos de retenção e quantificados a partir das áreas obtidas. Os tempos de detenção dos compostos identificados no CLAD em nossas condições experimentais são apresentados a seguir.

**Tabela 11.** Tempos de retenção obtidos nas curvas de calibração dos compostos.

Composto	Tempo de retenção (min.)	Composto	Tempo de retenção (min)
Hidroquinona	4,20	Ác. Malônico	11,86
<i>p</i> -hidroxi-benzóico	5,00	<i>o</i> -cresol	12,20
Metil-hidroquinona	6,30	<i>m</i> -cresol	14,30
Benzoquinona	6,70	Ác. Succínico	14,30
3-metilcatecol	7,12	<i>p</i> -cresol	14,40
Ác. Oxálico	7,52	Ác. Glicólico	15,10
Catecol	7,60	Fenol	15,90
Ác. Maleico	9,20	Ác. Fórmico	16,02
Ac. Pirúvico	10,60	Ác. Fumárico	17,00
Glioxílico monohid.	11,40	Ác. Acético	17,40

Adicionalmente, visando conhecer os mecanismos de degradação predominantes, também foram realizados experimentos de degradação de todos intermediários identificados.

### **3.5.5 Efeito da densidade de corrente e do volume reacional**

O efeito da densidade de corrente e do volume reacional na degradação do fenol e do *o*-cresol foi estudado em experimentos em que variaram-se a área do eletrodo de trabalho (cátodo: 7 cm x 8 cm x 0,6 cm → 7 cm x 16 cm x 0,6 cm) e/ou o volume reacional (150 mL → 400 mL), mantendo-se a corrente constante.

O efeito da densidade de corrente também foi estudado aumentando-se a corrente (250 mA → 500 mA), sem variar a área do eletrodo de trabalho (cátodo) em uma mistura equimolar de fenol e dos cresóis.

### **3.5.6 Tratamento do efluente real**

Após a realização dos experimentos com amostras sintéticas de fenol, cresóis e dos intermediários identificados, coletou-se uma amostra simples de efluente real (10 L) durante a realização de um processo de decapagem no Parque de Material Aeronáutico do Galeão em novembro de 2007. Esse efluente foi transportado em cerca de 15 dias pelo Comando da Aeronáutica para a Université Paris-Est Marne-la-Vallée. Realizaram-se quatro experimentos eletroquímicos, visando otimizar a eficiência do processo eletro-Fenton, utilizando-se células únicas eletrolíticas contendo cátodo de feltro de carbono e ânodos de Pt ou de boro dopado com diamante (BDD). Esses experimentos também estudaram a influência do cromo e dos outros metais possivelmente presentes na eficiência catalítica do ferro adicionado.

## 4 Resultados e Discussão

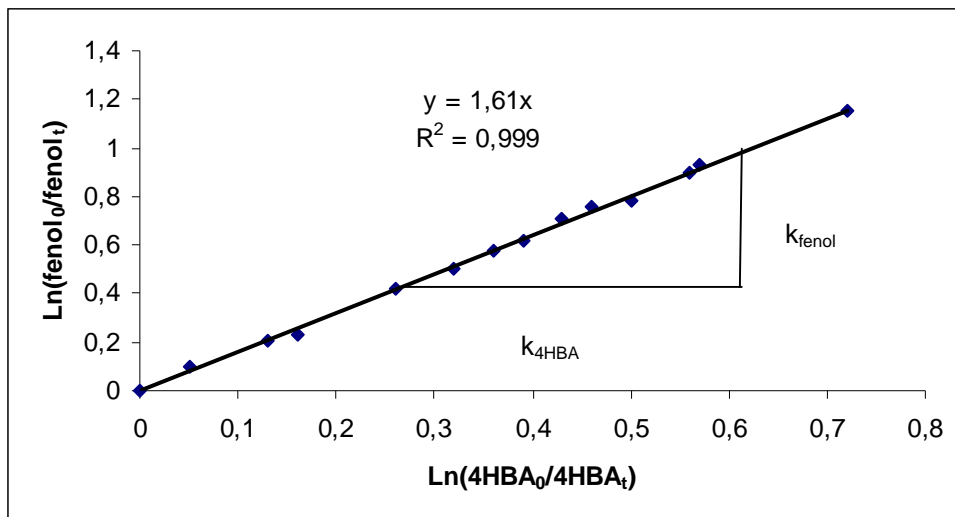
A análise dos resultados buscou evidenciar as relações que existem entre os fenômenos estudados e outros fatores decorrentes em cada etapa definida nos procedimentos experimentais. À exceção dos experimentos com o efluente real, os demais experimentos foram conduzidos em uma célula única contendo platina como ânodo e feltro de carbono (FC) como cátodo. No tratamento do efluente real, o ânodo de Pt foi substituído pelo de boro dopado com diamante (BDD) em três experimentos.

### 4.1 Estudos cinéticos

As constantes absolutas de degradação do fenol e do *o*-cresol por radicais hidroxila em pH 3 foram obtidas a partir do método cinético competitivo (HANNA *et al.*, 2005; DIAGNE *et al.*, 2007), usando concentrações iniciais do composto e do ácido 4-hidroxibenzoico (4-HBA) iguais a 0,5 mM. Os experimentos foram conduzidos em cerca de trinta minutos, utilizando como catalisador 0,1 mM do íon ferroso. Nos cálculos das constantes absolutas de fenol e *o*-cresol, o valor usado como constante absoluta do ácido 4-hidroxibenzoico (4-HBA) foi igual a  $1,63 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BUXTON *et al.*, 1988). Os demais experimentos foram realizados, priorizando-se otimizar as condições para o(s) composto(s) mais persistente(s).

A realização de três experimentos envolvendo a degradação de soluções equimolares de fenol e do ácido 4-hidróxi-benzoico (4HBA) pelo processo eletro-Fenton gerou treze pontos, permitindo a partir da origem e do método dos mínimos quadrados obter uma reta com elevado coeficiente de ajuste ( $R^2=0,999$ ), apresentada na Figura 16.

Esses treze pontos (Figura 16) permitiram obter o desvio-padrão do coeficiente angular da reta ( $s = 0,092$ ). Aplicando-se a *t* de *student* com um grau de liberdade igual a 12 e uma probabilidade de 95% ( $t_{12, 0,95} = 1,78$ ), obteve-se o intervalo de confiança do coeficiente angular ( $IC_{0,95} = 0,013$ ). A partir do coeficiente angular obtido ( $1,61 \pm 0,01$ ) e da constante absoluta do ácido p-hidróxi-benzoico, obteve-se a constante absoluta do fenol em pH 3, que foi igual a  $(2,62 \pm 0,02) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

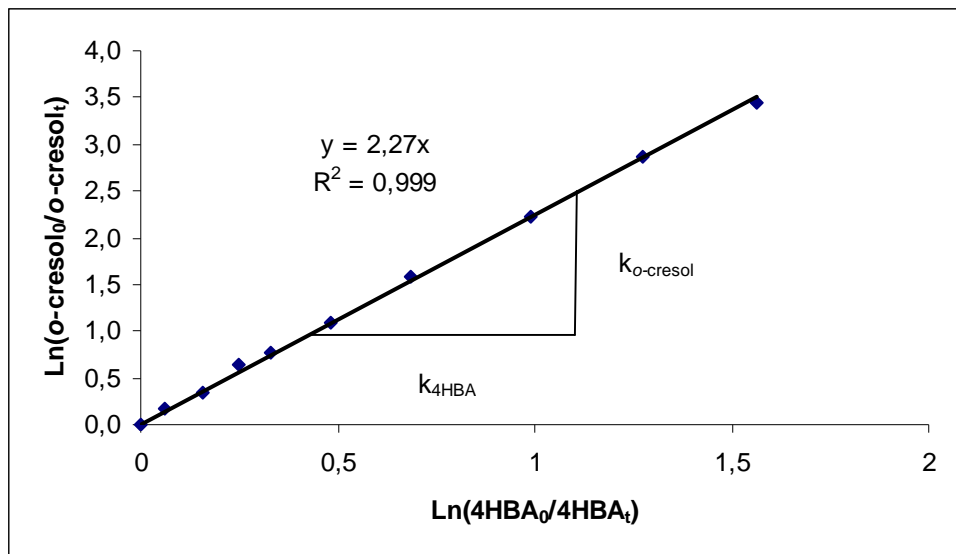


**Figura 16.** Determinação da constante absoluta do fenol. Condições experimentais:  $V_0 = 125$  mL,  $I = 60$  mA,  $[\text{fenol}]_0 \cong [4\text{HBA}]_0 \cong 0,5$  mM,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$  mM, tempo de reação = 30 minutos e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Analogamente, a realização de dois experimentos com o processo eletro-Fenton envolvendo a oxidação de soluções equimolares de *o*-cresol e do ácido 4-hidróxi-benzóico (4HBA) gerou nove pontos, permitindo, a partir da origem e do método dos mínimos quadrados, obter uma reta com elevado coeficiente de ajuste ( $R^2 = 0,999$ ), apresentada na Figura 17.

Os nove pontos da Figura 17 permitiram obter o desvio-padrão do coeficiente angular da reta ( $s = 0,092$ ). Aplicando-se a *t* de student com um grau de liberdade igual a 8 e uma probabilidade de 95% ( $t_{n-1, 0,95} = t_{8, 0,95} = 1,86$ ), obteve-se o intervalo de confiança do coeficiente angular ( $IC_{0,95} = 0,119$ ). A partir do coeficiente angular obtido ( $2,27 \pm 0,12$ ) e da constante absoluta do ácido *p*-hidróxi-benzóico, obteve-se a constante absoluta do *o*-cresol em pH 3, que foi igual a  $(3,70 \pm 0,19) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Os altos coeficientes de ajustes obtidos nas Figuras 16 e 17 ratificam o comportamento cinético de pseudoprimeira ordem, típico de processos oxidativos avançados. Embora os valores das constantes absolutas obtidos tenham sido próximos, o fenol foi o composto mais refratário.



**Figura 17.** Determinação da constante absoluta do *o*-cresol. Condições experimentais:  $V_0 = 125$  mL,  $I = 60$  mA,  $[o\text{-cresol}]_0 \cong [4\text{HBA}]_0 \cong 0,5$  mM,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$  mM, tempo de reação = 30 minutos e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Adicionalmente, nos removedores de tinta frequentemente usados nos processos de decapagem de aeronaves, a concentração de fenol é cerca de quatro vezes maior que a concentração de *o*-cresol (PENETONE CORPORATION, 2004), portanto, a maioria dos experimentos buscou maximizar as condições de remoção de fenol e dos intermediários que são formados durante a sua degradação.

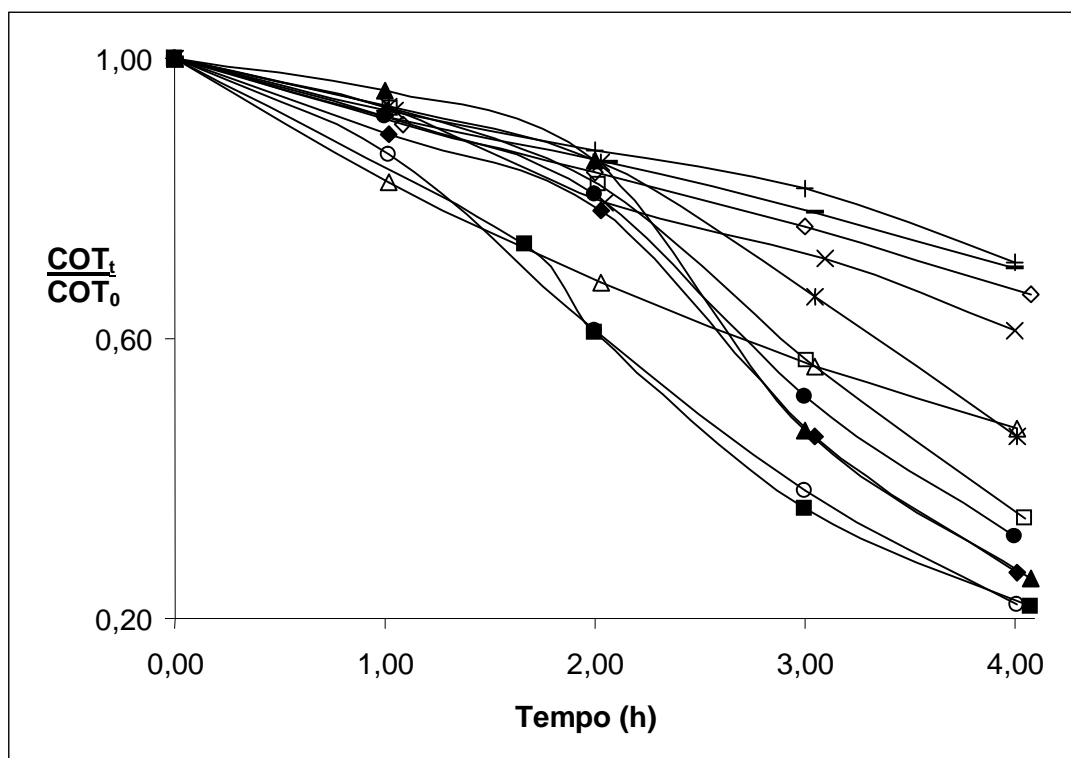
#### 4.2 Influência da natureza do catalisador

A partir dos experimentos usando  $\text{Co}^{2+}$  ( $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,92$  V),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16$  V),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$  V) e  $\text{Mn}^{2+}$  ( $E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,50$  V), foi possível estudar a influência da natureza do catalisador na mineralização do fenol como se pode observar na Figura 18. Nesses experimentos ( $V_0 = 330$  mL,  $I = 100$  mA,  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{COT}_0 = 24$  mg/L), foram observados diferentes comportamentos para ferro e cobalto em comparação com o cobre e manganês.

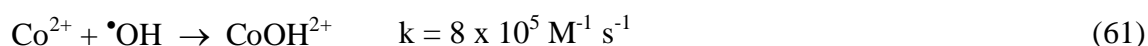
Como se pode observar na Figura 18, as taxas de remoção de COT dos experimentos contendo ferro e cobalto são visivelmente diferentes quando comparadas com cobre e manganês. As maiores taxas (aproximadamente 80% e 78%, respectivamente obtidas para ferro e cobalto em 4h de eletrólise) foram obtidas ao utilizar como catalisadores uma concentração de 0,1 mM de ferro(II) ou de cobalto(II).



Mudanças mais intensas na coloração foram observadas, o que pode ser explicado pela formação de quinonas (AZEVEDO, 2003; MACIEL *et al.*, 2004). Nesses casos, o aumento da concentração prejudicou a eficiência do tratamento, o que pode ser explicado por reações de destruição entre os íons ferro(II) ou cobalto(II) e os radicais hidroxila, conforme as reações apresentadas nas Equações 46 e 61.



**Figura 18.** Remoção de carbono orgânico total (COT) em função do tempo de eletrólise de uma solução contendo 0,33 mM de fenol ( $COT_0 = 24$  mg/L) utilizando diferentes catalisadores durante o processo eletro-Fenton:  $[Fe^{2+}] = 0,05$  mM ( $\square$ ), 0,10 mM ( $\blacksquare$ ), 1,00 mM ( $\Delta$ );  $[Co^{2+}] = 0,05$  mM ( $\blacktriangle$ ), 0,10 mM ( $\circ$ ), 1,00 mM ( $\blacklozenge$ );  $[Mn^{2+}] = 0,10$  mM ( $-$ ), 0,50 mM ( $\diamond$ ), 1,0 mM ( $*$ );  $[Cu^{2+}] = 1,0$  mM ( $+$ ), 5 mM ( $\bullet$ ), 10 mM ( $\times$ ). ( $V_0 = 330$  mL,  $I = 100$  mA, pH = 3 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm)



Nos experimentos contendo cobre ou manganês, a concentração ótima de cada um desses catalisadores foi maior (5 mM para  $Cu^{2+}$  e 1 mM para  $Mn^{2+}$ ) quando comparada com as concentrações ótimas de  $Fe^{2+}$  e  $Co^{2+}$ . Na verdade, a redução da concentração do

catalisador reduziu consideravelmente a eficiência em comparação com o ferro e o cobalto (aproximadamente 35% para 1 mM de Cu<sup>2+</sup> ou 0,1 mM de Mn<sup>2+</sup>). Embora as taxas de mineralização tenham sido otimizadas para 5 mM de Cu<sup>2+</sup> e 1 mM de Mn<sup>2+</sup>, os valores permaneceram inferiores quando comparados às taxas obtidas nos experimentos com cobalto e ferro. A perda de eficiência pode ser justificada devido às deposições metálicas observadas nos eletrodos, evidenciando uma contínua redução da concentração de catalisador no meio, diminuindo a produção de radicais hidroxilas (Equação 45).

A deposição de cobre no cátodo de feltro de carbono pôde ser justificada pelos altos valores dos potenciais padrão de redução dos íons Cu(II) ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} = 0,34$  V/EPH) e Cu(I) ( $E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} = 0,52$  V/EPH).

Nos experimentos em que se utilizou manganês, observou-se a deposição de um óxido avermelhado no ânodo de platina. Esse fato é frequentemente observado em experimentos eletroquímicos conduzidos com Pt em meio ácido, sendo justificado pela reação química apresentada na Equação 62 (WU e CHIANG, 2006; GHAEMI *et al.*, 2001).

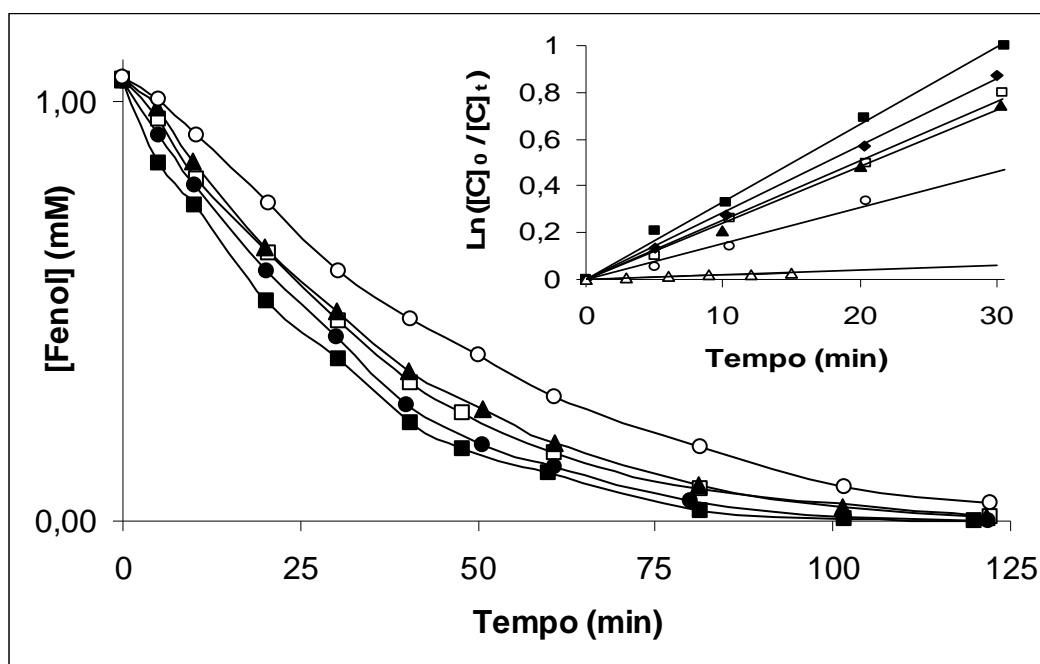


Por outro lado, o potencial do cátodo ( $\cong -0,25$  V/EPH, OTURAN e PINSON, 1995) não favoreceu a deposição do ferro ( $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}} = -0,44$  V,  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(s)}} = -0,04$  V) nem do cobalto ( $E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co(s)}} = -0,28$  V), maximizando a ação catalisadora desses íons. Considerando que o ferro apresentou uma eficiência ligeiramente superior à do cobalto e que este possui maior toxicidade (MARR *et al.*, 1998), optou-se pela utilização do ferro nos demais experimentos.

