



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS – PPGCN  
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA  
CASTANHA DE CAJU USANDO PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE  
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

*EDNA MARIA SILVA OLIVEIRA*

*MOSSORÓ - RN  
FEVEREIRO/2014*

**EDNA MARIA SILVA OLIVEIRA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA  
CASTANHA DE CAJU USANDO PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE  
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suely Souza Leal de Castro.

*MOSSORÓ - RN  
FEVEREIRO/ 2014*

**Catálogo da Publicação na Fonte.  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Oliveira, Edna Maria Silva

Tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju usando processos eletroquímicos de oxidação avançada. / Edna Maria Silva Oliveira. – Mossoró, RN, 2015.

84p.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suely Souza Leal de Castro.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais

1. Efluente da castanha de caju. 2. Tratamento eletroquímico, degradação eletrocatalítica. I. Castro, Suely Souza Leal de . II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 541.37

**EDNA MARIA SILVA OLIVEIRA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA  
CASTANHA DE CAJU USANDO PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE  
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Dissertação apresentada à Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN como um dos pré-requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais no ano de 2014.

*Aprovado em 27 de fevereiro de 2014*

*BANCA EXAMINADORA*



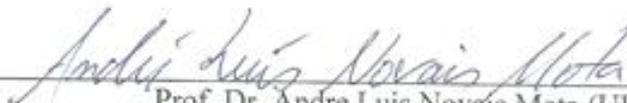
Prof. Dr. Suely Souza Leal de Castro (UERN)  
Orientadora



Dr. Thiago Mielte Brito Ferreira Oliveira (UERN)  
Examinador



Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle (UFRN)  
Examinador



Prof. Dr. Andre Luis Novais Mota (UFERSA)  
Examinador

Mas os que esperam no Senhor renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão. Is 40:31

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de vida, pela força e pelos ensinamentos de amor e paz.

Aos meus pais, Edson e Maria das Mercês. Aos meus irmãos, Edvânia, Edilene, Edvanise e Eder. Aos meus sobrinhos Sávio, Ana Carolina e Laís, pelo incentivo e compreensão dedicados ao longo de minha vida.

À Professora Dra. Suely Souza Leal de Castro pelas sugestões e oportunidade para realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitl pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

À Professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves pelo seus esclarecimentos e suas colocações.

À Professora Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta pela doação dos ADE.

Aos companheiros de trabalho e discussões, Crislânia, Rodrigo e Thiago. Muito obrigado! Foi uma honra!

A Francisco Rodrigo Silva pelo apoio nos momentos de dificuldade.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica que contribuíram para realização das análises. Em especial, a Francisco Rodrigo, Crislânia Moraes e Maykon Janderson.

À USIBRAS pelo fornecimento das amostras de efluentes.

À CAPES pelo suporte financeiro.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

OBRIGADA.

## RESUMO

A ampla produção das indústrias de beneficiamento da castanha de caju (IBCC) gera um resíduo rico em compostos fenólicos provenientes do processo de obtenção da amêndoa da castanha de caju (ACC) e do líquido da casca da castanha de caju (LCC). O descarte ou reuso desses efluentes, sem tratamento adequado, podem causar sérios problemas ambientais e de saúde, pois estes resíduos, em sua maioria, são tóxicos e refratários aos tratamentos comumente utilizados, requerendo o uso de tecnologias de tratamento mais eficientes. Durante o processo de oxidação eletroquímica são produzidos  $\cdot\text{OH}$  e  $\cdot\text{Cl}$  que são responsáveis pela degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, além de ter como vantagem a não utilização de agentes químicos. A proposta deste trabalho foi avaliar o desempenho dos ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) e do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) no tratamento de efluentes brutos gerados na produção da ACC e do LCC, visando o desenvolvimento de uma metodologia capaz de remover ou reduzir a concentração dos compostos a níveis aceitáveis para a disposição no meio ambiente ou para o seu reuso. Durante as eletrólises foram monitorados os potenciais da célula e do eletrodo, pH, CE, OD e DQO e a eficiência do processo foi avaliada em termos de remoção de DQO e de fenóis totais, e consumo energético. A caracterização das amostras antes da eletrólise mostrou que a DBO e as concentrações de  $\text{NO}_3^-$ , fósforo total e fenóis totais encontram-se acima do permitido pela Legislação Brasileira (CONAMA 430/2015) para o descarte no ambiente, mostrando a necessidade de seu tratamento antes de serem lançados nos corpos receptores ou de serem reutilizados, e que a DQO é elevada, indicando que a carga de matéria orgânica e inorgânica não biodegradável também é significativa na amostra. Dentre os processos de remoção de DQO do efluente da IBCC, o material eletrodico que apresentou o melhor desempenho foi o ânodo não-ativo de DDB, com uma densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas de tratamento. Para a remoção da DQO usando ADE o melhor desempenho foi obtido quando a densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  foi utilizada. A temperatura favoreceu a cinética das reações quando o ADE foi utilizado, mas quando o eletrodo de DDB foi usado a cinética não foi favorecida. O conhecimento da condutividade e do pH também foi relevante para o desenvolvimento do trabalho. A condutividade por garantir o fluxo de corrente e um menor consumo energético; e o pH porque indica quais espécies oxidantes foram formadas a partir da eletrogeração de cloro ativo. As remoções de DQO e fenóis totais mostraram que a degradação eletroquímica dos compostos fenólicos presentes nos efluentes da IBCC é um método eficiente.

Palavras-chave: efluente da castanha de caju, tratamento eletroquímico, degradação eletrocatalítica, eletrooxidação, ânodos dimensionalmente estáveis e diamante dopado com boro.

## ABSTRACT

The large production of cashew nut processing industries (CNPI) generates a residue rich in phenolic compounds from the process of obtaining almond cashew nuts (ACN) and the liquid from the bark of cashew nuts (LCN). The disposal or reuse of sewage, untreated, can cause serious health and environmental problems because these wastes, mostly, are toxic and resistant to commonly used treatments, requiring the use of more efficient treatment technologies. During the electrochemical oxidation process are produced  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{Cl}$  that are responsible for the degradation of recalcitrant organic compounds, besides having the advantage of not using chemicals. The purpose of this study was to evaluate the performance of dimensionally stable anodes (DSA) and boron doped diamond (BDD) electrode in the treatment of raw wastewater generated in the production of ACN and LCN, to develop a methodology capable of removing or reduce the concentration of the compounds to acceptable levels for the disposal on the environment or its reuse. During the electrolysis were monitored potential of the cell and electrode, pH, EC, DO and COD and process efficiency was evaluated in terms of COD removal and total phenols, and energy consumption. The characterization of the samples before electrolysis showed that the BOD and concentrations of  $\text{NO}_3^-$ , total phosphorus and total phenols are above those permitted by Brazilian legislation (CONAMA 430/2015) for disposal on the environment, showing the need for treatment before being introduced in the receiving bodies or be reused, and that COD is high, indicating that the loading of non-biodegradable organic and inorganic matter is also significant in the sample. Among the COD removal processes effluent CNPI, the electrode material that showed the best performance was non-active anode of BDD with an applied current density of  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  for two hours treatment. For removal of COD using DSA the best performance was obtained when the applied current density  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  was used. The temperature promoted the reaction kinetics when the DSA was used, but when the BDD was used, the kinetics has not been promoted. The knowledge of conductivity and pH was also relevant to the development work. The conductivity for ensuring current flow and lower energy consumption; and the pH because it indicates which oxidizing species were formed from the active chlorine electrogeneration. The removal of COD and total phenols showed that the electrochemical degradation of phenolic compounds present in the effluent CNPI is an efficient method.

Keywords: cashew-nut shell liquid, electrocatalytic degradation, electrooxidation, dimensionally stable anodes and boron-doped diamond.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Imagem conceitual da castanha do caju.....	16
Figura 2	Líquido da casca da castanha de caju.....	19
Figura 3	Principais constituintes do líquido da castanha de caju.....	20
Figura 4	Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.....	21
Figura 5	Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais.....	22
Figura 6	Oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. R: composto orgânico, R <sup>+</sup> : composto orgânico oxidado, E: reagente, R <sub>2</sub> : oxidante e E <sup>•</sup> : oxidante radicalar.....	26
Figura 7	Esquema do mecanismo de oxidação anódica de compostos orgânicos. (1) eletrólise da água formando radicais hidroxila; (2) evolução de oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (3) formação de óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação; (4) evolução de oxigênio por decomposição química dos óxidos de metal superiores; (5) oxidação dos compostos orgânicos, R, via radicais hidroxila sobre ânodos de alto poder de oxidação; (6) oxidação dos compostos orgânicos, R, via óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação.....	29
Figura 8	Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm.....	31
Figura 9	Esquema do mecanismo de reação de desprendimento de cloro.....	32
Figura 10	Mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo. (a) Oxidação indireta reversível com cloro ativo (gas cloro, ácido hipocloroso ou hipoclorito) eletrogerado a partir da oxidação de íons cloreto presente no efluente tratado; (b) Transferência eletrônica direta entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo; e (c) Oxidação indireta irreversível por meio de radicais.....	33
Figura 11	Esquema representativo dos níveis energéticos de materiais condutores, semicondutores e não condutores.....	34
Figura 12	Mecanismo simplificado de fotoativação do catalisador.....	35
Figura 13	Diagrama esquemático dos potenciais para os vários processos de redução ocorridos na superfície de TiO <sub>2</sub> a pH 7.....	37
Figura 14	Local de coleta do efluente da Industria de Beneficiamento da Castanha de Caju.....	45
Figura 15	Equipamentos utilizados para obter a caracterização físico-química da amostra (A) Medidor multipamétrico (B) Turbidímetro (C) Bloco digestor (D) Espectrofotômetro de UV-visível.....	46
Figura 16	(A) Potenciostato/Galvanostato utilizado para obtenção das curvas de polarização e de voltametria cíclica. (B) Célula eletroquímica convencional	47
Figura 17	Sistema de eletrólise: (A) fonte de Alimentação, (B) eletrodos de DDB ou ADE, (C) barra magnética, (D) agitador magnético e (E)	

	Termômetro.....	47
Figura 18	Eletrodos utilizados como ânodo no tratamento eletroquímico dos efluentes da IBCC.....	48
Figura 19	Voltametria cíclica do ADE e do eletrodo de DDB em solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> .....	53
Figura 20	Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre a porcentagem de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC utilizando o ADE..	54
Figura 21	Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre o potencial do ânodo em função do tempo durante a eletrólise do efluente da IBCC utilizando o ADE a 25 °C.....	55
Figura 22	Efeito da densidade de corrente sobre a redução da DQO e a concentração de OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da IBCC a 25 °C utilizando o ADE.....	56
Figura 23	Variação da DQO e OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju em densidade de corrente de 100mA cm <sup>-2</sup> a 25 °C e 40 °C ânodo de ADE.....	58
Figura 24	Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre a porcentagem de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC utilizando o DDB	59
Figura 25	Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre o potencial do ânodo em função do tempo durante a eletrólise do efluente da IBCC utilizando ânodo de DDB.....	60
Figura 26	Efeito da densidade de corrente sobre a redução da DQO e a concentração de OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da IBCC à 25 °C utilizando DDB.....	61
Figura 27	Variação da DQO e OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju em densidade de corrente de 100 mA cm <sup>-2</sup> , a 25 °C e 40 °C, usando ânodo de DDB.....	61
Figura 28	Variação de pH e da concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise usando (A) ADE e (B) DDB em densidades de corrente de 20, 50 e 100 mA cm <sup>-2</sup> e 25 °C.....	63
Figura 29	Variação de pH durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC em 100 mA cm <sup>-2</sup> usando o ADE e o eletrodo de DDB a 25 e 40°C.....	64
Figura 30	Variação de íons cloreto durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC em 100 mA cm <sup>-2</sup> com o ADE e o eletrodo de DDB, a 25 °C e 40 °C...	65
Figura 31	Espectros de absorção na região do UV-visível do efluente da IBCC monitorado durante 6 horas de eletrólise em densidades de corrente de (A) 20, (B) 50 e (C) 100 mA cm <sup>-2</sup> , à 25 °C, utilizando o ADE.....	67
Figura 32	Espectros de absorção na região do UV-visível do efluente da IBCC monitorado durante 6 horas de eletrólise em densidades de corrente de (A) 20, (B) 50 e (C) 100 mA cm <sup>-2</sup> , à 25 °C, utilizando o eletrodo de DDB.....	68

Figura 33	Espectros de absorção na região do UV-visível, da solução de cardanol.....	69
Figura 34	Espectros de absorção na região do UV-visível da solução de Cardanol $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl como eletrólito suporte, monitorados durante 6 horas de eletrólise na densidade de corrente de $100 \text{ mA cm}^{-2}$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	70
Figura 35	Remoção da concentração de fenol em função do tempo de tratamento eletroquímico do efluente da IBCC usando ânodo de ADE e DDB.....	71
Figura 36	Turbidez do efluente da IBCC antes e após o tratamento eletroquímico na densidade de corrente de $100 \text{ mA cm}^{-2}$ e na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , usando ADE e eletrodo de DDB.....	72
Figura 37	Resultados das medidas de turbidez da amostra bruta do efluente da IBCC e após passar pelo tratamento eletroquímico em diferentes densidades de corrente e temperatura.....	72
Figura 38	Porcentagem de DQO e o efeito da densidade de corrente aplicada no consumo energético em função do tempo de eletrólise do efluente da IBCC, usando o eletrodo de ADE e DDB.....	74

## LISTA DE TABELA

Tabela 1	Potencial redox de alguns agentes oxidantes.....	26
Tabela 2	Sistemas típicos de Processo Oxidativos Avançados .....	26
Tabela 3	Poder oxidante de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido.....	34
Tabela 4	Resultados das análises físico-químicas das amostras do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju antes e depois do tratamento eletroquímico.....	51
Tabela 5	Potencial da cela durante as eletrólises monitoradas durante as 6 h de eletrólises nas diferentes densidades de corrente utilizando os eletrodos de ADE e DDB.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ACC - Amêndoa da castanha de caju
- ADE<sup>®</sup> - Ânodos dimensionalmente estáveis
- APHA - American Public Health Association
- BC - Banda de condução
- BV - Banda de valência
- CE<sub>v</sub> - Consumo energético
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
- DDB - Diamante dopado com boro
- DQO - Demanda química de oxigênio
- $\Delta E_c$  - Média do potencial aplicado
- EC - Eficiência de corrente
- IBCC - Indústria de beneficiamento da castanha de caju
- LCC - Líquido da casca da castanha de caju
- OD - Oxigênio dissolvido
- EPOA - Processos eletroquímicos de oxidação avançada
- POA - Processos oxidativos avançados
- RDCI - Reação de desprendimento de cloro
- RDO - Reação de desprendimento de oxigênio
- UV-visível - Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	16
2.1 Efluentes da Industria de beneficiamento da castanha de caju.....	16
2.1.1 Histórico da ACC e LCC.....	16
2.1.2 Processo de beneficiamento da castanha de caju.....	17
2.1.3 Efluentes gerados durante o beneficiamento da castanha de caju.....	18
2.1.4 Composição e propriedades antioxidantes do líquido da casca da castanha de caju.....	20
2.1.5 Tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju.....	21
2.2 Processos eletroquímicos de oxidação avançada.....	25
2.2.1 Fundamentos dos processos eletroquímicos de oxidação avançada.....	25
2.2.1.1 Reações de desprendimento de oxigênio.....	30
2.2.1.2 Reações de desprendimento de cloro.....	30
2.2.1.3 Reações em meio ácido e meio básico.....	33
2.2.2 Efeito do catalisador nos processos eletroquímicos de oxidação avançada.....	34
2.2.2.1 Ânodo Dimensionalmente Estáveis.....	37
2.2.2.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.....	39
2.2.3 Vantagens dos processos eletroquímicos de oxidação avançada.....	41
2.3 Degradação eletroquímica de compostos fenólicos.....	41
2.4 Parâmetros de avaliação do processo de tratamento eletroquímico.....	43
<b>3 OBJETIVO</b> .....	44
3.1 Geral.....	44
3.2 Específico.....	44
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	45
4.1 Amostras de efluente, reagentes e soluções.....	45
4.2 Instrumentação.....	46
4.2.1 Instrumentação usada na caracterização físico-química.....	46
4.2.2 Construção das curvas de voltametria cíclica.....	46
4.2.3 Experimentos de eletrólise.....	47
4.3 Procedimento experimental.....	48
4.3.1 Caracterização físico-química.....	48
4.3.2 Construção das curvas de voltametria cíclica.....	49

4.3.3 Tratamento eletroquímico do efluente da IBCC.....	49
4.3.3.1 Preparação e limpeza dos eletrodos.....	49
4.3.3.2 Experimentos de eletrólise.....	49
4.3.4 Calculo do consumo energético.....	50
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
5.1 Caracterização físico-química do efluente da IBCC antes e após o tratamento eletroquímico.....	51
5.2 Medidas de voltametria cíclica.....	52
5.3 Tratamento eletroquímico do efluente da IBCC usando ADE e DDB.....	53
5.3.1 Influência da densidade de corrente aplicada e da temperatura na remoção da DQO e na evolução de oxigênio.....	53
5.3.1.1 Ânodo dimensionalmente estável.....	53
5.3.1.2 Eletrodo de diamante dopado com boro.....	58
5.3.2 Formação de espécies intermediárias de cloro ativo.....	62
5.3.3 Espectros de absorção na região do UV-visível do efluente da IBCC.....	66
5.3.4 Monitoramento da concentração de fenóis totais durante o tratamento eletroquímico.....	70
5.3.5 Remoção da turbidez do efluente da IBCC.....	71
5.3.6 Estimativa de consumo energético.....	73
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais podem causar sérios problemas ambientais e de saúde se forem lançados em corpos aquáticos ou reutilizados sem tratamento prévio adequado. Estes efluentes apresentam compostos orgânicos que, em sua maioria, são tóxicos e refratários aos tratamentos comumente usados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) e de água (ETA), demandando a utilização de tecnologias mais eficientes. Este é o caso da indústria de beneficiamento da castanha de caju (IBCC), que produz uma quantidade significativa de efluentes ricos em compostos fenólicos.

Desta forma, é de fundamental importância o desenvolvimento de tecnologias que reduzam a concentração destes compostos poluentes para níveis aceitáveis para a disposição no meio ambiente ou para o seu reuso; que sejam suficientemente rápidas para atender à intensa atividade produtiva da indústria e, portanto, o grande volume de resíduos gerados; mas que também sejam economicamente viáveis para as empresas.

As principais tecnologias atualmente empregadas para a redução de compostos fenólicos na IBCC são os processos biológicos, que apresentam inconvenientes como a necessidade de grandes áreas para implantação e elevado tempo de residência para se conseguir resultado significativo; a geração de consideráveis quantidades de lodo residual, o qual, por si próprio, requer tratamento; além do fato que concentrações elevadas de compostos aromáticos fenólicos podem inibir a atividade dos micro-organismos, sendo necessário a utilização de um pré-tratamento, geralmente físico-químico (EL-GOHARY *et al.*, 2009).

Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA), que se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente potentes e não seletivos, como os radicais hidroxila, capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, surgem como uma alternativa promissora. Dentre os POA, os processos eletroquímicos (EPOA) são eficientes e ambientalmente compatíveis, uma vez que os elétrons atuam como um reagente limpo, versátil e eficiente; são processos facilmente automatizados, com boa relação custo-benefício e que eliminam a necessidade de transporte, estocagem e manuseio de produtos químicos, além da facilidade de controle do processo operacional e da rapidez (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006) quando comparados com outros métodos de tratamento convencionais. Os processos físicos somente mudam os contaminantes de fase, os biológicos necessitam de grande área ocupacional e de elevado tempo de tratamento, e os processos químicos envolvem o uso de produtos tóxicos. Além disso, os processos biológicos e químicos geram o lodo residual.

Pesquisas realizadas nos últimos anos têm melhorado a estabilidade e a atividade electrocatalítica de materiais de eletrodo, de forma que as tecnologias electroquímicas tem alcançado um promissor estado de desenvolvimento, podendo ser efetivamente usada para a degradação de efluentes poluídos com compostos orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2006), destacando-se no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias tóxicas e recalcitrantes, levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis e muitas vezes à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Dentre os materiais eletródicos atualmente utilizados encontram-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) e o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Os ADE consistem de uma base metálica recoberta com uma fina camada condutora de óxidos de metais nobres, como RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> (GUERRINI e TRASATTI, 2006), e apresentam sobrepotencial anódico reduzido; estabilidade dimensional; elevada área electroquimicamente ativa e baixo custo de manutenção e consumo de energia (MOTHEO *et al.*, 2000; SANTOS, 2006), e os eletrodos de DDB apresentam ampla janela de potencial, estabilidade à corrosão em meios muito agressivos, superfície inerte com baixas propriedades de adsorção, forte tendência para resistir à desativação e baixa capacitância da dupla camada (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Devido a estas excelentes propriedades, estes eletrodos têm sido muito utilizados em estudos envolvendo a eletro-oxidação de compostos fenólicos, como pode ser inferido pelos diversos trabalhos publicados nos últimos anos (PANIZZA e CERISOLA *et al.*, 2007; BRITO e RANGEL, 2008; SANTOS *et al.*, 2009; SANTIAGO JUNIOR, 2010; SANTOS *et al.*, 2011; XAVIER, 2012; SOUZA, 2012).

Considerando que os efluentes da IBCC apresentam em sua composição uma grande concentração de compostos fenólicos, a realização de estudos de degradação electroquímica usando POA é fundamental para o desenvolvimento de novas metodologias de tratamento destes efluentes, surgindo como uma alternativa para minimizar os possíveis impactos causados ao meio ambiente e a saúde humana.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju

#### 2.1.1 Histórico da ACC e do LCC

*Anacardium occidentale* L., Anacardiaceae, conhecida como cajueiro, é uma planta nativa do Brasil, característica das regiões costeiras do Norte e Nordeste. O fruto do cajueiro, conhecido como castanha de caju (Figura 1), é um aquênio de casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado, contendo um líquido escuro, cáustico e inflamável, chamado de líquido da casca da castanha do caju (LCC). Na parte mais interna está localizada a amêndoa da castanha de caju (ACC), constituída de dois cotilédones carnosos e oleosos que compõem a parte comestível do fruto e que é muito apreciada no Brasil e no mundo (MAZZETTO *et al.*, 2009).

**Figura 1:** Imagem conceitual da castanha do caju



Fonte: <http://www.mecol.com.br/portugues/informacajuebrasil.htm>. Visitado em: 08/03/2013.

A castanha de caju *in natura* é a matéria prima da indústria de processamento, que envolve a retirada da amêndoa de seu interior e, secundariamente, a extração do líquido da casca da castanha (LORENZI e MATOS, 2002), de modo que a ACC e o LCC são os produtos destinados à exportação. As ACC são comercializadas para uso como alimento, na chocolataria, na indústria de panificação, em insumos culinários, dentre outros; e o LCC possui várias aplicações industriais, tais como na fabricação de tintas, vernizes, isolantes, colas fenólicas, inseticidas e principalmente em resinas destinadas às indústrias de material de fricção (PAIVA *et al.*, 2000).

A Índia é atualmente o principal produtor e exportador mundial da castanha-de-caju, seguido por Vietnã e Brasil. No Brasil esta atividade industrial ocupa um lugar de destaque no contexto econômico e social da região Nordeste, com grande geração de empregos no campo e na atividade agroindustrial (SINDICAJU, 2010). O seu parque industrial é composto por 12 empresas (8 no CE, 3 no RN e 1 no PI). Segundo o IBGE de 2006, em todo o Brasil foram produzidas 243.000 t da castanha, o Ceará se destaca produzindo 130.144 t, seguido do RN com 47.862 t e Piauí com 41.853 t, sendo que cada tonelada de castanha gera 215 Kg de amêndoa, 125 Kg de LCC e o restante, 54%, são tortas, residuais utilizadas como combustível para caldeiras. (SECEX, 2010).

