



**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 ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE  
BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU UTILIZANDO REATOR EM  
BATELADA E EM FLUXO CONTÍNUO**

**ÍTALO LEMOS DE OLIVEIRA**

**MOSSORÓ-RN**

**ÍTALO LEMOS DE OLIVEIRA**

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE  
BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU UTILIZANDO REATOR EM  
BATELADA E EM FLUXO CONTÍNUO**

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. Área de concentração: Recursos Naturais e Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

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

MOSSORÓ-RN

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

### Catálogo da Publicação na Fonte.

O48t OLIVEIRA, ITALO LEMOS  
Tratamento eletroquímico de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju utilizando reator em batelada e em fluxo contínuo. / ITALO LEMOS DE OLIVEIRA. - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE, 2019.  
60p.

Orientador(a): Prof. Dr. Dra Suely Souza Leal de Castro.  
Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Eletro-oxidação; castanha de caju; Ânodo Dimensionalmente Estável; Processos Oxidativos Avançados.. I. Castro, Dra Suely Souza Leal de. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

Aprovada em: 26 / 08 / 2019

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro (Presidente – Orientadora)

---

Profa. Dra. Danyelle Medeiros de Araújo (Membro Interno – UERN)

---

Profa. Dra. Andréa Francisca Fernandes Barbosa (Membro Externo à Instituição – UFERSA)

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pelo dom da vida e as oportunidades vividas e todos os aprendizados que tive em todas as etapas de minha vida.

À minha esposa Hissa Chistiany e minha filha Maria Sophia por estarem ao meu lado em todos os momentos, e a paciência que tiveram com a minha ausência em alguns momentos e mesmo assim estavam dando apoio para que pudesse concluir esse trabalho.

À minha família mãe, pai, irmãos e os amigos que de forma direta ou indiretamente contribuíram de forma positiva na realização desse projeto.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Suely Souza Leal de Castro, primeiro por confiar e acreditar no meu trabalho e principalmente por todos os seus conhecimentos compartilhados comigo durante a graduação e agora no mestrado, meu muito obrigado.

Aos amigos Matheus e Laísa pela parceria na realização desse trabalho e todas as discussões. Foi uma honra! Muito obrigado.

Aos integrantes da atual família LEQA: Alexandre, Kaio, Crislânia, Ruilliane, Rossine, Wesley, Ana Paula.

Ao Professor Dr. Thiago Mielle, por suas contribuições e ensinamentos.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Danyelle Araújo.

Ao Professor Dr. Gustavo Henrique Gonzaga da Silva, do departamento de BioCiência da UFERSA, pela disponibilidade do uso de seu laboratório e ao técnico Luiz por realização de uns experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pela oportunidade.

Ao Governo do Estado do Rio Grande do Norte, pela liberação da licença para frequentar curso de pós graduação.

À USIBRAS pelo fornecimento das amostras de efluentes.

À CAPES pelo suporte financeiro.

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

**MEU MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

O descarte ou reuso inadequado dos efluentes industriais contendo compostos orgânicos, como os produzidos na indústria de beneficiamento de castanha de caju (IBCC), que contém compostos fenólicos, podem causar sérios problemas ambientais e de saúde, uma vez que, em sua maioria, são tóxicos e refratários aos tratamentos convencionais. Assim, novas tecnologias e/ou estratégias devem ser consideradas para o tratamento desses efluentes, e os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma excelente alternativa de tratamento, por gerar *in situ* radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), que são altamente reativos e não seletivos. Neste trabalho o desempenho do  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$  foi avaliado para o tratamento de efluentes da IBCC, usando reator de fluxo contínuo em condições galvanostáticas. No processo eletroquímico, o  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$  funcionou como ânodo e o titânio como cátodo; os parâmetros avaliados em batelada foram: densidade de corrente, pH, concentração de cloreto, distância dos eletrodos e efeito da adição de eletrólito suporte. Posteriormente, as condições operacionais que apresentaram o melhor desempenho na remoção da DQO foram utilizadas para o estudo em reator de fluxo contínuo. Foram testadas três vazões ( $90, 150$  e  $220 \text{ L h}^{-1}$ ) e o tempo de eletrólise foi de 360 minutos, a partir dos resultados, definiu-se a melhor condição em termos de remoção de DQO, tempo de tratamento e consumo energético. As condições que proporcionaram o melhor desempenho do ânodo no tratamento do efluente foram:  $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$  e velocidade de fluxo de  $220 \text{ L h}^{-1}$ , atingindo uma remoção de DQO de 97,54% em 360 minutos de eletrólise. Esse trabalho confirmou a eficiência dos POAs utilizando eletrodos de óxidos mistos como o  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ , conhecido como Ânodo Dimensionalmente Estável, no tratamento de efluentes reais da IBCC e apresentando vantagens por ser um material já comercializado em alta escala e ter baixo custo, sendo viável tanto em termos econômicos como em termos de remoção de matéria orgânica.

**Palavras-chave:** Efluente da castanha de caju. Eletro-oxidação. Tratamento de efluentes. Ânodo Dimensionalmente Estável. Processos Oxidativos Avançados.

## ABSTRACT

Inadequate disposal or reuse of industrial effluents containing organic compounds, such as those produced in the cashew nut processing industry (CNPI), which contain phenolic compounds, can cause serious environmental and health problems, as most are toxic and refractory to commonly used treatments. Thus, new technologies and / or strategies should be considered for the treatment of these effluents, and advanced oxidative processes (AOPs) appear as an excellent treatment alternative, as they generate *in situ* hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ), which are highly reactive and non-selective. In this work, Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> performance was evaluated for CNPI effluent treatment using continuous flow reactor and galvanostatic conditions. In the electrochemical process, Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> functioned as anode and titanium as cathode; The parameters evaluated were: current density, pH, chloride concentration, electrode distance and effect of supporting electrolyte addition. Subsequently, the operating conditions that presented the best performance in COD removal were used for the continuous flow reactor study. Three flow rates (90, 150 and 220 L h<sup>-1</sup>) were tested over a period of 360 minutes and from the results, the best condition in terms of COD removal, treatment time and energy consumption was defined. The conditions that provided the best anode performance in the effluent treatment were:  $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 4,  $[\text{Cl}^-] = 0.056 \text{ mol L}^{-1}$  and flow rate of 220 L h<sup>-1</sup>, reaching a 97.54% COD removal rate within 360 minutes of electrolysis. This work confirmed the efficiency of EAOPs using mixed oxide electrodes such as Ti/RuO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>, known as Dimensionally Stable Anode, in the treatment of CNPI real effluents, and presenting advantages because it is a material that can be commercialized in large scale and has low cost, being economically and environmentally viable.

**Key words:** Cashew-nut effluent. Electrooxidation. Wastewater treatment. Dimensionally Stable Anodes. Advanced Oxidative Processes.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ACC - Amêndoa da castanha de caju
- ADE - Ânodos dimensionalmente estáveis
- BCC - Beneficiamento da castanha de caju
- CEv - Consumo energético
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
- DDB - Diamante dopado com boro
- DQO - Demanda química de oxigênio
- EC - Eficiência de corrente
- EPOA - Processos eletroquímicos de oxidação avançada
- ETA- Estações de tratamento de água.
- ETE- Estações de tratamento de efluentes.
- LCC - Líquido da casca da castanha de caju
- OD - Oxigênio dissolvido
- OMS- Organização Mundial de Saúde
- POAs - Processos oxidativos avançados
- RDCI - Reação de desprendimento de cloro
- REO- Reação de evolução de oxigênio
- $\Delta E_c$  - Média do potencial aplicado
- ECT –Eficiência de corrente total

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Potencial padrão de algumas espécies oxidantes .....	23
Tabela 2	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados .....	24
Tabela 3	Resultados das análises físico-químicas das amostras do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju antes do tratamento eletroquímico .....	38
Tabela 4	Resultados das análises físico-químicas das amostras do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju após do tratamento eletroquímico .....	48
Tabela 5	Consumo energético necessário para a degradação da matéria orgânica em 1,0L de efluente IBCC, utilizando algumas condições galvânicas .....	50

## LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

Figura 1: (A) Representação do fruto e do pseudofruto do cajueiro e (B) Imagem conceitual da castanha do caju.....	17
Figura 2: Principais constituintes do líquido da casca da castanha de caju.....	19
Figura 3: Líquido da casca da castanha de caju (LCC).....	20
Figura 4: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.....	20
Figura 5: 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.....	25
Figura 6: Mecanismo de oxidação eletroquímica sobre eletrodos ativos e não ativos.....	27
Figura 7: Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25° e 1 atm.....	29
Figura 8: Tanque de recebimento de efluente da IBCC.....	33
Figura 9: Sistema de eletrólise: a) fonte de alimentação, b) eletrodos (Ti/Ti <sub>0,7</sub> Ru <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub> e placas de titânio), c) barra magnética e d) agitador magnético.....	34
Figura 10: Eletrodo utilizado como ânodo no tratamento eletroquímico dos efluentes da IBCC.....	35
Figura 11: Representação do reator de fluxo contínuo.....	36
Figura 12: Efeito da densidade de corrente em função do tempo de eletrólise das águas residuárias da IBCC a 25 ± 1 °C usando o ânodo Ti/Ti <sub>0,7</sub> Ru <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub> .....	39
Figura 13. Degradação do efluente na densidade de 35 mA cm <sup>-2</sup> tendo a separação da fase líquida da fase oleosa.....	41
Figura 14: Efeito da variação do pH em função do tempo de eletrólise das águas residuárias da IBCC a 25 ± 1 °C usando o ânodo Ti/Ti <sub>0,7</sub> Ru <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub> .....	42

Figura 15: Efeito da variação da concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise das águas residuárias da IBCC a $25 \pm 1$ °C usando o ânodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ .....	43
Figura 16: Efeito da distância dos eletrodos com e sem eletrodo suporte em pH = 4,00; $[\text{Cl}^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$ ; $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ e sem o eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M).....	45
Figura 17: Efeito da distância dos eletrodos em pH = 4,00; $[\text{Cl}^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$ ; $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ , com e sem eletrodo suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M).....	48
Figura 18: Efeito da velocidade de fluxo com eletrólito suporte em pH = 4,00; $[\text{Cl}^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$ ; $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ e com o eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) utilizando um reator de fluxo contínuo.....	48
Figura 19: Remoção da turbidez após 6 horas de eletrólise.....	49

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>14</b>
2.1 Geral: .....	14
2.2 Específicos.....	14
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>15</b>
3.1 Atividade agroindustrial da castanha de caju .....	15
3.1.1 O fruto e o pseudofruto do cajueiro .....	16
3.1.2 Processos de beneficiamento da castanha de caju .....	17
3.1.3 Composição e propriedades do líquido da casca da castanha de caju.....	18
3.1.4 Efluentes gerados durante o beneficiamento da castanha de caju.....	20
3.1.5 Processos de tratamentos dos efluentes da indústria de IBCC .....	21
3.2 Processos oxidativos avançados (POAs).....	22
3.3 Processo eletroquímico de oxidação avançada .....	24
3.3.1 Ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs).....	28
3.3.2 Eletrogeração de espécies de cloro ativo .....	28
3.4 Degradação eletroquímica de compostos fenólicos.....	30
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
4.1 Amostragem dos efluentes da IBCC .....	32
4.2 Reagentes e soluções .....	33
4.3 Instrumentação .....	33
4.3.1 Experimentos em reator de batelada.....	33
4.3.2 Reator eletroquímico de fluxo.....	34
4.3.3 Construção e limpeza dos eletrodos .....	35
4.4 Procedimento experimental.....	36
4.4.1 Caracterização físico-química .....	36
4.5 Parâmetros de análise .....	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
5.1 Caracterização físico-química da amostra.....	37
5.2 Remoção de DQO em batelada .....	38
5.2.1 Influência da densidade de corrente aplicada .....	38

5.2.2 Influência do pH do meio.....	41
5.2.3 Influência da concentração de cloreto .....	43
5.2.4 Influência da distância intereletrodos .....	44
5.3 Remoção de DQO em reator de fluxo contínuo.....	46
5.3.1 Influência da velocidade de fluxo .....	46
5.4 Caracterização físico-química após o tratamento.....	47
5.5. Estimativa de consumo energético.....	49
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Diante da crescente poluição ambiental causada principalmente pelas atividades humanas, a preservação dos recursos hídricos é crucial, uma vez que a água é fundamental para os seres vivos. Dentre as fontes poluidoras, a disposição de efluentes industriais sem tratamento adequado se destaca como uma das principais responsáveis pelo decréscimo da qualidade das águas superficiais, provocando efeitos deletérios ao ambiente aquático, tais como aumento de turbidez e de concentração de nutrientes, metais e compostos orgânicos tóxicos; alteração do equilíbrio iônico da água e incremento no consumo de oxigênio dissolvido (ROCHA, 2004). Por esta razão, é muito importante a realização de um tratamento eficiente destes efluentes antes do seu lançamento em corpos aquáticos ou do seu reuso.

Dentre as atividades industriais de grande importância socioeconômica na região Nordeste do Brasil, destaca-se a de beneficiamento da castanha de caju (BCC), que produz uma grande quantidade de efluentes ricos em compostos fenólicos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde da população (MAIA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O cajueiro é uma planta nativa do Brasil e a cultura do caju (*Anacardium occidentale* L.) é amplamente praticada no Nordeste, sendo a amêndoa da castanha de caju (ACC) um produto de exportação que enriquece a economia da região. Porém, durante o processo de obtenção da ACC, também é gerado o líquido da casca da castanha de caju (LCC), um óleo viscoso de cor marrom escuro que 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, de forma que é um subproduto também comercializado, mas altamente tóxico, pois é constituído de compostos fenólicos de persistência elevada, potencialmente cancerígenos e mutagênicos (PAIVA *et al.*, 2000).

O processo de BCC envolve várias etapas – prensagem, armazenagem, secagem, classificação, lavagem, extração do LCC e decorticagem – e mesmo que estas sejam realizadas com critério e prudência, sempre há perda de LCC. Portanto, os efluentes gerados, além de ricos em matéria orgânica, contêm quantidade significativa de compostos fenólicos, tornando-os potencialmente poluidores do meio

ambiente se descartados sem um tratamento prévio adequado (LI *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Atualmente, as principais técnicas empregadas no tratamento destes efluentes são gradeamento, desoneração, peneiração, aeração e coagulação/floculação. Porém, estes processos somente transferem os contaminantes de fase, sem os degradar, e ainda geram quantidades consideráveis de lodo residual que também requerem tratamento (THEODORO; LENZ; ZARA; BERGAMASCO, 2013).

Assim, novas tecnologias e/ou estratégias devem ser consideradas para o tratamento destes efluentes, e os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma alternativa promissora. Estes se baseiam na geração *in situ* de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), agentes oxidantes altamente reativos e não seletivos ( $E^\circ = 2,8 \text{ V vs. ENH}$  e constantes de velocidade de  $10^{-6}$  a  $10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para oxidação de vários contaminantes) (COMNINELLIS *et al.*, 2008; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017). Destes processos, os eletroquímicos têm mostrado resultados muito satisfatórios na degradação da matéria orgânica presente em diferentes efluentes, o que deve-se às vantagens apresentadas, como alta eficiência, boa relação custo-benefício, versatilidade, facilidade do controle operacional e rapidez (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017).