### 4.3 *Influência da concentração do catalisador e da oxidação anódica*

A influência da concentração do catalisador foi estudada por experimentos cinéticos conduzidos em amostras sintéticas contendo 1,05 mM de fenol ou de *o*-cresol. Os experimentos cinéticos foram conduzidos na presença dos íons de Fe(II), pelo fato desse catalisador ter apresentado os melhores resultados na mineralização do fenol nos experimentos anteriores.

A Figura 19 apresenta as curvas cinéticas em função do tempo de eletrólise com concentrações de Ferro (II) entre 0,05 e 1,00 mM. O menor gráfico da Figura 19 ( $\ln([C]_0 / [C]_t)$  em função do tempo) permitiu obter todas constantes aparentes durante a degradação do fenol. Nesse caso, realizou-se adicionalmente um experimento de quinze minutos na ausência de ferro (II), obtendo-se a constante aparente do fenol durante a oxidação anódica.



**Figura 19.** Efeito do ferro na degradação do fenol pelo processo eletro-Fenton: (- $\Delta$ -):  $[Fe^{2+}] = 0$  mM ( $R^2=0,997$ ); (- $\square$ -):  $[Fe^{2+}] = 0,05$  mM ( $R^2=0,997$ ), (- $\blacksquare$ -):  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM ( $R^2=0,998$ ); (- $\bullet$ -):  $[Fe^{2+}] = 0,25$  mM ( $R^2=0,999$ ); (- $\blacktriangle$ -):  $[Fe^{2+}] = 0,5$  mM ( $R^2=0,998$ ); (- $\circ$ -):  $[Fe^{2+}] = 1,0$  mM, ( $R^2=0,997$ ). Condições experimentais:  $I = 60$  mA,  $V_0=125$  mL,  $pH=3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

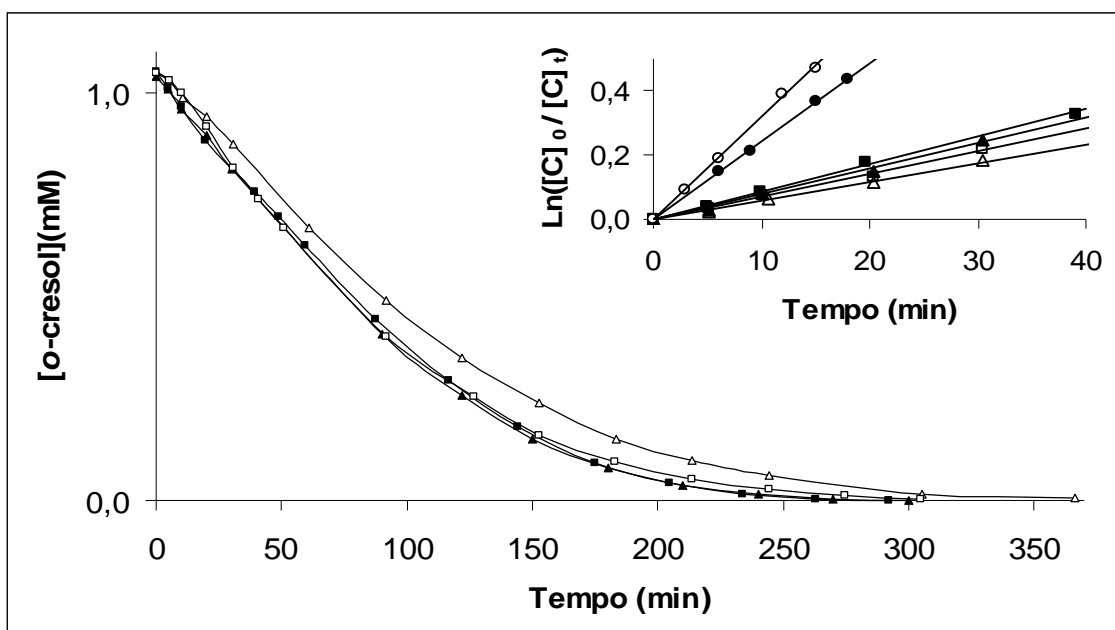
Nesses experimentos, para concentrações de ferro superiores a 0,1 mM, observou-se que a taxa de degradação aumentou com a redução da concentração de ferro ( $K_{app\ 1mM} = 0,01560,005 < K_{app\ 0,5mM} = 0,02460,005 < K_{app\ 0,25mM} = 0,02960,002 < K_{app\ 0,10mM} = 0,03760,003\ min^{-1}$ ). Provavelmente, a redução da concentração de ferro nessas condições diminuiu o número de reações parasitas, especialmente pelo consumo de radicais hidroxilas devido à reação apresentada na Equação (46).

Por outro lado, para concentrações de ferro inferiores a 0,1 mM, observou-se que a taxa de degradação diminuiu com a redução da concentração de ferro ( $K_{app\ 0,10mM} =$

$0,03760,003 \text{ min}^{-1} > K_{\text{app } 0,05\text{mM}} = 0,02560,003 > K_{\text{app } 0\text{mM}} = 0,00260,001 \text{ min}^{-1}$ ). Nessas condições, a concentração de ferro foi insuficiente para catalisar as reações do processo eletro-Fenton com eficiência, sobretudo por dificultar a reação apresentada na Equação (5). Ao comparar as constantes aparentes obtidas nos experimentos contendo 0 e 0,1 mM de ferro, verificou-se ainda que a produção de radical hidroxila no eletrodo de Pt (oxidação anódica) foi desprezível.

Esses resultados evidenciaram mais uma vez, que sobre essas condições experimentais, a concentração de 0,1 mM de ferro constituiu o valor ótimo para uma oxidação efetiva do fenol em meio aquoso. Nessas condições, a degradação completa de uma solução concentrada de fenol (1,05 mM) ocorreu em menos de 100 minutos, mesmo sob a ação de uma corrente relativamente pequena (60 mA).

O efeito da concentração de ferro na cinética de degradação do *o*-cresol também foi estudado conforme se pode observar na Figura 20. Nas condições ótimas, as constantes aparentes do *m*- e *p*-cresol também puderam ser obtidas.



**Figure 20.** Efeito do ferro na degradação do *o*-cresol: (-□-)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05$  ( $R^2=0,997$ ), (-■-)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10$  ( $R^2=0,999$ ), (-▲-)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,25$  ( $R^2=0,997$ ) e (-△-)  $[\text{Fe}^{2+}] = 1$  mM ( $R^2=0,996$ ); *m*-cresol: (-○-)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10$  mM ( $R^2=0,999$ ) e *p*-cresol: (-●-)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10$  mM ( $R^2=0,998$ ) pelo processo eletro-Fenton. Condições experimentais:  $I = 60$  mA,  $V_0=125$  mL,  $\text{pH}=3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Durante os experimentos cinéticos envolvendo a degradação do *o*-cresol, a concentração ótima de catalisador obtida também foi igual a 0,1 mM de ferro. Nessa condição, as constantes aparentes obtidas na degradação de 1,05 mM de *m*-cresol ( $K_{app\ 0,1mM} = 0,03260,001\ \text{min}^{-1}$ ) e *p*-cresol ( $K_{app\ 0,1mM} = 0,02460,001\ \text{min}^{-1}$ ) ratificaram a maior persistência do *o*-cresol ( $K_{app\ 0,1mM} = 0,00960,001\ \text{min}^{-1}$ ) entre os cresóis (BUXTON *et al.*, 1988; RODER *et al.*, 1999). Provavelmente, a presença de um número maior de posições *orto* e *para* dirigentes em relação ao radical hidroxila justifique as maiores taxas de degradação obtidas no *m*-cresol.

Contudo, as constantes aparentes obtidas na degradação do *o*-cresol ( $K_{app\ 0,1mM} = 0,00960,001 > K_{app\ 0,25mM} = 0,00860,001 > K_{app\ 0,05mM} = 0,00760,001 > K_{app\ 1,00mM} = 0,00660,001\ \text{min}^{-1}$ ) foram baixas em comparação ao fenol ( $K_{app\ 0,10mM} = 0,03760,003\ \text{min}^{-1}$ ). De fato, em condições ótimas, a degradação completa de uma solução concentrada de *o*-cresol (1,05 mM) ocorreu em torno de 300 minutos, cerca do triplo de tempo necessário para a degradação do fenol (Figura 19). O fato de o *o*-cresol apresentar um radical metila adicional pode ter propiciado a formação de um número maior de intermediários, que competiriam pelos radicais hidroxila, dificultando a sua degradação.

Visando compreender melhor os mecanismos de degradação, foram realizados experimentos que buscaram identificar os principais intermediários formados durante a degradação de fenol e dos cresóis.

#### 4.4 Intermediários e reações de oxidação identificados

Os intermediários foram identificados em duas etapas: identificação dos aromáticos e dos ácidos carboxílicos. A primeira englobou a identificação de intermediários aromáticos durante a degradação dos compostos mais persistentes (para o fenol foram identificados 3 intermediários e para *o*-cresol 2), pois não foi possível identificar os compostos aromáticos formados nos experimentos realizados para a obtenção das constantes aparentes do *m*- e do *p*-cresol. Na verdade, os compostos aromáticos intermediários foram identificados nos experimentos anteriores realizados para verificar o efeito da concentração do ferro na degradação do fenol e *o*-cresol.

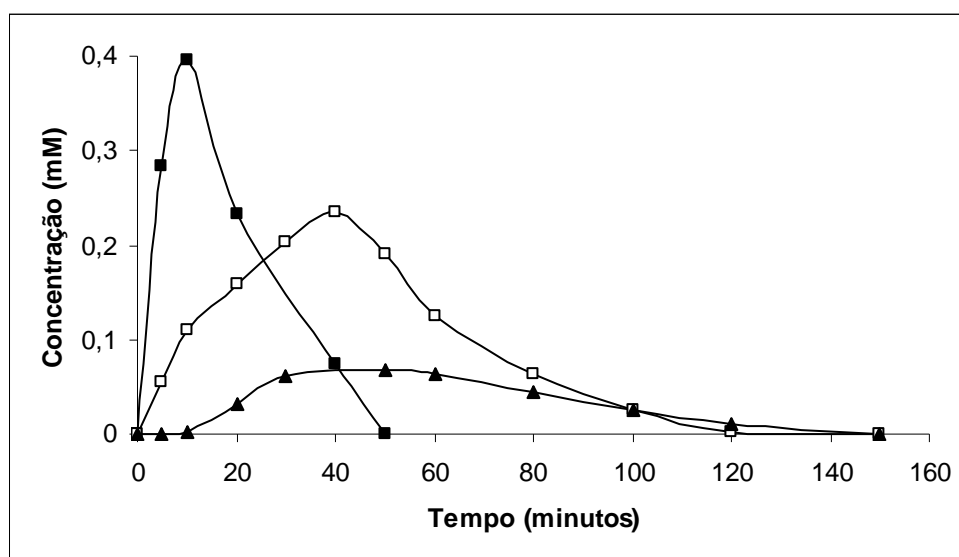
Por outro lado, na segunda etapa, os principais ácidos carboxílicos formados na degradação de fenol e dos cresóis foram identificados em novos experimentos. Pelo fato

de os ácidos carboxílicos corresponderem aos produtos finais de oxidação do processo e possuírem maior persistência, as condições experimentais foram alteradas aumentando-se, tanto a corrente aplicada ( $I = 60 \rightarrow 200$  mA), como a concentração inicial da substância a ser degradada ( $C_0 = 1,05 \rightarrow 2,50$  mM).

A seguir, são apresentados os aromáticos predominantes produzidos e destruídos na degradação eletroquímica do fenol e do *o*-cresol.

#### 4.4.1 Evolução dos compostos aromáticos

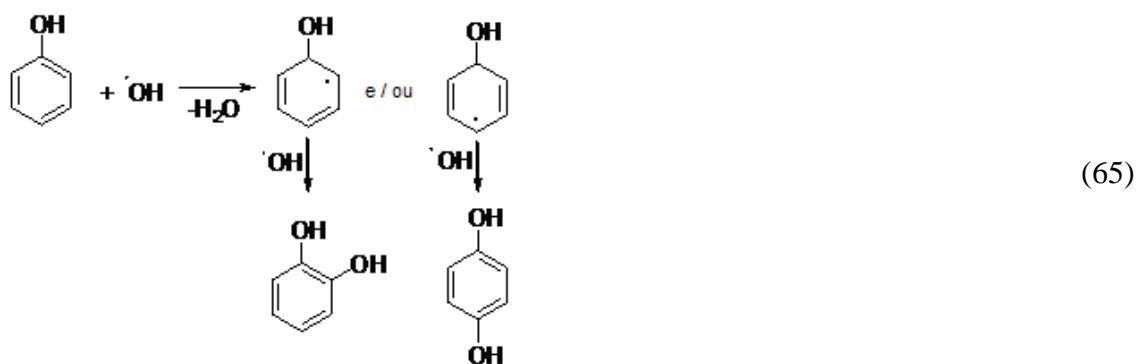
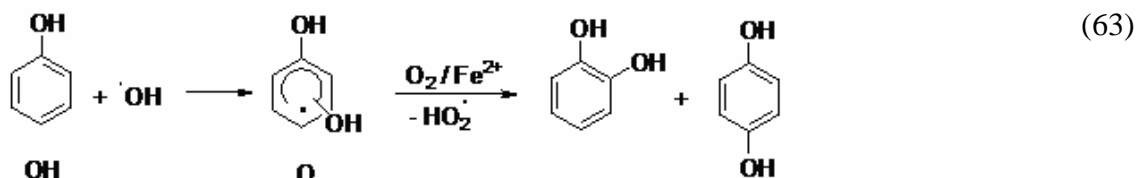
Durante a eletrólise do fenol pelo processo eletro-Fenton, as principais reações foram sucessivas adições eletrofílicas do radical hidroxila no anel aromático, levando à formação de derivados poli-hidroxilados de benzeno, como hidroquinona e catecol que foram oxidadas para quinonas como a *p*-benzoquinona. A evolução das concentrações dessas substâncias no meio aquoso em função do tempo de reação é apresentada na Figura 21.



**Figura 21.** Evolução de *p*-benzoquinona (■), catecol (□) e hidroquinona (▲) no processo eletro-Fenton.  $[\text{Fenol}]_0 = 1,05$  mM,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$  mM,  $I = 60$  mA,  $V = 125$  mL,  $\text{pH} = 3$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Esses resultados ratificam os estudos anteriores apresentados na Tabela 6. De fato, a soma das concentrações máximas obtidas dos intermediários mostra que essas substâncias corresponderam ao processo predominante de degradação do fenol (cerca de

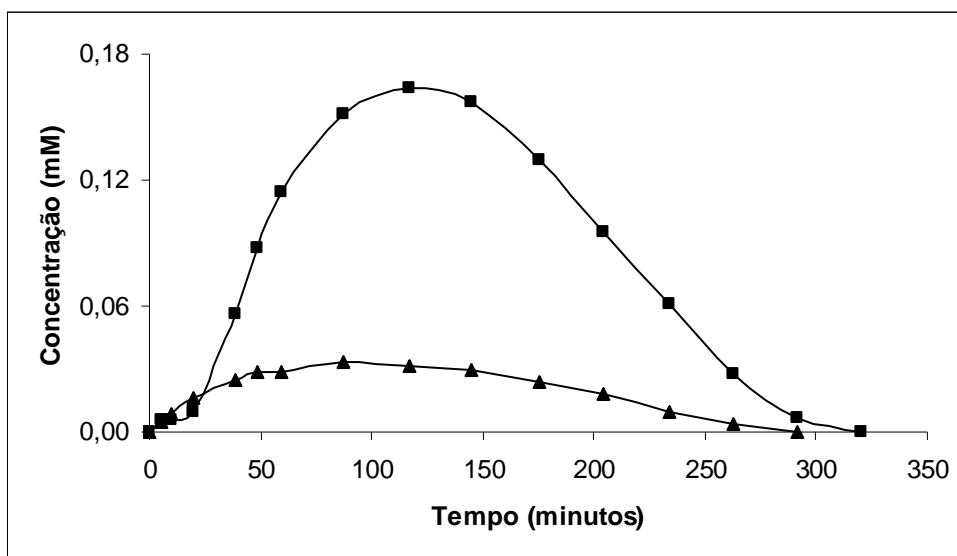
70%), sendo completamente degradadas em cerca de 150 minutos. De fato, os mecanismos de reação que justificam a produção desses intermediários são apresentados na Figura 22 (reações 63-65).



**Figura 22.** Mecanismos de reação que mostram a adição da hidroxila e a abstração do átomo de hidrogênio durante a oxidação do fenol por radicais OH.

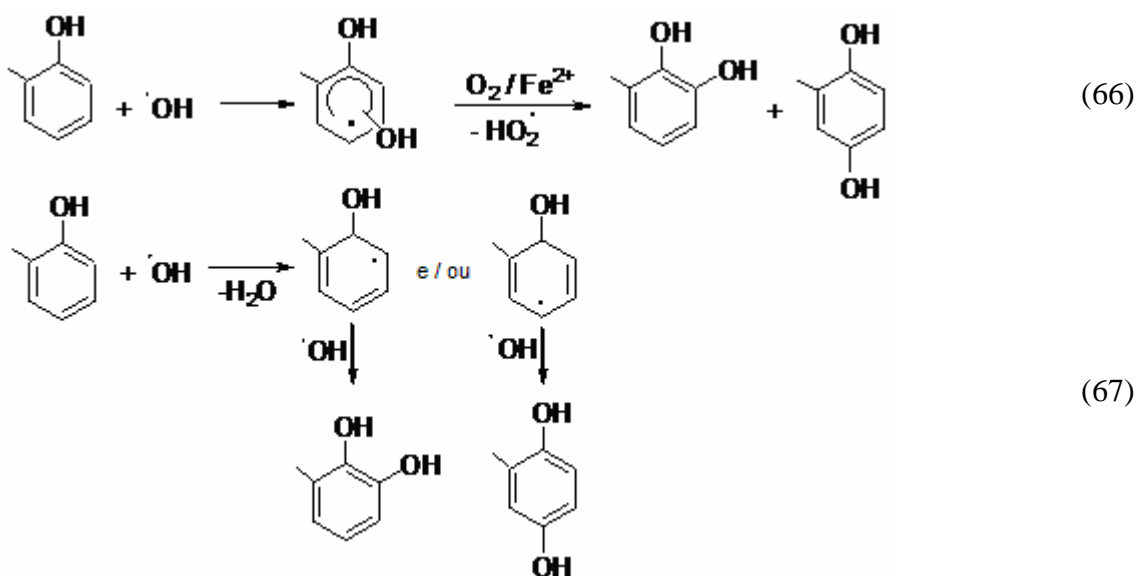
O efeito indutivo *orto* e *para* em relação ao grupo –OH (CHANG, 2003) orientou o ataque dos radicais hidroxila, produzindo catecol e hidroquinona como principais produtos diretos na oxidação do fenol conforme a reação 63. Simultaneamente, podem ocorrer reações de abstração do átomo de hidrogênio (reação 65), contudo as constantes de degradação são menores quando comparadas às reações eletrofílicas (BUXTON *et al.*, 1988). O alto potencial oxidante do meio propiciou a oxidação de hidroquinona à *p*-benzoquinona, conforme a reação 64, simplificadamente apresentada. O pequeno acúmulo de hidroquinona pode ser justificado pela sua transformação em *p*-benzoquinona e, paralelamente, por reações de hidroxilação e/ou mineralização. De fato, as constantes absolutas de degradação (BUXTON *et al.*, 1988) da *p*-benzoquinona ( $k_{1,4 \text{ BQ}} = 1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e hidroquinona ( $k_{\text{HQ}} = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) por radicais hidroxila mostram que a hidroquinona tem uma maior tendência a ser oxidada. A Figura

23 mostra os aromáticos predominantes produzidos e oxidados na degradação eletroquímica do *o*-cresol.