### ***2.1.2 Processo de beneficiamento da castanha de caju***

As cargas de castanhas de caju chegam na indústria acondicionadas em sacos de ráfia e, após serem pesadas, são retiradas amostras que passam por uma avaliação dos padrões de qualidade e, uma vez em conformidade, são liberadas para o processo de beneficiamento propriamente dito, o qual envolve várias etapas conforme descrito abaixo:

- *Secagem* – as castanhas são colocadas no chão, dentro de um galpão aberto e arejado (estufa) com cobertura de telhas de fibra transparentes e ali permanecem até atingirem um teor de umidade de aproximadamente 8%;
- *Armazenagem* – as castanhas são colocadas em sacos de algodão e armazenadas em um galpão fechado por um período médio de 1 ano;
- *Classificação da castanha* – a classificação é feita mecanicamente de acordo com o tamanho, por meio de tambores cilíndricos com perfuração para cada granulometria;
- *Lavagem* – é realizada em tanque cilíndrico, onde se utiliza água à temperatura ambiente;
- *Umidificação* - as castanhas são imersas em água por um período de 2 a 5 minutos e, após escoamento da água, ficam em repouso durante dois dias para atingirem o teor de umidade de 11 a 12% e facilitar a remoção do LCC;
- *Cozimento e centrifugação* - é realizado no próprio líquido da castanha de caju, à temperatura média de 190°C durante um período de aproximadamente três minutos. Depois de cozidas, são centrifugadas para a remoção do excesso de LCC contido na casca, resfriadas e acondicionadas em silos;
- *Decorticagem* - é realizado por um sistema de sopro com ar comprimido, que faz com

que as castanhas sejam jogadas contra a parede interna do equipamento, causando o rompimento da casca e separando-a da amêndoa. As cascas são estocadas e usadas como combustível para a caldeira e os fornos;

- *Desidratação* - as amêndoas são desidratadas em estufas com circulação de ar úmido a temperatura de 80°C durante um período de 12 a 14 horas. Em seguida, são deixadas em repouso por 10 a 12 horas;
- *Despêliculagem* - a retirada da película é feita mecanicamente em equipamentos que operam com ar comprimido e vapor quente. O resíduo também é utilizado como combustível em caldeiras e fornos;
- *Raspagem* - as pequenas quantidades de película restantes em amêndoas inteiras são raspadas e os resíduos gerados são comercializados como ração animal;
- *Seleção* - as amêndoas são selecionadas por meio de uma máquina contendo um sensor foto-elétrico, que separa as amêndoas em pedaços e algumas impurezas;
- *Classificação* - as amêndoas inteiras e em pedaços maiores são classificadas visualmente, e os resíduos das amêndoas fora do padrão também são comercializados como ração animal;
- *Revisão* – após a classificação, as amêndoas são levadas para a certificação da sua qualidade;
- *Embalagem* - devem ser limpas, secas, impermeáveis e fechadas hermeticamente em sistema a vácuo. Também devem ser resistentes, para garantir a integridade do produto durante o transporte e o armazenamento.

### ***2.1.3 Efluentes gerados durante o beneficiamento da castanha de caju***

Devido à intensa atividade produtiva dos processos industriais de beneficiamento da castanha de caju, há a geração de grande volume de efluentes líquidos, os quais são obtidos, principalmente, nas etapas de lavagem das castanhas, dos equipamentos, caldeiras e fornalhas, e dos gases da chaminé; na etapa de umidificação da castanha; e durante a cocção (SANTAELLA, 2002; SOUZA, 2005). Estes efluentes apresentam concentrações de LCC, que apesar de ser um produto retirado para a comercialização, quantidade significativa é perdida no efluente.

As propriedades físico-químicas do LCC variam de acordo com a matéria-prima e, também, com o país de origem. O LCC é um líquido imiscível em água, devido os seus

componentes serem altamente hidrofóbicos, e o método de separação adequado de seus compostos é baseado em solventes orgânicos não polares (DANTAS, 2000). É um subproduto inerente ao processamento de extração da castanha de caju, tem coloração castanho-escuro, com aspecto de óleo viscoso caustico e provoca irritação na pele (Figura 2); e é rico em compostos fenólicos de difícil biodegradação, sendo que os principais são o ácido anacárdico, os cardóis e os cardanóis, que são lipídios fenólicos de cadeias carbônicas longas (saturadas e não-saturadas) não-isoprenóides (SANTOS *et al.*, 2006; RODRIGUES, 2010).

**Figura 2:** Líquido da casca da castanha de caju.



Fonte: <http://www.br.all.biz/liquido-de-castanha-de-caju-g64817#!prettyPhoto/0/> Visualizada 08/03/2013

Os compostos fenólicos têm persistência elevada no meio ambiente e são potencialmente cancerígenos e mutagênicos, sendo uma ameaça à saúde do homem (SOUZA, 2005; MOHOD *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2010). Segundo Rao e Viraraghavan (2002), valores em torno de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  em águas de abastecimento causam danos à saúde humana. O fenol também é tóxico aos peixes quando em concentrações de  $1-10 \text{ mg L}^{-1}$  (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos inclui os fenóis na lista de contaminantes prioritários, ocupando o 11º lugar entre 126 contaminantes (CALACE *et al.*, 2002).

Portanto, o efluente da IBCC é um resíduo potencialmente poluente e pode contribuir, significativamente, para a poluição dos corpos hídricos se descartado sem tratamento prévio adequado.

Leis e regulamentações cada vez mais restritivas vêm sendo implementadas por autoridades voltadas para a proteção do meio ambiente, que exigem o tratamento e o descarte

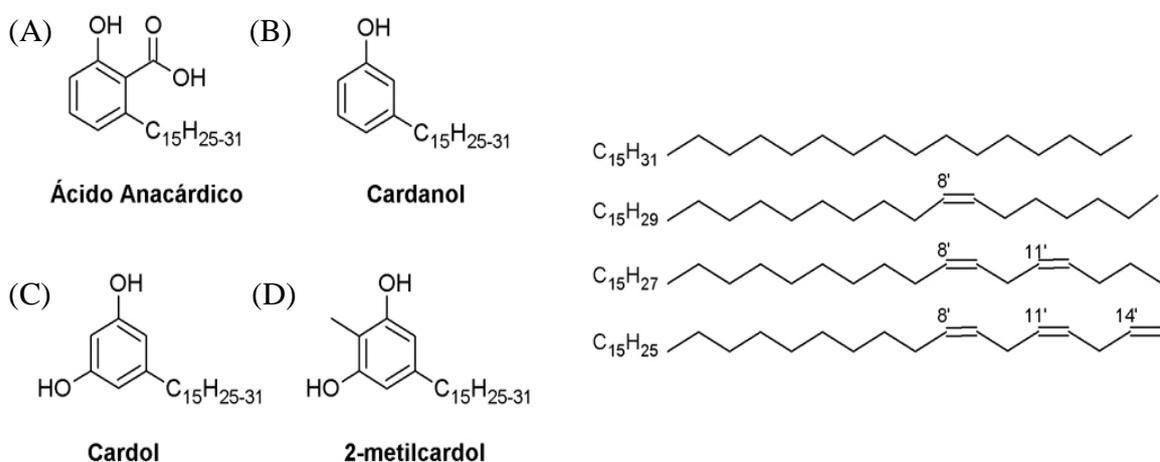
adequado de efluentes contendo compostos orgânicos perigosos e não biodegradáveis, como é o caso dos compostos fenólicos (SANTAELLA *et al.*, 2002).

No Brasil, a legislação que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos receptores é a Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Segundo esta Resolução, o teor máximo admissível de fenóis no efluente a ser descartado em corpos receptores é de 0,5 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2011).

### 2.1.4 Composição e propriedades antioxidantes do líquido da casca da castanha de caju

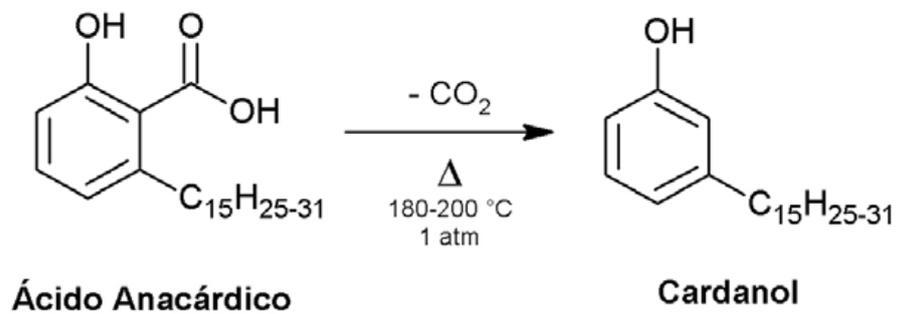
O LCC é uma fonte natural de compostos fenólicos e sua composição varia com a origem da matéria-prima e com o processo de extração. Quando este processo é realizado a frio, a composição química do LCC é de aproximadamente 60-70% de ácido anacárdico (Figura 3A), 10% de cardanol (Figura 3B), 20-25% de cardol (Figura 3C) e traços de 2-metilcardol (Figura 3D); e quando o processo é realizado em alta temperatura (180 - 200 °C), a composição é de 60-70% de cardanol, resultante da descarboxilação do ácido anacárdico (Figura 4), 20 a 25% de cardol e menos de 2% de 2-metilcardol (NAGABHUSHANA e RAVINDRANATH, 1995; PIMENTEL *et al.*, 2009).

**Figura 3:** Principais constituintes do líquido da casca da castanha de caju.



Fonte: MAZZETTO e LOMONACO(2009).

**Figura 4:** Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: TYCHOPOULOSS & TYMAN (1990).

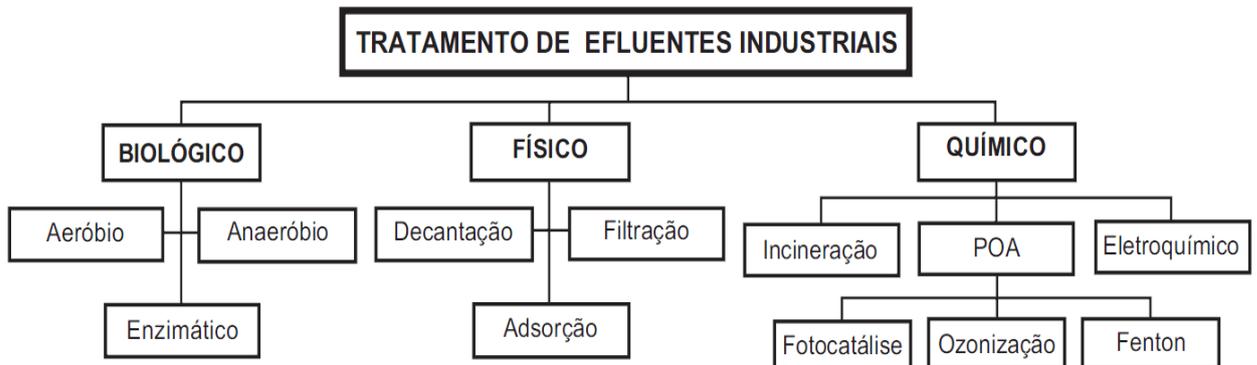
O cardanol, principal componente do LCC, é uma mistura de 3-n-pentadecelfenol, 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(n-pentadeca-8-11-dienil) fenol, 3-(n-pentadeca-8-enil)fenol, 3-(n-pentadeca-8,-11-denil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,-11,-14-trienil) fenol (MELE *et al.*, 2008).

Assim como outros compostos fenólicos naturais, por exemplo flavonóides e tocoferóis, o cardanol e o cardol podem atuar como antioxidantes. Muitos pesquisadores estudaram a ação antioxidante dos constituintes do LCC e seus derivados (MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D., 2009; CHAVES *et al.*, 2010; RODRIGUES FILHO, 2010; SOUZA, 2012; MAIA *et al.*, 2012). Segundo Zare *et al.* (2009), os métodos eletroquímicos são utilizados eficientemente na avaliação da ação antioxidante de compostos fenólicos, fornecendo informações úteis sobre a atividade captadora de radicais livres destes compostos.

### **2.1.5 Tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju**

Os processos desenvolvidos para tratamento de efluentes industriais devem ser direcionados a um tipo de efluente, já que não há possibilidade e não existem procedimentos padronizados para o tratamento de efluentes em geral. Portanto, inúmeras alternativas para estudos de processos biológicos, físicos e químicos (Figura 5) estão sendo investigadas, a fim de se encontrar alternativas que removam substâncias tóxicas e recalcitrantes, viabilizando a sua completa mineralização.

**Figura 5:** Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais



Fonte: FREIRE *et al.*, (2000)

Devido à presença do LCC, os efluentes da IBCC tornam-se fontes poluidoras de corpos receptores, com concentrações fenólicas acima dos limites estabelecidos pela Resolução 430/2011 do CONAMA. Sabe-se que o conteúdo fenólico e a estruturação polimerizada deste nos efluentes lhes conferem características tóxicas e recalcitrantes (SOUZA, 2005). Assim, estes efluentes requerem tratamentos eficientes antes de serem lançados nos corpos d'água receptores (SANTOS e LINARDI, 2004).

A realização de ensaios ecotoxicológicos com efluentes de uma IBCC, usando o microcrustáceo *Artemia sp.* como organismo teste, com vistas a caracterizar e conhecer a capacidade da estação de tratamento da indústria em remover a toxicidade do efluente final, indicou uma forte toxicidade destes efluentes, mesmo depois de passarem pela estação de tratamento da indústria (PIMENTEL, 2009), cujo processo consiste, basicamente, em cinco etapas: separação de sólidos grosseiros, equalização com aeração, peneiramento, decantação e adição de peróxido de hidrogênio (solução aquosa, proporção 15 a 20%). Estes resultados são um alerta quanto à necessidade de desenvolvimento de novas metodologias de tratamento de efluentes da IBCC, de forma a reduzir a sua toxicidade e minimizar os impactos de seu lançamento nos cursos d'água.

Desta forma, vários métodos de tratamento têm sido investigados com o objetivo de reduzir a concentração desses poluentes a níveis aceitáveis.

Santaella *et al.* (2002) realizaram experimentos em reatores de fluxo descontínuo e contínuo ascendente, em escala de laboratório, ambos aeróbicos, visando o tratamento de efluentes da IBCC. Foram usados fungos do gênero *Aspergillus*, *Epicocum*, *Fusarium* e *Alternaria*. Os resultados obtidos no reator de fluxo descontínuo mostraram uma redução de

76% de DQO em 7 dias e uma remoção de 95% de DQO<sub>5</sub> em 17 dias. Usando o reator de fluxo contínuo, para o tempo de detenção de 17 h, houve uma redução de DQO acima de 90%.

Experimentos em um reator fotoquímico anular de fluxo ascendente, usando amostras do efluente aquoso bruto de uma IBCC também foram realizados (SOUZA, 2005). Os resultados mostraram que em 4 h uma remoção de COT mínima de 80% e máxima de 95% foi obtido.

Andrade *et al.* (2007) realizaram teste de toxicidade em meio de cultura contendo Sabouraud (meio com nutrientes que, devido às altas concentrações de carboidratos, favorece o crescimento de diversos fungos leveduriformes e filamentosos) e LCC, operados em batelada para o tratamento de água residuária da IBCC. Foram utilizados fungos *Aspergillus niger* AN 400. Todo o ensaio abrangeu um período de 15 dias e o desmonte dos reatores foi feito a cada dois dias. Os resultados apresentaram redução da concentração de quase 100% de fenóis em todos os reatores estudados, redução de 79% da concentração de DQO nos reatores com fungo e 43% alcançados pelos reatores de controle.

Pimentel (2008) avaliou a eficiência do tratamento realizado em uma indústria (efluentes bruto e tratado) e a viabilidade de tratamento em um reator aeróbio de leito fixo e escoamento contínuo ascendente, inoculado com o fungo *Aspergillus niger*. O autor verificou que ambos os efluentes coletados nessa indústria são altamente tóxicos, levando à mortalidade de quase todos os náuplios na concentração de 4% (bruto =  $29,6 \pm 0,4$  e tratado =  $29,2 \pm 0,1$ ), comprovando que o tratamento realizado não é eficiente para remoção de toxicidade. Os valores médios obtidos da dosagem de fenóis totais foram de  $1,16 \pm 0,27$  mg/L para a entrada e  $0,22 \pm 0,06$  mg/L para a saída ( $p < 0,05$ ). A remoção máxima realizada foi de 98,1%. Com relação à DQO, os valores médios obtidos foram  $1328,0 \pm 123,4$  mg de O<sub>2</sub>/L para a entrada e  $231,2 \pm 41,9$  mg de O<sub>2</sub>/L para efluente de saída ( $p < 0,05$ ). As taxas de remoção de DQO alcançaram um valor máximo de 95,8%.

Rodrigues *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de glicose e da “concentração do inóculo” no tratamento de água residuária da IBCC. Os esporos em suspensão foram produzidos em placas de Petri a 121 °C durante 15 minutos e os esporos de *Aspergillus niger* AN 400 foram inoculados nas placas que permaneceram a 28 °C durante 5 dias. Os resultados apresentaram remoções de quase 100% dos fenóis. Nos reatores com menor concentração de inóculo ( $2 \times 10^4$  esporos/mL) a remoção foi de 91% de matéria

orgânica e nos reatores inoculados com maior concentração de microrganismos ( $2 \times 10^6$  esporos/mL) foi de 79%.

Posteriormente, Jerônimo *et al.* (2012) avaliaram a viabilidade técnica da aplicação de cepas específicas de micro-organismos comerciais (bioaugmentação) no tratamento de efluentes da IBCC. O processo de digestão anaeróbia, principal forma de aplicação comercial do Gorduraklin®, não mostrou ser a técnica mais adequada, visto que a sua aplicação apresentou uma remoção de DQO em níveis superiores a 80% no tratamento realizado entre 12 e 24 h.

Conforme apresentado, os trabalhos que têm sido desenvolvidos utilizam processos biológicos, que requerem menor custo para o tratamento de efluentes. Entretanto, estes tratamentos normalmente requerem elevado tempo de residência para se conseguir resultado significativo e não degradam completamente os compostos fenólicos, que são compostos refratários. Além disso, os processos biológicos geram consideráveis quantidades de lodo residual, o qual, por si próprio, requer tratamento; e tratamentos realizados por meio do uso do metabolismo de micro-organismos apresentam o inconveniente de que altas concentrações de compostos fenólicos inibem as funções normais das populações microbianas, afetando, conseqüentemente, o processo de tratamento biológico (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004; EL-GOHARY *et al.*, 2009).

Geralmente, as IBCC possuem estações de tratamento de efluentes e atribuem ao seus processos procedimentos físicos como: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação. No entanto, estes processos não degradam ou eliminam as substâncias contaminantes totalmente, mas apenas as transferem de fase (GHANDI, 2005). Embora o volume seja significativamente reduzido, o problema continua persistindo, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados.

Os efluentes da IBCC, além de conterem quantidades significativas de compostos fenólicos, são ricos em nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, que são utilizados na fabricação de fertilizantes, ideal para irrigação. Segundo Silva (2012), que realizou experimentos aplicando sistemas de irrigação por gotejamento com água residuária gerada no processamento da castanha de caju, este efluente representa risco de obstrução dos gotejadores devido a presença de compostos como cálcio, magnésio, manganês e sólidos suspensos, reduzindo a uniformidade da aplicação do efluente das unidades de irrigação. Portanto, sem tratamento adequado estes efluentes não podem ser utilizados na irrigação.

O tratamento químico, assim como os processos biológicos e físicos, produz grande quantidade de lodo residual, além dos inconvenientes de transporte, estocagem e

operação dos reagentes químicos. Assim, os EPOA surgem como uma alternativa para o tratamento dos efluentes da IBCC como um método eficiente, rápido e de natureza mais limpa.

## **2.2 Processos eletroquímicos de oxidação avançada**

### **2.2.1 Fundamentos dos processos eletroquímicos de oxidação avançada**

Nos últimos anos, a utilização dos POA vem crescendo consideravelmente. No entanto, estes processos são bem antigos. Em 1972 Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água gerando hidrogênio e oxigênio em suspensão de  $\text{TiO}_2$  e em 1976 publicaram o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

Atualmente, os POAs são definidos como sistemas capazes de gerar *in situ* agentes oxidantes altamente reativos e não seletivos, como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), considerado um poderoso agente oxidante, capaz de reagir com praticamente todos os grupos de substâncias orgânicas e inorgânicas. Estes processos têm se destacado no tratamento de matrizes contaminadas com compostos extremamente tóxicos e recalcitrantes, levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis e, muitas vezes, à total mineralização em um tempo reacional relativamente curto (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2012). Portanto, os POAs caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Os radicais  $\cdot\text{OH}$  possuem um alto potencial de oxidação ( $E^0 = 2,80 \text{ V vs EPH}$ ), menor apenas do que o do flúor ( $E = 3,03 \text{ V vs EPH}$ , Tabela 1), e são caracterizados pela não seletividade no ataque à molécula orgânica (MALATO *et al.*, 2002).

Os POA são divididos em homogêneos e heterogêneos (Tabela 2). Os processos que envolvem a presença de catalisadores sólidos classificam-se como heterogêneos, enquanto os demais classificam-se como homogêneos (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

TABELA 1- Potencial redox de alguns agentes oxidantes.

ESPÉCIES	POTENCIAL REDOX (V vs. EPH)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: PERA-TITUS *et al.* (2004)

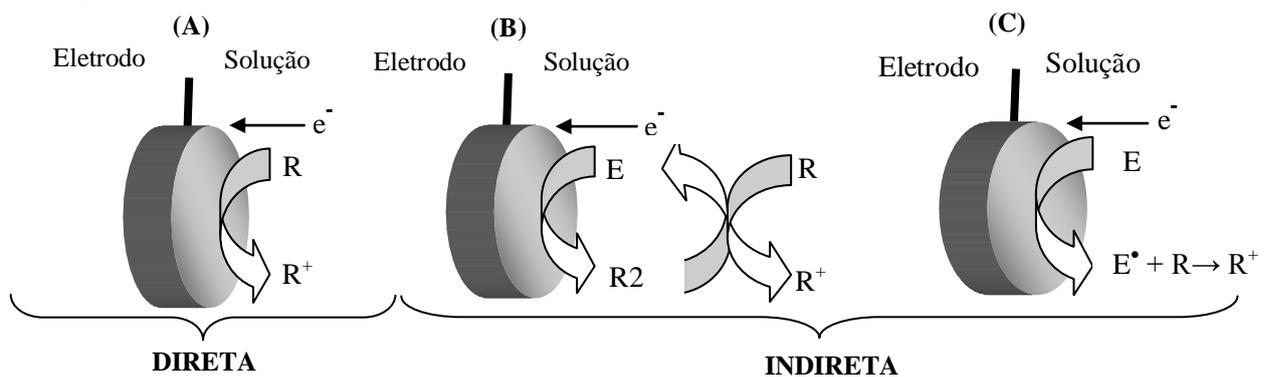
TABELA 2- Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

HOMOGÊNEOS	HETEROGÊNEOS
<b>COM IRRADIAÇÃO</b>	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
O <sub>3</sub> /UV	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
Feixe de elétrons	-
Ultra som (US)	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	-
UV/US	-
<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletro/Fenton
O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Eletroquímicos
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	Fotoeletroquímicos

Fonte: Adaptado de HUANG *et al.* (1993)

Segundo SIRÉS e BRILLAS (2012), os processos de oxidação eletroquímica podem ser subdivididos em duas categorias principais de oxidação: a direta e a indireta (Figura 6).