Os estudos reportados envolvem diferentes matrizes, tais como os provenientes da indústria têxtil (HAMMAMI *et al.*, 2008; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; BESSEGATO; SOUZA; ZANONI, 2018), petroquímica (SILVA, *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2014), farmacêutica (SIRÉS; BRILLAS, 2012; OTURAN *et al.*, 2013; WACHTER *et al.*, 2019), de carcinicultura (MENEZES *et al.*, 2017), de pesticidas (SILVA *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2017; DE MELLO *et al.*, 2018) e de castanha de caju (OLIVEIRA *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2019).

Em relação ao tratamento de efluentes reais da indústria de BCC usando os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), poucos trabalhos têm sido reportados na literatura. Oliveira *et al.*, usando um sistema simples em batelada, avaliaram a performance dos eletrodos de  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$  e de diamante dopado com boro (DDB), ambos com área geométrica pequena ( $2,0$  e  $1,5 \text{ cm}^2$ , respectivamente), (OLIVEIRA *et al.*, 2018), e Costa *et al.*, avaliaram o desempenho de um eletrodo de DDB de dimensão geométrica maior ( $63,6 \text{ cm}^2$ ) em reator de fluxo contínuo (COSTA

*et al.*, 2018) e um processo sequencial envolvendo o uso de eletrocoagulação com eletrodo de Fe seguido de oxidação eletroquímica com DDB (COSTA *et al.*, 2019). As análises destes trabalhos indicaram uma maior eficiência do DDB, o qual possibilitou uma remoção de 100% de DQO, enquanto o ADE removeu 72%.

Porém, para aplicação em escala industrial deve-se considerar o custo e a disponibilidade comercial do material eletrodico a ser aplicado no tratamento dos efluentes gerados. Neste sentido, os eletrodos de óxidos mistos como  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ , conhecido como ânodo dimensionalmente estável (ADE), apresenta vantagens por ser um material já comercializado em alta escala e ter custo mais baixo quando comparado ao eletrodo de DDB. Além disso, com base no estudo de Oliveira *et al.* (2018), o processo de degradação do efluente do BCC usando esse ADE ocorre por oxidação direta e indireta, mediada por espécies de cloro ativo formadas a partir da oxidação do cloreto presente inicialmente no efluente real, e apresenta limitações de transporte de massa do interior da solução para a superfície do eletrodo. Isto significa que duas estratégias podem ser utilizadas para melhorar o desempenho do  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$  no tratamento do efluente da indústria de BCC: 1) variar o teor de cloreto no efluente, mesmo porque já é bem estabelecido na literatura que o eletrodo de  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$  é muito eficaz para promover reações mediadas por espécies de cloro ativo, que por sua vez é dependente do pH do meio eletrolítico, 2) utilizar um reator de fluxo com vazão controlada como forma de minimizar as limitações de transporte de massa, justificando a realização deste trabalho usando reator de fluxo contínuo, variando-se a concentração de íons cloreto.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GERAL:

Avaliar o desempenho do ADE de  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$  em um reator com fluxo contínuo para o tratamento eletroquímico de efluentes reais da indústria de beneficiamento de castanha de caju.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- 1) Caracterização físico-química do efluente antes e após o processo eletroquímico;
- 2) Investigar a influência da densidade de corrente aplicada aos eletrodos, do pH e da adição de íons cloreto na solução eletrolítica, usando sistema em batelada;
- 3) Avaliar o efeito da variação da vazão do efluente na eficiência do processo eletroquímico utilizando um reator de fluxo contínuo;
- 4) Avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico por meio das taxas de remoção da matéria orgânica, do tempo de eletrólise e do consumo de energia necessário para realizar o tratamento do efluente.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ATIVIDADE AGROINDUSTRIAL DA CASTANHA DE CAJU

*Anacardium occidentale L.*, que pertence à família das *Anarcadiáceas*, conhecida como cajueiro, é uma planta nativa do Nordeste Brasileiro com considerável capacidade adaptativa a solos de baixa fertilidade, a temperaturas elevadas e ao estresse hídrico. Os primeiros plantios do cajueiro ocorreram de forma desorganizado nas propriedades rurais e em pomares domésticos. Na década de 1970 houve um crescimento exponencial de área plantada, devido à valorização comercial dos produtos derivados do cajueiro, como caju e a castanha de caju (MAZZETTO *et al.*, 2009).

Na produção mundial se destaca países como Vietnã, Nigéria, Costa do Marfim, Índia, Benin, Guiné-Bissau juntamente com o Brasil, os quais são os principais produtores de castanha de caju. O Brasil participa com 35% desse total e exporta 90% de sua produção. Com 680 mil hectares plantados, a região nordeste é responsável por 99% da produção nacional de castanha de caju (proporcionando 30 mil toneladas de amêndoas e divisas em torno de 140 milhões de dólares), que chega a 1,2 milhões de toneladas por ano, e o estado do Ceará responde por 48% desse total (EMBRAPA, 2007).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2015), Companhia Nacional de Abastecimento (Conab, 2015) e Secretaria de Comércio Exterior (Secex, 2014), nos últimos anos o Ceará vem representando quase 50% do total de castanha de caju produzida no Brasil, sendo seguido pelos estados do Rio Grande do Norte ( $\approx 22\%$ ) e Piauí ( $\approx 18\%$ ), os quais juntos representam cerca de 90% do total produzido. Os estados da Bahia, Maranhão e Pernambuco complementam quase a totalidade do restante. Quanto aos municípios, em 2013 os maiores produtores de castanha de caju foram Beberibe/CE, Macaíba/RN e Cascavel/CE; enquanto os maiores em área colhida foram Beberibe, CE, Serra do Mel/RN, Bela Cruz/CE, Pio IX/PI e Cascavel/CE. No entanto, a produção de castanha vem sofrendo oscilações a cada ano, o que está relacionado à escassez da quantidade de chuvas na região e ao fato de que a maior parte dos pomares estão em fase de declínio natural da produção e são explorados de forma quase extrativista, com baixa utilização de

tecnologia. Mas há uma tendência de estabilização em curto prazo e aumento a médio e longo prazo pela incorporação de novos plantios com materiais selecionados. Porém, isto depende do comportamento do mercado externo da amêndoa e sobretudo do maior aproveitamento do pedúnculo, entre outros fatores que podem estimular os produtores.

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; MATOS, 2002), de modo que a ACC e o LCC são os produtos do mercado interno.

### **3.1.1 O fruto e o pseudofruto do cajueiro**

O caju (pseudofruto ou pedúnculo), conhecido como “fruto do cajueiro” é muito apreciado pela suculência e é rico em vitamina C e ferro, sendo muito usado para preparação de sucos, mel e doces; cientificamente denominado de pedúnculo floral, tem coloração variando entre o amarelo e o vermelho. A castanha de caju, que é o verdadeiro fruto, apresenta comprimento e largura variável, casca coriácea lisa e tem na sua parte mais interna a amêndoa da castanha de caju (ACC), a qual é constituída de dois cotilédones carnosos e oleosos que compõem a parte comestível do fruto, muito apreciada no Brasil e no mundo, sendo comercializada para uso como alimento, na chocolataria, na indústria de panificação, em insumos culinários, dentre outros (MAZZETTO et al., 2009; PAIVA et al., 2000) no mesocarpo o líquido da casca da castanha do caju (LCC) ou cashew nut shell liquid (CNSL), como é conhecido internacionalmente, é usado como base para revestimento, isolantes elétricos, plastificantes para borracha, tintas, vernizes dentre outros produtos (Figura 1).

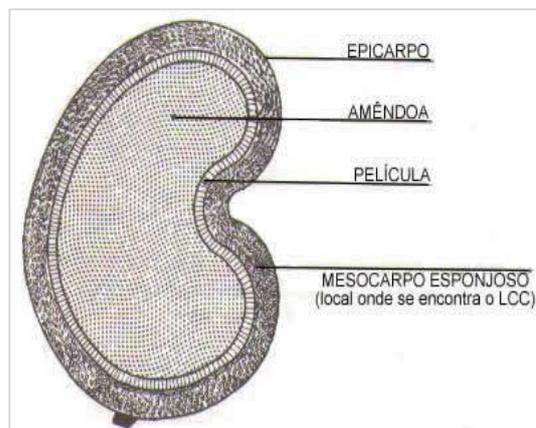
**Figura 1:** (A) Representação do fruto e do pseudofruto do cajueiro e (B) Imagem conceitual da castanha do caju

(A)



(A) Fonte: Autoria própria (2019)

(B)



(B) Fonte: <http://www.fruttine.com/polpa-de-fruta/polpa-de-caju> visitado em 05/02/2019.