**Figura 23.** Evolução de 3-metilcatecol (■) e metil-hidroquinona (▲) no processo eletro-Fenton. [*o*-cresol]<sub>0</sub>=1,05 mM, [Fe<sup>2+</sup>]=0,1 mM, I=60 mA, V=125 mL, pH=3 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Durante a eletrólise do *o*-cresol, as principais reações foram sucessivas adições eletrofilicas do radical hidroxila no anel aromático, levando a formação de 3-metilcatecol e metil-hidroquinona, ratificando os estudos apresentados na Tabela 6. Os mecanismos de reação que levaram a produção desses intermediários são apresentados na Figura 24 (reações 66 e 67).



**Figura 24.** Mecanismos de reação que mostram a adição da hidroxila no anel aromático do *o*-cresol.



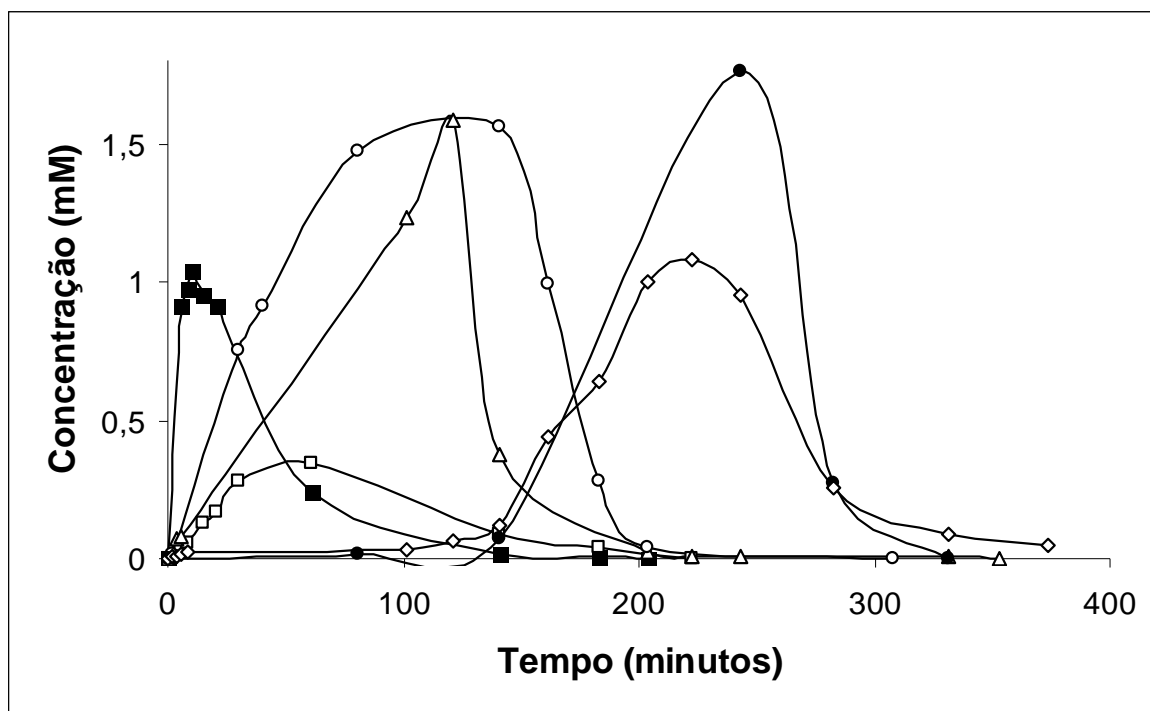
Como na degradação do fenol, o efeito indutivo *orto* e *para* em relação ao grupo – OH (CHANG, 2003) direcionou o ataque dos radicais hidroxila, conforme as reações 66 e 67. A soma das concentrações máximas obtida (Figura 23) mostra que esses intermediários representaram um alto percentual (58%) do processo degradativo do *o*-cresol (1,05 mM), sendo completamente degradados em cerca de 300 minutos.

A seguir, apresentam-se os ácidos carboxílicos predominantemente produzidos e oxidados na degradação eletroquímica do fenol e dos cresóis.

#### 4.4.2 Evolução dos ácidos carboxílicos

##### 4.4.2.1 Ácidos carboxílicos identificados na oxidação do fenol

A oxidação do fenol formou compostos poli-hidroxilados e/ou quinonas. Em seguida, reações de abertura do anel aromático conduziram à formação dos ácidos carboxílicos. A Figura 25 apresenta a evolução dos ácidos carboxílicos no meio aquoso em função do tempo de reação.



**Figura 25.** Ácidos carboxílicos identificados durante a degradação de fenol pelo processo eletro-Fenton: maleico (-■-); fumárico (-□-); succínico (-△-); glioxílico (-○-); fórmico (●) e oxálico (-◇-). Condições experimentais: I =

200 mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM, pH= 3,0 eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Os ácidos maleico, glioxílico, succínico e fumárico foram predominantemente formados nos estágios iniciais. O ácido maleico apresentou concentração máxima aos 15 minutos de reação, sendo posteriormente facilmente degradado em aproximadamente 150 minutos.

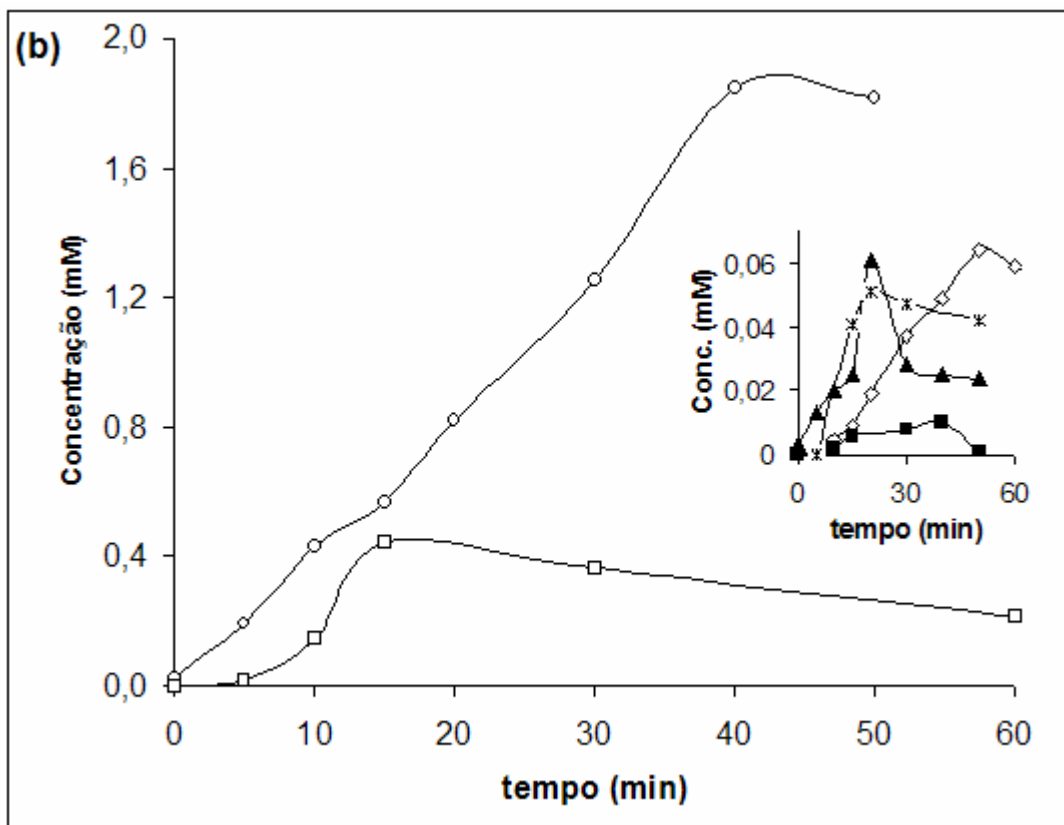
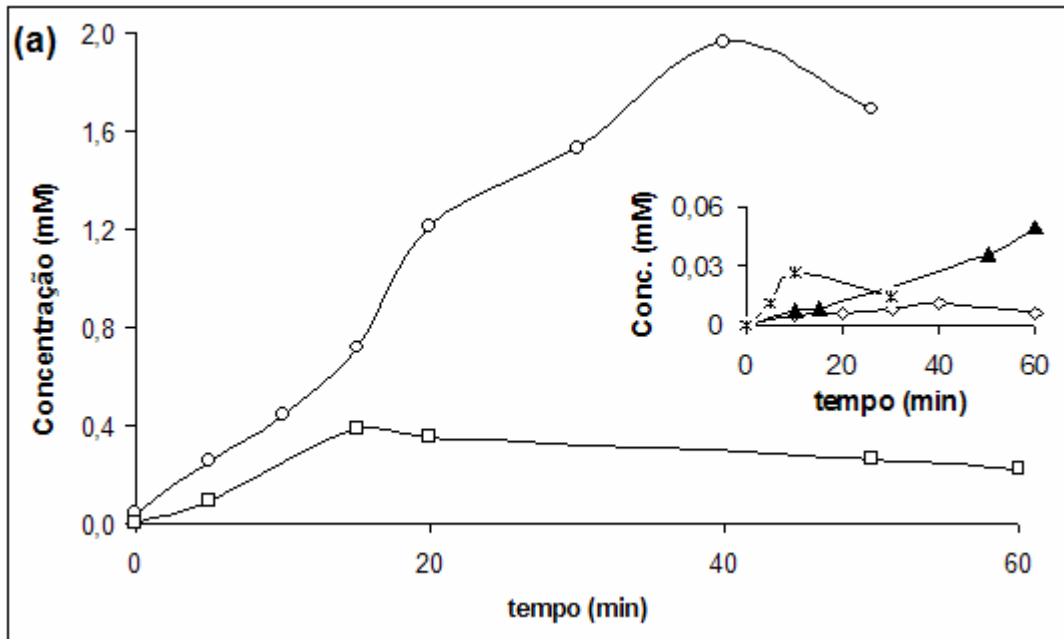
Os ácidos glioxílico e succínico também começaram a ser formados nos primeiros minutos de reação e alcançaram concentrações máximas aos 120 minutos. O desaparecimento dos ácidos glioxílico e succínico é seguido pelo surgimento dos ácidos fórmico e oxálico como produtos finais antes da mineralização completa. A transformação do ácido glioxílico em oxálico por outros processos eletroquímicos de oxidação avançada já foi reportada por BOYE *et al.* (2002). Também foram observados traços dos ácidos malônico, pirúvico e acético.

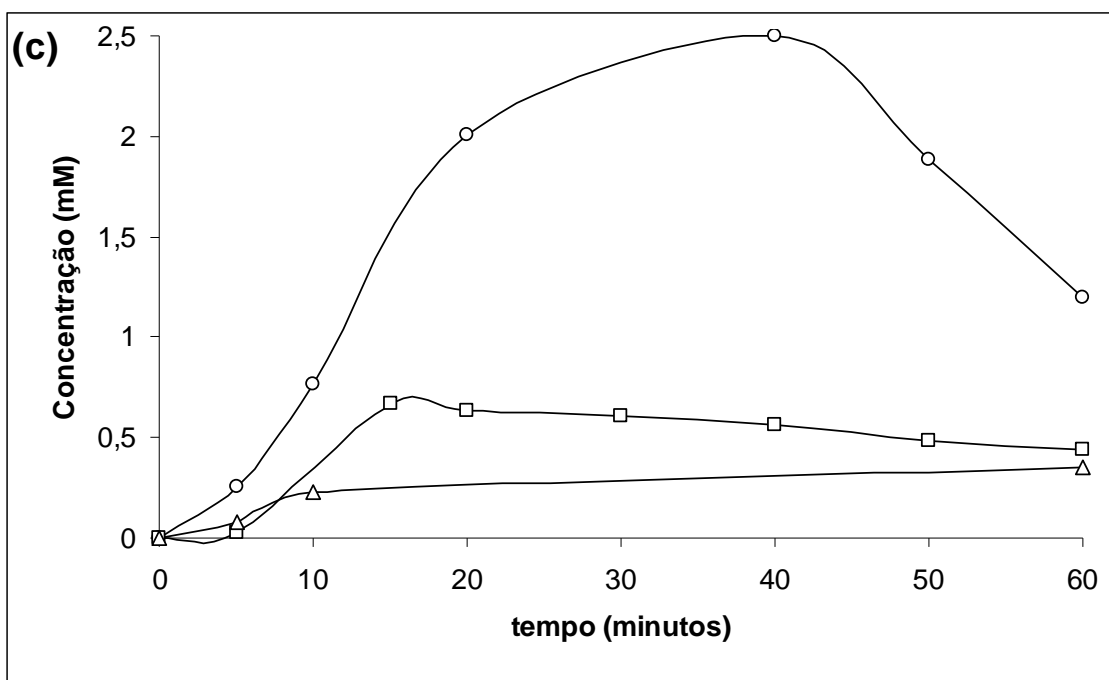
Visando compreender melhor o mecanismo de formação dos ácidos carboxílicos a partir dos intermediários, realizaram-se experimentos adicionais degradando-se nas mesmas condições benzoquinona, hidroquinona e catecol durante uma hora. Esses resultados são respectivamente apresentados nas Figuras 26 (a), (b) e (c). Os gráficos da Figura 26 apresentam os ácidos formados a partir da oxidação dos principais intermediários pelos radicais hidroxilas. Os compostos benzênicos poli-hidroxilados formados a partir desses compostos são muito instáveis, sendo difícil identificá-los. Logo, para simplificar o mecanismo, propuseram-se reações de abertura do anel aromático diretamente a partir dos compostos dihidroxilados.

Na oxidação de benzoquinona (Figura 26 (a)) e hidroquinona (Figura 26 (b)), os ácidos glioxílico e fumárico foram predominantemente formados. Traços dos ácidos malônico, pirúvico, oxálico (Figuras 26 (a) e (b)) e maleico (26 (b)) também foram identificados.

Portanto, observou-se que, de maneira geral os mesmos ácidos foram formados, confirmando a oxidação da hidroquinona à benzoquinona (reação 63). Além disso, verificou-se a presença do ácido pirúvico já nos primeiros minutos dos experimentos. Logo, propôs-se que os ácidos glioxílico, fumárico e pirúvico foram produzidos diretamente a partir da destruição de hidroquinona/benzoquinona.

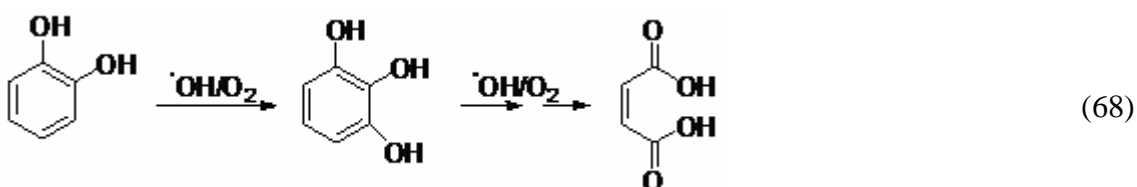
Na oxidação de catecol (Figura 26 (c)), a presença de grupos hidroxila em átomos adjacentes do anel benzênico, propiciou a formação predominante dos ácidos glioxílico, fumárico e succínico.





**Figura 26.** Ácidos carboxílicos identificados (glioxílico: ○, fumárico: □, pirúvico: ▲, malônico: \*, succínico: △, maleico: ■ e oxálico: ◇) durante a degradação de benzoquinona (a), hidroquinona (b) e catecol (c). Condições experimentais:  $I = 200 \text{ mA}$ ,  $V_0 = 125 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 2,5 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Em todos esses experimentos, as concentrações de ácido maleico e succínico foram baixas. Contudo, ambos foram predominantemente formados nos primeiros minutos da oxidação do fenol (Figura 25). Logo, eles foram possivelmente formados a partir de outros intermediários não acumulados. O ácido maleico, por exemplo, pode ser formado a partir do ataque de radicais hidroxilas ao 1, 2, 3-tri-hidroxibenzeno, produzido a partir da degradação do catecol, conforme reação apresentada na reação 68 (Figura 27).



**Figura 27.** Mecanismo de reação com a produção do ácido maleico a partir do ataque da hidroxila ao catecol.

Visando compreender melhor os mecanismos de degradação dos ácidos carboxílicos, realizaram-se experimentos adicionais degradando-se por uma hora cada um dos ácidos identificados. A obtenção dos produtos formados a partir de cada ácido é apresentada na Tabela 12.

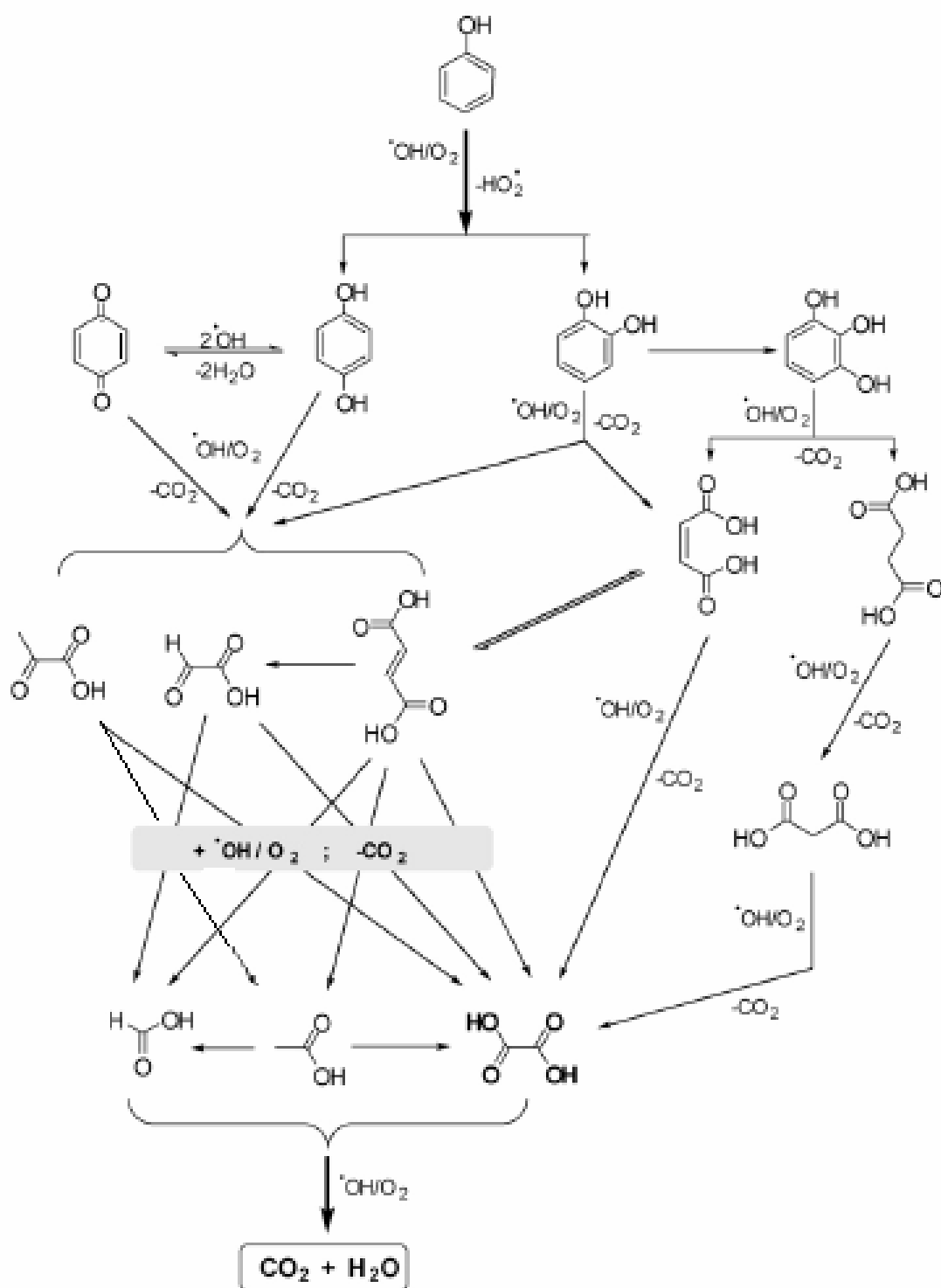
**Tabela 12.** Produtos formados nos estágios iniciais de degradação dos ácidos carboxílicos ao aplicar o processo eletro-Fenton. Condições experimentais:  $[C_0] = 0,5 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $I = 60 \text{ mA}$ ,  $V_0 = 330 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

Ácido carboxílico precursor	Produtos predominantes identificados
Maleico	Glioxílico, Acético, Oxálico, Fórmico
Fumárico	Glioxílico, Oxálico, Fórmico
Succínico	Malônico, Oxálico
Malônico	Oxálico
Pirúvico	Acético, Oxálico
Glioxílico	Oxálico, Fórmico
Acético	Oxálico, Fórmico
Oxálico	Nenhum
Fórmico	Nenhum

A partir das reações envolvendo os radicais hidroxilas (reações 63 a 65 e 68), da identificação e evolução dos intermediários (Figuras 21, 25 a 27 e Tabela 12) e das estruturas moleculares dos compostos, propôs-se um mecanismo oxidativo de mineralização do fenol, apresentado na Figura 28.