**Figura 6:** Oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. R: composto orgânico, R<sup>+</sup>: composto orgânico oxidado, E: reagente, R<sub>2</sub>: oxidante e E<sup>•</sup>: oxidante radicalar.



Fonte: Adaptado RAJESHWAR *et al.*, (1997) e GOMES (2009).

Na eletrólise direta (Figura 6A) os compostos orgânicos (R) são oxidados após adsorção na superfície do ânodo e ocorre sem a presença de intermediários (Equação 1), ou seja, os elétrons são transferidos diretamente do eletrodo para a espécie eletroativa ou vice-versa (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009). O processo de oxidação por via direta dá-se quando a lacuna gerada na banda de valência do semiconductor reage diretamente com o composto orgânico (HOFFMANN *et al.*, 1995).



Na eletrólise indireta (Figura 6A e 6B) a transferência de elétrons é mediada por espécies eletrogeradas, como  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\cdot$ ,  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 2) (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009). Ocorre quando a lacuna gerada na banda de valência ( $h^+_{\text{BV}}$ ) reage, por exemplo, com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do semiconductor produzindo o radical hidroxila (Figura 6C), que vai oxidar a matéria orgânica R (HOFFMANN, 1995).



Na oxidação indireta reversível, os oxidantes eletrogerados migram para o interior da solução agindo sobre o composto orgânico dissolvido (R), sendo conseqüentemente reduzidos (Figura 6B). Oxidantes radicalares, como o  $\cdot\text{OH}$  e o  $\text{Cl}\cdot$ , são altamente reativos e não são regenerados na superfície do eletrodo (Figura 6C).

Teoricamente, a eletro-oxidação direta só é possível a baixos potenciais, antes da evolução de oxigênio, mas a taxa de reação geralmente tem baixa cinética, a qual depende da atividade eletrocatalítica do ânodo (FERRO, 2010). O principal problema é a redução da atividade catalítica, devido à possível formação de compostos indesejáveis na superfície do ânodo (PANIZZA e CERISOLA, 2009). Por outro lado, a oxidação eletroquímica indireta de compostos orgânicos pode ser obtida sem passivação do eletrodo efetuando a eletrólise em altos potenciais anódicos, na região de descarga da água, devido à participação de intermediários de evolução de oxigênio. No entanto, a eficiência de corrente é diminuída pela reação secundária de evolução de oxigênio. Desta forma, a eficiência de remoção tem sido estritamente relacionada com as condições operacionais e, principalmente, com o material de eletrodo selecionado (GUERRINI e TRASATTI, 2006; SANTOS *et al.*, 2011), ou seja, é

importante que o anodo apresente alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio e estabilidade à corrosão.

A desativação da superfície eletródica depende das propriedades de adsorção desta superfície e da concentração e natureza dos compostos orgânicos e seus intermediários de degradação (PANIZZA e CERISOLA, 2009). Em particular, a diminuição da atividade electrocatalítica é menos pronunciada com ânodos com fracas propriedades de adsorção e superfície inerte, como o diamante dopado com boro (DDB), e é mais evidente na presença de concentrações elevadas de compostos orgânicos.

Segundo Comninellis (1994), a oxidação electroquímica de compostos orgânicos ocorre através do seguinte mecanismo: numa primeira etapa ocorre a electrólise de água, que é a oxidação de moléculas de água sobre a superfície do eletrodo ( $MO_x$ ), formando o radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo (Equação 3).



Os passos seguintes dependem da natureza do material do eletrodo, definido em duas classes: ativo e inativo.

No caso de eletrodos ativos, como os óxidos de rutênio e de irídio, o radical hidroxila pode reagir com o oxigênio presente no óxido anódico formando um óxido superior, ou seja, o  $\cdot OH$  é quimicamente adsorvido e pode interagir com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo, com possível transição do oxigênio do  $\cdot OH$  adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando o óxido superior (Equação 4).



O composto orgânico (R), em contato com o eletrodo, abstrai o oxigênio do óxido superior, sendo então oxidado (Equação 5). O óxido superior formado tem a capacidade de oxidar compostos orgânicos sem promover total mineralização (CHEN, 2004). Nesta etapa, a espécie  $MO_{x+1}$  também passa a intermediar a reação de desprendimento de oxigênio (RDO, Equação 6), que compete com a oxidação da matéria orgânica (Equação 5).

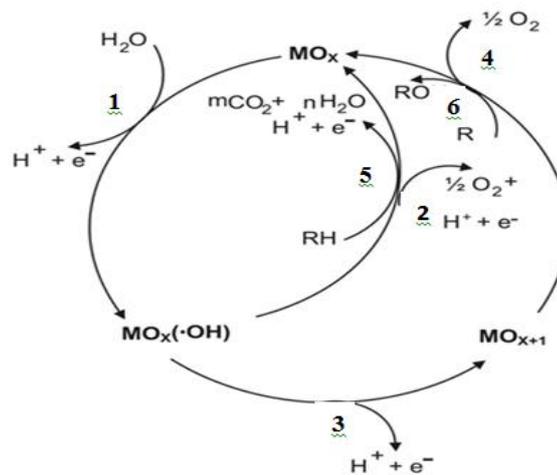


Para óxidos que não apresentam estados de oxidação elevados (eletrodos não ativos como o DDB) o  $\cdot\text{OH}$  é fisicamente adsorvido, e o sítio  $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ , representado na Equação 3, é a espécie catalítica tanto para a RDO quanto para a oxidação de R. As reações podem ser representadas pelas equações 7 e 8.



Ambos os  $\cdot\text{OH}$  adsorvidos (quimicamente e fisicamente) têm atividade do "oxigênio ativo", que sofre reação paralela competindo com a oxidação da matéria orgânica, resultando na diminuição da eficiência do processo anódico. Na Figura 7 é apresentado os mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos.

**Figura 7:** Esquema do mecanismo de oxidação anódica de compostos orgânicos. (1) eletrólise da água formando radicais hidroxila; (2) evolução de oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (3) formação de óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação; (4) evolução de oxigênio por decomposição química dos óxidos de metal superiores; (5) oxidação dos compostos orgânicos, R, via radicais hidroxila sobre ânodos de alto poder de oxidação; (6) oxidação dos compostos orgânicos, R, via óxidos de metal superiores sobre ânodos de baixo poder de oxidação.



Fonte: Adaptação (COMNINELLIS,1994).

Comninellis e De Battisti (1996) e Canizares *et al.* (2007) também reportam que o  $\cdot\text{OH}$  tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação ( $\text{MO}_{x+1}$ ). Deste

modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos não ativos, como o DDB, normalmente observa-se a degradação total do substrato à  $\text{CO}_2$  com elevada eficiência de corrente, o que torna este tipo de ânodo interessante no tratamento e purificação de águas residuais.

Assim, a eficiência de remoção eletroquímica tem sido estritamente relacionada com as condições operacionais e, principalmente, com o material de eletrodo selecionado, uma vez que a eficiência de corrente na reação direta diminui com a evolução de oxigênio (PANIZZA e CERISOLA, 2009). A RDO reduz a possibilidade de adsorção de compostos orgânicos nos sítios ativos, já que a cortina de gás formada sobre o eletrodo torna-se um fator de inserção de resistência ôhmica, que resulta em dissipação térmica de parte da energia elétrica consumida no processo, além de estabelecer uma resistência física ao transporte de massas para o eletrodo (SANTOS, 2002).

#### 2.2.1.1 Reações de desprendimento de oxigênio

Os ânodos são divididos em duas categorias (KAPALKA *et al.*, 2008):

a) Bons eletrocatalisadores da RDO: são exemplos desta classe os óxidos de irídio, rutênio, tântalo, titânio e seus óxidos mistos. Segundo Souza (2012), essa categoria de ânodos é geralmente utilizada em aplicações em que a reação de desprendimento de oxigênio é de interesse primordial. No entanto, para a oxidação de compostos orgânicos esta classe de ânodos apresentam baixas eficiências e alto consumo energético.

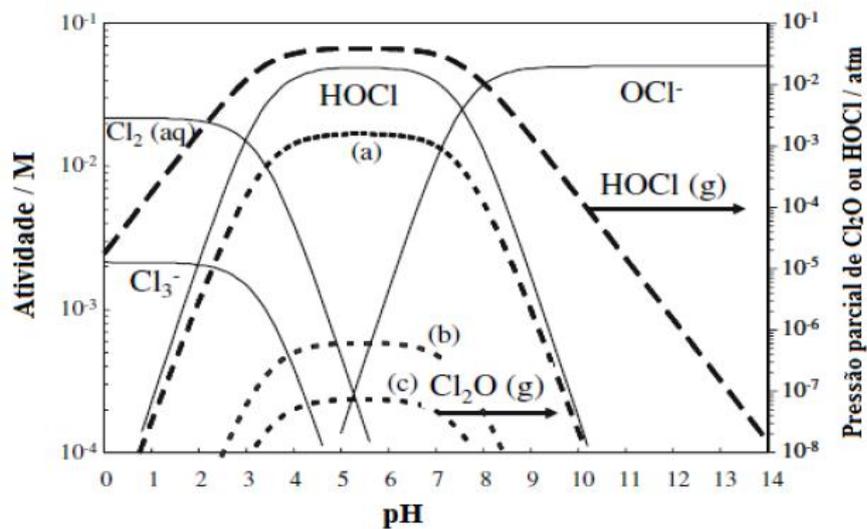
b) Pobres eletrocatalisadores da RDO: nesta classe estão os ânodos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e o DDB. São relatados como os mais adequados para a oxidação de compostos orgânicos por apresentarem as melhores eficiências. Nesta classe de eletrocatalisadores prevalece o mecanismo da oxidação indireta, em que são gerados oxidantes fortes catodicamente ou anodicamente, tais como  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{ClO}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2$ , etc., que reagem homoganeamente com a matéria orgânica. Estas espécies eletrogeradas podem estar ligadas fisicamente ou não à superfície do eletrodo.

#### 2.2.1.2 Reações de desprendimento de cloro

Algumas espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^\cdot$ ) são dependentes do pH (OLIVEIRA *et al.*, 2007), conforme Figura 8. Os íons hipoclorito predominam em meios alcalinos,  $\text{pH} > 7,5$  (CHEN *et al.*, 2004), enquanto o cloro predomina em meio ácido ( $\text{pH} < 3$ )

e o ácido hipocloroso em  $\text{pH} < 7,5$  ( $K_a = 2,95 \times 10^{-8}$ ). Apesar de contribuir com o processo de oxidação, a presença de íons  $\text{Cl}^-$  no meio apresenta inconvenientes, como a possível formação de organoclorados persistentes e uma maior susceptibilidade a corrosão dos materiais do eletrodo neste meio (KORBAHTI e TANYOLAÇ, 2009). Os eletrodos ativos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE), como os eletrodos baseados em  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RuO}_2$ , são muito funcionais para a evolução de  $\text{Cl}_2$  e sua principal desvantagem é a formação de compostos organoclorados durante a eletrólise.

**Figura 8:** Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm.



Fonte: Cheng; Kelsall (2007)

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos na presença de cloreto também ocorre primeiro com a etapa da eletrólise da água como mostrado na equação 3, que forma o radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo.

A partir do radical hidroxila adsorvido, a reação de oxidação indireta na superfície do eletrodo com íons cloreto gera espécies de cloro adsorvidos ( $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$ ), que por sua vez, é responsável pela reação de desprendimento de cloro (RDCI) e oxidação da matéria orgânica (Equação 9-10).

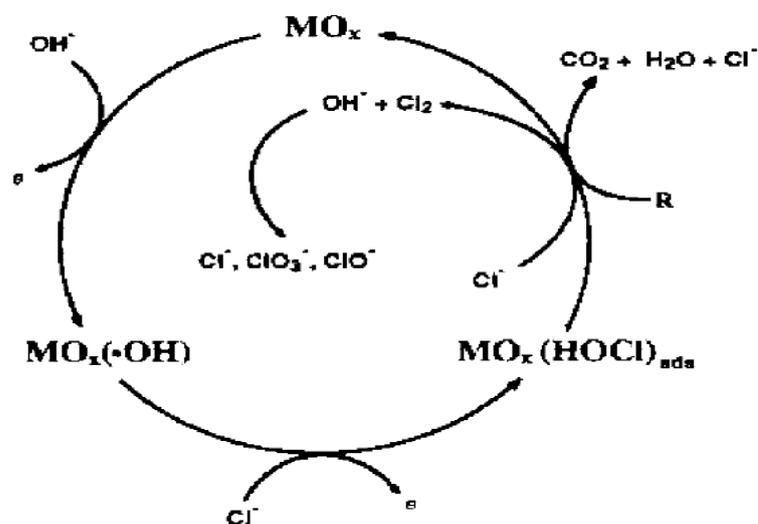


A oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos também ocorre por intermediários de cloro ativo (gás cloro, ácido hipocloroso ou íon hipoclorito) eletrogerados *in situ*. Embora um grande número de oxidantes eletrogerados possa ser usado, o íon hipoclorito é o mais frequentemente empregado no tratamento de efluentes aquosos. O ácido hipocloroso ( $pK_a = 7,53$ ) está em equilíbrio com o íon hipoclorito, que pode formar íons  $Cl^-$  novamente, conforme Equações 12 a 15 (BEJANKIWAR *et al.*, 2005).



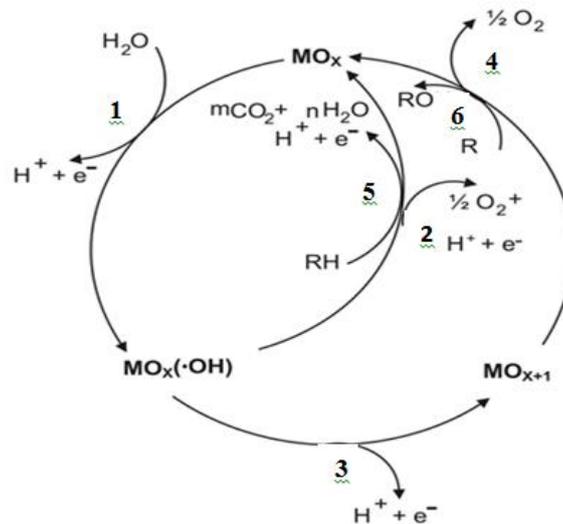
O mecanismo que descreve o papel mediador de íons cloreto foi proposto por Comninellis (1994) e apresentado por Bonfatti *et al.* (2000), conforme apresentado na Figura 9, e a Figura 10 mostra os diferentes mecanismos, incluindo a oxidação direta e indireta da matéria orgânica na superfície do eletrodo (PANIZZA *et al.*, 2010).

**Figura 9:** Esquema do mecanismo de reação de desprendimento de cloro.



Fonte: Bonfatti *et al.* (2000).

**Figura 10:** Mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo. (a) Oxidação indireta reversível com cloro ativo (gas cloro, ácido hipocloroso ou hipoclorito) eletrogerado a partir da oxidação de íons cloreto presente no efluente tratado; (b) Transferência eletrônica direta entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo; e (c) Oxidação indireta irreversível por meio de radicais.



Fonte: Adaptado de Panizza *et al.* (2010).

### 2.2.1.3 Reações em meio ácido e em meio básico

Diferentes mecanismos são propostos para os meios ácido e básico. Em ambos os casos, a formação de radicais hidroxila adsorvidos  $(\cdot OH)_{ads}$  é considerada a etapa determinante da velocidade da reação, sendo o reagente dessa etapa diferente para cada caso. Em meio ácido, a transferência de cargas envolve moléculas de água (Equação 16) e em meio alcalino a reação ocorre através de íons hidroxila hidratados (Equação 17).



O aumento do sobrepotencial para a evolução de oxigênio em meio ácido, favorece a mineralização completa de compostos orgânicos (PANIZZA e CERISOLA 2009). Na Tabela 3 são representados o poder oxidante de alguns materiais anódicos em meio ácido.

TABELA 3- Poder oxidante de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido (KAPALKA *et al.*, 2008)

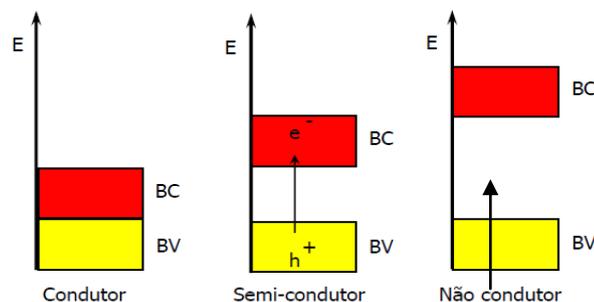
Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O <sub>2</sub> (V)	Força de Adsorção M - (°OH)	Capacidade oxidante do ânodo
RuO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> (DSA - Cl <sub>2</sub> )	1,4 - 1,7	0,18	Forte	Baixa
IrO <sub>2</sub> - Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DSA - O <sub>2</sub> )	1,5 - 1,8	0,25	↑	↓
Ti/Pt	1,7 - 1,9	0,30		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 - 2,0	0,50		
SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 - 2,2	0,70	Fraca	Alta
p-Si/BDD	2,2 - 2,6	1,30		

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

### 2.2.2 Efeito do catalisador nos processos eletroquímicos de oxidação avançada

Quanto à condutividade elétrica, os catalisadores são classificados como: *condutores* quando não há separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), sendo os níveis de energia contínuos; *semicondutores*, quando existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém, os elétrons em algumas condições podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) e, com isso, apresentar condutividade elétrica; e *não condutores*, quando existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica. Esta classificação encontra-se representada na Figura 11.

**Figura 11:** Esquema representativo dos níveis energéticos de materiais condutores, semicondutores e não condutores.

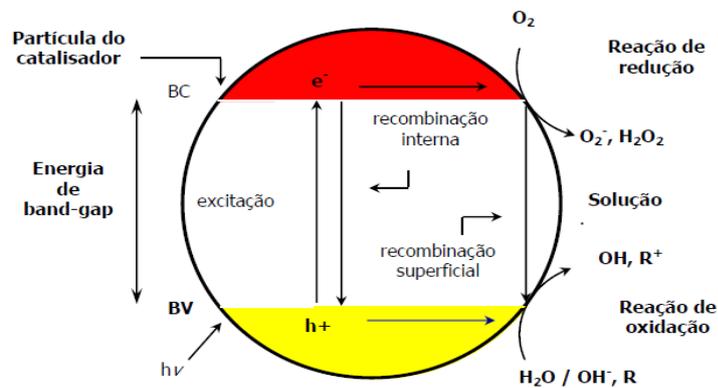


Fonte: DAVIS *et al.* (1989).

Os semicondutores possuem duas regiões energéticas (DAVIS *et al.*, 1989): a BV é a região de energia mais baixa, onde os elétrons não possuem movimento livre; e a BC é a região de energia mais alta, onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre as duas regiões energéticas fica a Zona de “band-gap”, que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia.

Uma partícula de um semicondutor pode ser ativada aplicando-se energia ao sistema, seja por meio de irradiação com fótons ou através de energia elétrica. Na Figura 12 está representado um mecanismo de fotoativação do TiO<sub>2</sub>.

**Figura 12:** Mecanismo simplificado de fotoativação do catalisador.



Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Assim, quando uma partícula do semicondutor é ativada por uma energia maior do que a sua energia de "band-gap", o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna ( $e_{BC} / h_{BV}^+$ ), conforme Equação 18.



O par elétron-lacuna pode sofrer uma recombinação interna gerando calor (Equação 19).



Por outro lado, o elétron ( $e_{BC}$ ) pode ser deslocado para a superfície do eletrodo e participar da reação de redução com o oxigênio molecular, originando o íon radical superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e evitando o processo de recombinação elétron-lacuna (Equação 20).



A lacuna ( $h^+_{BC}$ ) pode participar de reações de oxidação, com espécies como a  $H_2O$  adsorvida e  $OH^-$  na superfície do catalisador (Equações 21 e 22) (MORAIS, 2010).



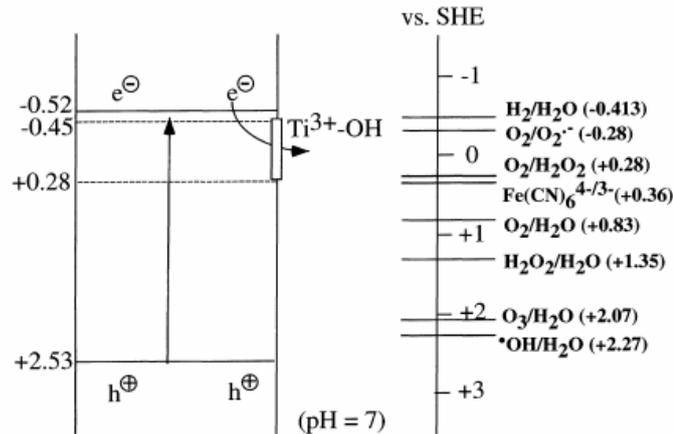
Quando o oxigênio aprisiona o elétron formando o íon radical  $O_2^{\bullet -}$ , evitando o processo de recombinação elétron-lacuna, é desencadeado uma série de reações que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio (Equações 23 a 28).



A banda de energia do diagrama para o  $TiO_2$  em pH 7 é representada na Figura 13. No diagrama observa-se que o potencial de oxidação para a geração de vacâncias é de 2,53 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Após reação com a água, estas vacâncias podem produzir  $\cdot OH$ , cujo potencial de redução é apenas levemente diminuído. O potencial de redução para os elétrons da banda de condução é -0,52 V, o qual é, a princípio, negativo o suficiente para evoluir o hidrogênio da água, mas os elétrons podem ser capturados e perder um pouco do seu poder redutor. Ainda assim, um número significativo de elétrons ainda são capazes de reduzir oxigênio molecular ( $O_2$ ) a superóxido ( $O_2^-$ ), ou a peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Dependendo das condições experimentais, vacâncias,  $\cdot OH$ ,  $O_2^-$ ,  $H_2O_2$  e  $O_2$

podem desempenhar funções importantes nos mecanismos de reação catalítica (FUJISHIMA *et al.*, 2000).

**Figura 13:** Diagrama esquemático dos potenciais para os vários processos de redução ocorridos na superfície de  $\text{TiO}_2$  a pH 7.



Fonte: Fujishima *et al.* (2000).

A eficiência de uma eletro-oxidação está fortemente relacionada com a escolha do material do ânodo e vários materiais eletródicos têm sido utilizados para esse fim. Dentre estes, destacam-se os ADEs e os eletrodos de DDB.

### 2.2.2.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis

No início dos anos 60, Beer descobriu que ânodos metálicos revestidos com óxidos de metais nobres possuem desempenho superior aos correspondentes metais puros (TROSTER *et al.*, 2002; TRASATTI, 2000). A descoberta de Beer provocou uma revolução na indústria eletrolítica, sendo imediatamente adotada pela indústria cloro-álcali, na indústria de recuperação de metais, na eletrossíntese de compostos orgânicos e na degradação de resíduos industriais, apresentando alto poder catalítico na sua utilização (TRASATTI, 2000).

Os ADE consistem de uma base metálica, frequentemente de titânio, sobre o qual são depositados uma fina camada condutora de óxidos de metais nobres, como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , dentre outros. O titânio apresenta alta resistência mecânica, baixa densidade e resistência à corrosão (MUSSY *et al.*, 2003); e a forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de  $\text{TiO}_2$  durante a calcinação da mistura precursora (ALVES, 2010).