### 3.1.2 Processos de beneficiamento da castanha de caju

Todas as cargas de castanha de caju chegam na indústria em sacos de ráfia, onde são pesadas e amostras passam por uma avaliação dos padrões de qualidade exigidos; uma vez em conformidade, são liberadas para o beneficiamento, o qual tem várias etapas (OLIVEIRA, 2014):

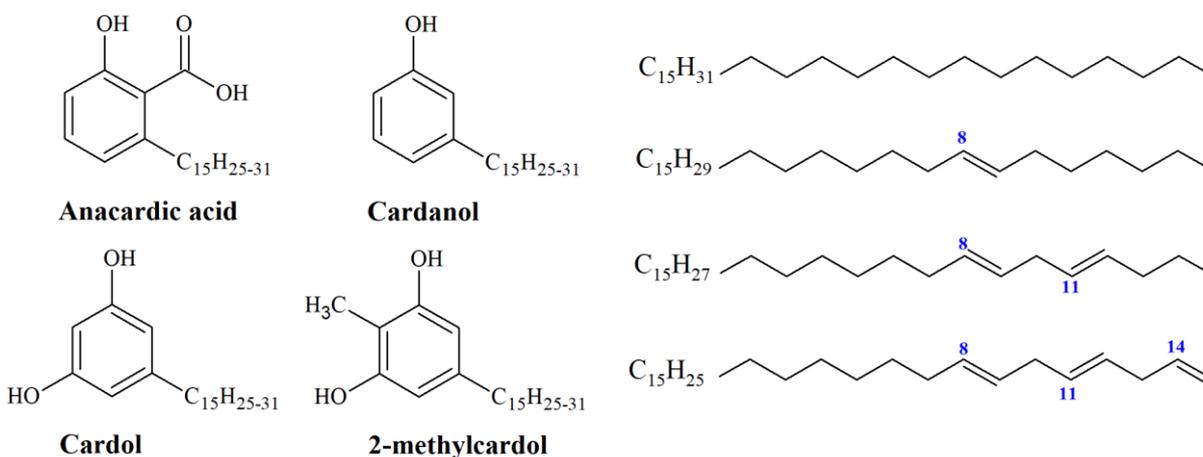
1. Secagem – as castanhas são colocadas no chão, dentro de um galpão aberto e arejado (estufa) com cobertura de telhas de fibra transparentes e ali permanecem até atingirem um teor de umidade de aproximadamente 8%;
2. Armazenagem – as castanhas são colocadas em sacos de algodão e armazenadas em um galpão fechado por um período médio de 1 ano;
3. Classificação da castanha – a classificação é feita mecanicamente de acordo com o tamanho, por meio de tambores cilíndricos com perfuração para cada granulometria;
4. Lavagem – é realizada em tanque cilíndrico, onde se utiliza água à temperatura ambiente;
5. 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;

6. 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;
7. 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;
8. 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;
9. Despeliculagem - 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;
10. Raspagem - as pequenas quantidades de película restantes em amêndoas inteiras são raspadas e os resíduos gerados são comercializados como ração animal;
11. Seleção - as amêndoas são selecionadas por meio de uma máquina contendo um sensor foto-elétrico, que separa as amêndoas em pedaços e algumas impurezas;
12. 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;
13. Revisão – após a classificação, as amêndoas são levadas para a certificação da sua qualidade;
14. 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.

### **3.1.3 Composição e propriedades do líquido da casca da castanha de caju**

Os principais compostos fenólicos presentes no LCC são o ácido anacárdico (60 a 65%), cardóis (10 a 20%) e cardanol (10%), os quais são lipídios e fenóis de cadeias carbônicas longas (saturadas e não-saturadas), não-isoprenóides. O ácido anacárdico é derivado do ácido orto-hidroxibenzoico, substituído na posição 6 por uma cadeia lateral; os cardóis são oriundos do 1,3-dihidroxibenzeno e do 2-metil-1,3-dihidroxibenzeno e o cardanol é proveniente do hidroxibenzeno, substituído por uma cadeia lateral ligada ao carbono 3 (Figura 2), sendo inibidores de várias enzimas, tais como desidrogenases e tironases, apresentando efeito bactericida (SEVERINO, 2008).

**Figura 2:** Principais constituintes do líquido da casca da castanha de caju.



Fonte: Autoria própria (2021)

Segundo Harvey e Caplan (1940), o líquido da casca da castanha de caju é um subproduto indesejável na indústria de castanha de caju no sul da Índia; porém ao ser polimerizado sozinho ou com outros materiais, torna-se importante matéria prima na produção de produtos manufaturados como na obtenção de antioxidantes para combustíveis e também são utilizados em isoladores de evaporadores. As suas propriedades físico-químicas variam de acordo com a matéria-prima e, igualmente, da região de origem. O LCC (Figura 3) é um líquido imiscível em água, devido os seus componentes serem altamente hidrofóbicos; e o processo de separação apropriado dos seus compostos é fundamentado em solventes orgânicos não polares (DANTAS, 2000).

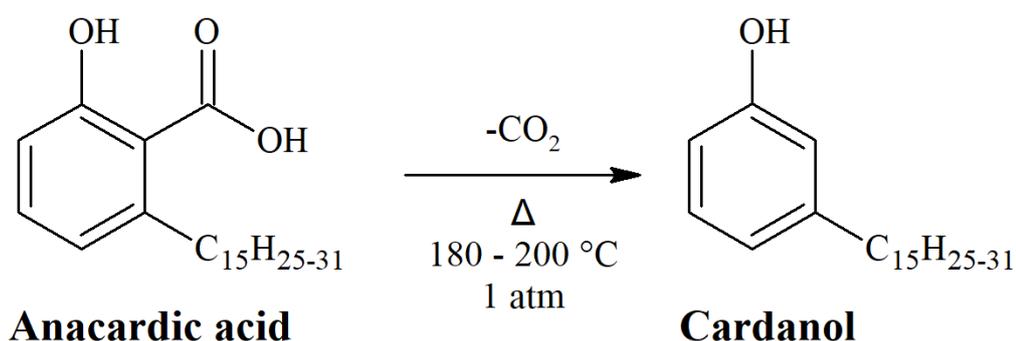
**Figura 3:** Líquido da casca da castanha de caju (LCC).



FONTE: <https://portuguese.alibaba.com/promotion> Visitado em: 05/02/2109

Na produção em altas temperaturas (180 – 200 °C), a constituição do LCC 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; RAVINDRANATH, 1995; PIMENTEL *et al.*, 2009).

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



Fonte: Autoria própria (2021)

### 3.1.4 Efluentes gerados durante o beneficiamento da castanha de caju

Devido à intensa atividade produtiva dos processos industriais de BCC, há a geração de extenso volume de efluentes líquidos ricos em compostos fenólicos, os quais são obtidos especialmente 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).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração admissível de conteúdo fenólico em águas potáveis é de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; e de acordo com a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), a concentração máxima de fenóis totais nos efluentes a serem descartados deve ser de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . 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). Assim, os efluentes da indústria de BCC podem causar sérios problemas ambientais e de saúde se forem lançados em corpos aquáticos ou reutilizados sem tratamento prévio adequado, pois apresentam compostos orgânicos que, além de serem tóxicos, são difíceis de degradar pelos tratamentos comumente usados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) e de água (ETA).