Esse mecanismo evidencia a seqüência de formação dos intermediários, ratificando o alto poder oxidante do processo eletro-Fenton. Como os compostos fenólicos são destruídos nos estágios iniciais, o processo eletro-Fenton pode ser interrompido nesse momento, complementando-se o tratamento dos ácidos carboxílicos por processo biológico.

Portanto, a apresentação do mecanismo é um dado significativo desse trabalho, permitindo elucidar todos intermediários identificados. Pelo fato de o processo electro-Fenton ser um PEOA que tem como base o ataque dos radicais hidroxila em meio ácido contendo oxigênio dissolvido, o mecanismo apresentado pode auxiliar o detalhamento do mecanismo de degradação do fenol por outros POA em condições próximas.

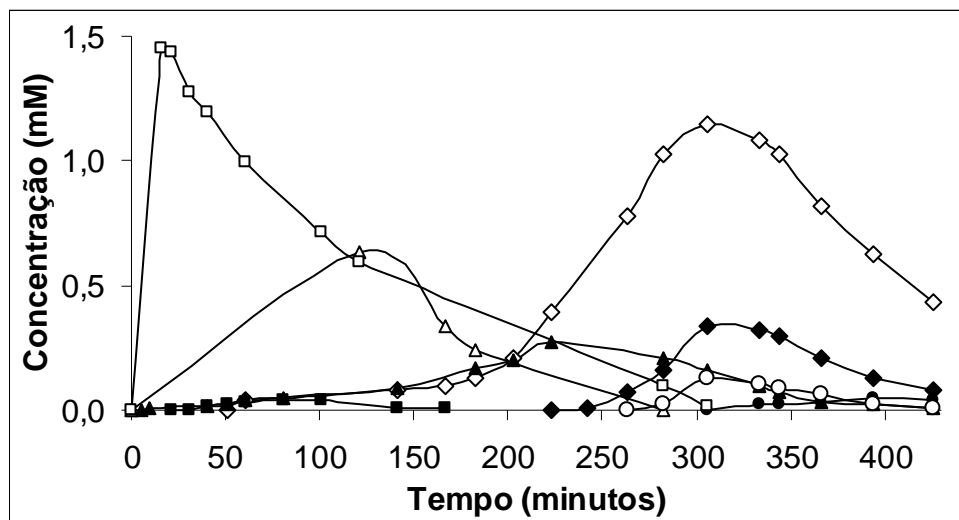


**Figura 28.** Mecanismo proposto de mineralização do fenol em meio ácido devido ao ataque de radicais hidroxilas gerados pelo processo eletro-Fenton.

A seguir, apresentam-se os ácidos identificados na oxidação dos cresóis.

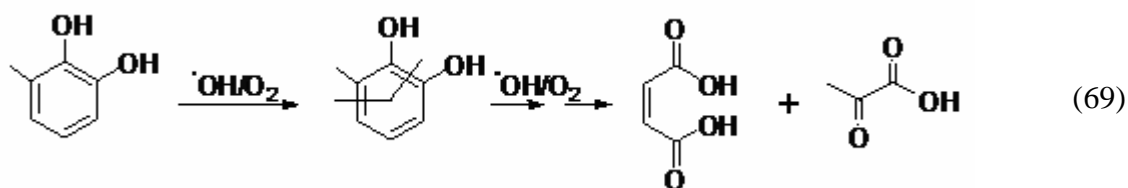
#### 4.4.2.2 Ácidos carboxílicos identificados na oxidação dos cresóis

A Figura 29 apresenta a evolução dos ácidos carboxílicos em função de tempo de reação na eletrólise do *o*-cresol.



**Figura 29.** Ácidos carboxílicos identificados (fumárico: □, succínico: △, maleico: ■, pirúvico: ▲, glioxílico: ○, oxálico: ◇, acético: ◆ e fórmico: ●) durante a degradação de *o*-cresol. Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM,  $pH = 3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Durante a eletrólise do *o*-cresol, os ácidos fumárico e succínico foram predominantemente formados nos estágios iniciais, havendo também traços de ácido maleico e pirúvico. O ácido fumárico apresentou concentração máxima (1,5 mM) aos 15 minutos de reação, sendo totalmente degradado em 300 minutos de reação. O ácido pirúvico começou a ser formado nos primeiros minutos e alcançou concentração máxima (0,269 mM) aos 223 minutos de reação. Esses ácidos são formados a partir da quebra dos anéis aromáticos. Os ácidos maleico/fumárico e o ácido pirúvico, por exemplo, podem ser formados a partir do ataque de radicais hidroxilas ao 3-metilcatecol, conforme reação apresentada na Figura 30 (reação 69). Os ácidos oxálico, acético e glioxílico são formados predominantemente nos estágios finais, alcançando concentrações máximas aos 300 minutos de reação.



**Figura 30.** Mecanismo de reação com a produção dos ácidos maleico e pirúvico a partir do ataque do radical hidroxila e da ruptura do anel aromático do 3-metilcatecol pelo processo eletro-Fenton.

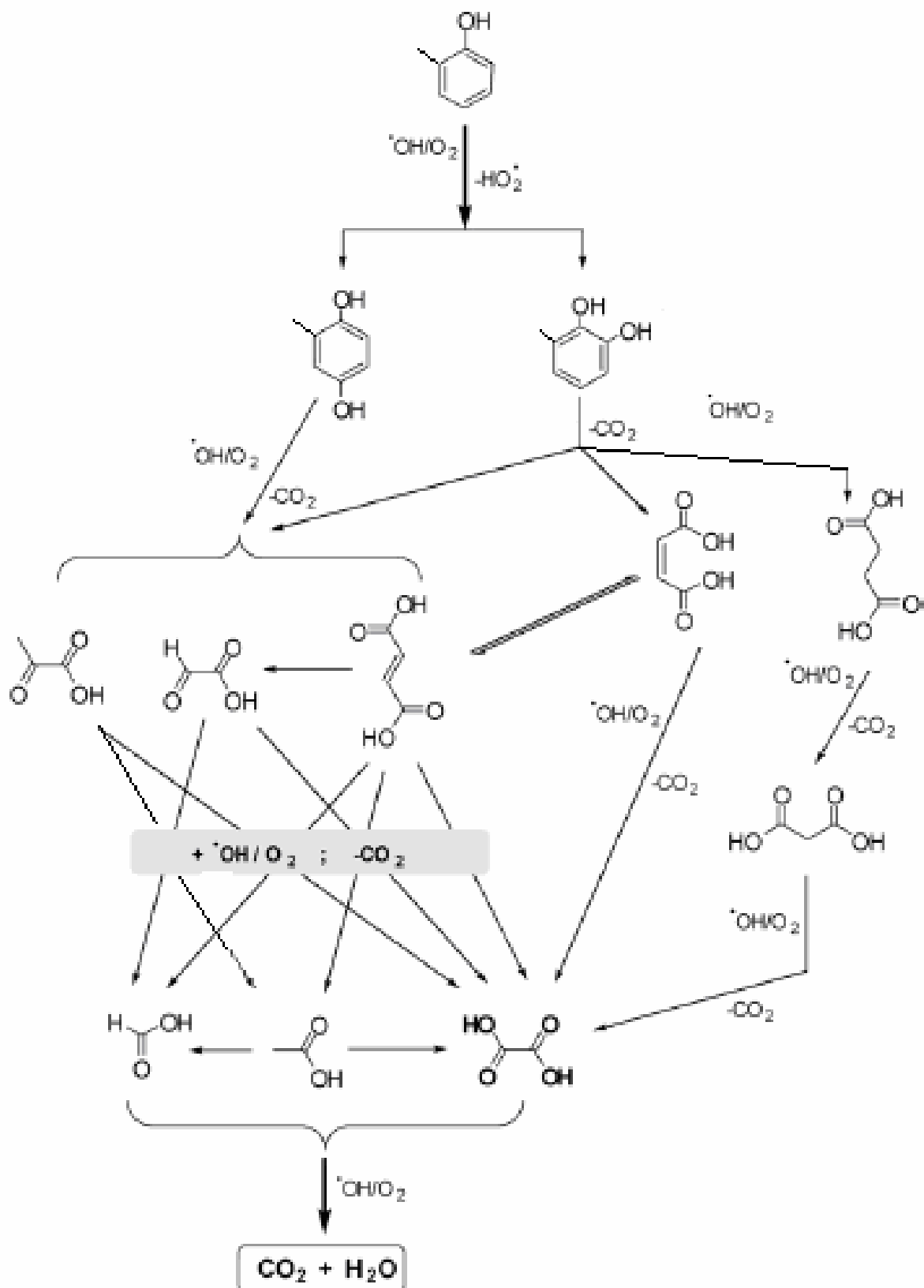
Na degradação do *o*-cresol, houve uma produção maior de ácido fumárico (Figura 29,  $t = 15$  min, [fumárico]  $\cong 1,5$  mM) quando comparado ao ácido maleico (Figura 25,  $t = 15$  min, [maleico]  $\cong 1,0$  mM) produzido na degradação do fenol, confirmando a tendência de haver uma produção maior de intermediários devido à presença adicional de um grupo metil. Além disso, o elevado valor das constantes absolutas dos ácidos maleico/fumárico pelo ataque dos radicais hidroxila ( $k \cong 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , BUXTON *et al.*, 1988) e as maiores concentrações dos ácidos maleico e fumárico obtidas na degradação do *o*-cresol podem justificar a maior facilidade para obter a degradação completa do fenol.

A partir das reações envolvendo os radicais hidroxila (reações 66, 67 e 69), da identificação e evolução dos intermediários (Figuras 23 e 29 e Tabela 12) e das estruturas moleculares dos compostos, propôs-se um mecanismo oxidativo de mineralização do *o*-cresol pelo ataque dos radicais OH, apresentado na Figura 31.

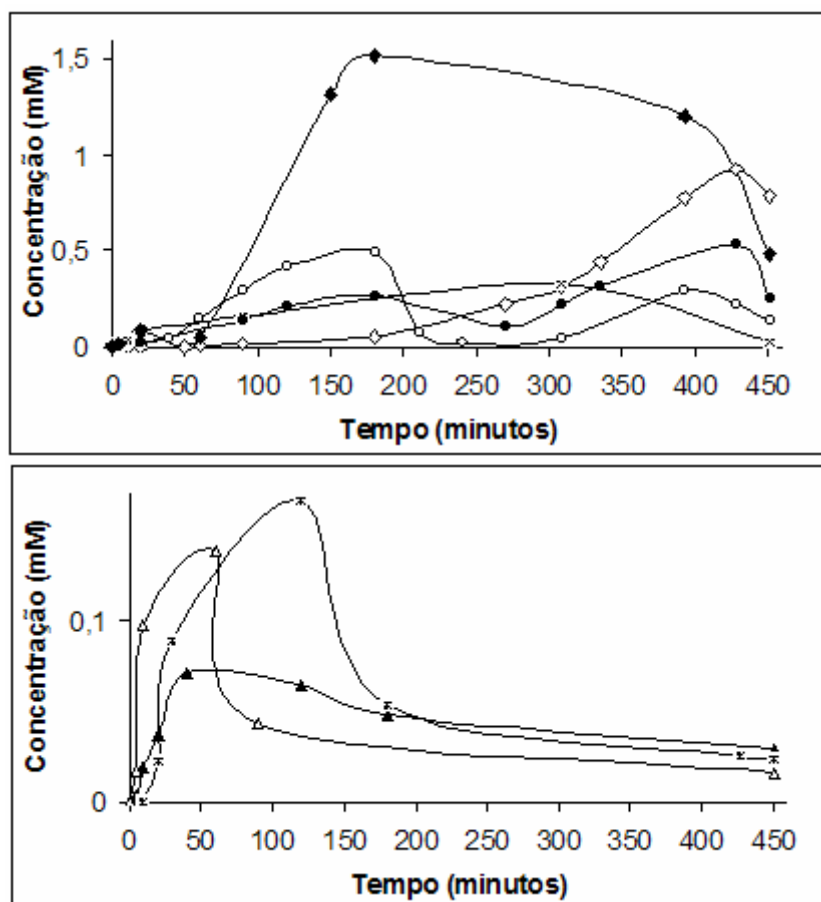
A apresentação desse mecanismo permitiu elucidar todos intermediários identificados durante a degradação do *o*-cresol pelo processo eletro-Fenton. Trata-se de um resultado relevante, sobretudo pelo fato de a literatura possuir poucos mecanismos propostos para a degradação do *o*-cresol pelo ataque dos radicais hidroxila em meio ácido (Figura 7). Portanto, o mecanismo apresentado pode auxiliar o detalhamento do mecanismo de degradação do *o*-cresol por outros POA em condições próximas.

Foram realizados ainda dois experimentos adicionais visando identificar os ácidos formados na degradação do *m*- e do *p*-cresol. Esses resultados são apresentados nas Figuras 32 e 33 e permitiram compreender melhor as altas constantes aparentes obtidas na degradação dessas substâncias (Figura 20).





**Figura 31.** Mecanismo proposto de mineralização do o-cresol em meio ácido devido ao ataque de radicais hidroxila gerados pelo processo eletro-Fenton.

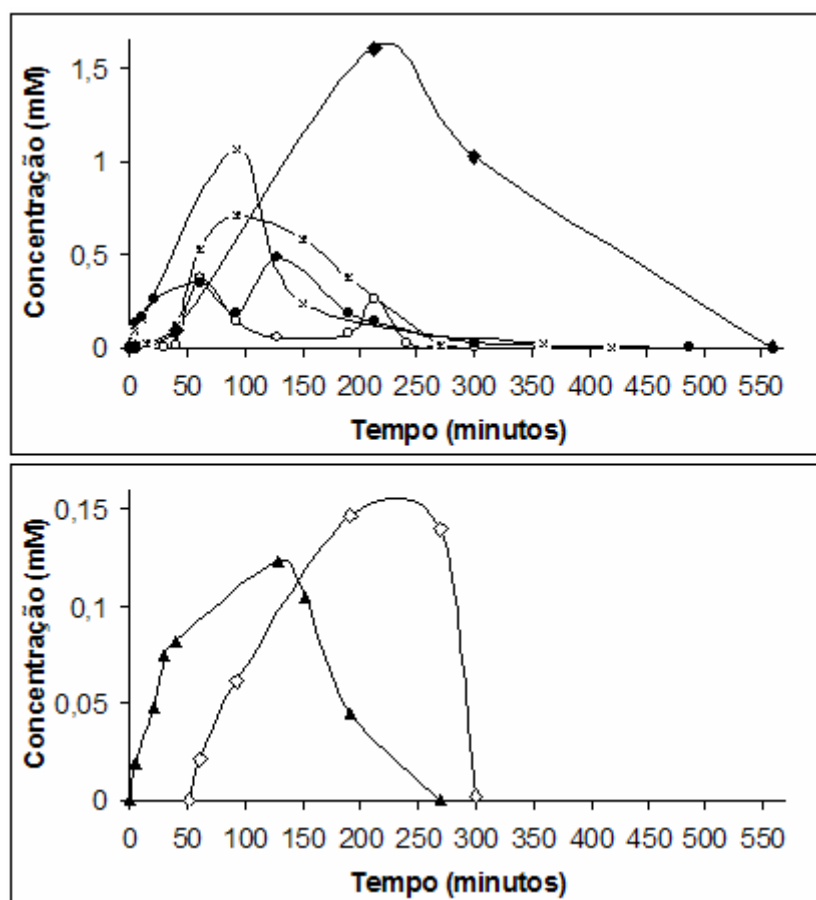


**Figura 32.** Ácidos carboxílicos identificados (succínico:  $\Delta$ , malônico:  $*$ , pirúvico:  $\blacktriangle$ , glicólico:  $x$ , glioxílico:  $\circ$ , acético:  $\blacklozenge$ , oxálico:  $\diamond$  e fórmico:  $\bullet$ ) durante a degradação de *m*-cresol. Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM,  $pH = 3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

Os ácidos predominantes nos primeiros estágios de degradação do *m*-cresol (Figura 32) foram os ácidos glicólico, succínico, malônico e pirúvico. A baixa acumulação desses ácidos evidenciou que os mesmos foram rapidamente convertidos aos ácidos glioxílico, acético, oxálico e fórmico. Após 450 minutos de reação, altas concentrações dos ácidos acético e oxálico evidenciaram uma maior persistência desses à mineralização total.

Os ácidos formados nos estágios iniciais de degradação do *m*- e do *p*-cresol (succínico, glicólico, malônico e pirúvico, conforme Figuras 32 e 33) são mais persistentes ( $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} < k < 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , BUXTON *et al.*, 1988) que os ácidos predominantes nos estágios iniciais de degradação do fenol (figura 25: maleico) e do *o*-cresol (figura 29: fumárico,  $k \cong 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , BUXTON *et al.*, 1988). Portanto, a presença

dos ácidos maleico e fumárico pode ter dificultado a degradação completa do fenol e do *o*-cresol, justificando a maior persistência desses compostos.