Uma composição muito utilizada contém 34% de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) e 66% de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), sendo representada por  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ . Essa composição permite que a mistura dos óxidos mantenha uma estrutura rutilica muito próxima da estrutura do  $\text{RuO}_2$  puro, garantindo o caráter eletrocatalítico (atribuído ao rutênio), permitindo ao mesmo tempo, a estabilidade mecânica suportada pelo  $\text{TiO}_2$  (SANTOS, 2006).

Estes eletrodos exibem alta área efetiva em virtude de sua morfologia de micro-rachaduras, permitindo a oxidação direta do substrato sobre a superfície do eletrodo e a produção de intermediários ativos para a oxidação indireta de poluentes; apresentam sobrepotencial anódico reduzido; estabilidade dimensional, permitindo desenho favorável de célula industrial; durabilidade; facilidade de perfuração, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido; elevada área eletroquimicamente ativa e baixo custo de manutenção e consumo de energia (TRASATTI, 2000; MIWA *et al.*, 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2007).

Os ADE apresentam um comportamento pseudo capacitivo (TRASATTI, 2000). No intervalo de potencial que vai da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) à reação de desprendimento de oxigênio (RDO), corre na superfície eletródica um carregamento da dupla camada elétrica e transições eletrônicas de estado sólido envolvem a entrada e a saída (intercalação/deinserção) de prótons entre grupos superficiais do óxido e a solução.

Nos últimos anos, estudos vem sendo realizados no tratamento de diferentes matrizes usando os ADE. PANIZZA *et al.* (2010) estudaram a oxidação anódica de chorume de um antigo aterro de resíduos sólidos urbanos, usando uma célula de fluxo eletrolítica com ânodo de  $\text{PbO}_2$  e cátodo de aço inoxidável. Vários parâmetros de operação, tais como (i) a corrente aplicada (0,5 a 3 A), (ii) a taxa de fluxo do líquido (50 - 420  $\text{L h}^{-1}$ ), (iii) a temperatura (25 a 50  $^\circ\text{C}$ ), e (iv) o pH (3,5 - 8,2) foram utilizados. Os resultados indicaram que os compostos orgânicos foram removidos principalmente por oxidação indireta com cloro ativo gerado a partir de íons cloreto, obtendo um consumo específico de 90  $\text{kWh m}^{-3}$ .

Alves (2010) apresentou o estudo da degradação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida de efluentes têxteis industriais usando  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ . O autor observou que maiores concentrações de NaCl e densidades de corrente implicaram em maior remoção de cor e DQO. Os resultados mostraram que o estudo realizado na densidade de corrente de 40  $\text{mA cm}^{-2}$ , pH 8, NaCl 0,15  $\text{mol L}^{-1}$  e o método eletroquímico foto-assistido em efluente do tanque de equalização apresentou melhor eficiência.

Moreira (2011) avaliou a cinética da descoloração do vermelho de alizarina S usando o eletrodo de  $\text{Ti/Ir}_{0,01}\text{Sn}_{0,16}\text{Sb}_{0,13}\text{O}_2$  em presença de tampão fosfato e, em alguns casos,

cloreto de sódio. Obtiveram valores de remoção de cor superiores à 90%, alcançados após 5 horas de tratamento de soluções contendo 700 mg L<sup>-1</sup> desse corante e verificaram que a eficiência do processo de descoloração depende da densidade de corrente aplicada e da concentração de cloreto utilizada.

MORAIS *et al.* (2013) estudaram a oxidação eletroquímica do vermelho de metila (VM) usando ânodo de Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub> para a compreensão da fragmentação do grupo cromóforo, como estágio inicial da degradação do VM. Os autores observaram que a oxidação anódica pode ser utilizada com êxito para remover completamente a cor, usando baixas densidades de corrente, e constataram que radicais hidroxila e cátions de metais na estrutura do óxido são formados em paralelo sobre a superfície do ânodo, desfavorecendo a adsorção do corante e dos subprodutos, e aumentando a taxa de oxidação.

#### 2.2.2.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

O DDB é outro material eletródico que, recentemente, tem recebido grande atenção, devido às suas várias propriedades tecnologicamente importantes. Apresenta propriedades eletroquímicas distintas das de outros eletrodos comumente usados, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono. Propriedades como alto sobrepotencial para a RDO; baixa e estável corrente de fundo; extraordinária estabilidade morfológica e micro-estrutural a altas temperaturas; boa resposta a alguns analitos em soluções aquosas e não-aquosas, sem qualquer pré-tratamento convencional; superfície inerte com fraca adsorção de moléculas polares, o que melhora a resistência do eletrodo à desativação ou envenenamento; estabilidade de resposta em longo prazo, mesmo em meios muito agressivos; e, finalmente, uma ampla janela de potencial em meio aquoso e não-aquoso (HUPERT *et al.*, 2003).

Devido a estas propriedades, durante a eletrólise estes ânodos produzem radicais hidroxila fracamente adsorvidos, que podem mineralizar completamente poluentes orgânicos com uma elevada eficiência de corrente, tornando-se uma alternativa bastante promissora em termos de estabilidade e cinética de degradação (SCIALDONE *et al.*, 2008; AQUINO, 2011; SUN *et al.*, 2012).

Várias pesquisas estão sendo realizadas utilizando este tipo de eletrodo. Recentemente, Garcia-Segura *et al.* (2012) avaliaram a eficiência do eletrodo de DDB, quando aplicado a processos de Eletro-Fenton e de Fotoeletro-Fenton para o tratamento de Direct Yellow 4 (DY4). O resultado mostrou que o processo Fotoeletro-Fenton possibilitou

uma mineralização quase completa de DY4, enquanto que o Eletro-Fenton possibilitou uma mineralização apenas parcial.

Martinez-Huitle *et al.* (2012) avaliaram o desempenho do eletrodo de DDB na degradação de efluente de indústria têxtil. Verificaram a aplicabilidade do tratamento obtendo eliminação parcial de DQO e cor do efluente, de acordo com a densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm<sup>-2</sup>). Os resultados mostraram que a DQO de efluente têxtil foi satisfatoriamente reduzido empregando diferentes condições operacionais (densidade de corrente, temperatura, concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, taxa de fluxo), reduziu o tempo de depuração e, conseqüentemente, os custos, o que confirma a potencial eficácia deste tratamento de efluentes têxteis.

Para efluentes de indústrias petroquímicas, Silva *et al.* (2013) testaram os eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e DDB em um reator de fluxo. Compararam os materiais de eletrodos nas mesmas condições. Observaram que a remoção de DQO e a diminuição de COT foram alcançados para o ânodo de DDB. No entanto, o consumo de energia e custos foram mais elevados quando comparados com os valores estimados para Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Concentrações de Cl<sup>-</sup> presentes nos efluentes promoveram a eletrogeração de espécies de cloro ativo, influenciando na eficiência do tratamento.

Panizza e Martinez-Huitle (2013) compararam as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de óxido ternário (TiRuSnO<sub>2</sub>), PbO<sub>2</sub> e DDB para a oxidação eletroquímica de chorume de um antigo aterro de resíduos sólidos urbanos (valores médios de DQO de 780 mg dm<sup>-3</sup> e de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>N de 266 mg dm<sup>-3</sup>). Realizaram os experimentos usando uma célula de fluxo contínuo equipado com um cátodo de aço inoxidável, com uma corrente constante de 2 A e fluxo de 420 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Os resultados experimentais indicaram que após 8 h de eletrólise usando o ânodo TiRuSnO<sub>2</sub> apenas 35% de DQO, 52% de cor e 65% de remoção de amônio foram obtidos. Usando o PbO<sub>2</sub>, amônia e cor foram completamente removidos, mas uma DQO residual (115 mg dm<sup>-3</sup>) manteve-se presente. Pelo contrário, DDB permitiu completa remoção de DQO, cor e remoção de amônia devido à eletrogeração de radicais hidroxila provenientes da eletrólise da água e cloro ativo da oxidação de íons cloreto. O DDB apresentou também maior eficiência da corrente, juntamente com um custo de energia significativamente menor do que os outros eletrodos.

### 2.2.3 Vantagens dos processos eletroquímicos de oxidação avançada

Os EPOA têm recebido atenção significativa nos últimos anos por apresentarem eficiência no tratamento de efluentes aquosos industriais. Esses métodos apresentam as seguintes vantagens (CHEN, 2004):

- *Versatilidade*: possibilitam o tratamento de efluentes líquidos e sólidos, por meio da oxidação direta ou indireta de substratos, orgânicos ou inorgânicos; e da redução e eletrodeposição de metais, além de separação de fases. Os EPOA podem, inclusive, desempenhar a função de biocida;
- *Automaticidade*: o potencial elétrico (E) e a corrente (i) são os dois principais parâmetros determinados nos processos eletroquímicos, os quais são de fácil aquisição e controle;
- *Eficiência energética*: os métodos eletroquímicos trabalham em baixas temperaturas, o potencial pode ser controlado e as células e eletrodos podem ser projetados de forma a minimizar o consumo de energia;
- *Relação custo/benefício*: os sistemas eletroquímicos, apesar de dispendiosos quando comparados aos sistemas biológicos, devido ao alto custo de energia elétrica, são competitivos por possibilitarem a degradação de compostos resistentes à biodegradação.

Outras vantagens estão direcionadas à facilidade de operação, à utilização do elétron como principal reagente, ao uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e à formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais. Além disso, é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, íons cianeto, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e seus derivados (RÉGIS *et al.*, 2005; PANIZZA e CERISOLA, 2009).

O uso do elétron como reagente e do catalisador na forma de revestimento do eletrodo elimina a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas, e reduz a toxicidade dos efluentes através da mineralização ou transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis (RÉGIS *et al.*, 2005). Adicionalmente, podem ser usados em combinação com outros processos, como pré ou pós tratamento, e possibilitam tratamento *in situ* (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

### 2.3 Degradação eletroquímica de compostos fenólicos

Inúmeros trabalhos que tratam sobre a oxidação eletroquímica de fenol e compostos fenólicos, pelos mais diferentes métodos, têm sido reportados nos últimos anos.

Nesta seção serão apresentados alguns trabalhos que utilizam os EPOA na degradação destes compostos refratários.

A eficiência e a resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub> dopado com Sb para oxidação de fenol em meio de cloreto foram investigados por Santos *et al.* (2009), que mostraram que apenas o eletrodo calcinado a 600°C não sofreu corrosão e apresentou uma redução de 90% da absorvância do fenol (269,5 nm) após 60 min de eletrólise a uma densidade de corrente fixa de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Utilizando o anodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, Santos *et al.* (2011) investigaram a degradação de fenol e seus subprodutos de oxidação. Através da cromatografia gasosa com espectroscopia de massas (GC/MS) mostraram que a presença de cloreto, que ajuda na velocidade de degradação, levou à formação inicial de clorofenóis através do Cl<sub>2</sub> e/ou OCl<sup>-</sup> gerados, que atuaram posteriormente na degradação dos clorofenóis, durante a eletrólise de 6 horas, alcançando os limites estabelecidos pelo CONAMA. Os voltamogramas cíclicos mostraram que o eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> não perdeu suas propriedades eletrocatalíticas após 436 horas de eletrólise em condições severas de salinidade (2 mol L<sup>-1</sup>) e densidade de corrente (800 mA cm<sup>-2</sup>).

Um sistema eletroquímico empregando um anodo de DDB para oxidação de compostos fenólicos também foi estudado por Souza (2012), que realizou eletrólises de até 12 horas de duração em diferentes densidades de corrente. Averiguou também que a presença de íons cloreto diminui o consumo energético através do aumento da cinética da reação pela oxidação indireta e leva a uma melhoria na cinética de remoção de DQO e dos compostos fenólicos totais (CFT).

Xavier *et al.* (2012) investigaram a aplicação dos processos de eletrólise, fotoeletro-oxidação e voltametria cíclica na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários, assim como o fenol. Dos processos investigados, a fotoeletro-oxidação atingiu uma maior eficiência de degradação do fenol, gerando compostos muito menos prejudiciais ao meio ambiente, como os ácidos orgânicos.

Souza *et al.*, (2013) utilizaram o fenol como composto modelo para estudar a influência de eletrólitos suporte sobre a oxidação electroquímica de poluentes orgânicos em meio aquoso, na ausência e na presença de ânions cloreto. Os experimentos foram realizados em um reator eletroquímico de fluxo utilizando ânodo de DDB. Os autores observaram que os eletrólitos suporte que continham nitrato e fosfato apresentaram cinética mais lenta do que aquela obtida com os íons sulfato e carbonato. A adição de cloreto aumentou grandemente a cinética do processo, especialmente em pH muito baixo, usando soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A

eficiência da corrente e o consumo de energia mostrou melhor resultado na presença de cloreto e na formação de espécies oxidativas de cloro.

Os resultados obtidos nos trabalhos acima descritos indicam que os EPOA, uma vez que podem possibilitar a completa oxidação de compostos fenólicos, podem ser uma alternativa promissora para a aplicação no tratamento dos efluentes da IBCC.

#### **2.4 Parâmetros de avaliação do processo de tratamento eletroquímico**

O principal desafio para o emprego efetivo da tecnologia eletroquímica para a eletro-oxidação de contaminantes consiste na redução do consumo energético do processo, de maneira a diminuir o seu custo operacional e, conseqüentemente, torná-lo competitivo. Para a diminuição do consumo energético é necessário aumentar seu rendimento elétrico e reduzir o potencial elétrico a ser aplicado de maneira a atingir a densidade de corrente elétrica desejada. O potencial é dependente, principalmente, da distância entre os eletrodos para uma dada condição de trabalho. Diminuindo-se a distância entre os eletrodos haverá uma diminuição da resistência ôhmica e, portanto, um decréscimo equivalente na queda de voltagem na célula e no consumo energético. O rendimento elétrico, por sua vez, pode ser melhorado utilizando eletrodos com uma grande área superficial.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Avaliar o desempenho dos ânodos de  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  e DDB na degradação eletroquímica de compostos fenólicos presentes em amostras reais de efluentes oriundos das indústrias de beneficiamento da castanha de caju, visando o desenvolvimento de uma metodologia capaz de remover ou reduzir a concentração dos compostos a níveis aceitáveis para a disposição no meio ambiente ou para o seu reuso.

#### 3.2 Específico

- Realizar a caracterização física e química do efluente de uma IBCC antes e após o tratamento eletroquímico;
- Determinar as variáveis operacionais a serem utilizadas no processo de degradação eletroquímica para ambos os ânodos avaliados;
- Determinar a eficiência dos ânodos no processo oxidativo do efluente;
- Comparar os dois sistemas eletroquímicos utilizados, visando definir o mais apropriado em termos de eficiência de degradação e consumo energético.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Amostras de efluente, reagentes e soluções

As amostras de efluente foram coletadas em uma IBCC localizada no município de Mossoró, estado do Rio Grande do Norte, após a etapa final de produção da indústria (Figura 14). A coleta foi realizada utilizando-se luvas, frascos âmbar e a uma profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície. Em seguida, as amostras foram refrigeradas para posterior análise e tratamento.

**Figura 14:** Local de coleta do efluente da Indústria de beneficiamento da castanha de caju.



Fonte: Autoria própria (2013)

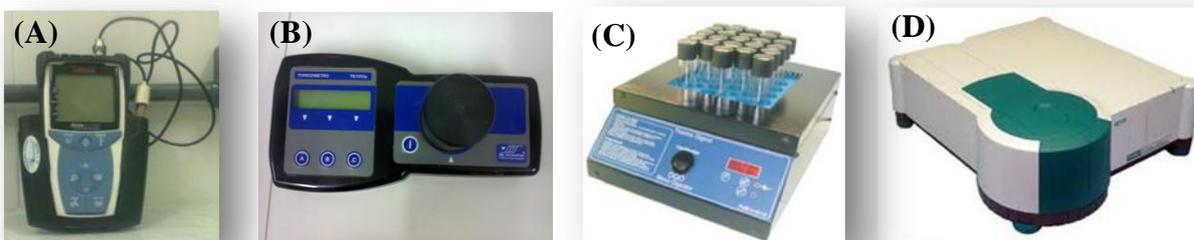
Todos os reagentes e soluções foram de grau de pureza analítica e utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e as soluções estoque dos padrões foram preparadas por pesagem direta da quantidade necessária e dissolvidas em meio aquoso. As soluções mais diluídas foram preparadas a partir das soluções estoque.

## 4.2 Instrumentação

### 4.2.1 Instrumentação usada na caracterização físico-química

A análises de pH, condutividade elétrica (C), temperatura (T) e oxigênio dissolvido (OD) foram feitas usando-se um medidor multiparamétrico modelo 5 Star de marca Orion. A turbidez foi medida por meio de um turbidímetro modelo TB1000 da TecnoPON. As análises de íons cloreto foram realizadas por titulometria. A digestão das amostras para a determinação da DQO foi feita utilizando-se um bloco digestor Termo-reator Aqua Litic AL32 e as análises de DQO, assim como de nitrato, nitrogênio amoniacal, fósforo total e fenóis total, foram feitas usando um espectrofotômetro de UV-Visível modelo Cary 50 da marca Varian (Figura 15).

**Figura 15:** Equipamentos utilizados para obter a caracterização físico-química da amostra. (A) medidor multiparamétrico (B) turbidímetro (C) bloco digestor (D) espectrofotômetro de UV-Visível.

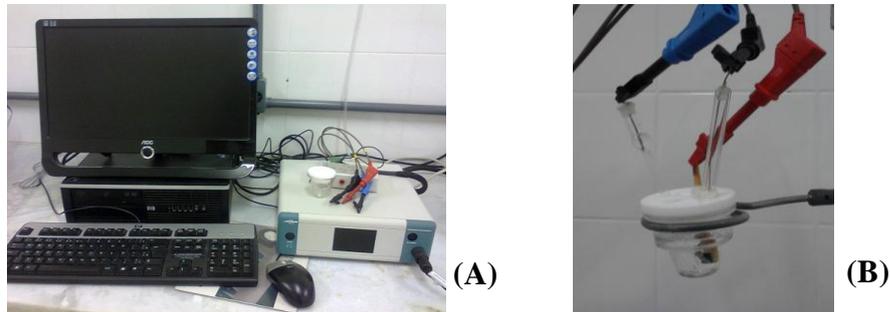


Fonte: Autoria própria (2013)

### 4.2.2 Construção das curvas de voltametria cíclica

As curvas de voltametria cíclica do ADE e do DDB foram obtidas usando-se um Potenciostato/Galvanostato modelo  $\mu$ Autolab da marca Metrohm, interfaceado com o programa NOVA 1.5; e uma célula eletroquímica convencional na qual foram conectados um eletrodo de trabalho (ADE ou DDB com 2,0 e 1,5 cm<sup>2</sup> de área geométrica, respectivamente), um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> mantido a uma distância de aproximadamente 0,5 cm do eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar de platina a fim de proporcionar menor resistência Ôhmica, em meio contendo NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte (Figura 16).

**Figura 16:** (A) Potenciostato/Galvanostato utilizado para obtenção das curvas de voltametria cíclica. (B) Célula eletroquímica convencional.

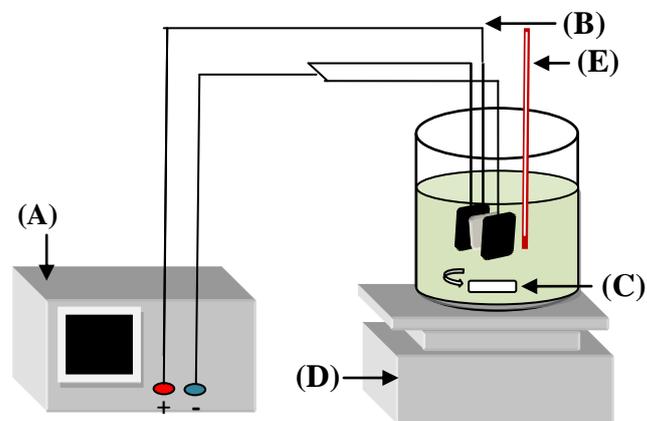


Fonte: Autoria própria (2013)

#### 4.2.3 Experimentos de eletrólise

As eletrólises foram realizadas utilizando-se uma fonte geradora de corrente, modelo MLP-3305 da marca Minipa, e uma célula eletroquímica de compartimento único contendo 30 mL de amostra, na qual foram conectados o ânodo (ADE ou DDB) e o cátodo (aço inoxidável), mantidos a uma distância de aproximadamente 0,5 cm, conforme Figura 17.

**Figura 17:** Sistema de eletrólise: A) fonte de Alimentação, B) eletrodos de DDB ou ADE, C) barra magnética, D) agitador magnético e E) Termômetro.



Fonte: Autoria própria (2013)

Como ânodos foram utilizados uma tela de ADE de 0,5 mm de espessura e composição de 34% de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) e 66% de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), representada por  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , com área geométrica aproximada de  $2,0 \text{ cm}^2$ , fornecido pela De Nora do Brasil; e uma placa de DDB de  $1,5 \text{ cm}^2$ , com dopagem de boro de 8000 ppm e preparadas sobre silício, contendo no verso um filme fino de ouro para melhorar o contato elétrico, fornecida pelo “Centre Suisse d’Electronique et d’Microtechnique”, Neuchâtel, Suíça

(Figura 18). Como cátodo foram utilizadas duas placas de aço inoxidável e resistentes à oxidação nas condições de trabalho utilizadas.

**Figura 18:** Eletrodos utilizados como ânodo no tratamento eletroquímico dos efluentes da IBCC.



Fonte: Autoria própria (2013).

### 4.3 Procedimento experimental

#### 4.3.1 Caracterização físico-química

Para a caracterização do efluente da IBCC *in natura* foram analisados vários parâmetros físico-químicos. Os parâmetros pH, T, OD, turbidez, cloreto, fenóis totais e DQO foram determinados antes, durante e após as eletrólises, e as análises de DBO, nitrogênio amoniacal, nitrato, fósforo total e sólidos totais, orgânicos e inorgânicos, foram realizadas somente antes e após as eletrólises.

Durante o estudo foi utilizado a espectrofotometria na região do UV-vis para acompanhar o consumo do material de partida e para as análises de fenóis totais e DQO.

Os valores de pH, C, OD e turbidez foram obtidos por medidas diretas usando um medidor multiparamétrico; a análise de DBO foi realizada por titulação e incubação a 20 °C por 5 dias; as análises de íons cloreto foram feitas por titulação de precipitação, usando o método de Mohr; e as análises de DQO, nitrogênio amoniacal, nitrato, fósforo total e fenóis totais foram realizadas por espectrofotometria molecular na região do UV-Visível. Todos os procedimentos experimentais de análise foram realizados usando-se metodologias padrão (APHA, 2005).

### 4.3.2 Construção das curvas de voltametria cíclica

As curvas de voltametria cíclica do ADE e DDB foram obtidas a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em uma faixa de potencial de 0 a 1,3 V, em uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. Os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>.

### 4.3.3 Tratamento eletroquímico do efluente da IBCC

#### 4.3.3.1 Preparação e limpeza dos eletrodos

O ânodo de DDB foi montado fixando-se uma placa de DDB sobre uma base condutora, por meio de uma cola a base de prata, e utilizando-se uma resina epóxi que recobriu as bordas do eletrodo e o restante da base condutora que ficava em contato com a solução de trabalho. O cátodo foi montado soldando-se uma placa de aço a um fio de cobre recoberto com resina epóxi, impedindo o seu contato com a solução de trabalho.

Os eletrodos utilizados eram primeiramente lavados com água destilada para retirar o excesso de substâncias depositadas na superfície do eletrodo, em seguida eram imersos em uma solução de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 5 minutos para eliminar os óxidos formados na superfície do eletrodo, lavados novamente com água destilada, imersos em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, quando então era aplicada uma corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 5 minutos, e finalizava com um enxague com água destilada.