Por esta razão, é importante tratar estes efluentes de modo a reduzir a concentração dos compostos poluentes para níveis aceitáveis, segundo a legislação brasileira, permitindo a disposição dessas águas residuárias no meio ambiente ou o seu reuso.

### **3.1.5 Processos de tratamentos dos efluentes da indústria de IBCC**

Existem várias formas de tratar efluentes industriais e o tipo de tratamento indicado depende das características do mesmo e da sua carga poluidora. Os processos utilizados nas ETEs convencionais são: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário (BAIRD, 2011). O tratamento preliminar consiste em separar os sólidos grosseiros por processos físicos como filtração, gradeamento, desarenação e outros. O tratamento primário constitui-se de processos físico-químicos usados para remover sólidos em suspensão sedimentáveis, material flutuante e matéria orgânica; as técnicas envolvem basicamente neutralização da carga, sedimentação, coagulação, floculação, flotação e precipitação química. O tratamento secundário corresponde à aplicação de processos biológicos, tanto aeróbicos quanto anaeróbicos, os quais empregam micro-organismos capazes de acumular ou degradar poluentes, a exemplo da descoloração por fungos, bactérias e

algas, degradação microbiológica e adsorção por biomassa microbiológica (ROYER, 2008; LOLITO *et al.*, 2014). Por fim, o tratamento terciário consiste em aplicar técnicas para remover poluentes específicos que não são retirados pelos processos anteriores, tais como nutrientes, metais pesados e compostos não biodegradáveis (recalcitrantes), que exigem um maior grau de tratamento; neste caso são necessárias técnicas mais onerosas como o uso de membranas de ultra ou nanofiltração, adsorção com carvão ativo, troca iônica e Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Nas indústrias de BCC o tratamento de efluentes envolve as seguintes etapas:

1. Gradeamento - nesta etapa inicial, os efluentes são encaminhados para um tanque de recebimento, o qual contem, na entrada, uma grade que promove a separação dos resíduos grosseiros;
2. Desarenação - no tanque de recebimento, denominado de caixa de óleo e areia, os materiais inertes (como areia) são sedimentados e os materiais que flutam naturalmente (como óleo e graxa) vão para a superfície;
3. Peneiramento - os materiais flotantes e a areia são retirados e depositados em um tanque, onde são espalhados e secos ao ar livre, formando um resíduo denominado lodo; este processo é repetido novamente no tanque seguinte;
4. Aeração e coagulação/floculação - o resíduo líquido proveniente dos processos anteriores é encaminhado para o tanque de aeração e misturador, onde são adicionados hidróxido de alumínio e um polímero, os quais são responsáveis pelo processo de coagulação e floculação.

Estas técnicas oferecem vantagens como baixa sensibilidade para cargas tóxicas e quantidades elevadas de orgânicos, facilidade de operação e baixo consumo de energia (RACHDI; SRARFI; SHIMI, 2017). Porém, as altas quantidades de produtos químicos utilizados nos processos de coagulação/floculação elevam os custos de suprimentos e a técnica promove a produção de grandes volumes de lodo tóxico (THEODORO *et al.*, 2013), o qual também requer tratamento. Enfim estes processos não degradam ou eliminam as substâncias contaminantes totalmente, mas apenas as transferem de fase (GHANDI, 2005).

### 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nos últimos anos, a utilização dos POAs 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).

Os POAs são alternativas muito promissoras. Estes métodos baseiam-se na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente potentes, tais como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo mineralizar tais compostos ou oxidá-los formando moléculas menos tóxicas, devido ao seu elevado potencial padrão ( $E^\circ = 2,8$  V vs. ENH), sendo superado somente pelo flúor (PANIZZA; CERISOLA, 2007; SIRÉS *et al.*, 2014), conforme observado na Tabela 1.

**Tabela 1**- Potencial padrão de algumas espécies oxidantes.

Agente Oxidante	$E^\circ$ vs ENH / V (25°C)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio (Atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Agente Oxidante	$E^\circ$ vs ENH / V (25°C)
Oxigênio (Molecular)	1,23
Hipoclorito	1,43

Fonte: Adaptado de SIRÉS *et al.* (2014).

Os POAs oferecem diferentes formas para a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ , sendo classificado em sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 2). Os processos que contam com catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos, por ocorrerem em uma única fase (PALACIO,

2009; CARDOSO, 2010; MORAIS *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014).

**Tabela 2-** Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Homogêneos		Heterogêneo	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O <sub>3</sub> // H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	Eletro/Fenton
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Eletroquímico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	Foto- eletroquímico	

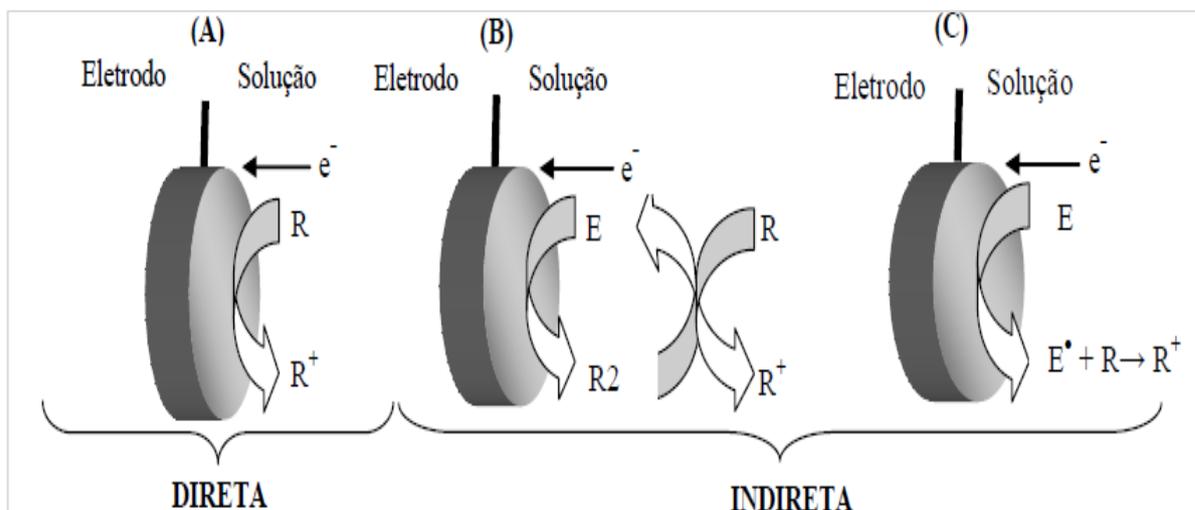
Fonte: Adaptado de CARDOSO (2010).

Dentre os POAs, a oxidação eletroquímica tem recebido grande atenção devido as características apresentadas como acesso fácil, eficiência de energia, facilidade de automação e compatibilidade ambiental (PANIZZA; CERISOLA, 2007).

### 3.3 PROCESSO ELETROQUÍMICO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada podem ser subdivididos em duas categorias principais de oxidação: direta e indireta (Figura 5).

**Figura 5:** 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, R2: oxidante e E<sup>\*</sup>: oxidante radicalar.



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

Na oxidação direta (Figura 5A) 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 da espécie eletroativa para o eletrodo.



1

Teoricamente, a eletro-oxidação direta 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 (PANIZZA; CERISOLA, 2007). Além disso, pode ocorrer redução da atividade catalítica do ânodo, devido à possível formação de compostos indesejáveis na sua superfície (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

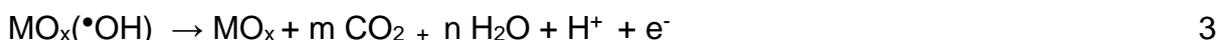
Na oxidação indireta, o processo ocorre por meio de espécies mediadoras que são eletrogeradas na solução, podendo ocorrer de forma reversível ou irreversível (Figura 5B e 5C); neste caso a transferência de elétrons é mediada por espécies eletrogeradas como  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{ClO}^\bullet$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). A oxidação indireta reversível ocorre por meio de espécies oxidantes eletrogeradas que retornam ao estado reduzido após oxidar a MO, podendo reiniciar

o ciclo; já na oxidação indireta irreversível, as espécies oxidantes eletrogeradas na superfície eletródica, por serem altamente reativas (espécies radicalares como  $\bullet\text{OH}$  e o  $\text{Cl}^\bullet$ ), não são regeneradas (Figura 5C).