**Figura 33.** Ácidos carboxílicos identificados (glicólico: x, malônico: \*, fórmico: ●, glioxílico: ○, acético: ◆, pirúvico: ▲ e oxálico: ◇) durante a degradação de *p*-cresol. Condições experimentais:  $I = 200$  mA,  $V_0 = 125$  mL,  $C_0 = 2,5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM,  $pH = 3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

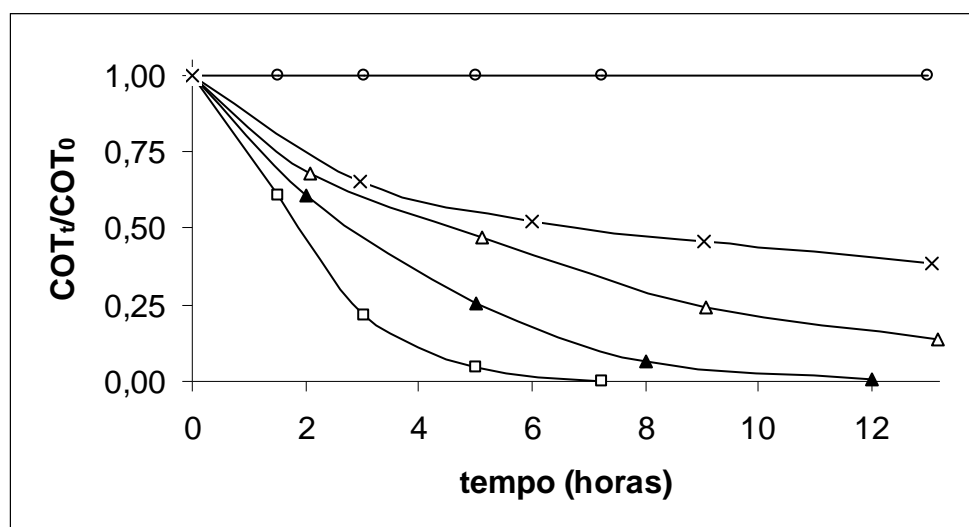
A partir dos experimentos realizados, apresentam-se os experimentos que visaram estudar o efeito da densidade de corrente e do volume reacional nas condições de mineralização do fenol e dos cresóis.

#### 4.5 Efeito da densidade de corrente e do volume reacional

Esses experimentos foram conduzidos em duas etapas. Inicialmente, verificou-se o efeito da densidade de corrente e do volume reacional, aplicando-se o processo eletro-Fenton sobre amostras contendo fenol e *o*-cresol isoladamente, sem variar a corrente. Posteriormente, o efeito da densidade de corrente foi estudado aplicando-se o processo

eletro-Fenton numa amostra contendo uma mistura equimolar de fenol, *o*-*m*- e *p*-cresol, variando-se a corrente.

Os experimentos para avaliar a mineralização isolada do fenol e do *o*-cresol foram conduzidos em condições electrocatalíticas otimizadas ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=3$ ) com concentrações iniciais iguais a 1 mM para cada substância química, variando-se as densidades de corrente e volumes de reação no caso do fenol. A corrente foi mantida constante ( $I = 300 \text{ mA}$ ) e a densidade de corrente foi alterada através de diferentes áreas superficiais de cátodo de feltro de carbono, o primeiro com dimensões de 7 cm x 8 cm x 0,6 cm ( $j = 5,4 \text{ mA/cm}^2$ ) e o segundo com dimensões de 7 cm x 16 cm x 0,6 cm ( $j = 2,7 \text{ mA/cm}^2$ ). Ambos eletrodos ficaram totalmente imersos nas soluções. O processo eletro-Fenton foi monitorado por coletas de amostras e medições de Carbono Orgânico Total (COT). Adicionalmente, realizou-se um experimento controle contendo 1 mM de fenol em que todo procedimento foi realizado sem aplicação de corrente. As curvas de redução do COT em função do tempo de eletrólise são apresentadas na Figura 34 e permitiram comparar as taxas obtidas na degradação de fenol e *o*-cresol. Também foi possível analisar a influência da densidade de corrente, do volume do meio reacional e da adsorção no feltro de carbono nas taxas de mineralização obtidas na degradação do fenol pelo processo eletro-Fenton.



**Figura 34.** Remoção de COT na degradação de fenol (○, Δ, ▲, □) e *o*-cresol (x) pelo processo eletro-Fenton variando-se o volume do meio reacional (150 mL: ○, ▲ e □; 400 mL: x e Δ) e/ou a densidade de corrente ( $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ : ○;  $j = 2,7 \text{ mA/cm}^2$ : □;  $j = 5,4 \text{ mA/cm}^2$ : x, Δ e ▲). Condições experimentais:  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $C_0 \cong 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$  e  $[\text{KCl}] = 75 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm: Δ; ▲, x e 7 cm x 16 cm x 0,6 cm: ○, □) eletrodos.

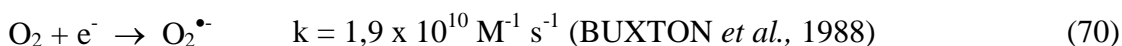
Observou-se que não houve mineralização do fenol no experimento controle (○). A redução do COT foi desprezível (< 0,2%), evidenciando que o fenol não foi adsorvido pelo filtro de carbono, mesmo sob condições críticas (pequeno volume, grande área superficial e longo tempo de reação).

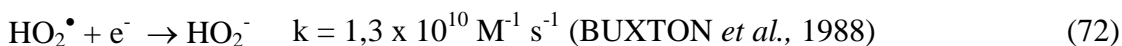
Ao comparar as taxas de remoção de COT do fenol (Δ) e do *o*-cresol (x) sob as mesmas condições experimentais, verificou-se que ao longo de 13 horas, houve uma maior remoção de COT para o fenol (86,1 %) do que para *o*-cresol (61,2%). Esses resultados ratificam as maiores taxas de oxidação do fenol obtidas durante os experimentos cinéticos (Figuras 19 e 20). As soluções contendo concentrações iniciais equimolares (1 mM) de fenol e de *o*-cresol propiciaram um teor de COT maior para a substância com maior número de átomos de carbono ( $[COT]_{0 \text{ } o\text{-cresol}} = 81,19 \text{ mg/L}$  e  $[COT]_{0 \text{ fenol}} = 71,21 \text{ mg/L}$ ). No entanto, o aumento na diferença entre as concentrações de COT ao longo do experimento mostra que o *o*-cresol é degradado mais lentamente. Tal fato pode ser justificado ao verificar que a degradação do *o*-cresol pelo processo eletro-Fenton produziu grandes concentrações de intermediários muito persistentes como os ácidos pirúvico, oxálico e acético, observados na figura 29.

Nos experimentos envolvendo a degradação do fenol (Figura 34: Δ, ▲ e □), observou-se que, mesmo com a aplicação de uma corrente constante, foi possível aumentar a eficiência das taxas de mineralização do fenol reduzindo o volume do meio reacional (Δ e ▲) e a densidade da corrente (▲ e □).

A redução do volume inicial de solução simplesmente diminuiu a massa total de fenol a ser degradada, aumentando o percentual de remoção de COT, evidenciando a importância de se apresentar o volume tratado no processo eletro-Fenton, dado muitas vezes ignorado na literatura.

O ganho de eficiência com a redução da densidade de corrente mereceu atenção especial. De fato, a produção eletroquímica do peróxido de hidrogênio, globalmente representada pela reação apresentada na Equação 37, ocorre em quatro etapas sendo limitadas a partir da primeira (MIOMANDRE *et al.*, 2005). Essas etapas são apresentadas nas Equações de 70 a 73.



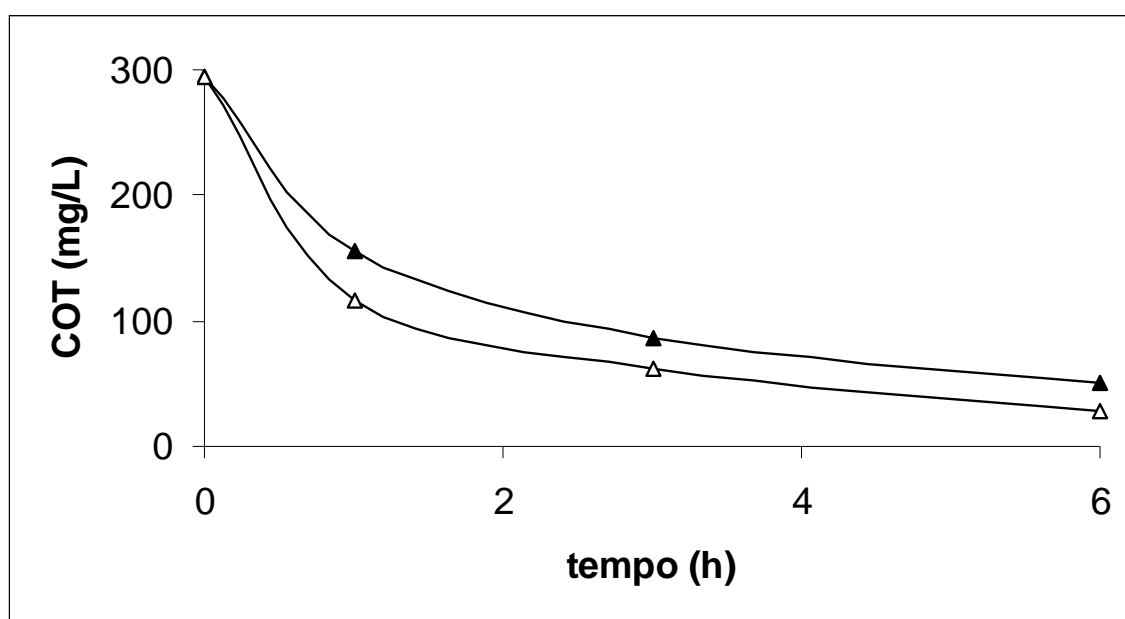


Logo, o aumento da superfície do eletrodo de trabalho (feltro de carbono) praticamente dobrou a quantidade de oxigênio dissolvido e do íon férrico em contato com a superfície catódica, possibilitando um aumento na produção de peróxido de hidrogênio (PIMENTEL *et al.*, 2008) e na regeneração eletroquímica do íon ferroso. Essa melhoria dos processos de difusão também pode ser observada a partir da corrente limite ( $j_{\text{lim}}$ ). Considerando que o feltro de carbono é um eletrodo tridimensional, o aumento da área do eletrodo de trabalho reduziu a densidade de corrente aplicada e aumentou a corrente limite, conforme a Equação 50. Provavelmente, o rendimento elétrico pôde ser melhorado porque a corrente aplicada foi reduzida e aproximada da corrente limite ( $i_{\text{lim}}$ ), aumentando a eficiência do processo (FOCKEDEY e VAN LIERDE, 2002). Provavelmente, o rendimento elétrico pôde ser melhorado porque a densidade de corrente foi reduzida aproximando-se do valor da corrente limite. Portanto, esse resultado sugere que, enquanto a corrente aplicada é inferior à corrente limite, o processo eletro-Fenton é controlado pela transferência de carga. A partir do momento em que a corrente é aumentada e que a corrente aplicada supera a corrente limite, o processo eletro-Fenton passa a ser controlado pelo processo de transferência de massa. Logo, ao definir a superfície do eletrodo de trabalho, o processo electro-Fenton tende a ser otimizado quando se aplica uma corrente igual à corrente limite ( $i_{\text{lim}}$ ).

Nas melhores condições ( $\square$ ), ao aplicar uma densidade de corrente igual a 2,7 mA/cm<sup>2</sup>, foi possível obter mineralização completa de uma solução contendo 1 mM de fenol em aproximadamente 7 horas. Em duas horas de experimento, houve 56% de remoção de COT, resultado superior às eficiências freqüentemente apresentadas na literatura (Tabela 8: ESPLUGAS *et al.*, 2002).

Posteriormente, realizaram-se dois experimentos buscando estudar o efeito do aumento na densidade da corrente ao variar corrente aplicada em uma amostra contendo alta concentração de fenol e cresóis. A Figura 35 apresenta os resultados desses experimentos.

Ao aplicar uma corrente igual a 250 mA ( $\blacktriangle$ ) sobre uma solução equimolar contendo ao todo 4 mM de fenol e dos cresóis, obteve-se uma remoção de 83% de COT após 6 horas de reação. Ao dobrar a corrente para 500 mA ( $\triangle$ ), foi possível remover 90% do COT no mesmo tempo. Portanto, o processo eletro-Fenton mostrou-se eficiente para tratar soluções contendo concentrações de fenol e/ou cresóis inferiores a 4 mM. O pequeno ganho obtido evidencia que provavelmente as correntes aplicadas foram superiores à corrente limite. De fato, as correntes aplicadas garantiram densidades de corrente superiores ( $j = 4,5$  e  $9,0$  mA/cm<sup>2</sup>) à densidade de corrente que permitiu o melhor resultado (Fig. 34:  $j = 2,7$  mA/cm<sup>2</sup>).



**Figura 35.** Efeito do aumento da corrente ( $\blacktriangle$ :  $I = 250$  mA,  $j = 4,5$  mA/cm<sup>2</sup> e  $\triangle$ :  $I = 500$  mA,  $j = 9,0$  mA/cm<sup>2</sup>) na mineralização de uma solução contendo uma mistura equimolar de fenol e dos isômeros de cresol ( $[\text{fenol}]_0 = [o\text{-cresol}]_0 = [m\text{-cresol}]_0 = [p\text{-cresol}]_0 \cong 1$  mM). Condições experimentais: eletrodo de trabalho de feltro de carbono: 7 cm x 8 cm x 0,6 cm,  $\text{TOC}_0 \cong 324$  mg/L,  $V_0 = 100$  mL,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$  mM e  $[\text{KCl}] = 75$  mM, pH= 3,0 e eletrodos de Pt (1,5 cm x 2 cm) / FC (7 cm x 8 cm x 0,6 cm).

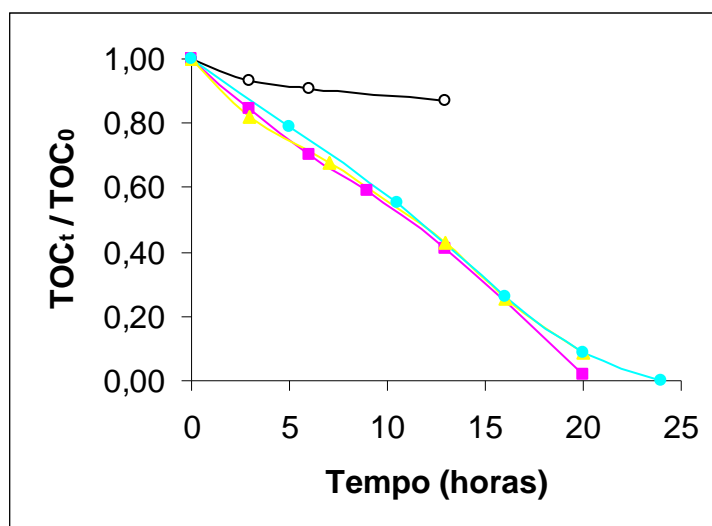
A partir da otimização do processo eletro-Fenton em amostras sintéticas, foi avaliado o desempenho do mesmo ao tratar uma amostra de efluente real.

#### 4.6 Tratamento do efluente real

A partir de processo de decapagem realizado no Parque de Material Aeronáutico do Galeão no Rio de Janeiro, foi feita a coleta e o transporte de 10 litros de efluente real para a Université Paris-Est Marne-la-Vallée em Noisy-Le-Grand Mont D'est. A análise química preliminar da amostra coletada revelou um meio básico ( $\text{pH} = 9,04 - 9,1$ ), contendo elevadíssimas concentrações de matéria orgânica ( $\text{COT}_0 = 5280 - 5312$  mg/L), cromo total (75,0 mg/L) e cromo hexavalente (49,5 mg/L).

Considerando que, ao usar concentrações de ferro entre 0,1 e 0,25 mM nos experimentos anteriores, o processo eletro-Fenton mostrou eficiências de degradação de fenol (Figura 19) e de *o*-cresol (Figura 20) muito próximas e que a concentração de matéria orgânica no efluente real é maior do que as que foram trabalhadas com o efluente sintético, optou-se por adicionar uma concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  igual a 0,2 mM para o tratamento do efluente real.

Foram realizados quatro experimentos eletroquímicos visando otimizar a eficiência do processo eletro-Fenton no tratamento do efluente real, apresentados na Figura 36.



**Figura 36.** Remoção de COT do efluente real pelo processo eletro-Fenton ( $I = 500$  mA,  $V_0 = 250$  mL e  $\text{pH} = 2,9 - 3$ ) em células de Pt (1,5 cm x 2 cm) / Feltro de carbono (17 cm x 4 cm x 0,6 cm): (○)  $\text{COT}_0 = 5300$  mg/L e BDD (4 cm x 6 cm) / Feltro de carbono (17 cm x 4 cm x 0,6 cm); (■)  $\text{COT}_0 = 5280$  mg/L; (▲)  $\text{COT}_0 = 5312$  mg/L e (●)  $\text{COT}_0 = 4950$  mg/L. Condições experimentais: adição de 0,2 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  (○, ■); adição de 0,2 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  com remoção prévia de cromo (●) e nenhuma adição de ferro (▲).



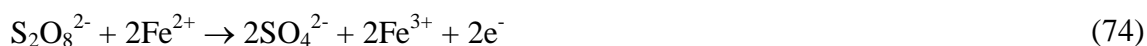
Nesses experimentos, verificou-se o efeito do uso de uma célula contendo como cátodo o feltro de carbono (17 cm x 4 cm x 0,6 cm), substituindo-se o ânodo de Pt (1,5 cm x 2 cm) pelo de boro dopado com diamante (4 cm x 6 cm). Adicionalmente, verificou-se a eficiência catalítica do processo em três situações distintas: ação isolada do ferro; ação combinada do cromo e dos demais metais presentes; e pela ação combinada de ferro, cromo e dos demais metais presentes no meio reacional.

No experimento sob ausência de cromo, o mesmo foi removido pelo clássico processo de redução do cromo hexavalente em pH 3 (adicionando-se ácido clorídrico e metabissulfito de sódio). Em seguida, o cromo trivalente foi precipitado em pH 9 (pela adição de hidróxido de sódio). O sobrenadante foi passado em filtro de papel duplo, reduzindo-se novamente o pH pela adição de ácido clorídrico.

No experimento conduzido pelo processo eletro-Fenton em célula de Pt/Feltro de carbono (○), a remoção de COT foi muito baixa (13%). O experimento foi interrompido após treze horas devido à formação de um filme polimérico, que tornou a superfície do eletrodo passiva. Esse fato é frequentemente observado durante a degradação eletroquímica de soluções contendo altas concentrações de fenol (ZAREIE *et al.*, 2001; SANTOS *et al.*, 2002; ANDREESCU *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2005). Logo, novos reatores tiveram que ser testados.

Nos poucos estudos eletroquímicos em que a eficiência dos reatores é comparada, ao aplicar diferentes combinações de cátodos (feltro de carbono ou oxigênio difuso) e ânodos (BDD ou Pt), as células de Pt/feltro de carbono e BDD/feltro de carbono têm apresentado, respectivamente, os melhores resultados (Figura 8). Nesses estudos, dentre essas combinações, verificou-se que a célula de Pt/FC favoreceu uma maior regeneração do íon ferroso no meio, aumentando a produção de radicais hidroxilas (Equação 5).

Segundo os autores, a utilização da célula de BDD/FC não levou a uma maior produção dos radicais hidroxilas pelo fato de ter promovido uma maior re-oxidação do íon ferroso ao íon férrico. Cabe ressaltar que, em todos esses estudos, adicionou-se 50 mM de sulfato de sódio para aumentar a condutividade. A presença de elevada concentração de sulfato de sódio nos reatores de BDD/CF foi a principal justificativa para a perda de eficiência nesses reatores pelo fato de haver propiciado a re-oxidação do íon ferroso ao íon férrico pelas equações 37 e 74, apresentadas a seguir.