#### 4.3.3.2 Experimentos de eletrólise

Os experimentos de eletro-oxidação foram feitos em condições galvanostáticas, sob constante agitação, a uma temperatura de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e durante 6 horas de eletrólise para cada densidade de corrente aplicada e para cada tipo de ânodo. Foram avaliadas as densidades de corrente de 20, 50 e  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . A densidade de corrente que forneceu o melhor resultado foi utilizada para o estudo em temperatura de  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e em diferentes meios (ácido e básico).

Em intervalos periódicos de tempo, medidas físico-químicas eram feitas *in situ* e alíquotas da amostra em processo de eletrólise eram retiradas para a realização das análises de DQO, fenóis totais e cloreto, e para a construção dos espectros de absorção molecular na região do UV-Visível. A DQO reflete a quantidade de matéria orgânica (biodegradável e

refratária) removida durante o processo de degradação e, portanto, a remoção de DQO foi usada para acompanhar e avaliar o desempenho dos processos eletro-oxidativos. Estas análises, efetuadas em função do tempo de eletrólise, foram usadas, ainda, para avaliar a cinética reacional do processo eletrocatalítico. Os espectros de absorção foram traçados para acompanhar o consumo do material de partida.

Adicionalmente, durante as eletrólises foram monitorados o potencial da célula e do eletrodo. A média do potencial da célula foi utilizada para a determinação do CE e a eficiência dos processos eletroquímicos de degradação foi avaliada em termos de porcentagem de degradação e consumo energético.

#### 4.3.4 *Calculo do consumo energético*

Com os valores da DQO pode-se calcular a porcentagem de seu decaimento pela Equação 32 (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

$$\% \text{ remoção DQO} = \Delta \text{DQO} / \text{DQO}_0 \times 100 \quad (32)$$

Onde:  $\Delta \text{DQO}$  é a diferença entre a DQO no tempo inicial ( $t = 0$ ) e final ( $t$ ), em  $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$ , e  $\text{DQO}_0$  é o valor inicial da DQO antes do tratamento.

Para avaliar o consumo de energia por unidade de volume de água tratada (CE) em  $\text{kWh m}^{-3}$ , pode-se utilizar a Equação 33 (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2009, 2012).

$$\text{CE} = \frac{\Delta E_c \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V} \quad (33)$$

Onde:  $\Delta E_c$  é a média do potencial aplicado (V),  $I$  é a corrente (A),  $t$  é o tempo de eletrólise (h) e  $V$  é o volume de amostra ( $\text{m}^3$ ).

Uma vez obtido o CE pode-se obter o valor monetário para degradar uma unidade de volume de efluente. A equação é dada pelo CE multiplicado pelo valor monetário do kWh local, dado pela Equação 34 (RAMALHO *et al.*, 2010).

$$\text{Custo} = \text{CE} \times \text{taxa} \quad (34)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização físico-química do efluente da IBCC antes e após o tratamento eletroquímico

Um das indagações que levou ao desenvolvimento desse trabalho foi como degradar os compostos fenólicos que compõem o LCC, principal componente do efluente da IBCC. Assim, realizar a caracterização físico-química do efluente foi de suma importância pois forneceu informações relevantes para a definição dos parâmetros operacionais do processo de tratamento proposto. Os resultados das análises encontram-se apresentados na Tabela 4. Como pode ser observado, o efluente contém DBO e concentrações de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^-$  e fenóis acima do permitido pela Legislação Brasileira para o descarte no ambiente, mostrando a necessidade de seu tratamento antes de serem lançados nos corpos receptores ou de serem reutilizados.

Apesar de não constar na Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011 do CONAMA, outro parâmetro que se deve levar em consideração é a DQO, que reflete toda a quantidade de matéria orgânica presente nos efluentes e que, por essa razão, será utilizada para acompanhar o processo de eletro-oxidação dos compostos orgânicos presentes no efluente da IBCC.

TABELA 4- Resultados das análises físico-químicas das amostras do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju antes e depois do tratamento eletroquímico.

Parâmetros analíticos	Efluente IBCC	ADE <sub>final</sub> 20 mA cm <sup>-2</sup>	ADE <sub>final</sub> 50 mA cm <sup>-2</sup>	ADE <sub>final</sub> 100 mA cm <sup>-2</sup>	DDB <sub>final</sub> 20 mA cm <sup>-2</sup>	DDB <sub>final</sub> 50 mA cm <sup>-2</sup>	DDB <sub>final</sub> 100 mA cm <sup>-2</sup>	Resolução 430/2011 do CONAMA
DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	740,7	-	-	-	-	-	-	60
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	1540	590,189	417,01	396,67	401,17	164,7	1,23	-
pH	6,70	7,43	5,53	6,92	6,59	6,04	5,72	5 à 9
OD (mg L <sup>-1</sup> )	0,61	14,77	8,27	7,0	8,13	14,33	4,85	≥ 5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	76,0	47,62	55,70	34,81	45,72	44,5	52,86	0,70
NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0,075	0,08	0,068	0,047	0,06	0,085	0,074	0,70
PT (mg L <sup>-1</sup> )	3,97	2,8	1,722	1,475	3,4	1,89	1,53	0,124
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	876,7	653,343	99,72	103,159	447,03	130,67	68,77	-
Cond. (mS/cm)	4,22	3,1	3,26	3,46	3,39	3,75	3,41	-
Turbidez (NTU)	120	50	48	34	48	50	10,2	-
Fenóis (mg L <sup>-1</sup> )	1,3	0,13	0,075	0,035	0,1	0,375	0,15	0,5

Fonte: autoria própria (2013)

Uma das maiores preocupações para o lançamento de efluente da IBCC sem tratamento adequado nos corpos aquáticos é o fato dele ser rico em matéria orgânica e inorgânica, levando à eutrofização dos corpos receptores. Esta característica dos efluentes *in natura* encontra-se demonstrada, principalmente, pelos elevados valores de nitrato, fósforo total e DBO, e pelo baixo valor de OD obtidos, indicando o consumo do oxigênio do meio para a oxidação da matéria orgânica biodegradável e espécies inorgânicas (Tabela 4).

Dos parâmetros físico-químicos analisados, observa-se que após 6 horas de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, o teor de OD aumentou e a concentração dos demais parâmetros foi significativamente reduzida, apesar das concentrações de nitrato e fosforo total continuarem acima do limite estabelecido pela legislação brasileira para descarte em corpos aquáticos e serem os principais responsáveis pelos processos de eutrofização dos corpos aquáticos.

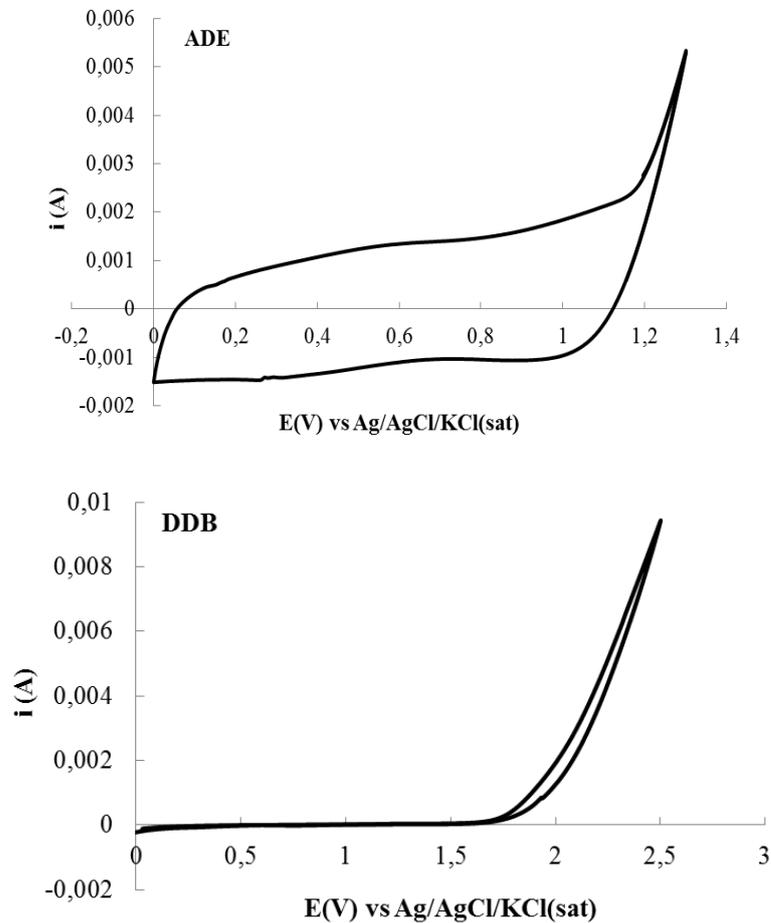
Estes resultados, por outro lado, indicam que o efluente tratado pode vir a ser utilizado em fertirrigação, uma vez que nitrogênio e fósforo são macronutrientes importantes para a nutrição das plantas.

## 5.2 Medidas de voltametria cíclica

A Figura 19 mostra as curvas de voltametria cíclica dos eletrodos de DDB e ADE obtidas em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, com uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . As curvas foram registradas abaixo do potencial de decomposição da água e/ou eletrólito suporte para verificar o comportamento eletroquímico da solução sobre a superfície do eletrodo. Como pode ser observado na Figura 19, o ADE apresentou baixo potencial de evolução de gás e maior resistência ôhmica devido a sua morfologia de micro-rachaduras, e picos largos e não bem definidos devido a grande heterogeneidade dos sítios superficiais e a superposição dos processos redox; já o DDB apresentou baixíssimos valores de correntes capacitivas e uma janela de potencial mais ampla para evolução de gases.

Como discorrido anteriormente, estes eletrodos apresentam natureza distinta e, portanto, diferentes mecanismos de eletrodegradação dos compostos orgânicos presentes no efluente da IBCC podem ser obtidos.

**Figura 19:** Voltametria cíclica do ADE e do eletrodo de DDB em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: autoria própria (2013)

### 5.3 Tratamento eletroquímico do efluente da IBCC usando ADE e DDB

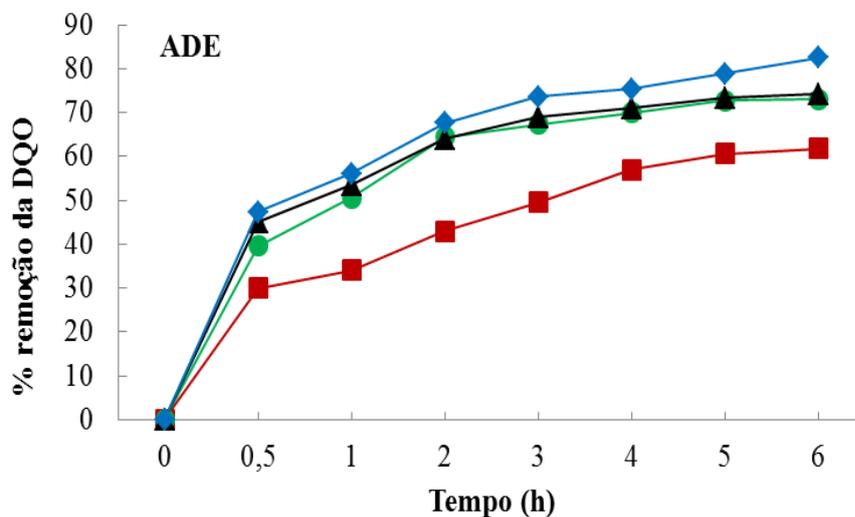
#### 5.3.1 Influência da densidade de corrente aplicada e da temperatura na remoção da DQO e na evolução de oxigênio

##### 5.3.1.1 Ânodo dimensionalmente estável

A influência da densidade de corrente aplicada na porcentagem de remoção da DQO, em função do tempo de eletrólise, usando o ADE à  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , é apresentada na Figura 20. Pode-se observar que a velocidade e a porcentagem de remoção da DQO aumentam quando a densidade de corrente aplicada aumenta de 20 para  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Observa-se, ainda, uma

maior remoção na primeira 0,5 hora de eletrólise a partir de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , com uma remoção de DQO de 50,5% em 1 hora de eletrólise, de 64,5% em 2 horas e 70% em 4 horas, permanecendo praticamente constante até o final de 6 horas de eletrólise. Este comportamento da curva é similar ao obtido quando a densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  foi utilizada (53,5% em 1 hora, 64,0% em 2 horas, 71,0% em 4 horas e chegando a 74,2% em 6 horas de eletrólise), indicando que o desempenho do processo de tratamento é semelhante para as duas densidades de corrente.

**Figura 20:** Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre a porcentagem de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC utilizando o ADE (■  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  ●  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  ▲  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$  ◆  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$ ).



Fonte: Autoria própria (2013)

Estes resultados indicam que a velocidade de degradação do efluente é maior quando a densidade de corrente é aumentada de  $20$  para  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , o que pode ser justificado pelo maior número de intermediários de cloro e radicais hidroxila gerados por unidade de tempo. Porém, a velocidade de degradação observada à  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  apresentou o mesmo comportamento da densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Uma possível justificativa para esse comportamento é que no ADE, que é um eletrodo ativo, os radicais  $\cdot\text{OH}$  produzidos durante a oxidação da água (Equação 3) interagem fortemente com a superfície do ânodo formando os óxidos superiores (Equação 4), e o par redox formado ( $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})/\text{MO}_{x+1}$ ) é responsável pela oxidação dos compostos orgânicos (Equação 5), que compete com a RDO (Equação 6). Considerando que existe um caráter competitivo entre a adsorção dos  $\cdot\text{OH}$  para formar o óxido superior e a oxidação da matéria orgânica, a adsorção eletroquímica dos

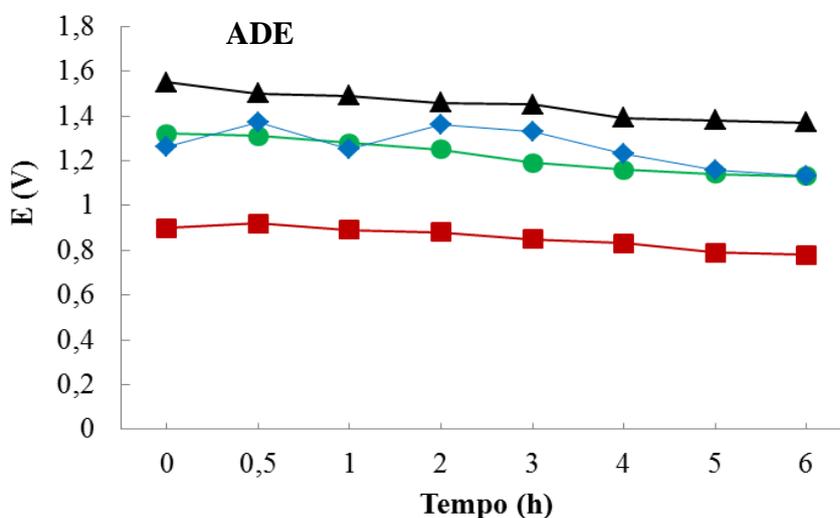
compostos orgânicos e sub-produtos formados é necessária para que a degradação ocorra, ou seja, para que a oxidação direta do substrato sobre a superfície do eletrodo venha a ocorrer (SILVA *et al.*, 2013).

Entretanto, podem ocorrer complicações cinéticas devido a formação de sub-produtos de difícil degradação, que se adsorvem na superfície do eletrodo causando a sua passivação, aumento da resistência ôhmica e alta capacitância da dupla camada elétrica, e o aumento da RDO reduz a possibilidade de adsorção dos compostos orgânicos nos sítios ativos do eletrodo diminuindo a eficiência de corrente na reação direta (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Desativação similar de eletrodos de óxidos mistos na presença de compostos orgânicos aromáticos, tais como fenol (FOTI, G., 1997), naftol (PANIZZA e CERISOLA, 2007) e efluentes da indústria petroquímica (SILVA *et al.*, 2013), tem sido reportado na literatura. Panizza e Cerisola (2007) observaram que uma polarização na região de eletrólise da água não pode reativar o ADE e a reação secundária de evolução de oxigênio é favorecida.

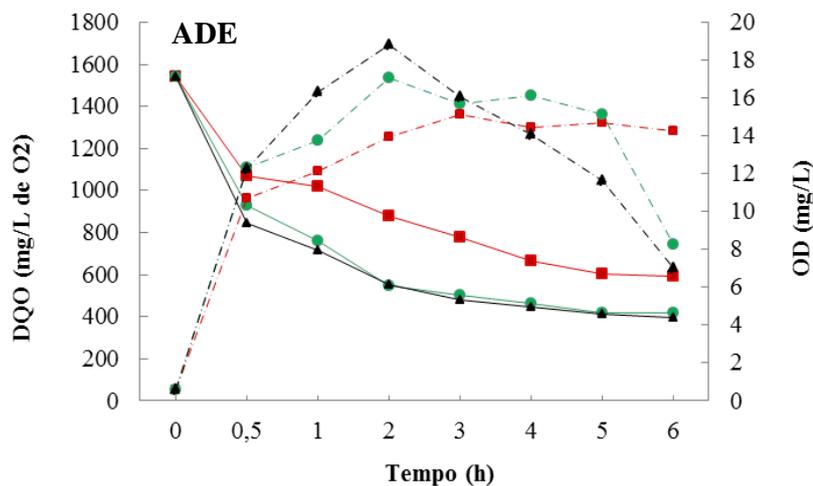
Estes resultados estão em concordância com os obtidos por meio de medidas de potencial do ânodo contra o eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  durante a realização das eletrolises (Figura 21). Conforme apresentado, o potencial anódico aumenta à medida que aumenta a densidade de corrente aplicada, sendo que a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  o potencial do eletrodo é propício à oxidação da água nos sítios ativos do ADE, favorecendo a produção de  $\cdot\text{OH}$ .

**Figura 21:** Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre o potencial do ânodo em função do tempo durante a eletrólise do efluente da IBCC utilizando o ADE a  $25^\circ\text{C}$  (■  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  ●  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  ▲  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$  ◆  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$ ).



Medidas de OD realizadas durante as eletrólises em diferentes densidades de corrente (20, 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup>) são apresentadas na Figura 22, onde observa-se um aumento inicial na produção de OD à medida que aumenta a densidade de corrente aplicada, sendo que este aumento na concentração de OD do meio ocorre até cerca de 2 horas de eletrólise, quando então começa a diminuir. Além disso, observa-se que quando a densidade de corrente aplicada é aumentada para 100 mA cm<sup>-2</sup> ainda ocorre um aumento na produção de OD até 2 h de eletrólise, enquanto não há aumento na remoção da DQO, mostrando o favorecimento da RDO.

**Figura 22:** Efeito da densidade de corrente sobre a redução da DQO e a concentração de OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da IBCC a 25°C utilizando o ADE.  
( ■ 20 mA cm<sup>-2</sup> ● 50 mA cm<sup>-2</sup> ▲ 100 mA cm<sup>-2</sup> — DQO ..... OD ).



Fonte: autoria própria (2013)

A oxidação de compostos orgânicos em eletrodos de óxidos (MO<sub>x</sub>) é simultânea a RDO (COMNINELLIS, C. e BATTISTI, 1996). No caso do ADE, que tem baixa sobrevoltagem para a RDO, primeiro ocorre a produção de •OH adsorvidos (Equação 3), devido a eletrólise da água, e depois estes •OH adsorvidos interagem com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo, ocorrendo assim a transição do oxigênio do •OH adsorvido para a estrutura do óxido, formando o óxido superior, que oxida parcialmente o material orgânico formando materiais menos oxidados (Equação 28), que podem passivar a superfície do eletrodo, reduzindo a sua eficiência, o que ocorre a partir de 2 horas de eletrólise.



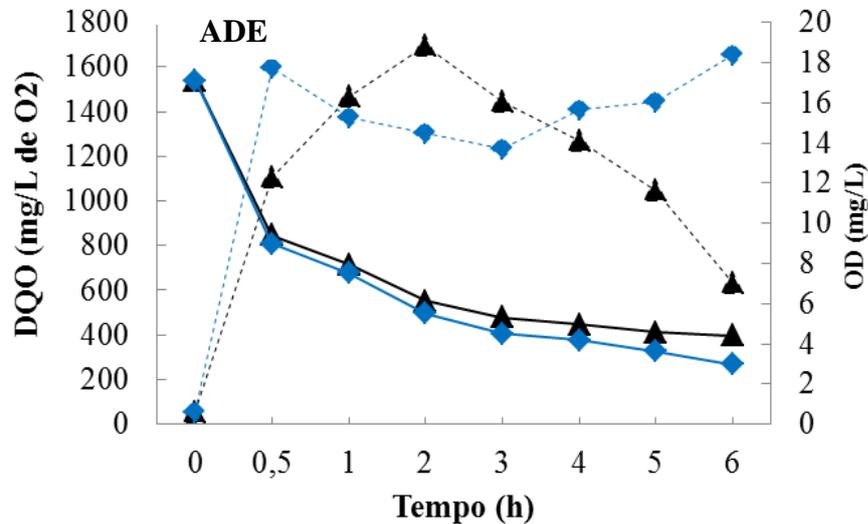
Assim, a perda de eficiência do processo no tempo final pode ser entendida em termos de uma dependência da formação do óxido superior na superfície do ânodo. Por outro lado, deve-se considerar, também, a possível formação de produtos mais difíceis de serem degradados, como os ácidos carboxílicos, mantendo a remoção de DQO praticamente constante.

Adicionalmente, alguns autores (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2004; FERRO *et al.*, 2010) reportam que compostos orgânicos oxidáveis podem ser oxidados não somente por radicais hidroxila (fortemente adsorvidos ou não), mas também por oxigênio adsorvido ou por estes dois caminhos.

A Figura 20 representa, ainda a influência da temperatura na porcentagem de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, quando uma densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$  foi utilizada. Como pode-se observar, o aumento da temperatura apresentou pouca influência sobre a taxa de oxidação da matéria orgânica nesta densidade de corrente aplicada, indicando que o aumento da temperatura favoreceu ligeiramente a reação paralela de evolução de oxigênio em detrimento da oxidação dos compostos orgânicos, principalmente nos primeiros minutos de eletrólise.

Estes resultados são corroborados pelos apresentados na Figura 23, onde observa-se um aumento significativo na quantidade de OD do meio, em 0,5 h de eletrólise, quando a temperatura foi aumentada para  $40^\circ\text{C}$ , enquanto somente um leve aumento na velocidade da reação e na taxa de remoção da DQO foi observada; e na Figura 21 para densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a 25 e  $40^\circ\text{C}$ , onde observa-se primeiro um aumento do potencial anódico seguido de um decréscimo durante todo o processo de eletrólise quando a temperatura foi aumentada de  $25^\circ\text{C}$  para  $40^\circ\text{C}$ .

**Figura 23:** Variação da DQO e OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju em densidade de corrente de  $100\text{mA cm}^{-2}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ânodo de ADE ( $\blacktriangle$   $100\text{ mA cm}^{-2}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\blacklozenge$   $100\text{ mA cm}^{-2}$  a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  — DQO ..... OD).