A taxa de oxidação pode ser aumentada e a desativação do ânodo pode ser evitada fazendo-se eletrólises com aplicação de potenciais anódicos elevados, de forma a promover a eletrólise da água (Equação 2), e assim a formação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

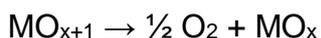


O radical pode estar fisicamente ligado à superfície do eletrodo ou fortemente adsorvido por interações químicas com as espécies de óxidos presentes no material do eletrodo. No primeiro caso, é o próprio radical hidroxila que irá oxidar o contaminante orgânico R (Equação 3) e o eletrodo é considerado como ânodo não-ativo. Mas quando o  $\bullet\text{OH}$  encontra-se quimicamente adsorvido, será gerada uma segunda espécie intermediária, chamada de óxido superior  $\text{MO}_{x+1}$  (Equação 4), ou seja, o R, em contato com o eletrodo, abstrai o oxigênio do óxido superior, sendo então oxidado; neste caso, o óxido superior é responsável pela oxidação da matéria orgânica (Equação 5) e o eletrodo é considerado ativo.



Entretanto, a reação secundária de evolução de oxigênio (REO) ocorre simultaneamente com a reação de oxidação da MO, reduzindo a eficiência de corrente e diminuindo eficácia da degradação do material orgânico. As REO sobre os ânodos não ativos e ativos são representados pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

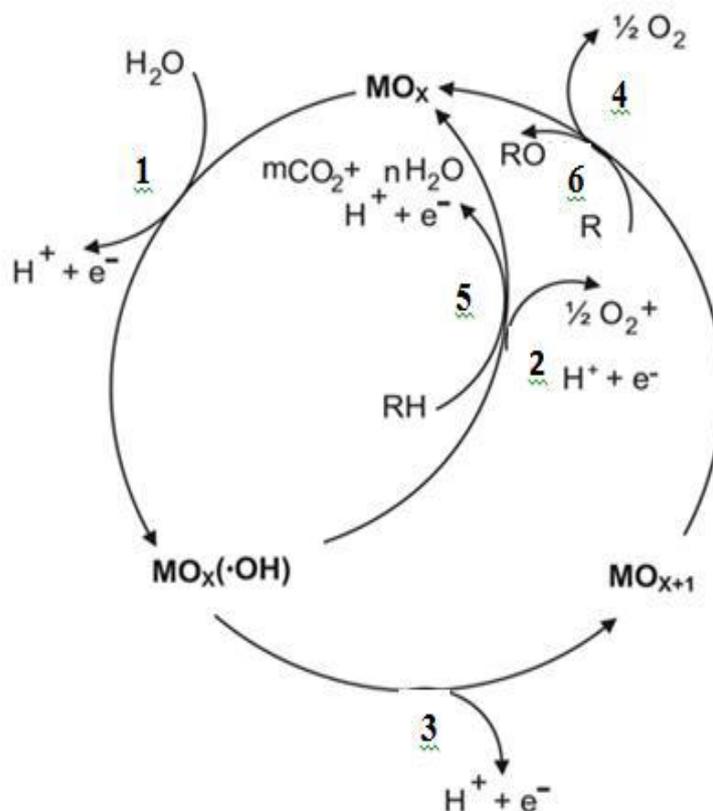




7

O mecanismo de oxidação da matéria orgânica sobre os eletrodos ativos e não ativos foi proposto por COMMINELLIS (1994) e encontra-se representado na Figura 6.

**Figura 6:** Mecanismo de oxidação eletroquímica sobre eletrodos ativos e não ativos.



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

Vários trabalhos têm demonstrado que a natureza do material eletródico influencia fortemente a eficiência da oxidação (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2015; MENEZES *et al.*, 2017; MOREIRA; BOAVENTURA; BRILLAS; VILAR, 2017; PANIZZA; CERISOLA, 2007). Eletrodos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e Diamante dopado com Boro (DDB) são exemplos de ânodos não ativos, que favorecem a mineralização completa da MO (Equação 3), enquanto que eletrodos ativos, como os eletrodos à base de óxidos de Ru, Ir e Ta, ou da mistura de óxidos como  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$  e  $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ , conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), favorecem a oxidação parcial e seletiva da MO (Equação 5). Por

outro lado, os ADEs apresentam vantagens como baixo custo e facilidade de obtenção em alta escala.

### 3.3.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs)

No início dos anos 60, Beer descobriu que ânodos metálicos revestidos com óxidos de metais nobres possuem desempenho superior aos correspondentes metais puros (TRASATTI, 2000; TROSTER *et al.*, 2002). Desde então, têm sido realizados estudos com esses eletrodos, comumente de titânio, que tem depositada em sua superfície uma mistura de óxidos de metais nobres (metais de transição), geralmente por meio de um processo térmico. Esse tipo de ânodo é formado por uma camada de óxidos eletrocataliticamente ativos como  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  e um ou mais óxidos adicionados para promover a estabilidade mecânica e a seletividade ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrO}_2$ ). Além disso, aditivos moduladores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PtOx}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) são adicionados a fim de melhorar as propriedades elétricas e, conseqüentemente, a eficiência eletroquímica (CARVALHO; ANDRADE, 2006).

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). Além disso, este material eletrocatalítico é bastante utilizado na reação de desprendimento de cloro, sendo muito ativo, o que favorece o tratamento de efluentes que contenha cloreto em sua composição (SOUZA, 2013).

### 3.3.2 Eletrogeração de espécies de cloro ativo

A eficiência do tratamento eletroquímico de efluentes depende de vários fatores, incluindo a presença de espécies capazes de atuar como mediadores. Considerando que os íons cloreto frequentemente estão presentes em efluentes líquidos e águas naturais, é inevitável a presença de espécies de cloro ativo no meio.

De acordo com Sirés *et al.* (2014), o mecanismo da eletrogeração das espécies de cloro começa quando os íons cloreto são oxidados formando o cloro aquoso

(Equação 8) que, por sua vez, pode gerar ácido hipocloroso e íons cloreto, dependendo do pH do meio (Equação 9). A desprotonação do ácido hipocloroso produzindo hipoclorito pode ser observada na Equação 10. Quando a quantidade de cloro aquoso é alta, há a formação de bolhas de gás cloro, o qual pode reagir com o íon cloreto e formar o íon tricloreto (Equação 11) (HERNLEM, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2009).

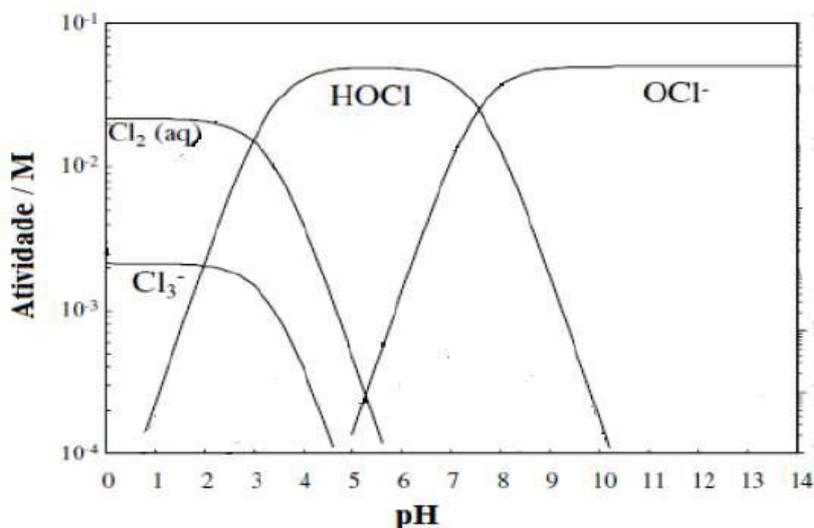


10



As espécies de cloro como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$  são dependentes do pH conforme observado na Figura 7. O cloro aquoso predomina em meio ácido ( $\text{pH} < 3$ ), os íons hipoclorito se encontram presentes em meio alcalino ( $\text{pH} > 7,5$ ) e o ácido hipocloroso em pH entre 3 e 7,5 ( $K_a = 2,95 \times 10^{-8}$ ) (CHEN *et al.*, 2004).