No entanto, no tratamento do efluente real (Figura 36), a substituição do ânodo de Pt (○) pelo de BDD (■), sob as mesmas condições experimentais, aumentou sensivelmente a eficiência do processo eletro-Fenton possibilitando remover aproximadamente 98% de COT em 20 horas de reação. Embora não tenha sido realizada análise da concentração de sulfatos, não houve necessidade de se adicionar qualquer eletrólito, e as concentrações típicas de sulfatos nesse efluente são muito baixas (Tabela 1). De fato, segundo OTURAN e BRILLAS (2007), do ponto de vista teórico, a substituição do ânodo de Pt pelo de BDD aumenta fortemente a eficiência do processo eletro-Fenton, pois ocorre uma produção adicional de radicais hidroxila no ânodo. Logo, provavelmente, o maior poder oxidante do ânodo de BDD aumentou a produção de radicais hidroxilas no ânodo através da reação 24.



Nos experimentos com a célula de BDD/CF, não foi observada a formação de polímeros provavelmente devido à transferência adicional de radicais hidroxila por via anódica. Cabe ainda ressaltar que, ao aplicar cargas elétricas mais elevadas no ânodo de BDD, também pode ocorrer a produção de ozônio (reação 36), possibilitando processos adicionais de oxidação pela produção de ozônio (reação 10 e oxidação direta).





Por outro lado, os demais experimentos utilizando a célula de BDD/FC propiciaram remover cerca de 91% do COT em 20 horas de reação, adicionando o íon ferroso e removendo-se o cromo (●) ou ainda sem adicionar qualquer metal de transição (▲).

A boa remoção de COT obtida nesses experimentos evidencia que o efluente apresenta naturalmente metal(is) de transição que possibilitam atuar no processo sem adicionar qualquer catalisador (▲). De fato, a Tabela 1 mostra que a caracterização típica desse efluente inclui outros metais. Adicionalmente, a remoção do cromo não aumentou a eficiência do processo, contudo, nesse caso, foi necessário adicionar o íon ferroso, pois a precipitação do cromo provavelmente também possibilitou a remoção de outros metais de transição presentes. Portanto, o procedimento que propiciou a maior eficiência foi a redução do pH, adicionando-se 0,2 mM do íon ferroso sem remover o cromo (■).

No entanto, o uso da célula de BDD/FC (11,8 V) aumentou significativamente a diferença de potencial em comparação à célula de Pt/FC (3,8 V), implicando em considerável aumento no consumo elétrico.

## 5. CONCLUSÃO

Em condições experimentais ótimas, o processo eletro-Fenton permitiu obter a mineralização total do fenol. Os íons de ferro II foram os catalisadores mais efetivos a uma concentração otimizada em 0,1 mM. Ao fixar a corrente elétrica a um pH próximo a 3, verificou-se que a redução do volume e aumento da superfície catódica permitiram obter uma degradação mais rápida. Esses resultados podem ser usados como diretrizes para projetar, comparar e otimizar reatores eletroquímicos. Cabe ressaltar que as condições catalíticas ótimas foram obtidas considerando a degradação do fenol. O uso do ferro como catalisador durante a degradação de outros compostos pode levar à formação de complexos, alterando a concentração de ferro no meio. Nesses casos, conseqüentemente, outros cátions metálicos podem apresentar melhor resultados.

Nos experimentos cinéticos envolvendo a degradação dos isômeros de cresol, a concentração catalítica ótima também foi igual a 0,1 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ . As constantes aparentes obtidas durante a degradação de 1,05 mM desses compostos foram iguais a  $0,03260,001 \text{ min}^{-1}$  (*m*-cresol),  $0,02460,001 \text{ min}^{-1}$  (*p*-cresol) e  $0,00960,001 \text{ min}^{-1}$  (*o*-cresol). Esses resultados evidenciam a maior persistência do *o*-cresol entre os cresóis (BUXTON *et al.*, 1988; RODER *et al.*, 1999).

A oxidação do fenol pelos radicais OH também seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante aparente igual a  $0,0376 \text{ 0,006 min}^{-1}$  nas mesmas condições experimentais (pH=3,  $V_0=125 \text{ mL}$ ,  $I=60 \text{ mA}$ ,  $[\text{fenol}]_0=1,05 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}]=0,1\text{mM}$ ).

O uso do método cinético competitivo permitiu obter as constantes absolutas de degradação dos compostos (pH = 3) pelos radicais OH respectivamente iguais a  $(2,62 \pm 0,23) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o fenol e  $(3,70 \text{ 6 } 0,19) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o *o*-cresol.

A degradação do fenol pelos radicais OH gerou benzoquinona, catecol e hidroquinona como os mais importantes intermediários (aproximadamente 70%). Os ácidos maleico, fumárico, succínico e glioxílico foram predominantes nos estágios intermediários, enquanto os ácidos oxálico e fórmico prevaleceram como produtos finais. Esses intermediários também foram completamente mineralizados no final do tratamento. As altas taxas de mineralização observadas nas primeiras horas do tratamento podem ser justificadas pelas maiores taxas de reação entre os radicais OH e

os compostos aromáticos (em comparação aos ácidos carboxílicos) e pela formação de complexos estáveis de ferri-oxalato.

Durante a eletrólise do *o*-cresol, as principais reações iniciais de degradação (aproximadamente 58%) foram sucessivas adições eletrofílicas do radical OH no anel aromático, conduzindo à formação de 3-metilcatecol e metil-hidroquinona. Os ácidos fumárico e succínico foram predominantemente formados nos estágios iniciais, mas também havia traços dos ácidos pirúvico e maleico. Os ácidos oxálico, acético e glioxílico foram formados predominantemente nos estágios finais, alcançando concentrações máximas aos 300 minutos de reação.

Os ácidos predominantemente produzidos nos primeiros estágios de degradação do *m*-cresol pelo processo eletro-Fenton foram os ácidos glicólico, succínico, malônico e pirúvico. A baixa acumulação desses ácidos evidenciou que eles foram rapidamente convertidos nos ácidos glioxílico, acético, oxálico e fórmico. Após 450 minutos, as altas concentrações dos ácidos acético e oxálico ratificaram a maior persistência desses compostos à mineralização total.

Os principais ácidos formados nos primeiros estágios da degradação do *p*-cresol foram os ácidos glicólico, malônico, pirúvico e fórmico. Após 125 minutos, o ácido acético tornou-se predominante, sendo completamente degradado após 550 minutos.

Durante o tratamento do efluente real, a substituição do ânodo de Pt pelo de BDD nas mesmas condições experimentais aumentou significativamente a eficiência do processo eletro-Fenton, removendo aproximadamente 98% de COT em 20 horas de reação. A presença do cromo não prejudicou a eficiência do processo. As altas taxas de mineralização obtidas evidenciaram a eficiência do processo eletro-Fenton como processo de oxidação avançado para o tratamento de efluentes oriundos de processos de remoção de tintas em aeronaves.

No entanto, o uso da célula de BDD/FC (11,8 V) aumentou significativamente a diferença de potencial em comparação à célula de Pt/FC (3,8 V), aumentando o consumo elétrico. Verificou-se ainda que a célula de Pt/CF não foi eficiente no tratamento do efluente real.

Portanto, propõem-se novos estudos que busquem compreender os fatores limitantes da aplicação do processo eletro-Fenton com reatores de Pt/CF em efluentes contendo alta carga orgânica. A produção de filmes poliméricos no presente trabalho evidencia que, aparentemente, o processo de difusão de oxigênio no meio pode ser relevante. Adicionalmente, o surgimento de tecnologia nacional capaz de produzir

ânodos de feltro de carbono contendo camadas de BDD com alta condutividade (ALMEIDA *et al.*, 2005) merece ser testada em aplicações do processo eletro-Fenton em efluentes reais com altas cargas orgânicas, visando reduzir o consumo de energia e aumentar a eficiência observados no presente estudo.

## REFERÊNCIAS

- ALCAIDE, F., BRILLAS, E., CABOT, P. L., 2002. "Impedance study of the evolution of a  $\text{HO}_2^-$  generating hydrophobic gas diffusion electrode", *Electrochemistry Communications*, v. 4, pp. 838-843.
- AL-EKABI, H., SERPONE, N., PELIZZETTI *et al.*, 1989, "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. II:  $\text{TiO}_2$ -Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol", 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media", *Langmuir*, v. 5, n. 1, pp. 250-255.
- ALMEIDA, E. C., TRAVA-AIROLDI, V. J., FERREIRA, N. G. *et al.*, 2005, "Electrochemical insertion of lithium into a doped diamond film grown on carbon felt substrates", *Diamond and Related Materials*, v. 14, n. 10, pp. 1673-1677.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1995, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. Washington, EATON, A. D., CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E.
- ANDREESCU, S., ANDREESCU, D., SADIK, O. A., 2003, "A new electrocatalytic mechanism for the oxidation of phenols at platinum electrodes", *Electrochemistry Communications*, v. 5, pp. 681-688.
- ANIPSITAKIS, G. P., DIONYSIOU, D. D., 2004, "Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 54, pp. 155-163.
- ARAÑA, J., REONDÓN, E. T., RODRIGUEZ, J. M. D. *et al.*, 2001, "Highly concentrated phenolic wastewater by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR", *Chemosphere*, v. 44, pp. 1017-1023.
- ARQUIAGA, M. C., CANTER, L. W., ROBERTSON, J. L. "Microbiological characterization of the biological treatment of aircraft paint stripping wastewater", *Environmental Pollution*, 89 (2), 189-195, 1995.

AZEVEDO, E. B. , 2003, *Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BAIRD, C., 2002, *QUÍMICA AMBIENTAL*. 2ª ed. Porto Alegre, Editora Bookman.

BARRET, K. A., MCBRIDE, M.B., 2005, “Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide”, *Environmental Science & Technology*, v. 39, pp. 9223-9228.

BELTRAN, F. J., 2003, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants — Environmental and Industrial Applications*. New York, Marcel Dekker Inc.

BOYE, B., DIENG, M. M., BRILLAS, E, 2002, “Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods”, *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 13, pp., 3030-3035.

BOYE, A. M., DIENG, M. M., BRILLAS, E., 2003, “Anodic Oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 557, pp. 135-146.

BRASIL. *Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 17 mar. 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.caema.ma.gov.br>>. Acesso em: 3 abr. 2007.

BREMNER, D. H., BURGESS, A. E., HOULLEMARE, D. *et al.*, 2006, “Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, pp. 15-19.

BRILLAS, E., MUR, E., CASADO, J., 1996, “Iron (II) catalysis of the mineralization of in aniline using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, pp. L49-L53.

BRILLAS, E., SAULEDA, R., CASADO, J., 1997, “Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using and oxygen diffusion cathode”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, pp. 2374-2379.



- BRILLAS, E., CASADO, J., 2002, "Aniline degradation by Electro-Fenton and peróxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment", *Chemosphere*, v. 47, pp. 241-248.
- BRILLAS, E., BAÑOS, M.A., GARRIDO, J.A., 2003a, "Mineralization of herbicide 3.6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton", *Electrochimica Acta*, v. 48, pp. 1697.
- BRILLAS, E., BOYE, B., DIENG, M. M., 2003b, "General and UV-assisted cathodic Fenton treatments for the mineralization of herbicide MCPA", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, pp. E583-E589.
- BRILLAS, E., BOYE, B., SIRÉS, I. *et al.*, 2004a, "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode", *Electrochimica Acta*, v. 49, pp. 4487.
- BRILLAS, E., BAÑOS, M. A., CAMPS, S. *et al.*, 2004b, "Catalytic effect of  $\text{Fe}^{2+}$ .  $\text{Cu}^{2+}$  and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode", *New Journal of Chemistry*, pp. 314-322.
- BRILLAS, E., SIRÉS, I., ARIAS, C. *et al.*, 2005, "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode", *Chemosphere*, v. 58, pp. 399-406.
- BRILLAS, E., BAÑOS, M. A., SKOUMAL, M. *et al.*, 2007. "Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes", *Chemosphere*, v. 68, pp. 199-209.
- BUDAVARI, S., O'NEIL M. J., SMITH A. *et al.*, 1989, *The Merck index*. New Jersey: Merck & Co. Inc.
- BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C. L., HELMAN, W. P., *et al.*, 1988, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\text{HO}^\bullet / \text{O}^\bullet^-$ ) in Aqueous Solution", *Journal of Physical Chemistry*, v. 17, n. 2, pp. 517-518, 702, 706, 728.
- CANTON, C., ESPLUGAS, S., CASADO, J., 2003, "Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, pp. 139-149.

- CATURLA, F., MARTIN-MARTINEZ, J., M., MOLINA-SABIO, M. *et al.*, 1988, "Adsorption of substituted phenols on activated carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 124, pp. 528-534.
- CANTON, C, ESPLUGAS, S., CASADO, J, 2003, "Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, pp. 139-149.
- CHANG, R., 1994, *Química*, 5ª ed. Portugal, Editora McGraw-Hill de Portugal Ltda., pp. 5-6, 863.
- CHEN, J., LIU, M., ZHANG, J., *et al.*, 2003, "Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions", *Chemosphere*, v. 53, pp. 1131-1136.
- COMINELLIS, Ch., 1994, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/ combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, v. 39, pp. 1857-1862.
- DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z. *et al.*, 2005, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review", *Chemosphere*, v. 58, pp. 1049-1070.
- DEICHMANN W, KEPLINGER M. L., 1981, "Phenols and phenolic compounds". In: *Patty's industrial hygiene and toxicology*, v. 2A, New York, John Wiley and Sons, pp. 2567-2627.
- DIAGNE, M., OTURAN, N., OTURAN, M. A., 2007, "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent", *Chemosphere*, v. 66, pp. 841-848.
- DUTTA K., MUKHOPADHYAY B., HATTACHARJEE S., 2001, "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction", *Journal of Hazardous Material*, v. B84, pp. 57-71.
- ECKENFELDER, W., W., 2000, *Industrial water pollution control*. 3ª ed. USA: Editora McGraw-Hill Ltda., pp. 124, 469.

- EDELAHI, M. C., OTURAN, N., OTURAN *et al.*, 2004, "Degradation of diuron by electro-Fenton process in aqueous solution", *Environmental Chemistry Letters*, v. 1, pp. 233-236.
- ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S. *et al.*, 2002, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, v. 36, pp. 1034-1042.
- FANG, H. H. P., ZHOU, G. M., 2000. "Degradation of phenol and p-cresol in reactors", *Water Science Technology*, v. 42, pp. 237-244.
- FIEGE, H., BAYER, A. G., 1987, *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th ed. New York, VCH Publishers.
- FIESER, L.F., 1930, "An indirect method of studying the oxidation-reduction potentials of unstable systems including those from the phenols and amines", *Journal of American Chemical Society*, v. 52, pp. 5204-5241.
- FLOX, C., GARRIDO, J. A., RODRÍGUEZ, R. M. *et al.*, 2005, "Degradation of 4, 6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode", *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 3685-3692.
- FLOX, C., GARRIDO, J. A., RODRÍGUEZ, R. M. *et al.*, 2006, "Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode", *Chemosphere*, v. 64, pp. 892-902.
- FLOX, C., CABOT, P. L., CENTELLAS, F., *et al.*, 2007, "Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 75, pp. 17-28.
- FLYVBJERG, J., JORGENSEN, C., ARVIN, E. *et al.*, 1993, "Biodegradation of ortho-Cresol by a Mixed Culture of Nitrate-Reducing Bacteria Growing on Toluene", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, n. 7, pp. 2286-2292.
- FOCKEDEY, E., VAN LIERDE, A., 2002, "Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes", *Water Research*, v. 36, pp. 4169-4175.

- FRANCE. *Décret no 2001-1220 de la Présidence de la République*, du 20 décembre 2001. Relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 2000. Lagoa Santa: *Projeto da Estação de Tratamento do Parque de Material Aeronáutico de Lagoa Santa (PAMA-LS)*. Certificado de Ensaio n° 204725.
- GANDINI, D., MAHÉ, E., MICHAUD, P. A. *et al.*, 2000, "Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, pp. 1345-1350.
- GARCIA, J. G., BONETE, P., EXPÓSITO, E. *et al.*, 1998, "Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties", *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, pp. 419-426.
- GHAEMI, M., BIGLARI, Z., BINDER, L., 2001, "Effect of bath temperature on electrochemical properties of the anodically deposited manganese dioxide", *Journal of Power Sources*, v. 102, pp. 29-34.
- GLAZE, W. H., KANG, J.W., CHAPIN, D.H., 1987, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation", *Ozone Science & Engineering*, v. 9, pp. 335-352.
- GRANT, T., M., KING, C., J., 1990, "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 264-271.
- HANNA, K., CHIRON, S., OTURAN, M. A., 2005, "Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation", *Water Research*, v. 39, pp. 2763-2773.
- HANS, B. H., 1995, "Paint Stripping with Nontoxic Chemicals", *Metal Finishing*, v. 93, n. 4, pp. 34-38.
- HIDROQUÍMICA ENGENHARIA e LABORATÓRIOS Ltda, 2007. Rio de Janeiro: Certificado de Ensaio n<sup>os</sup> 109.325 e 109.326.

- HSU, Y. C., CHEN, J. H., YANG, H. C., 2007, "Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution", *Water Research*, v. 41, pp. 71-78.
- INTERMETA ENGENHARIA E CONSULTORIA. Lagoa Santa: Estudo de Tratabilidade, 13, 2001.
- IRMAK, S., YAVUZ, H. I., ERBATUR, O, 2006, "Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, pp. 243-248.
- JUANG, R.,S., TSENG, R., L., WU, F., C. *et al.*, 1996, "Liquid-phase adsorption of phenol and its derivatives on activated carbon fibers", *Separation Science and Technology*, v. 31, pp. 1915-1931.
- KAVITHA, V., PALANIVELU, K., 2004, "The role of ferrous in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol", *Chemosphere*, v. 55, pp. 1235-1243.
- KAVITHA, V., PALANIVELU, K., 2005, "Destruction of cresols by Fenton oxidation process", *Water Research*, 39, 3062-3072.
- KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KAWAMOTO, K., 2004, "Water solubility and partitioning behavior of brominated phenols", *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 23, n. 6, pp. 1386-1393.
- KUSIC H., KOPRIVANAC N., BOZIC, A. L., 2006, "Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies", *Chemical Engineering Journal*, v. 123, pp. 127-137.
- LEMASTERS, G. K., OLSEN, D. M., YIIN, J. H. *et al.*, 1999, "Male reproductive effects of solvent and fuel exposure during aircraft maintenance", *Reproductive Toxicology*, v. 13, n. 3, pp. 155-166.
- LI, X. Y., CUI, Y. H., FENG *et al.*, 2005, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes", *Water Research*, v. 39, pp. 1972-1981.
- MACIEL, R., SANT-ANNA, G. L. J., DEZOTTI, M., 2004, "Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions", *Chemosphere*, v. 57, pp. 711-719.