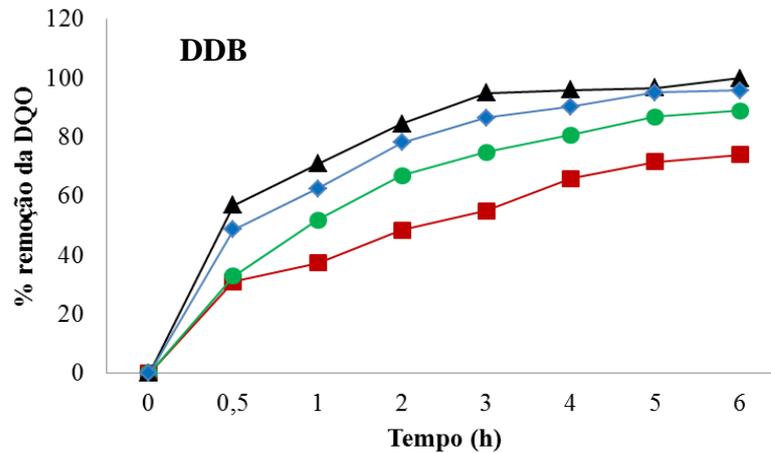


Fonte: autoria própria (2013)

### 5.3.1.2 Eletrodo de diamante dopado com boro

O eletrodo de DDB também foi utilizado no tratamento do efluente da IBCC nas densidades de corrente de 20, 50 e  $100\text{ mA cm}^{-2}$ . Na Figura 24 encontra-se representado a influência da densidade de corrente aplicada na porcentagem de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando o eletrodo de DDB na eletrooxidação do efluente da IBCC. A porcentagem de remoção da DQO foi dependente da densidade de corrente aplicada e a completa remoção foi alcançada em 6 horas de eletrólise quando  $100\text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada ao ânodo de DDB, devido à maior geração de  $\bullet\text{OH}$ . Segundo Martínez-Huitile *et al.* (2012), o eletrodo de DDB tem uma grande capacidade de oxidação de poluentes orgânicos, requerendo um menor tempo de eletrólise para alcançar a mineralização total e com maior eficiência de corrente em comparação aos ânodos ativos.

**Figura 24:** Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre a porcentagem de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC utilizando o DDB (■ 20 mA cm<sup>-2</sup> ● 50 mA cm<sup>-2</sup> ▲ 100 mA cm<sup>-2</sup> a 25°C ◆ 100 mA cm<sup>-2</sup> a 40°C).



Fonte: autoria própria (2013)

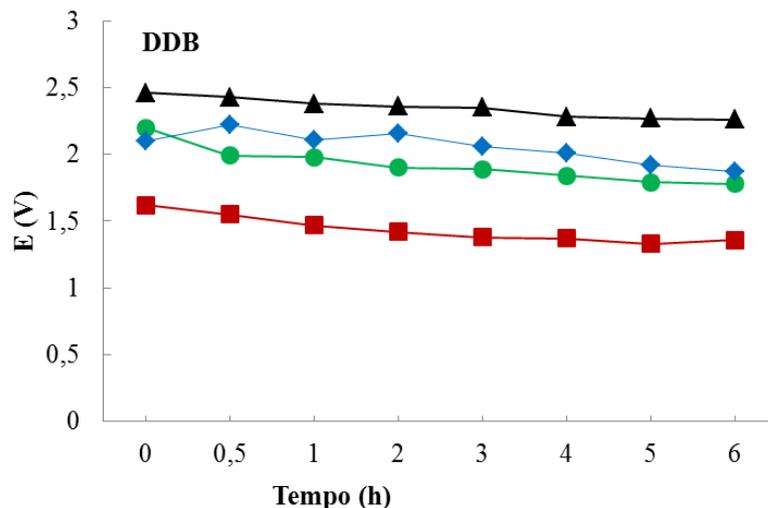
Por ser um ânodo não ativo, o DDB não apresenta estado de oxidação elevado, sendo que a principal espécie reativa é o  $\cdot\text{OH}$  produzido pela eletrólise da água (Equação 3), levando à degradação da matéria orgânica com maior eficiência, por meio do mecanismo de oxidação indireta. Os  $\cdot\text{OH}$  catalisam tanto a oxidação de compostos orgânicos (Equação 7) quanto a RDO (Equação 8).

A Figura 24 mostra, ainda, que uma maior remoção é obtida na primeira hora de eletrólise, com 71% de remoção da DQO, passando para 84,5% em 2 horas, 95% em 3 horas e 100% em 6 horas de eletrólise na densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup>. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de  $\cdot\text{OH}$  ser muito fracamente adsorvidos sobre o DDB, consequentemente, são muito reativos na oxidação da matéria orgânica, evitando a adsorção dos compostos e subprodutos dissolvidos no efluente, ou seja, a polarização em alto potencial anódico, na região de decomposição da água, produzem  $\cdot\text{OH}$  que destroem o material orgânico e subprodutos formados na superfície do DDB (Equação 29), recuperando rapidamente a sua atividade inicial (PANIZZA e CERIZZOLA, 2007; MARSELLI et al., 2003) e levando à completa mineralização dos poluentes orgânicos.



Estes resultados estão em consonância com os obtidos por meio de medidas de potencial do ânodo em relação ao eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  durante a realização das eletrolises (Figura 25). Para as densidades de corrente aplicada de 20, 50 e 100  $\text{mA cm}^{-2}$  os potenciais anódicos iniciais foram 1,62 V, 2,20 V e 2,46 V, respectivamente, mostrando que o potencial anódico aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada. Correlacionando-se este comportamento com aquele apresentado na Figura 24, em que a remoção de DQO foi completa quando a densidade de corrente aplicada foi de 100  $\text{mA cm}^{-2}$ , pode-se inferir que a formação de  $\cdot\text{OH}$  provenientes da descarga eletroquímica da água foram os principais responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.

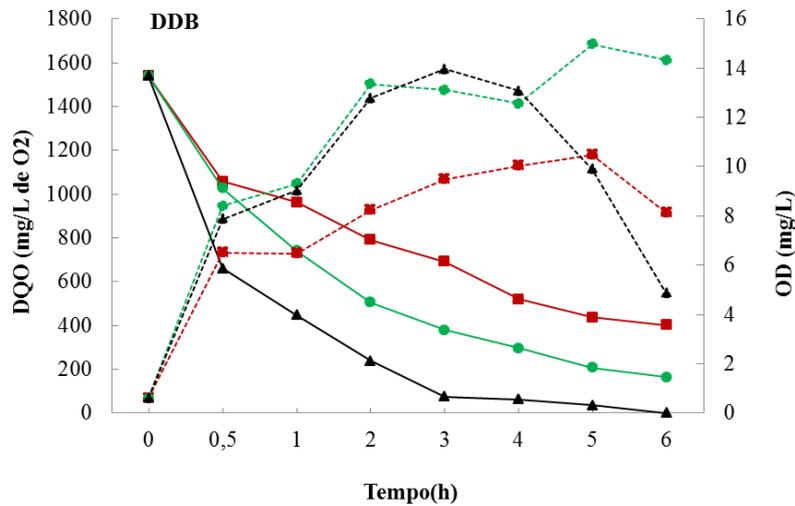
**Figura 25:** Efeito da densidade de corrente aplicada e da temperatura sobre o potencial do ânodo em função do tempo durante a eletrólise do efluente da IBCC utilizando ânodo de DDB (■ 20  $\text{mA cm}^{-2}$  ● 50  $\text{mA cm}^{-2}$  ▲ 100  $\text{mA cm}^{-2}$  a 25°C ◆ 100  $\text{mA cm}^{-2}$  a 40°C).



Fonte: autoria própria (2013)

Durante as eletrólises usando DDB também foram realizadas medidas de OD no meio, cujos resultados são apresentados na Figura 26. O comportamento das curvas é similar ao obtido usando o ADE. Entretanto, observa-se que a remoção completa da DQO somente foi obtida quando 100  $\text{mA cm}^{-2}$  foi aplicado ao DDB. Este ânodo com alto poder de oxidação é caracterizado por uma fraca interação eletrodo/radicais hidroxila, resultando em uma pequena atividade eletroquímica para a reação de evolução de oxigênio (ânodo com alto sobrepotencial) e uma grande reatividade química para a oxidação de compostos orgânicos (elevada eficiência de corrente para a oxidação de orgânicos).

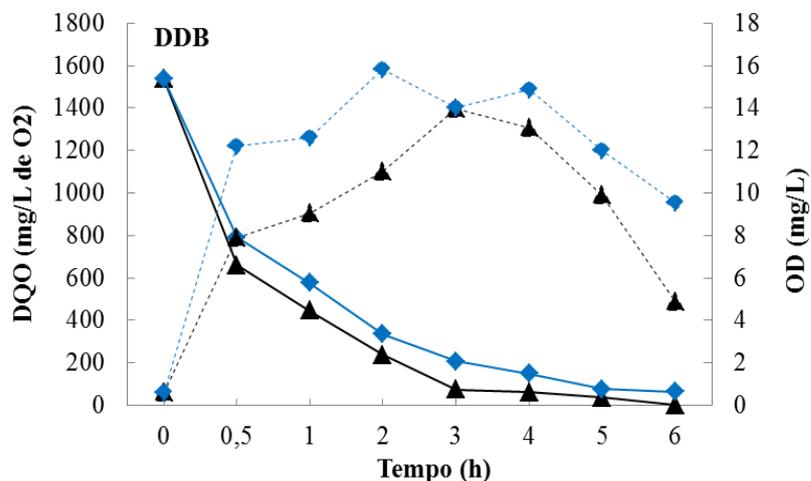
**Figura 26:** Efeito da densidade de corrente sobre a redução da DQO e a concentração de OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da IBCC à 25°C utilizando DDB. (■ 20 mA cm<sup>-2</sup> ● 50 mA cm<sup>-2</sup> ▲ 100 mA cm<sup>-2</sup> — DQO<sub>5</sub> - - - OD ).



Fonte: autoria própria (2013)

As Figuras 24 e 27 também apresentam o efeito da temperatura no tratamento eletroquímico quando uma densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup> foi aplicada ao meio com temperatura mais elevada (40 °C). Os resultados mostram que o aumento da temperatura não implicou em maior eficiência da eletrólise na remoção da DQO, mas sim em favorecimento da RDO (Figura 27).

**Figura 27:** Variação da DQO e OD em função do tempo de eletrólise de um efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju em densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup>, a 25°C e 40°C, usando ânodo de DDB (▲ 100 mA cm<sup>-2</sup> e 25°C ◆ 100 mA cm<sup>-2</sup> e 40°C).



Fonte: autoria própria (2015)

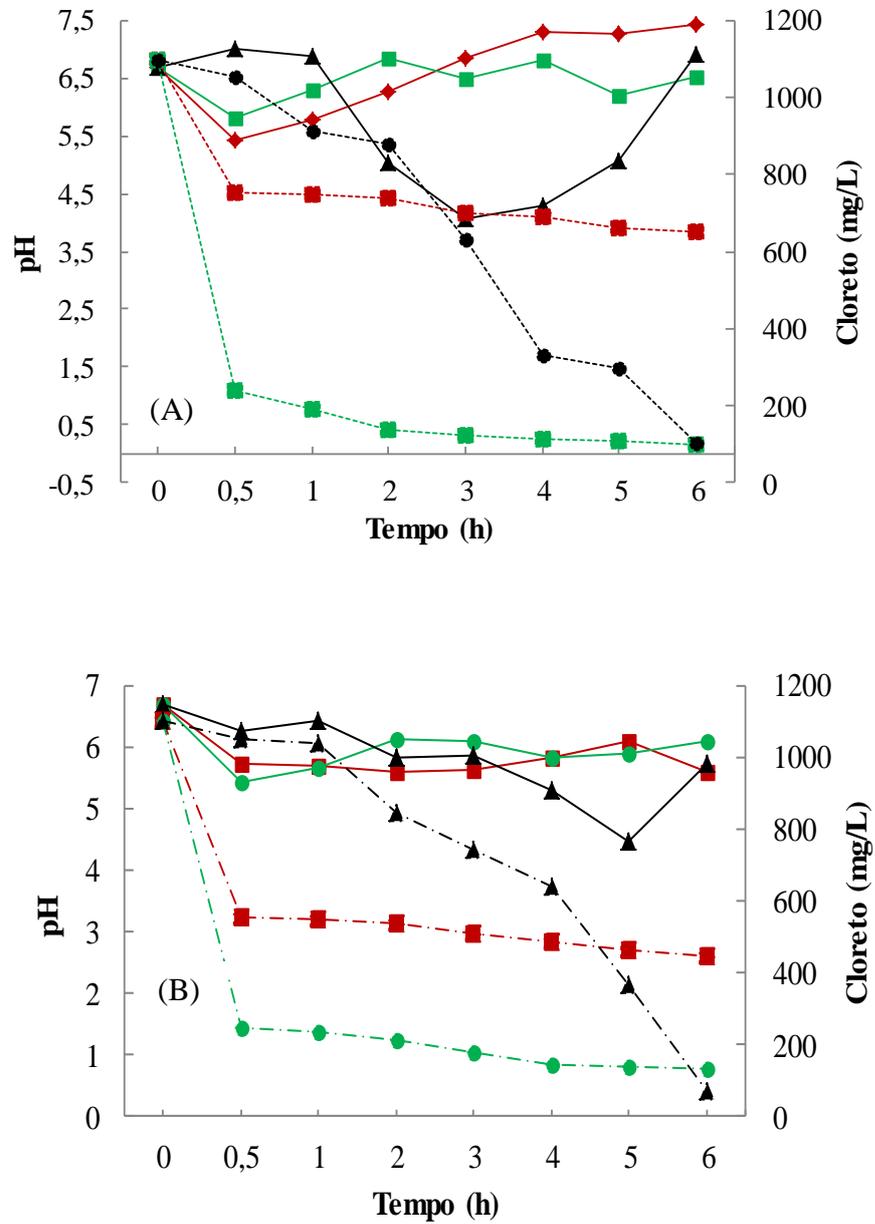
### 5.3.2 Formação de espécies intermediárias de cloro ativo

As reações químicas secundárias que podem ocorrer no meio eletrolítico, devido à variedade de compostos presentes, torna o processo de degradação muito complexo. Considerando-se a alta concentração de íons  $\text{Cl}^-$  presente no efluente ( $876,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), conforme Tabela 4, a passagem de uma corrente elétrica pelo meio de eletrólise pode causar a decomposição dos íons cloreto e dos cátions presentes, sendo que o cátion se deposita sobre o cátodo e os íons cloreto se oxidam sobre o ânodo, formando espécies ativas de cloro, que se difundem para o eletrólito e reagem homogeneamente com o material orgânico, oxidando-o.

Entretanto, o processo de oxidação por esta via é preocupante, uma vez que existe a possibilidade de formar os perigosos organoclorados e, neste caso, o tratamento eletroquímico resulta na formação de produtos mais tóxicos do que aquele de partida. Comninellis e Nerini (1995) investigaram a oxidação de fenóis na presença de NaCl em eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub>. A formação de compostos organoclorados foi identificada no início da eletrólise, mas com o progresso da mesma, estas espécies foram reoxidadas.

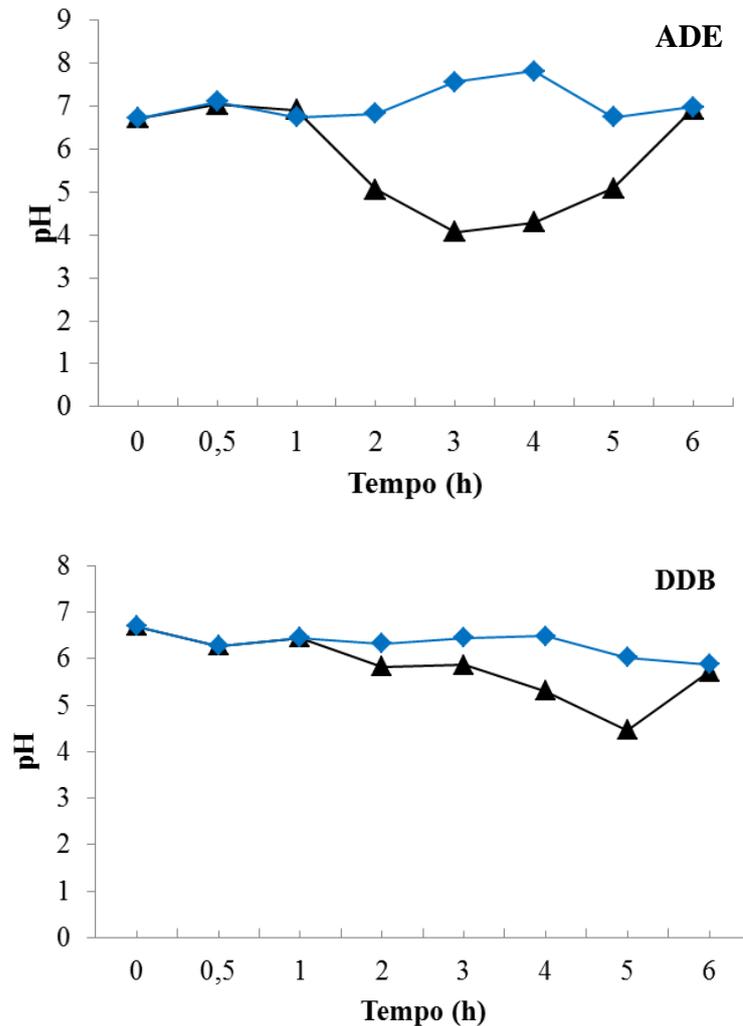
Neste trabalho foram realizadas medidas de pH e determinação das concentrações de cloreto nas amostras durante as eletrólises e os resultados mostraram que, independente do ânodo (Figura 28) e da temperatura (Figura 29) utilizados, o pH das soluções manteve-se entre 4 e 7,5, região em que há o predomínio de HClO (Figura 8), um forte oxidante. Estes resultados estão em concordância com o fato de que as concentrações de íons cloreto no meio foram significativamente reduzidas, principalmente na primeira hora de eletrólise, com o aumento da densidade de corrente aplicada ( $20$  e  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ), indicando que as RDCI, obtidas a partir de íons  $\text{Cl}^-$  presentes no efluente da IBCC (Equações 10 e 12), também favoreceram o processo de degradação da matéria orgânica.

**Figura 28:** Variação de pH e da concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise usando (A) ADE e (B) DDB em densidades de corrente de 20, 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup> e 25°C. (■ 20 mA cm<sup>-2</sup> ● 50 mA cm<sup>-2</sup> ▲ 100 mA cm<sup>-2</sup> — pH ..... Cl<sup>-</sup>).



Fonte: autoria própria (2013)

**Figura 29:** Variação de pH durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC em  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  usando o ADE e o eletrodo de DDB a 25 e  $40^\circ\text{C}$ . ( $\blacktriangle$   $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25^\circ\text{C}$   $\blacklozenge$   $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $40^\circ\text{C}$ ).

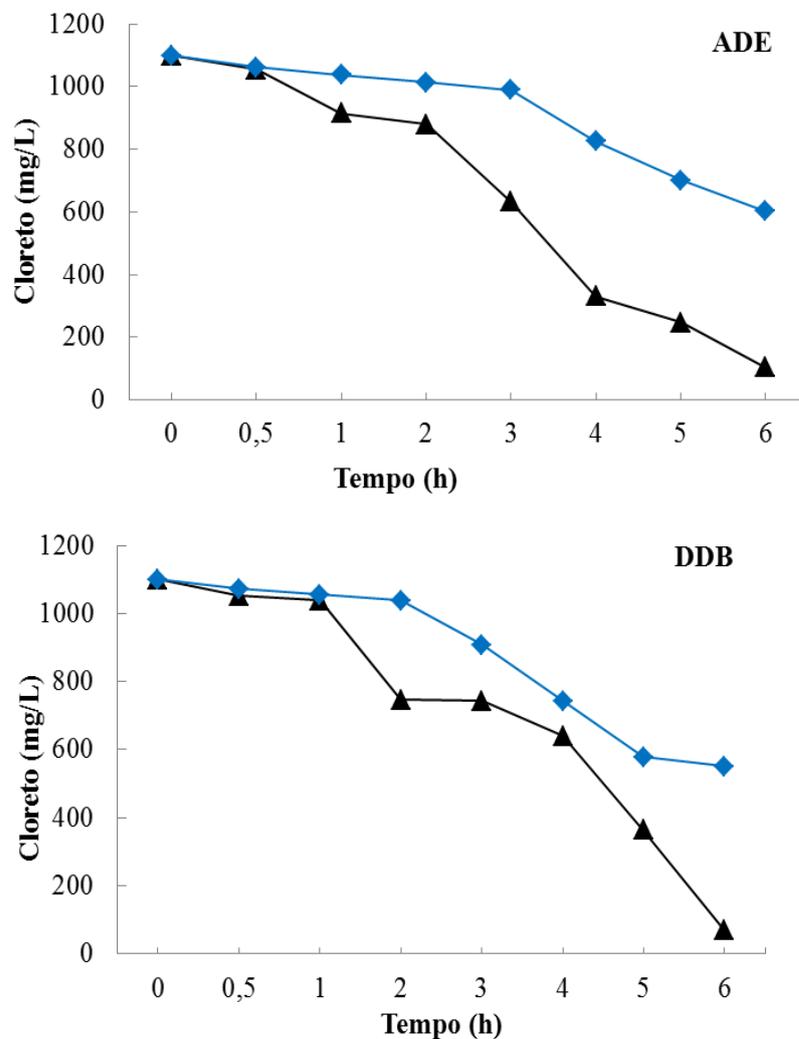


Fonte: Autoria própria (2013)

Sabe-se que a RDO apresenta potencial ( $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ ) menor do que a RDCI ( $E^\circ = 1,36 \text{ V}$ ), no entanto, não é o que acontece na prática (AQUINO NETO, 2009). A reação de desprendimento de cloro ocorre em baixo potencial, formando os intermediários de cloro principalmente nas densidades de corrente de  $20$  e  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , e o desprendimento de oxigênio ocorre em potencial mais elevado, como mostra a densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , em que a RDCI compete com a RDO e, conseqüentemente, reagem formando o ácido hipocloroso e reduzindo o pH, como mostrado na Figura 28. Com essas observações, verificou-se que o cloro também pode ter favorecido a degradação da matéria orgânica presente no efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju.

Figura 30 mostra que quando a eletrólise foi feita a 40°C, independente do ânodo utilizado (ADE ou DDB), a remoção de íons cloreto não foi tão significativa quanto à observada quando a temperatura de 25°C foi utilizada. Estes resultados indicam que em 40°C uma menor concentração de íons cloreto é transformada em espécies oxidantes de cloro. Segundo Andrade *et al.* (2007), a presença de íons cloreto na solução tem um efeito significativo sobre a taxa de degradação devido à formação de compostos oxidantes de cloro, especialmente quando o eletrodo de Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> é utilizado.

**Figura 30:** Variação de íons cloreto durante o tratamento eletroquímico do efluente da IBCC em 100 mA cm<sup>-2</sup> com o ADE e o eletrodo de DDB, a 25 e 40°C. (▲ 100 mA cm<sup>-2</sup> e 25°C ◆ 100 mA cm<sup>-2</sup> e 40°C).



Fonte: autoria própria (2013)

Outros fatores e reações estão envolvidos neste processo. Segundo Connellis (1994), a oxidação da água sobre a superfície do eletrodo é uma das primeiras reações a ocorrer, havendo a formação do radical hidroxila adsorvido. Pela aplicação de correntes mais elevadas, proporcionam maior formação desse radical adsorvido e, conseqüentemente, maior formação do íon hidrogênio, deixando o substrato ácido. O íon  $H^+$  também pode ser formado através das interações de vacâncias de oxigênio presentes no anodo oxidado, com possível transição do oxigênio do  $\cdot OH$  adsorvido formando os óxidos superiores, ou na oxidação indireta dos compostos orgânicos, através dos radicais hidroxila gerados.