**Figura 7:** Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25 °C e 1 atm



Fonte: adaptado de Cheng; Kelsall (2007)

A formação de cada espécie de cloro ativo é bastante influenciada pelas condições do meio, principalmente pelo pH e pela a concentração inicial de cloreto.

### 3.4 Degradação eletroquímica de compostos fenólicos

Os PEOAs têm sido usados para remoção de uma variedade de compostos orgânicos presentes em efluentes produzidos por indústrias petroquímicas, agroquímicas, de papel e celulose, têxteis, farmacêuticas, entre outras, os quais encontram-se descritos em vários artigos de revisão que tratam da aplicação destes processos com vistas ao tratamento de águas e efluentes (SIRÉS; BRILLAS, 2012; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017). Entre os trabalhos disponíveis na literatura, inúmeros estudos referem-se à degradação de compostos fenólicos em diferentes eletrodos. Santos *et al.* (2011) investigaram a degradação de fenol e seus subprodutos de oxidação utilizando ânodo de Ti/RuO<sub>2</sub>. Os autores mostraram que a presença de íons cloreto levou à formação de clorofenóis, por meio do Cl<sub>2</sub> e ou OCl<sup>-</sup> gerados, os quais, posteriormente, atuaram na degradação destes organoclorados, durante 6 horas de eletrólise, alcançando os limites estabelecidos pela legislação que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos receptores (Resolução N<sup>o</sup> 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)).

A oxidação eletroquímica de compostos fenólicos, empregando ânodo de DDB durante 12 horas de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, mostrou que a presença de íons cloreto diminuiu o consumo de energia do processo, por meio do aumento da cinética da reação pela oxidação indireta, e levou a um aumento na velocidade de remoção de DQO e dos compostos fenólicos totais (SOUZA, 2006).

O fenol também foi utilizado como composto modelo para avaliar a influência de diferentes eletrólitos suporte sobre a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos, usando um reator eletroquímico de fluxo com ânodo de DDB. Os resultados mostraram que eletrólitos que continham nitrato e fosfato apresentaram cinética mais lenta do que aqueles contendo íons sulfato e carbonato; já a adição de cloreto aumentou significativamente a cinética do processo e a eficiência da corrente, assim como diminuiu o consumo de energia (SOUZA *et al.*, 2013).

Para desenvolver uma metodologia eletroquímica adequada para o tratamento dos efluentes da IBCC, Santos *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de dois diferentes ADE ( $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  and  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$ ) na eletro-oxidação do cardanol, os quais promoveram a remoção completa do composto fenólico, verificada por meio de estudos espectrofotométricos de UV-visível e CG-MS. Para ambos os eletrodos, a cinética do processo eletro-oxidativo do composto fenólico foi similar. Neste trabalho, os autores demonstraram a potencialidade da aplicação dos PEOAs usando os ADEs para degradar os compostos fenólicos recalcitrantes presentes nos efluentes provenientes do BCC.

Em relação ao tratamento de efluentes reais da indústria de BCC usando os PEOAs, poucos trabalhos têm sido reportados. O primeiro foi publicado por Oliveira *et al.* (2018), que avaliaram a performance de ânodos ativo ( $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ ,  $1,5 \text{ cm}^2$ ) e inativo (DDB,  $1,5 \text{ cm}^2$ ), usando reator em batelada, para tratar um efluente com DQO inicial de  $1540 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . A partir dos estudos de densidade de corrente e temperatura, com monitoramento dos parâmetros DQO,  $\text{O}_2$ , pH e concentração de cloreto, os autores mostraram importantes correlações, determinaram a eficiência de corrente e o consumo de energia, avaliaram os subprodutos identificados e realizaram o estudo ecotoxicológico. Nesse estudo, os processos de degradação ocorreram por oxidação direta e indireta; a maior eficiência foi obtida pelo eletrodo de DDB, que removeu 100% de DQO, enquanto o  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$  removeu 74% sob as mesmas condições operacionais; segundo os autores, a menor taxa de remoção de DQO pelo eletrodo de óxido misto foi devido às limitações de transporte de massa do volume da solução para a superfície do eletrodo. Além disso, bioensaios com *L. Sativa* demonstraram que independentemente do ânodo utilizado, os efluentes tratados apresentaram ação fitotóxica.

Posteriormente, um eletrodo de DDB com dimensão geométrica maior ( $63,6 \text{ cm}^2$ ), em reator de fluxo, foi utilizado para tratar o efluente do BCC após filtração (DQO inicial de  $1134 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e após filtração,  $962 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ). O reator eletroquímico foi caracterizado em termos de coeficiente de transporte de massa, a corrente limite foi determinada e as condições operacionais selecionadas foram aplicadas no tratamento do efluente. Como resultados, observou-se que a adição de eletrólito externo e a variação do pH inicial não promoveram melhora do processo de degradação da matéria orgânica quando comparado ao tratamento do efluente como recebido (89%

após 150 min de oxidação); que uma baixa concentração de intermediários foi detectada e que o efluente tratado não apresentou fitotoxicidade (COSTA *et al.*, 2018).

Costa *et al.* (2019), visando desenvolver um processo de depuração mais rentável, também avaliaram um processo sequencial envolvendo a eletrocoagulação e a oxidação eletroquímica no tratamento do efluente de BCC (DQO de 424 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Experimentos de eletrocoagulação com eletrodo de Fe variando densidades de corrente entre 8,33 e 100 mA cm<sup>2</sup> durante 60 min. forneceram remoções de DQO entre 17-51% e a caracterização do lodo obtido mostrou a presença principalmente de oxigênio, carbono e ferro, de forma que os autores propuseram uma alternativa de uso para este resíduo (material de construção). Os processos sequenciais usando a eletrocoagulação em 8,33 ou 100 mA cm<sup>-2</sup> (60 min) e oxidação eletroquímica (180 min) intensificaram as remoções de DQO para 51% e 80%. Análises de fitotoxicidade foram realizadas para avaliar a qualidade da água e seu reuso em atividades de irrigação, sendo considerado eficiente e viável para depurar o efluente real da castanha de caju.

Enfim, estes trabalhos indicam que o uso dos ADEs em reator de fluxo pode ser uma alternativa viável para tratar o efluente da indústria de BCC.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 AMOSTRAGEM DOS EFLUENTES DA IBCC**

As amostras de efluentes foram coletadas em uma indústria local, localizada na cidade de Mossoró/RN, com o apoio dos funcionários da empresa. A coleta de amostra foi feita diretamente nos tanques de recebimento (Figura 8), a uma profundidade de aproximadamente 25 cm da superfície, após a etapa final de aproveitamento do fruto. Logo após, as amostras foram refrigeradas e posteriormente foi feita a caracterização físico-química, sem qualquer pré-tratamento da amostra.