- MAEDA, M., ITOH, A., KAWASE, K., 2005, "Kinetics for aerobic biological treatment of o-cresol containing wastewaters in a slurry bioreactor: biodegradation by utilizing waste activated sludge", *Biochemical Engineering Journal*, v. 22, pp. 97-103.
- MARR, J.C.A., HANSEN, J.A., MEYER, J.S., *et al.*, 1998, "Toxicity of cobalt and copper to rainbow trout: application of a mechanistic model for predicting survival", *Aquatic Toxicology*, v. 43, pp. 225-238.
- MARTÍNEZ, M. J. B., AGULLÓ, J. A. M., CASTELLÓ, D. L. *et al.*, 2005. "Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials", *Carbon*, v. 43, pp. 2677-2684.
- MEHROTRA, I., KUMAR, P., GALI, V., 2003, "Treatment of phenolic wastewater using upflow anaerobic sludge blanket reactor". In: *Proceedings of National Conference on Biological Treatment of Wastewater and Waste Air*, Regional Research Laboratory (CSIR), Trivandrum, India.
- MIOMANDRE, F., SADKI, S., AUDEBERT, P. *et al.*, 2005, *Électrochimie - Des concepts aux applications*, Paris, pp. 82.
- NEUDER, H., SIZEMORE, C., KOLODY, M. *et al.*, 2003, "Molecular design of in situ phosphatizing coatings (ISPCs) for aerospace primers", *Progress in Organic Coatings*, v. 47, pp. 225-232.
- NEYENS, E., BAYENS, J., 2003, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *Journal of Hazardous Materials*, v. B98, pp. 33-50.
- NUNES, J. A., 2001, *Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais*. 3<sup>a</sup> ed. Brasil: Gráfica e Editora Triunfo Ltda, pp. 99-102.
- OTURAN M.A., PINSON J., 1992, "Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated OH radicals", *New Journal of Chemistry*, v. 16, pp. 705-710.
- OTURAN, M.A., PINSON, J., BIZOT, J. *et al.*, 1992, "Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 334, pp. 103-109.
- OTURAN, M. A., PINSON J, 1995, "Hydroxylation by Electrochemically Generated OH Radicals. Mono- and Polyhydroxylation of Benzoic Acid: Products and Isomers' Distribution", *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, pp. 13948-13954.

- OTURAN, M. A., AARON, J. J., OTURAN, N. *et al.*, 1999, "Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical methode", *Pestic. Sci.*, v. 55, pp. 558-562.
- OTURAN, M. A., 2000, "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2.4-D", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, pp. 477-478.
- OTURAN, M.A., PEIROTEN, J.-L., CHARTRIN, P. *et al.*, 2000, "Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton methode", *Environmental Science & Technology*, v. 34, pp. 3474.
- OTURAN, M. A., OTURAN, N., LAHITTE C., 2001, "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, pp. 96-102.
- OTURAN, N., OTURAN, M. A., 2005, "Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent", *Agronomy for Sustainable Development*, v. 25, pp. 267-270.
- OTURAN, M. A., BRILLAS, E., 2007, "Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications", *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 25, pp. 1-18.
- PANDOLFO, A. G., HOLLENKAMP, A. F., 2006. "Carbon properties and their role in supercapacitors", *Journal of Power Sources*, v. 157, pp. 11-27.
- PANIZZA, M., CERISOLA, G., 2005, "Application of diamond electrodes to electrochemical processes", *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 2, pp. 191-199.
- PELL, W. G., CONWAY, B. E., 2001, "Voltamery at a de Levie brush electrode as model for a supercapacitor behaviour", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 121-133.
- PENETONE CORPORATION, 2004. USA: *Material Safety Data Sheet - Formula 423*, 1-5.
- PERRON, N., WELANDER, U., 2004, "Degradation of phenol and cresols at low temperatures using a suspended-carrier biofilm process", *Chemosphere*, v. 55, pp. 45-50.

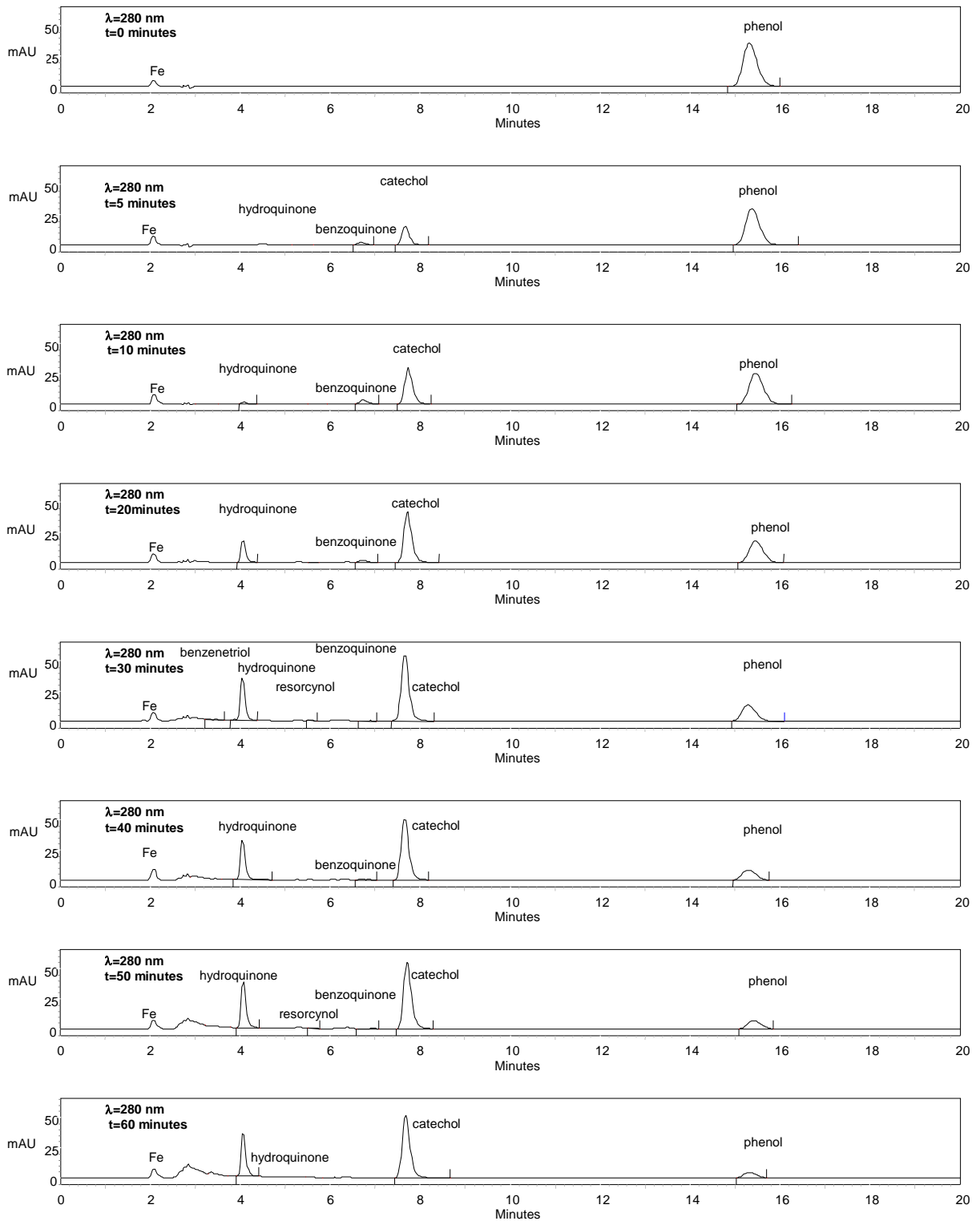
- PIGNATELLO, J.J., 1992, "Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environmental Science Technology*, v. 26, n. 5, pp. 944-951.
- PIMENTEL, M., OTURAN, N., DEZOTTI, M. *et al.*, "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, n. 1-2, pp. 140-149.
- PUMA, P. T. L., RHODES, B. S., 2002, "Chromate Content versus Particle Size for Aircraft Paints", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 36, pp. 318-324.
- QIANG, Z., CHANG, J. H., HUANG C. P., 2003, "Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes", *Water Research*, v. 37, pp. 1308-1319.
- RAJKUMAR, D., PALANIVELU, K., 2004, "Electrochemical treatment of industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n. 1-3, pp. 123-129.
- RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M., 1991, *Tratamento de água*. 5ª ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda., pp. 55-56.
- RODER, M., WOJNAÁROVITS, L., FÖLDIÁK, G. *et al.*, 1999, "Addition and elimination kinetics in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidic and alkaline solutions", *Radiation Physics and Chemistry*, v. 54, pp. 475-479.
- SÁNCHEZ, L., A, DOMÈNECH, X., CASADO, J. *et al.*, 2003, "Solar activated ozonation of phenol and malic acid", *Chemosphere*, v. 50, pp. 1085-1093.
- SANTOS, A., YUSTOS, P., QUINTANILLA, A. *et al.*, 2002, "Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, pp. 97-113.
- SHREVE, R. N., BRINK Jr, J. A., 1997, *INDÚSTRIA DE PROCESSOS QUÍMICOS*. 4ª ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S. A., pp. 341, 355.
- SIRÉS, I., GARRIDO, J. A., RODRÍGUEZ, R. M. *et al.*, 2007a, "Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 382-394.



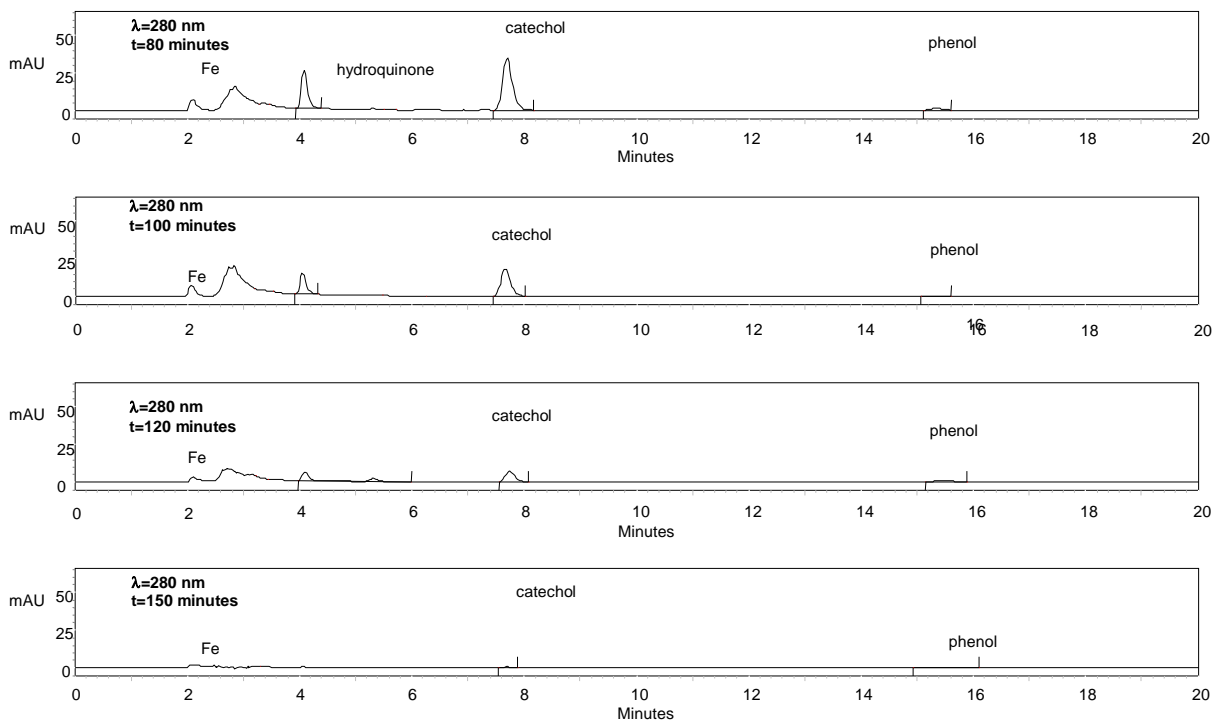
- SIRÉS, I., OTURAN, N., OTURAN, M. A. *et al.*, 2007b, “Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 5493-5503.
- SKOUMAL, M., CABOT, P., CENTELLAS, F *et al.*, 2006. “Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, pp. 228-240.
- SOLOMONS, T. G., 1996, *Química Orgânica*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC Livros técnicos e Científicos Editora S. A., v. 2, pp. 279, 636-637.
- TORRES, R. A., TORRES, W., PERINGER, P. *et al.*, 2003. “Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment”, *Chemosphere*, v. 50, pp. 97-104.
- TRYBA, B., MORAWKSKY, A. W., INAGAKI, M. *et al.*, 2006, “The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>. Fe-TiO<sub>2</sub> and Fe-C-TiO<sub>2</sub> photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, pp. 86-92.
- TÜRK, H., ÇIMEN, Y, 2005, “Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butylhydroperoxide catalyzed by cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture and formation of an unusual product 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 234, n. 12, pp. 19-24.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 161 - Phenol. In: International Programme on Chemical Safety, 1994.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 168 - Chresol. In: International Programme on Chemical Safety, 1995.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 164 - Methylene chloride. In: International Programme on Chemical Safety, 1996.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION, WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2,4,6-tribromophenol and other simple brominated phenols. In: Concise International Chemical Assessment Document 66, 2005.

- VIDIC, R.D., SUIDAN, M.T., BRENNER, R.C., 1993, "Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium", *Environmental Science & Technology*, v. 27, pp. 2079-2085.
- WANG, K. H., HSIEH, Y. H., CHEN, L. J., 1998, "The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols", *Journal of Hazardous Materials*, v. 59, n. 2-3, pp. 251-260.
- WU, M. S., CHIANG, P. C. J., 2006, "Electrochemically deposited nanowires of manganese oxide as an anode material for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, v. 8, pp. 383-388.
- ZAREIE, M. H., KÖRBAHTI, B. K., TANYOLAÇ, A., 2001, "Non-passivating polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl", *Journal of Hazardous Materials*, v. B87, pp. 199-212.
- ZAZO, J. A., CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F. *et al.*, 2005, "Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent", *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 23, pp. 9295 -9302.
- ZHENG, Y., HILL, D. O., KUO, C. H., 1993, "Destruction of cresols by chemical oxidation", *Journal of hazardous materials*, v. 34, n. 2, pp. 245-260.
- ZHOU, G. M., HERBERT, H. P., 1997, "Co-degradation of phenol and m-cresol in a uasb reactor", *Bioresource Technology*, v. 61, pp. 47-52.

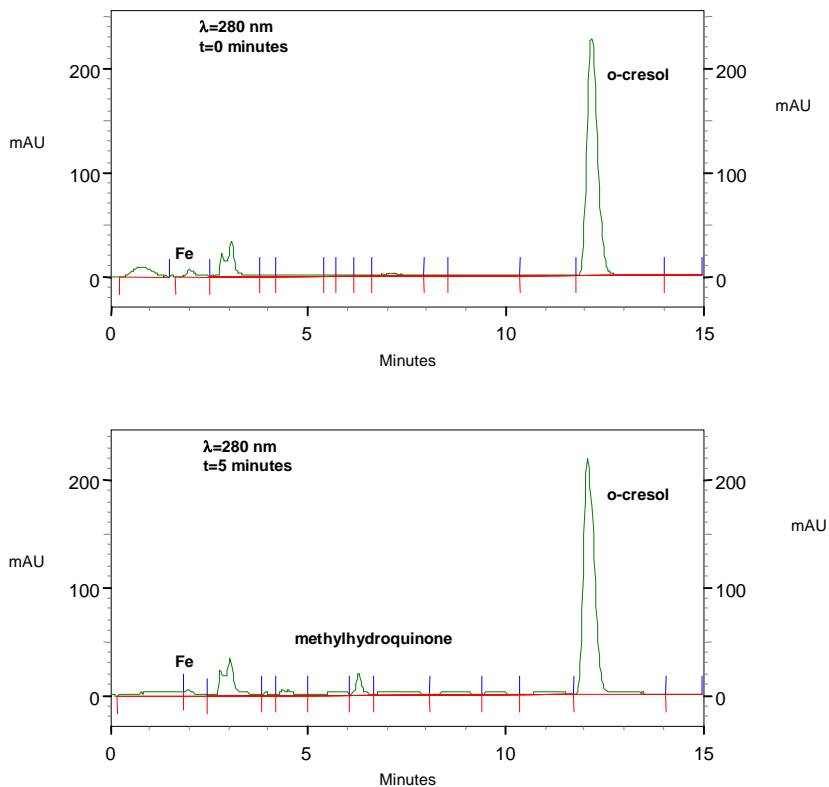
## Anexo



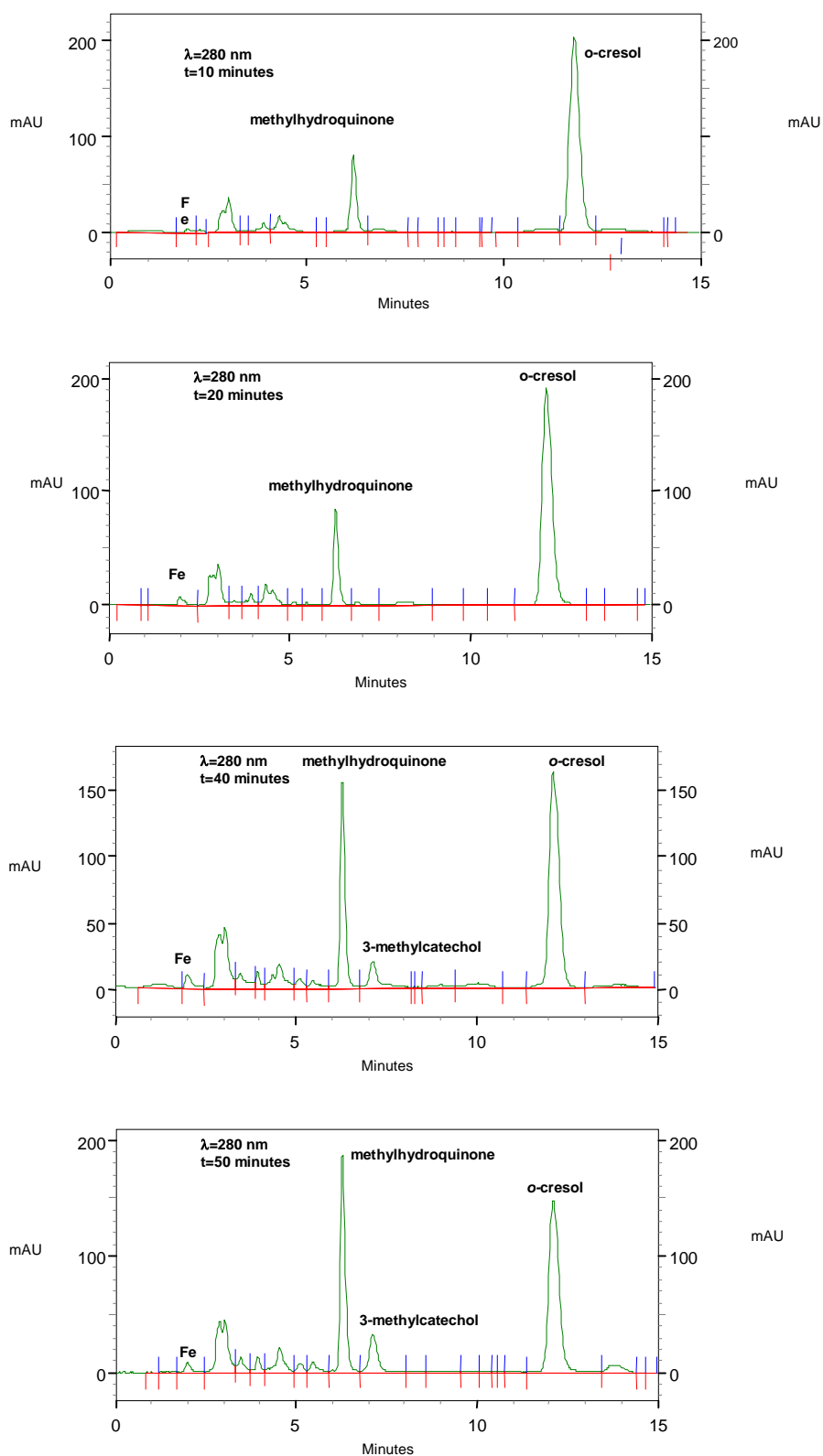
**Figura 37.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios iniciais dos experimentos apresentados nas figuras 19 (■) e 21.