### ***5.3.3 Espectros de absorção na região do UV-visível do efluente da IBCC***

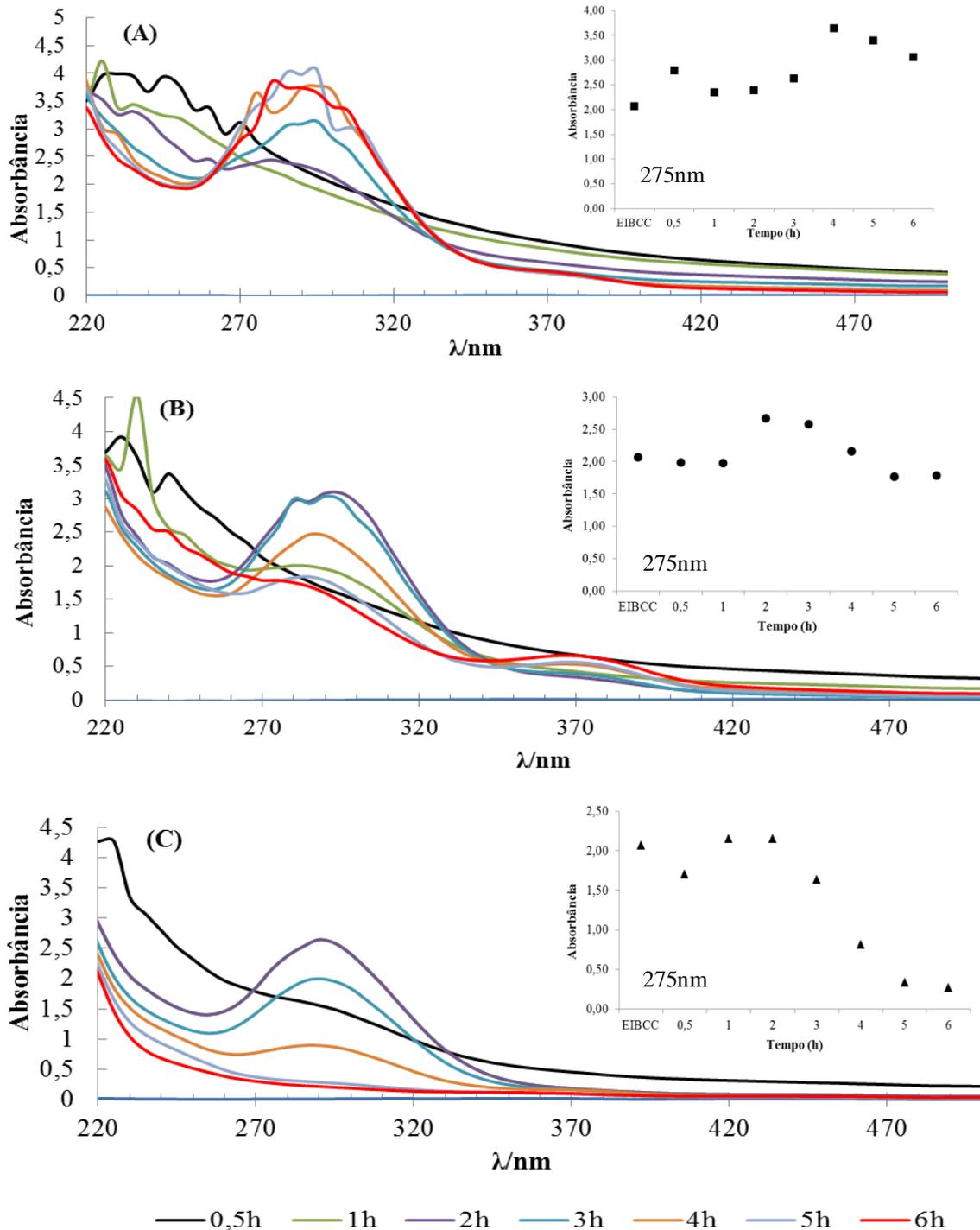
O comportamento das curvas de absorção do efluente da IBCC, em diferentes tempos de eletrólise, usando o ADE ou o DDB (Figuras 31 e 32, respectivamente), forneceu um resultado bastante similar ao observado para a remoção da DQO, sendo este resultado mais expressivo para as oxidações realizadas em  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Quando a eletrólise foi feita a  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  usando o ADE, uma banda de absorção foi observada em torno de 275 nm, região de comprimento de onda característico da absorção de compostos fenólicos, com posterior formação de bandas de absorção no comprimento de onda de 375 nm, ao longo da eletrólise, indicando a possível formação de intermediários da reação. Apesar da redução da DQO observada quando essa densidade de corrente foi aplicada, a diminuição da absorbância só ocorreu na primeira hora de eletrólise, voltando a aumentar com o decorrer da eletrólise. Quando a eletrólise foi feita em  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  houve uma leve diminuição do pico de absorbância em 275 nm e um aumento da absorbância no comprimento de onda de 375 nm, sugerindo, novamente, a formação de compostos intermediários a partir de duas horas de eletrólise. Entretanto, pode-se observar que nos espectros de absorção das soluções eletrolisadas a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , após a primeira meia hora de eletrólise, há um aumento da absorbância em 275 nm, diminuindo gradativamente após duas horas de eletrólise, até praticamente desaparecer após 5 horas de eletrólise. Mais uma vez as bandas de absorção em torno de 375 nm foram formadas, sugerindo a formação de intermediários após 2 horas de eletrólise.

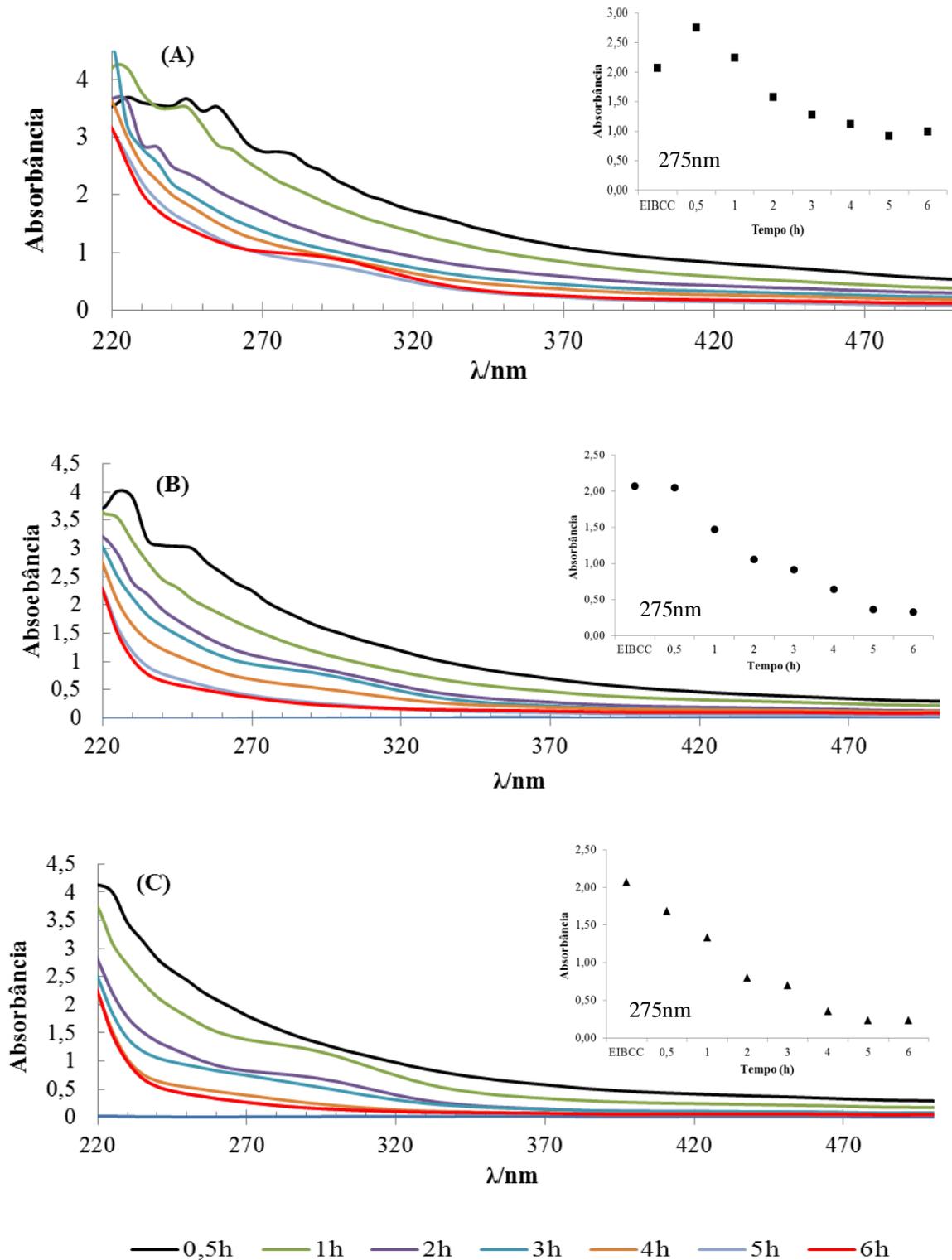
Por outro lado, quando o eletrodo de DDB foi utilizado, as bandas de absorção nos comprimentos de onda de 275 e 375 nm foram significativamente reduzidas para todas as eletrólises nas diferentes densidades de corrente aplicadas, indicando uma considerável degradação dos compostos fenólicos presentes no efluente, assim como indicado pelos

estudos de remoção da DQO. Este comportamento pode ser justificado pelo fato do eletrodo de DDB ser um ânodo não ativo e, portanto, degradar o material orgânico por um mecanismo diferente daquele usado pelo ADE, que é um eletrodo ativo.

**Figura 31:** Espectros de absorção na região do UV-visível do efluente da IBCC monitorado durante 6 horas de eletrólise em densidades de corrente de (A) 20, (B) 50 e (C) 100 mA cm<sup>-2</sup>, à 25°C, utilizando o ADE.



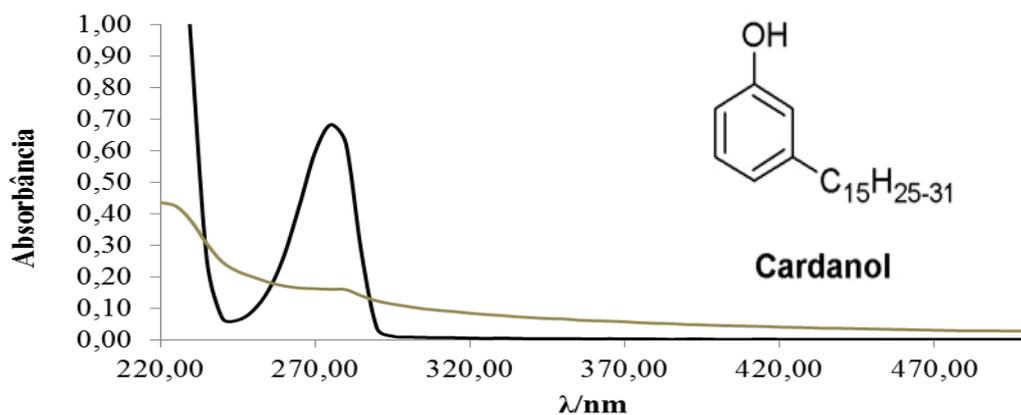
**Figura 32:** Espectros de absorção na região do UV-visível do efluente da IBCC monitorado durante 6 horas de eletrólise em densidades de corrente de (A) 20, (B) 50 e (C) 100 mA cm<sup>-2</sup>, à 25°C, utilizando o eletrodo de DDB.



Fonte: autoria própria (2013)

Estudos paralelos de espectrofotometria molecular também foram realizados utilizando uma solução de cardanol (CDN), um dos principais constituintes do LCC, representando um teor de aproximadamente 60-70% no efluente da IBCC quando o processo de extração é feito a temperaturas elevadas, como é o caso da indústria que forneceu os efluentes utilizados neste trabalho. Nos espectros obtidos para a solução  $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cardanol (Figura 33) foi observado um pico de absorbância no mesmo comprimento de onda de 275 nm encontrado nos estudos espectrofotométricos do efluente, ou seja, na região do ultravioleta correspondente ao predomínio da absorção de compostos fenólicos. Entretanto, observa-se que o valor de absorbância obtido com o espectro do CDN em meio alcóolico é significativamente maior que o observado em meio de NaCl, o que pode ser atribuído à sua solubilidade ser maior em solvente orgânico do que em meio aquoso.

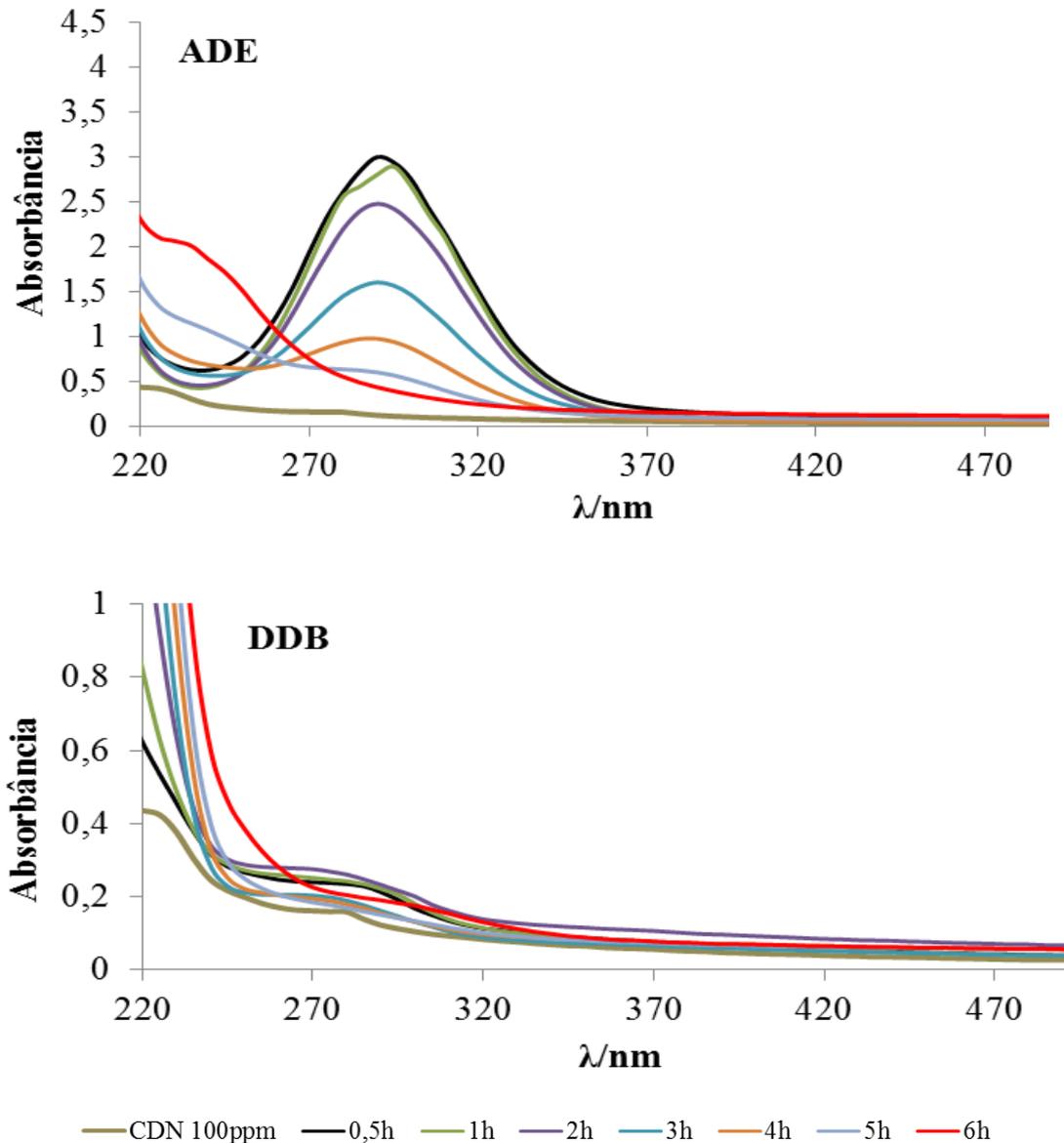
**Figura 33:** Espectros de absorção na região do UV-visível, da solução de cardanol ( —  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de CDN/álcool —  $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de CDN +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl).



Fonte: Autoria própria (2013)

Quando a solução  $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de CDN foi eletrolisado durante 6 horas em uma densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , usando o ADE ou o eletrodo de DDB como ânodo, um comportamento espectrofotométrico similar àquele obtido com o processo de degradação dos compostos fenólicos no efluente da IBCC foi observado, corroborando com os resultados do tratamento eletroquímico do efluente. Os espectros de absorção do CDN, obtidos em função do tempo de eletrólise, encontram-se apresentados na Figura 34.

**Figura 34:** Espectros de absorção na região do UV-visível da solução de Cardanol  $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl como eletrólito suporte, monitorados durante 6 horas de eletrólise na densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria (2013)

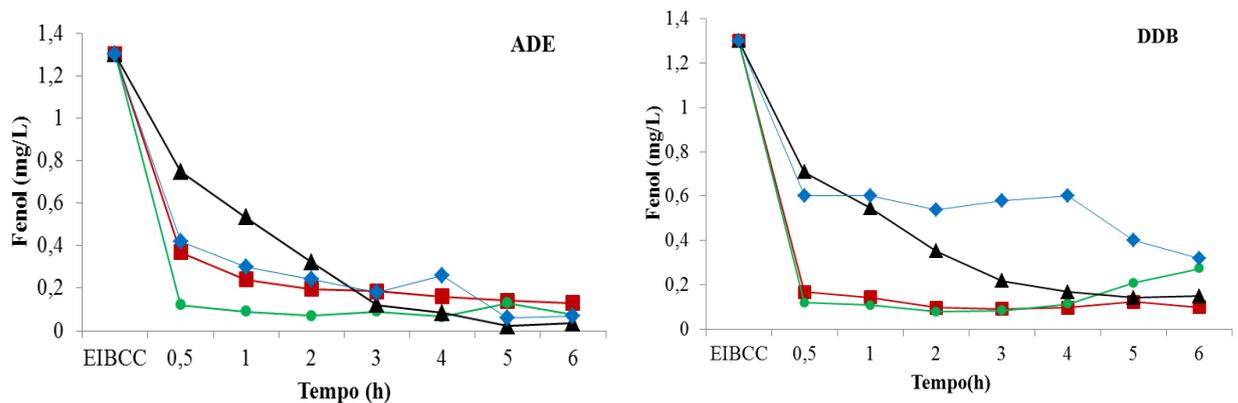
#### 5.3.4 Monitoramento da concentração de fenóis totais durante o tratamento eletroquímico

Devido a alta toxicidade dos compostos fenólicos, que podem causar sérios problemas à saúde do homem mesmo em baixas concentrações, as leis ambientais brasileiras têm restringido o descarte destes contaminantes nos corpos aquáticos. Assim, para fins de avaliação do processo de degradação dos compostos fenólicos presentes no efluente da IBCC,

a remoção da concentração de fenóis totais foi acompanhada durante as eletrólises galvanostáticas. A concentração de fenóis totais corresponde à determinação de fenol e fenóis orto e meta substituídos, que correspondem aos compostos fenólicos presentes em maior concentração no efluente da IBCC. Portanto, é um parâmetro de grande relevância para avaliar a eficiência do processo.

Os resultados do monitoramento da concentração de fenóis totais em função do tempo de degradação eletroquímica encontram-se representados na Figura 35, os quais mostram uma redução considerável do teor de fenólicos no efluente da IBCC, após eletrólise usando os diferentes materiais eletródicos investigados nas diferentes densidades de corrente aplicadas. Assim como observado anteriormente para a remoção de DQO, para ambos os eletrodos utilizados os contaminantes foram reduzidos à concentrações abaixo do limite estabelecido pela Resolução 430/2011 do CONAMA ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em até 2 horas de eletrólise, mostrando que o tratamento eletroquímico usando ADE ou eletrodo de DDB é uma técnica efetiva na remoção desses compostos fenólicos nestas condições operacionais.

**Figura 35:** Remoção da concentração de fenol em função do tempo de tratamento eletroquímico do efluente da IBCC usando ânodo de ADE e DDB (■  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  ●  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  ▲  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  25°C ◆  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  40°C).

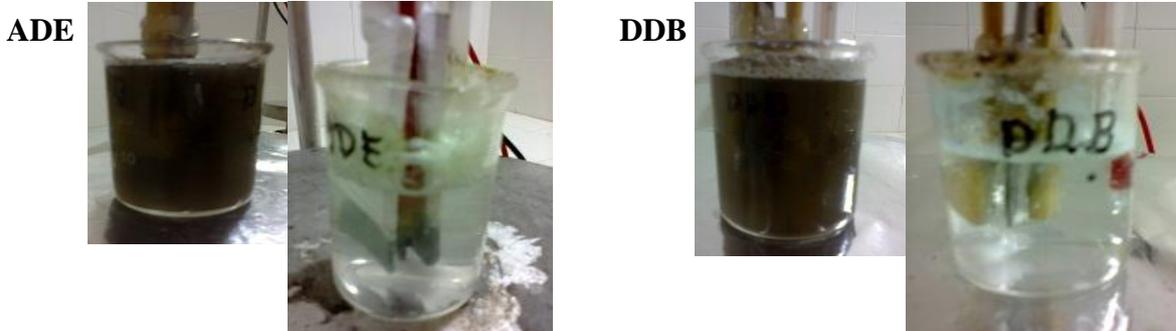


Fonte: autoria própria (2013)

### 5.3.5 Remoção da turbidez do efluente da IBCC

A amostra bruta apresenta uma coloração escura, devido a presença do LCC de cor preta, e inicialmente o efluente apresentou uma turbidez de 120 NTU (Figura 36).

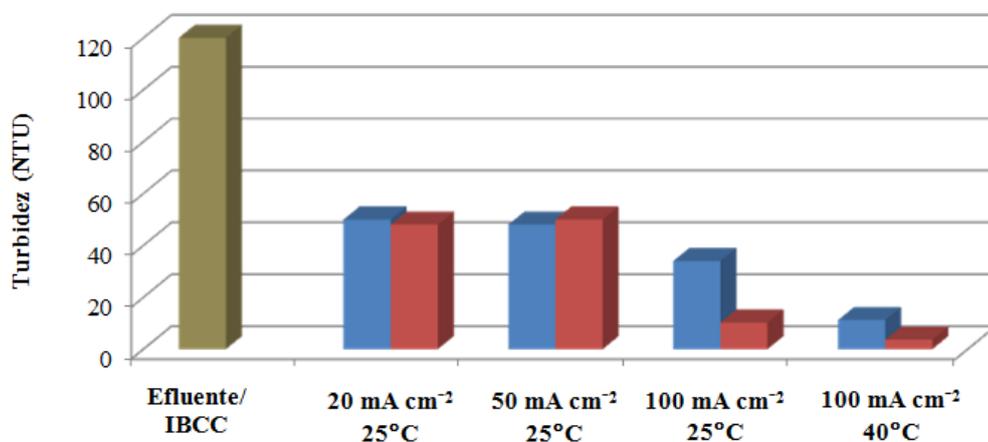
**Figura 36:** Turbidez do efluente da IBCC antes e após o tratamento eletroquímico na densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , usando ADE e eletrodo de DDB.



Fonte: Autoria própria (2013)

Os resultados obtidos após os processos de eletrólise encontram-se apresentados na Figura 37, onde pode-se observar a diminuição da turbidez com o aumento da densidade de corrente aplicada e com a temperatura, para o ADE e o eletrodo de DDB. Ainda em conformidade com os resultados apresentados, verifica-se uma maior eficiência dos ânodos de DDB sobre os ADE, na remoção da turbidez, principalmente quando é utilizada uma densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Observa-se, ainda, a diminuição da turbidez com o aumento da temperatura.