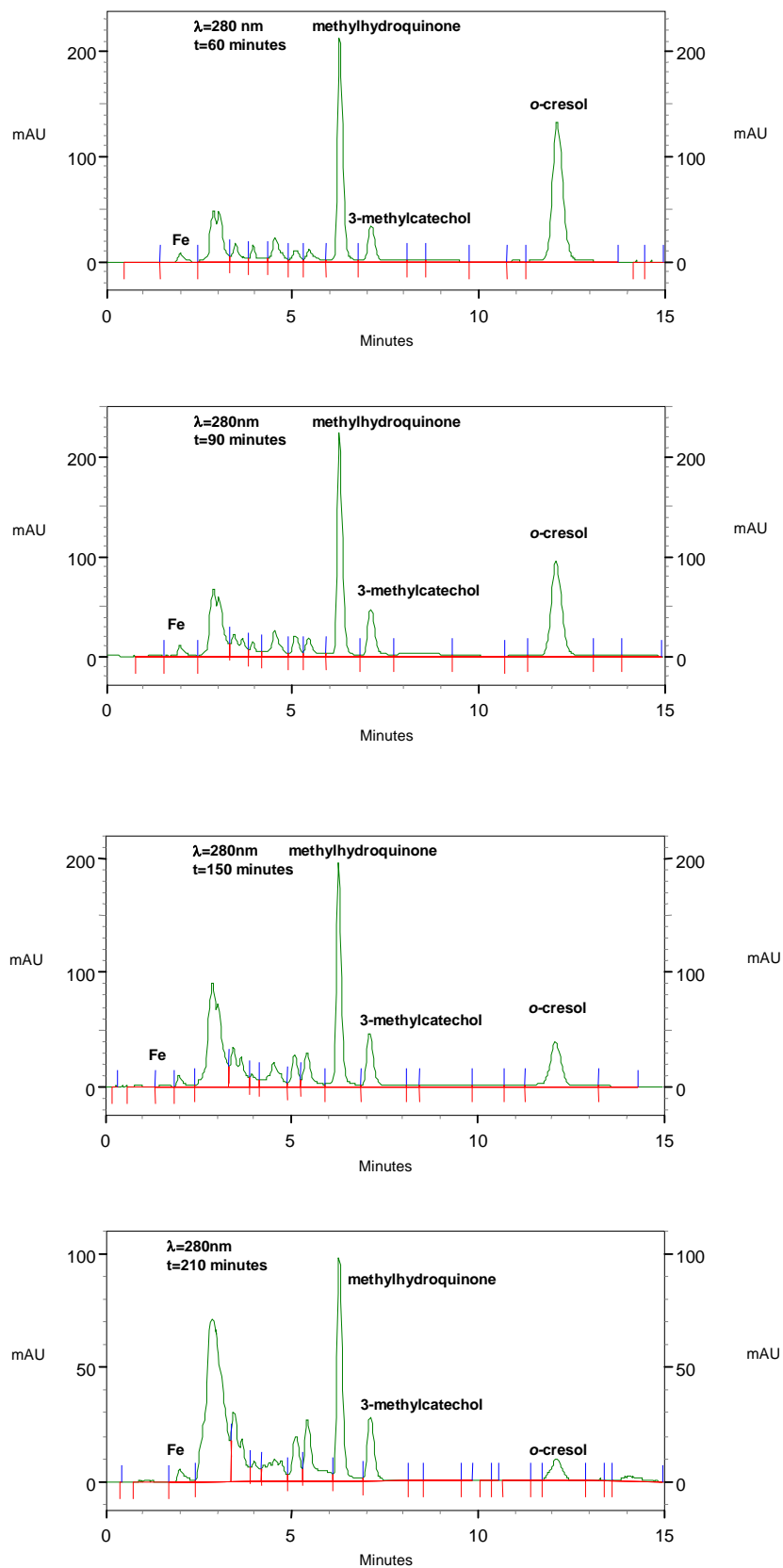
**Figura 38.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios finais dos experimentos apresentados nas figuras 19 (■) e 21.



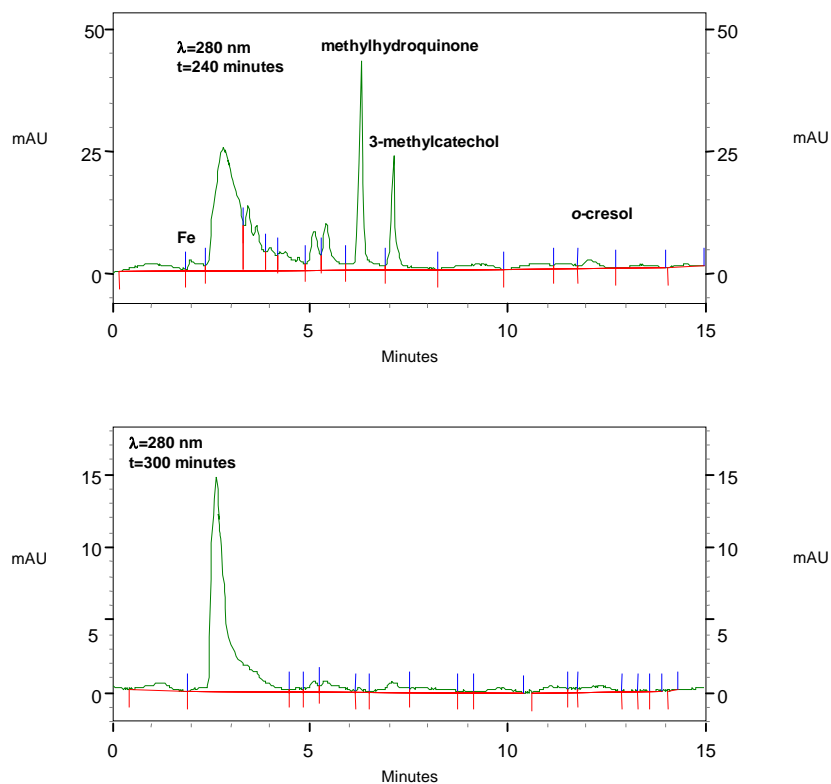
**Figura 39.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) no início dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23.



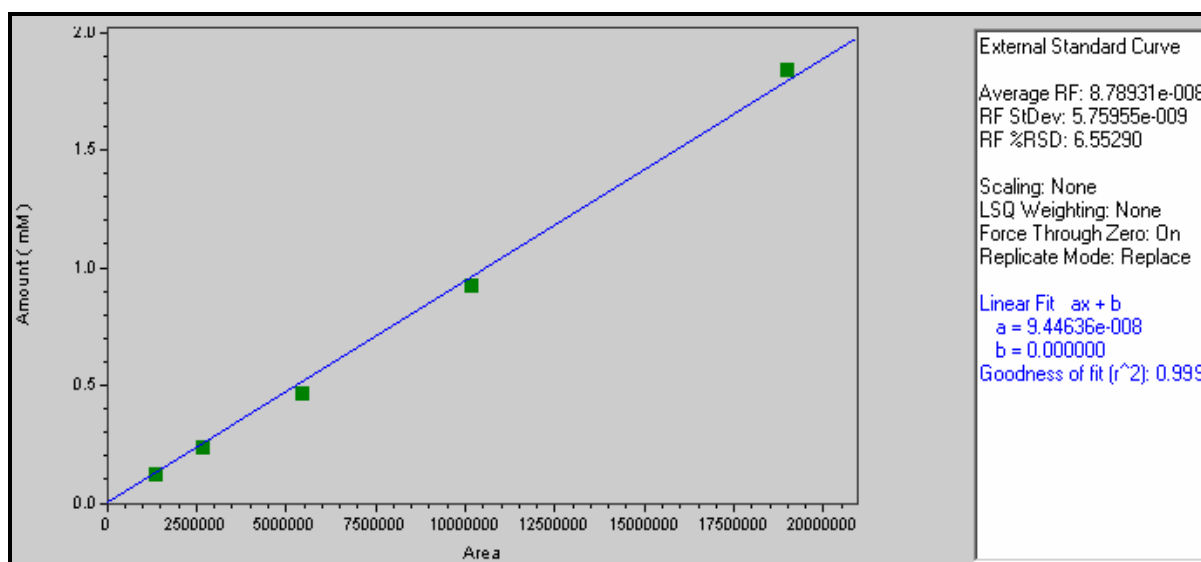
**Figura 40.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios iniciais dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23.



**Figura 41.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios intermediários dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23.



**Figura 42.** Cromatogramas de fase reversa obtidos no CLAD (detecção à 280 nm) nos estágios finais dos experimentos apresentados nas figuras 20 (■) e 23.



**Figura 43.** Curva de calibração do fenol usada nos experimentos.

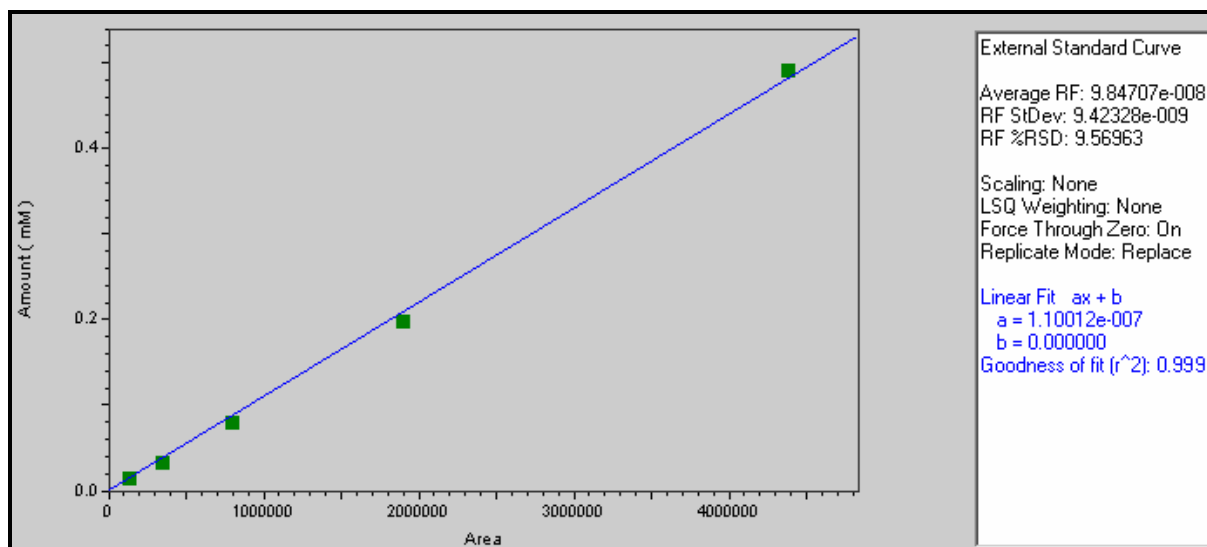



Figura 44. Curva de calibração do *o*-cresol usada nos experimentos.



**MATERIAL SAFETY DATA SHEET**

Penetone® Corporation, 700 Gotham Parkway, Carlstadt, NJ 07072

---

**FORMULA 423**

Page: 1 of 5  
 Date Prepared: February 23, 2004  
 MSDS No.: 3262-4020

---

**SECTION 1 PRODUCT IDENTIFICATION & EMERGENCY INFORMATION**

---

PRODUCT NAME: FORMULA 423  
 GENERAL USE: Heavy duty paint stripper and coating remover  
 PRODUCT DESCRIPTION: Paint stripper  
 GENERIC INGREDIENTS: Methylene chloride, cresols, phenol, water, and surfactant

---

**EMERGENCY TELEPHONE NUMBERS: PENETONE 201-567-3000  
 CHEMTREC 800-424-9300**

---

**SECTION 2 HAZARDOUS INGREDIENT SECTION**

---

This product is hazardous as defined in 29 CFR1910.1200.

OSHA HAZARD: CORROSIVE

OSHA HAZARDOUS INGREDIENTS

	CAS#	EXPOSURE LIMITS 8 hrs. TWA (ppm)		Supplier
		OSHA PEL	ACGIH TLV	
Methylene chloride	75-09-2	25 (125 STEL)	50	---
Cresol	1319-77-3	5 (skin)	5 (skin)	---
Phenol	108-95-2	5 (skin)	5 (skin)	---

Figura 45. Composição química básica dos removedores usados nos processos de remoção de tinta de aeronaves do Comando da Aeronáutica.



## APÊNDICE

		<b>LES FEUTRES</b>	
		<p>Ce matériau est le plus efficace des isolants pour fours à hautes températures.</p> <p>Très faible inertie thermique : rapidité de refroidissement Pas de couplage avec les courant d'induction moyenne fréquence (en dessous de 12 Khz) Le feutre de graphite (RVG) est spécialement recommandé pour les très hautes températures et dans les fours sous vide rapide. Il est également conseillé pour les installations traitant des produits de haute pureté.</p>	
			
<b>FEUTRE DE CARBONE : RVC2000 ,RVC4000 ET FEUTRE DE GRAPHITE : RVG2000 , RVG 4000 EXISTENT EN 2 EPAISSEURS</b>			
DIMENSIONS		RVC OU RVG 2000	RVC OU RVG 4000
Epaisseur	mm	6	12
Tolérance sur épaisseur	mm	4,80-6,40	10,40-12
Largeur	mm	1240	1240
Longueur minimum 1 rouleau	m	32	16
CARACTERISTIQUES		FEUTRE DE CARBONE	FEUTRE DE GRAPHITE
Précurseur : fibres de viscosse			
Densité	g/cm <sup>3</sup>	0,088	0,088
Poids	m <sup>2</sup> /g	RVC 2000 = 525 RVC 4000 = 1050	RVG 2000 = 512 RVG 4000 = 1024
Teneur en carbone	%	99	99,9
Taux de cendres	%	0,25	0,02
Absorbtion d'eau en humidité relative 90%	% poids	1	nul
Retrait à 3000°C linéaire	%	1	nul
Chaleur spécifique :	20°C	0,712	0,712
	1400°C	1,675	1,675
Emissivité		0,99	0,99
Température de sublimation	°C	3600	3600
Pression de vapeur :	2270°C	1	1
	2440°C	10	10
	2620°C	100	100
Surface spécifique	m <sup>2</sup>	0,6	0,7
Température de traitement	°C	1400	2500

**Figura 46.** Propriedades de eletrodos porosos da Carbone Lorraine.

Material	Company	Type	Porosity		Mean pore diameter		Specific surface area		Method	Apparent electrical resistivity
			Value	Method <sup>d</sup>	Value/ $\mu\text{m}$	Method <sup>d</sup>	Value/ $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	Value/ $\Omega \text{m}$		
Ni foam <sup>2</sup>	Sorapec	G100	0.973	Ni density	$4 \times 10^{-4}$	Ergun	9000-40000	Ergun-BET	(1.04–1.32) $\times 10^{-5}$	
Ni foam <sup>2</sup>	Sorapec	G100	0.973	Unknown	$3.3 \times 10^{-4}$	Permsametry	11907–11853	Permsametry		
Ni foam <sup>6</sup>	Dunkop Aviation Ltd.	Reims t.45	0.87	Unknown	$7.9 \times 10^{-4}$		4400	Electrochemical		
Graphite felt <sup>25</sup>	Le Carbons-Lorraine	RVG 3000	0.95	Unknown	$5.3 \times 10^{-4}$		6600	Unknown	$3.5 \times 10^{-3}$ (4.7–6.9) $\times 10^{-3}$	
RVC foam <sup>8</sup>	SIGRI	G100	0.97	Unknown	$1.52 \times 10^{-4}$		24000-60000	Filamentary analogy-BET		
Carbon felt <sup>8</sup>	SIGRI	Sigratherm GFD 5	0.95	Unknown	$1.72 \times 10^{-4}$		21818	Filamentary analogy	7.14 $\times 10^{-3}$	
Carbon felt <sup>9</sup>	SIGRI	Unknown	0.94	Apparent and true density	$1.19 \times 10^{-4}$		31000	Filamentary analogy		
Carbon felt <sup>10</sup>	Le Carbons-Lorraine	RVC 1000			$2.57 \times 10^{-4}$		15000	Filamentary analogy	2.4 $\times 10^{-1}$ <sup>a</sup>	
		RVC 2000			$1.60 \times 10^{-4}$		23500	Filamentary analogy		
Carbon felt <sup>11</sup>	Fiber Materials	RVC 4000	0.86	C density	$1.56 \times 10^{-4}$		11000	Filamentary analogy	2.7 $\times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	
		CH (0.175)	0.90		$2.04 \times 10^{-4}$		8800	Filamentary analogy		
Carbon felt <sup>27</sup>	Amoco Thorne Mat VMA	CH (0.25)	0.98	Unknown	$6.37 \times 10^{-4}$					
Carbon felt (present work)	Le Carbons-Lorraine	RVC 4002	0.84	Apparent and true density	$2.94 \times 10^{-4}$	Ergun	33684 <sup>b</sup>	Filamentary analogy	2.7 $\times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	
			0.984	Simulation	$0.12 \times 10^{-4}$	Filamentary analog	22100-22700	Ergun		

<sup>a</sup> Calculated from its data. <sup>b</sup> Calculated with porosity provided by mercury porosimetry. <sup>c</sup> Calculated with porosity provided by RTD modelling. <sup>d</sup> Value for the short direction. <sup>e</sup> Value for the long direction.

**Figura 47.** Propriedades de materiais usados como eletrodos tridimensionais (GARCIA *et al.*, 1998).

## GLOSSÁRIO

**Água residual/efluente** – Qualquer água cuja qualidade tenha sido afetada adversamente pela influência antropogênica. Engloba os líquidos gerados por residências domésticas, propriedades comerciais, indústrias e/ou atividades agrícolas, podendo abranger um largo escopo de contaminantes potenciais em diversas concentrações.

**Carbono orgânico total (COT)** – Análise química que mede a concentração de carbono presente nos compostos orgânicos.

**Composto fenólico/fenóis** – Compostos que têm um grupo hidroxila diretamente ligado a um anel benzênico cíclico ou policíclico. O fenol é o nome particular do hidroxibenzeno e também o nome geral da família de compostos derivados do hidroxibenzeno.

**Decapagem** – É o processo de remoção de tinta, realizado em toda aeronave, visando à verificação da existência de pontos de corrosão na estrutura e manutenção da segurança.

**Índice de fenóis totais** – Análise química que utiliza o método colorimétrico do 4-aminoantipirina capaz de detectar fenol, fenóis *orto* e *meta* substituídos e, sob condições específicas de pH, fenóis *para* substituídos onde o grupo substituinte é o um radical alquila, arila, nitro, benzoíla, nitroso ou aldeído.

**Padrão de lançamento** – Condições e padrões de emissão definidos pelos órgãos ambientais para o controle de lançamentos de efluentes no corpo receptor. Corresponde à concentração máxima de um parâmetro na tubulação de lançamento do efluente, sendo vedada qualquer diluição.

**Parque de Material Aeronáutico** – Organizações militares que atuam com atividades industriais destinadas à manutenção das aeronaves do Comando da Aeronáutica.

**Processos Oxidativos Avançados** – Tecnologias químicas de produção de radicais com alto poder oxidante (radical hidroxil -  $\bullet\text{OH}$ ), visando à degradação e ou mineralização de compostos orgânicos tóxicos.