**Figura 37:** Resultados das medidas de turbidez da amostra bruta do efluente da IBCC e após passar pelo tratamento eletroquímico em diferentes densidades de corrente e temperatura (■ Efluente da IBCC, ■ ADE e ■ DDB).



Fonte: autoria própria (2013)

### 5.3.6 Estimativa de consumo energético

Quando se desenvolve uma metodologia de tratamento alguns aspectos devem ser considerados para se avaliar a aplicabilidade e a viabilidade do método, tais como a quantidade do material degradado, o tempo requerido para o tratamento e o consumo energético (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

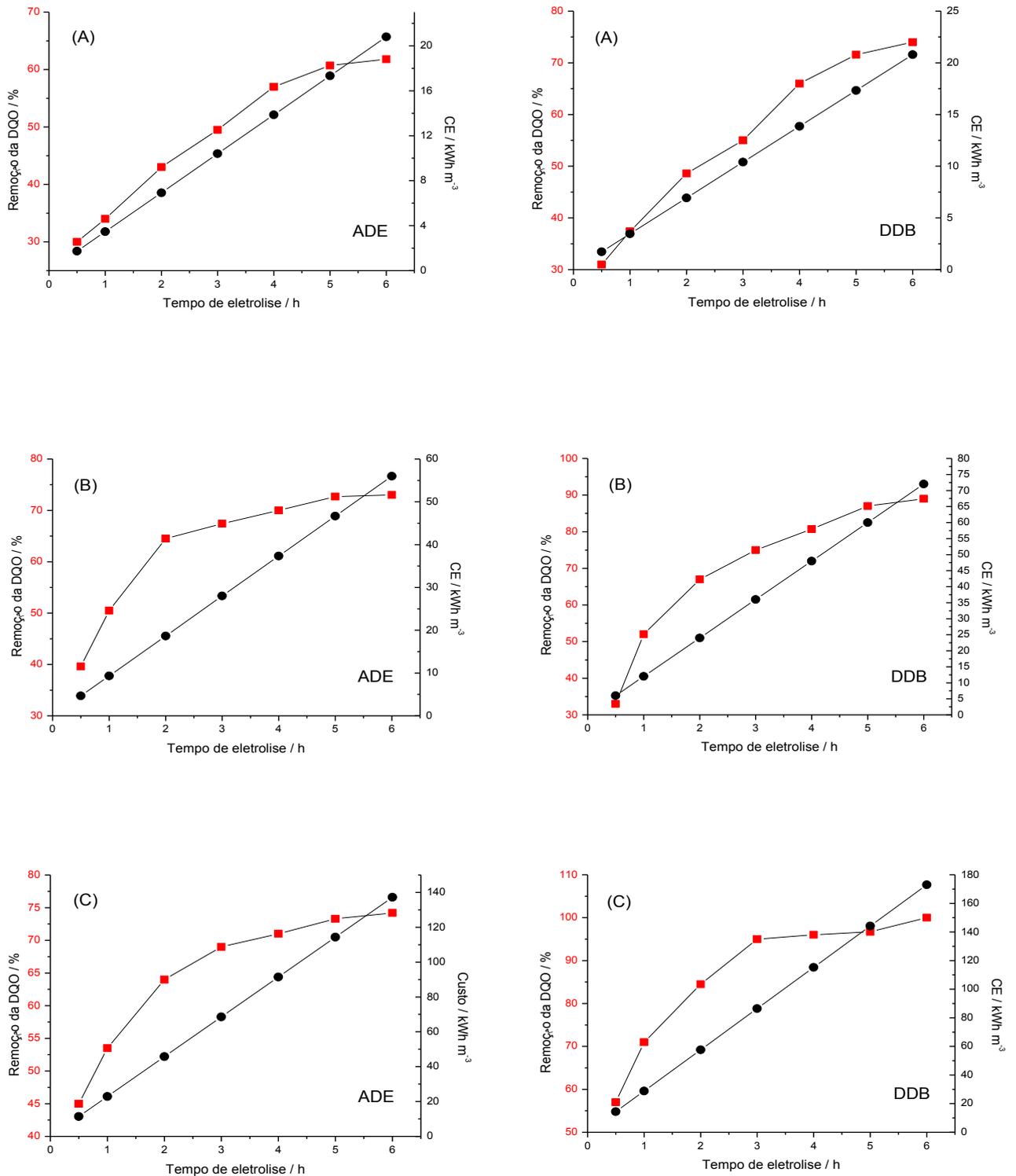
Assim, o consumo energético também foi avaliado neste trabalho. Os cálculos foram feitos utilizando a Eq. 33 e os dados coletados durante os experimentos de eletrólise (Tabela 5). Os CE requeridos para o tratamento do efluente em função do tempo de eletrólise e remoção de DQO, nas diferentes densidades de corrente aplicadas, encontram-se apresentados na Figura 38. Observa-se que o CE aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada na célula, independente do ânodo utilizado, ADE ou DDB.

TABELA 5- Medidas de potencial da cela, em Volts, feitas durante 6 horas de eletrólise em diferentes densidades de corrente aplicada e temperaturas, utilizando o ADE e o eletrodo de DDB.

ADE					DDB				
Tempo (h)	20 mA cm <sup>-2</sup> 25°C	50 mA cm <sup>-2</sup> 25°C	100 mA cm <sup>-2</sup> 25°C	100 mA cm <sup>-2</sup> 40°C	Tempo (h)	20 mA cm <sup>-2</sup> 25°C	50 mA cm <sup>-2</sup> 25°C	100 mA cm <sup>-2</sup> 25°C	100 mA cm <sup>-2</sup> 40°C
<b>0</b>	3,7	5,2	6,3	4,4	<b>0</b>	5,1	6,8	8,4	6,8
<b>0,5</b>	3,8	5,4	6,6	4,7	<b>0,5</b>	5,2	7	8,4	6,7
<b>1</b>	3,9	5,6	6,9	4,4	<b>1</b>	5,2	7,1	8,9	6,8
<b>2</b>	3,9	5,6	7,0	4,6	<b>2</b>	5,2	7,3	8,9	6,9
<b>3</b>	4,0	5,7	7,4	4,5	<b>3</b>	5,3	7,2	9,1	7,2
<b>4</b>	4,0	5,6	6,8	4,3	<b>4</b>	5,3	7,3	8,7	7,5
<b>5</b>	4,0	5,7	7,0	4,3	<b>5</b>	5,2	7,2	8,5	7,4
<b>6</b>	4,0	5,6	6,9	4,2	<b>6</b>	5,2	7,2	8,3	7,4

Fonte: Autoria própria (2013)

**Figura 38:** Porcentagem de DQO e o efeito da densidade de corrente aplicada no consumo energético em função do tempo de eletrólise do efluente da IBCC, usando o eletrodo de ADE e DDB. (A)  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (B)  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (C)  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria (2013)

Considerando que as concentrações de fenóis totais foram reduzidas para valores abaixo do limite estabelecido pela Resolução 430/2011 do CONAMA em até 2 horas de eletrólise, este tempo foi considerado para avaliação do CE. Para os valores de CE e remoção da DQO com a densidade de corrente de 20 aplicada durante 2 horas de eletrolise (Figura 38A), observa-se que o ADE possibilitou uma remoção de 44% da DQO consumindo aproximadamente  $7 \text{ KWhm}^{-3}$  de energia, enquanto o DDB apresentou uma remoção de 48% da DQO e CE de  $7,5 \text{ KWhm}^{-3}$ . Apesar do baixo CE, essa densidade de corrente mostra remoção pouco eficaz para DQO, ao contrário da degradação de fenol.

Quando a densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada aos eletrodos, ADE ou DDB, observa-se que o processo de eletrooxidação usando o ADE remove cerca de 65% da DQO, no intervalo de tempo de 2 horas e consumindo  $19 \text{ KWhm}^{-3}$ , e o DDB remove 68% da DQO consumindo CE ( $25 \text{ KWhm}^{-3}$ ), conforme Figura 38B.

Em relação às eletrólises feitas na densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , o ADE degradou cerca de 65% com 2 horas de eletrólise, consumindo  $48 \text{ KWhm}^{-3}$  de energia (Figura 39C) e o DDB removeu 85% de DQO (Figura 38C) com um CE de  $60 \text{ KWhm}^{-3}$ .

Considerando somente o CE necessário para a remoção dos compostos fenólicos do efluente, de forma a atender a Resolução 430/2011 do CONAMA, que estabelece um teor máximo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis totais no efluente para disposição no ambiente, o que significa uma redução de no mínimo 62% do contaminante no efluente em estudo, o menor CE obtido foi utilizando tanto o eletrodo de ADE como de DDB a uma densidade de corrente aplicada de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 2 horas de eletrólise consumindo aproximadamente 7 e  $7,5 \text{ KWhm}^{-3}$  respectivamente, nas mesmas condições operacionais.

Esses resultados mostram a eficiência de se utilizar estes eletrodos no tratamento eletroquímico do efluente da IBCC. Porém, estudos mais aprofundados devem ser realizados, incluindo análises dos subprodutos gerados e estudos ecotoxicológicos, de forma a determinar a real eficiência da metodologia desenvolvida.

Estes estudos já estão em andamento, inclusive envolvendo o desenvolvimento de uma célula eletroquímica piloto para aplicação industrial.

## 6 CONCLUSÕES

Dentre as metodologias de tratamento do efluente da IBCC, o material eletródico que apresentou o melhor desempenho na remoção da DQO e na degradação dos compostos fenólicos foi o ânodo não-ativo de DDB, em todas as densidades de corrente aplicadas quando comparadas com o ADE. Além disso, o DDB têm a vantagem de não passivação do eletrodo, o que prontamente aconteceu com o ADE nas densidades de corrente de 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup>, a 25°C.

Para ambos os eletrodos, os compostos fenólicos foram reduzidos à concentrações abaixo do limite estabelecido pela Resolução 430/2011 do CONAMA em até 2 horas de eletrólise, mostrando que o tratamento eletroquímico é uma técnica efetiva na remoção destes contaminantes nas condições operacionais utilizadas, sendo eficiente quando analisado do ponto de vista ambiental

Por outro lado, as concentrações de nitrato e fósforo total, mesmo tendo sido significativamente reduzidos, ficaram acima do estabelecido pela legislação brasileira para o descarte do efluente em corpos receptores. Porém, os resultados indicam que o efluente tratado pode vir a ser utilizado em fertirrigação, uma vez que nitrogênio e fósforo são macronutrientes importantes para a nutrição das plantas.

Considerando somente o consumo energético necessário para a remoção dos compostos fenólicos do efluente de forma a atender a Resolução 430/2011 do CONAMA, o menor valor foi obtido utilizando o eletrodo de DDB a uma densidade de corrente aplicada de 20 mA cm<sup>-2</sup> durante 2 horas de eletrólise (18,6 KWhm<sup>3</sup>), seguido do ADE (20,8 KWhm<sup>3</sup>) nas mesmas condições operacionais.

Os resultados mostram a eficiência de se utilizar o ADE e o eletrodo de DDB no tratamento eletroquímico do efluente da IBCC. Porém, estudos mais aprofundados devem ser realizados, incluindo análises dos subprodutos gerados e estudos ecotoxicológicos, de forma a determinar a real eficiência da metodologia desenvolvida.

Estes estudos já estão em andamento, inclusive envolvendo o desenvolvimento de uma célula eletroquímica piloto para aplicação industrial.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, P. A. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GÁRCIA-GÁRCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere**, v.66, p. 2035-2043, 2007.
- AQUINO NETO S. Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processo eletroquímicos. 2009. Dissertação- Faculdade de Ciências e Letras. Ribeirão Preto, p. 134, 2009.
- AQUINO, J. M. **Degradação eletrooxidativa e biológica de corantes em meios aquosos**. 185 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2011.
- BEJANKIWAR, R.; LAIMAN J. A.; BISWAS N. Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes”, **Water Research**, v. 39, p. 4715-4724, 2005.
- BONFATTI, F.; BATTISTI, de A.; FERRO, S.; LODI, G.; OSTI, S. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.46, p. 305-314, 2000.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRASIL. Resolução nº. 357, 17 Março 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. In: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Acesso em: 06 junho 2013 f. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>
- BRITO J. M.; RANGEL M. C. R. I. Processos Avançados de Oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
- CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, M. B.; PIETROLETTI, M. Adsorption of phenols by paper mill sludges. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 315-319, 2002.
- CANIZARES, P.; SAEZ, C.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M.A. Effect of the operating conditions on the oxidation mechanism in conductive-diamond electrolyses. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 3, E37-E44, 2007b.
- CHAVES M. H.; CITÓ A. M.G.L.; LOPES J. A. D.; COSTA D. A. C.; OLIVEIRA C. A. A.; COSTA A. F.; JÚNIOR F. **Eleodoro M. Brito Júnior** Revista Brasileira de Farmacognosia, Brazilian Journal of Pharmacognosy, v. 20, n. 1, p. 106-112, 2010.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 38, p. 11-41, 2004.

COMNINELLIS, C.; DEBATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 93, n. 4, p. 673-679, 1996.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic-oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste-water treatment, **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 25, n. 1, p. 23-28, 1995.

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

DANTAS, M. S. G. **Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC**. 2000. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by photocatalytic oxidation process. **Water Sci. Technol**, v. 21, p. 455-464, 1989.

EL-GOHARY, F. A.; F. A.; BADAWEY, M. I.; EL-KHATEEB, M. A.; EL-KALLINY, A. S. Integrated treatment of olive mill wastewater by the combination of fenton's reaction and anaerobic treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1536-1541, 2009.

FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; DE BATTISTI, A. Electrooxidation of oxalic acid at different electrode materials. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.40, p.1779-1787, 2010.

FOTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. **Curr. Top. Electrochem**. v. 5, p. 71-91, 1997.

FREIRE R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; PERALTA-ZAMORA, N. D. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, v. 1, p. 1-21, 2000.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: **CYTED**. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

GARCIA-SEGURA, S.; EL-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 36-43, 2012.

GOMES, L.; FREITAS, R. G.; MALPASS, G. R. P.; PEREIRA, E. C. Pt film electrodes prepared by the Pechini method for electrochemical decolourisation of Reactive Orange 16. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. p. 117-121, 2009.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado de Rezamol 3R utilizando diferentes eletrodos**. Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade de São Paulo, USP. São Carlos, 2009.

GHANDI, G. Tratamento e controle de efluentes industriais, p. 5-46, 2005.

GUERRINI, E.; TRASATTI, S.; Recent Developments in Understanding Factors of Electrocatalysis. **Russ. J. Electrochem**, v. 42, n. 10, p. 1131-1140, 2006.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.** 1995, 95, 69.

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

HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVACKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. **Elsevier. Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 1940-1949, 2003.

JERÔNIMO C. E. M.; FERNANDES H. G.; MELO H. N. S.; SOUSA J. F. Bioaugmentação para degradação de efluentes do processamento da castanha de caju. **HOLOS**, Natal, Ano 28, v 3, fev./jun..2012.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 07-16, 2008.

KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAÇ, A. Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor. **Elsevier. Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 771-778, 2009.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas Medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. São Paulo: Nova Odessa, 2002.

MALATO, S.; BRANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. H. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron- doped diamond electrodes. **J Electrochem Soc**, 150(3):D79–D83, 2003.

MARTÍNEZ-HUITLE C. A.; ANDRADE L, S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Quim. Nova**, v. 34, n. 5, p. 850-858, 2011.

- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 03-04, p. 105-145, 2009.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SANTOS, E. V.; ARAÚJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.
- MARTÍNEZ-HUITLEA, C. A.; QUIROZB, M. A.; COMNINELLISC, C.; FERROA S.; DE BATTISTIA, A. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta** 50, p. 949-956, 2004.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 732, 2009.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. 2. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p 732-741, 2009.
- MELE, G.; VASAPOLLOG. Sínteses of new meso-tetra-aryl porphyrins bearing cardanol. **Miri-Ver.Org.Chem.** 5. 1, 2008.
- MOREIRA, Eduardo Marques. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico irradiado do corante vermelho de alizarina S**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- MIWA, D. W.; MALPASS, G.R.P.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3281-3289, 2006.
- MOHOD, A.G.; KHANDETOD, Y.P.; POWAR, A.G. Processed cashew shell waste as fuel supplement for heat generation. **Energy Sustainable Development**, v. 12, n. 4, p. 73-76, 2008.
- MORAIS, C. C. O.; DA SILVA, A. J. C.; FERREIRA, B. M.; RAUJO, D. M.; ZANTA, C. L. P. S.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>: Fragmentation of Azo Group. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p. 312-319, 2013.
- MORAIS, Larissa Ariana Roveroni. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- MOTHEO, A.J., GONZALEZ, E.R., TREMILIOSI-FILHO, G., OLIVI, P., ANDRADE, A.R., KOKOH, B., LÉGER, J-M., BELGSIR, E.M., LAMY The Oxidation of Formaldehyde on High Overvoltage DSA Type Electrode . **Chem. Soc.**, v. 11, n. 16, 2000.

MUSSY, J. P. G.; MACPHERSON, J. V.; DELPLANCKE, J. L. Characterisation and behaviour of Ti/TiO<sub>2</sub>/noble metal anodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 1131-1141, 2003.

NAGABHUSHANA, K. S.; RAVINDRANTH, B. Efficient Medium-Scale Chromatographic Group Separation of Anacardic Acids from Solvent-Extracted Cashew Nut (*Anacardium occidentale*) Shell Liquid, J. Agric. **Food Chem.**, v. 43, p. 2381-2383, 1995.

OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated on Ti/Sn(1-x)Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 37, p. 583-592, 2007.

PAIVA, F.F. de A.; SILVA NETO, R.M. da; PAULA PESSOA, P.F.A. de. **Minifábrica de processamento de castanha de caju**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2000. 22p. ( Embrapa Agroindústria Tropical. Circular Técnica, 07).

PANIZZA M.; MARTINEZ-HUITLE C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate - Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 90, p. 1455-1460, 2013.

PANIZZA, M.; DELUCCHI M.; SIRE´S, I. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. **J Appl Electrochem**, v. 40, p. 1721-1727, 2010.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, v. 109, p. 6541-6569, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p.95-101, 2007.

PERA-TITUS, M. *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental** , v. 47, p. 219-256, 2004.

PIMENTEL, M. F. Análise ecotoxicológica do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju antes e após tratamento em reator aeróbio inoculado com fungos. 2008. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

PIMENTEL, M. F.; LIMA, D. P. DE; MARTINS, L. R.; BEATRIZ, A.; SANTAELLA, S. T.; LOTUFO, L. V. C. Ecotoxicological analysis of cashew nut effluents, specifically two of its major phenolics components, cardol and cardanol. **Pan American Journal of Aquatic Sciences**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 363-368, 2009.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531-534, 2010.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. Environmental electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement. 3<sup>th</sup> ed. New York: Academic press, 1997.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 113, p. 125-131, 2004.

RAO, J.R.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 165-171, 2002.

RÉGIS, G.; BIDÓIA, E. D. Electrolytic Treatment Applied to the Industrial Effluent Containing Persistent Wastes Monitored by Bartha Respirometric Assays, v. 48, n. 2, p. 319-325, March 2005.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e eugenol modificados – uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

RODRIGUES K.; VIDAL C.B.V.; ANDRADE M.V.F.A.; PESSOA-WANDERLEY C. R.; DUARTE I.C.S.D.; MARINHO, G. Influência da glicose e da concentração do inóculo fúngico no tratamento de efluente da castanha de caju. **Conex. Ci. e Tecnol.** Fortaleza/CE, v. 4, n. 1, p. 41-51, nov. 2010.

SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C.; MENEZES, E. A.; SILVA, F. J. A.; ARAGÃO, K. S.; GIFFONI, D. A. Emprego de Fungos para o Tratamento Biológico dos Efluentes da Indústria de Beneficiamento de Castanha de Caju. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **ABES**, Vitória-ES, 1-5 de setembro, p.1-5, 2002.

SANTIAGO JUNIOR, A. F. **Oxidação úmida de fenóis com catalisadores de ferro suportado em argilominerais em reator de leito de lama (slurry)**. 2010. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SANTOS I, I. D.; AFONSO II, J. C.; DUTRA I, A. J. B. Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, p. 1015-1027, 2009.

SANTOS, Amaro Carlos. **Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produção de petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de química e biotecnologia - IQB, Universidade Federal de Alagoas - Maceio-AL, 2006.

SANTOS, E. M. A. *et al.* Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju. **Eng.Sanit. Ambiental**, v.2, n. 1-jan/mar, p. 39-45, 2006.

SANTOS, I. D. S.; AFONSO, J.C.; DUTRA, A. J. B. Electrooxidation of Phenol on a Ti/RuO<sub>2</sub> Anode: Effect of Some Electrolysis Parameters. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 5, p. 875-883, 2011.

SANTOS, M. R. G. **Eletroquímica: uma alternativa no tratamento de efluentes da indústria do petróleo, usando Ânodos Dimensionalmente Estáveis**. – Maceió, 2002, p. 69. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química – Centro de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Federal de Alagoas.

SANTOS, M. R. G.; GOULART M.O.F.; TONHOLO J.; ZANTA C.L.P.S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, p. 393-399, 2006.

SANTOS, V.L.; LINARDI, V. R. Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents-identification and degradation potential. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 1001-1006, 2004.

SCIALDONE, O.; GALLA, A.; GUARISCO, C.; RANDAZZO, S.; GIUSEPPE, F. Electrochemical incinerations of oxalic acid and boron doped Diamond anodes: Role of operative parameters. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, p. 2095-2108, 2008.

SECRETARIA DE COMÉRCIO EXTERIOR (SECEX). Exportação (1996 a 2010): amêndoa de castanha de caju. 2013. Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>. Acesso em: 7 jun. 2013.

SILVA, A. J. C.; SANTOS, E. V.; MORAIS, C. C. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO<sub>2</sub>- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, v.233, p. 47-55, 2013.

SILVA, Ketson Bruno da. **Desempenho de sistemas de irrigação por gotejamento operando com água residuária da castanha de caju sob diferentes pressões de serviço**. 2012. 68f. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem). Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró-RN, 2012.

SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DE CASTANHA DE CAJÚ E AMÊNDOA VEGETAIS DO ESTADO DO CEARÁ (SINDICAJU). Cajucultura: Perfil do Setor. Fortaleza, 2013. Disponível em [http://sindicaju.org.br/?page\\_id=212](http://sindicaju.org.br/?page_id=212). Acesso: 6 jun. 2013.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment International**, v. 40, p. 212-229, 2012.

SOUZA, A.; BERALDO, R.; RUOTOLO, M.; AUGUSTO, L. Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 643-657, JAN 2013.

SOUZA, Kátia Regina. **Degradação foto-fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria da castanha de beneficiamento de caju**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

SOUZA, R. B. A. **Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-São Carlos: UFS Car, 2012.

SUN, J.; LU, H.; LIN, H.; DU, L.; HUANG, W.; LI, H. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 116-120, 2012.

TEIXEIRA, C. P. de A; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados. **Caderno temático**, v. 3, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377, 2000.

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

TYCHOPOULOS, V.; TYMAN, J. H. P. Long chain phenols-the thermal and oxidative deterioration of phenolic lipids from the cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell. **J Sci Food Agric**, 52: 71-83, 1990.

XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários**. 2012, tese (Doutorado em Engenharia) - Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Porto Alegre, 2012.

ZARE, R. H.; NASIRIZADEH, N.; CHATRAEI, F.; MAKAREM, S. Electrochemical behavior of an indenedione derivative electrodeposited on a renewable sol-gel derived carbon ceramic electrode modified with multi-wall carbon nanotubes: Application for electrocatalytic determination of hydrazine. **Elsevier. Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2828-2836, 2009.