**Figura 8:** Tanque de recebimento de efluente da IBC



Fonte: Autoria própria (2018)

## 4. 2 REAGENTES E SOLUÇÕES

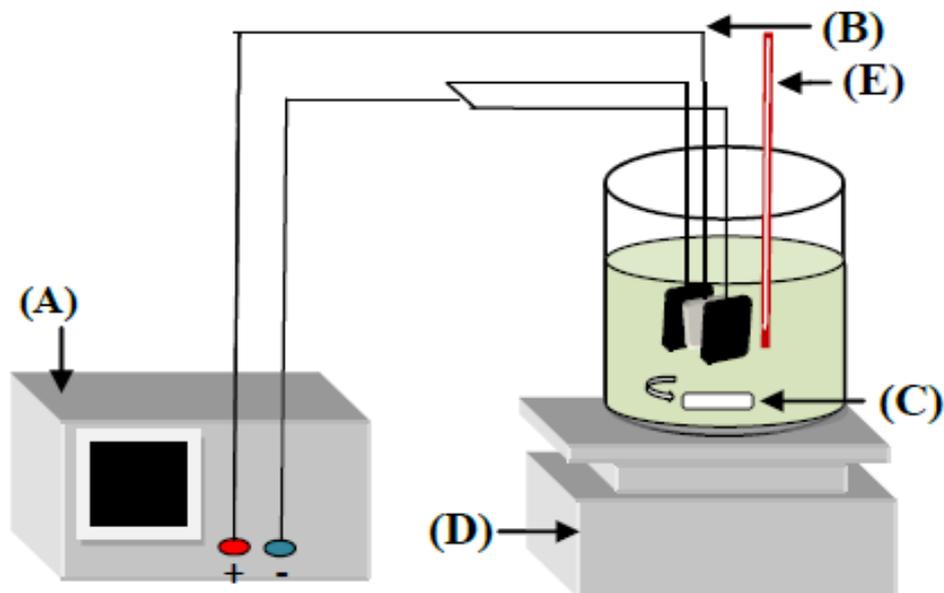
Os reagentes químicos utilizados foram de grau de pureza analítica e utilizados sem prévia purificação, e a água usada para preparar as soluções foram de elevada pureza ( $\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). Sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizado como eletrólito suporte no estudo em fluxo porque este sal está presente em muitas águas residuais e apresenta boa condutividade elétrica. Os valores de pH (2,0 e 4,0) foram ajustados com soluções de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ou hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e as adições de íons cloreto foram feitas por meio da adição de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ )

## 4.3 INSTRUMENTAÇÃO

### 4.3.1 Experimentos em reator de batelada

A eletrólise foi realizada em dois reatores descontínuos diferentes (com agitação magnética e com recirculação), onde os eletrodos (uma placa de  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$  dupla face como ânodo e duas placas de Ti como cátodo), todos em formato retangular, foram dispostos em paralelo e alternado. Os volumes do efluente tratado foram de 1000 mL e os eletrodos (ânodo e cátodo, ambos com área geométrica de  $110 \text{ cm}^2$ ) foram fornecidos pela De Nora do Brasil.

## Reator em lote com agitação magnética



**Figura 9:** Sistema de eletrólise: a) fonte de alimentação, b) eletrodos ( $\text{Ti}/\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$  e placas de titânio), c) barra magnética e d) agitador magnético.

Fonte: Oliveira, Edna Maria Silva (2015)

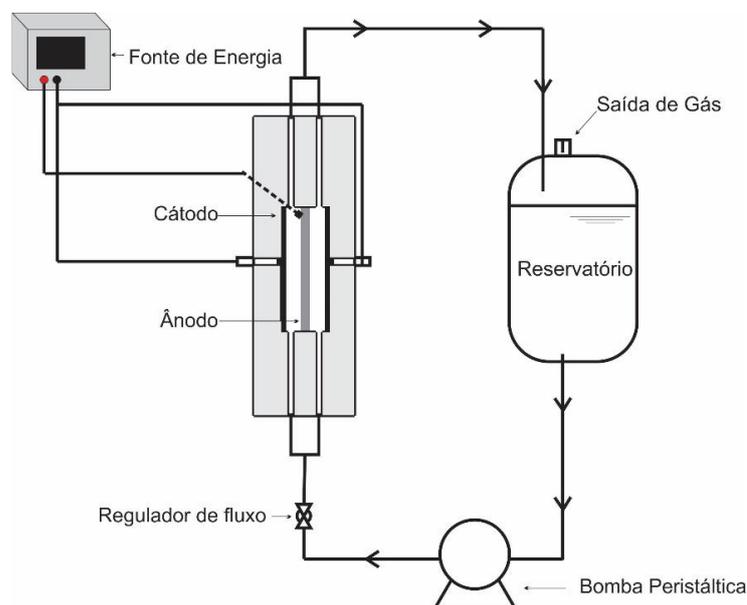
Neste estudo em batelada, foram avaliadas três densidades de corrente ( $j = 20, 35, \text{ e } 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e três valores de pH 2,0, 4,0 e 6,2 (pH da amostra *in natura*) à 25°C; esta temperatura foi controlada usando um trocador de calor. As condições operacionais que apresentaram o melhor resultado em termos de remoção de matéria orgânica foram utilizadas para avaliar a influência de íons cloreto (993, 1985 e 3013  $\text{mg L}^{-1}$  de NaCl) na degradação do efluente; todos estes parâmetros foram avaliados sem adição de eletrólito suporte e todos os experimentos foram feitos com agitador afim de homogeneizar o sistema. Logo após estabelecida as melhores condições operacionais a amostra do efluente do IBCC foi submetida a tratamento no reator de fluxo contínuo em três vazões (90, 150 e 220  $\text{L h}^{-1}$ ).

### 4.3.2 Reator eletroquímico de fluxo

O reator é formado por placas circulares de politetrafluoretileno, que apresenta um reservatório interno com capacidade de aproximadamente 400 mL, onde encontram-se instaladas duas placas de titânio (cátodo) e uma de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$

(ADE, De Nora do Brasil), todos em formato retangular e com  $110 \text{ cm}^2$  de área (Figura 10), no reservatório que se encontra o efluente foi colocado um agitador, para manter a homogeneização do meio. Ao sistema também foi acoplado um medidor de fluxo, válvulas e uma bomba centrífuga.

**Figura 10** – Representação do reator de fluxo contínuo.



Fonte: Costa *et al.* (2018).

### 4.3.3 Construção e limpeza dos eletrodos

Para o sistema em batelada, os eletrodos foram construídos a partir de uma tela de ADE comercial, fornecida pela De Nora do Brasil, a qual foi recortada em formato retangular com área geométrica de  $110 \text{ cm}^2$ ; esse procedimento foi feito com a placa de Titânio para obter o cátodo. A conexão elétrica foi feita com um fio de cobre, que foi recoberto com solda e em seguida por uma resina epóxi para evitar infiltrações e, finalmente, com fita teflon (Figura 11). Para o uso no reator, as placas foram recortadas com a dimensão citada acima, de modo que ficassem ajustadas no reator (Figura 10).

Nos dois processos 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 sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

durante 5 minutos para eliminar os óxidos formados na superfície e lavados novamente com água destilada.

**Figura 11.** Eletrodos utilizados no tratamento eletroquímico dos efluentes da IBCC.



Fonte: Autoria própria (2018)

#### 4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 4.4.1 Caracterização físico-química

Para a caracterização do efluente *in natura* da IBCC foram analisados os parâmetros físico-químicos: condutividade elétrica (CE), pH e oxigênio dissolvido (OD) por meio de um Medidor Multiparamétrico 5 Star (Orion); turbidez com um Turbidímetro TB 1000p (Tecnopon); cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e demanda química de oxigênio (DQO) com um Espectrofotômetro de UV- Visível Cary 50 (Varian); teor de óleo e graxa (TOG) pelo Método Gravimétrico; demanda bioquímica de oxigênio (DBO) pelo Método Titrimétrico e Carbono Orgânico Total (COT) com um Medidor de carbono Vario TOC cube (Elementar).

Para acompanhar o processo de eletrodegradação do efluente foram utilizadas análises de DQO. Para a realização dos experimentos foram retiradas alíquotas de 10 mL em tempos pré-determinados durante os processos de eletrólise.

#### 4.5 PARÂMETROS DE ANÁLISE

A eficiência do processo eletroquímico de tratamento do efluente da IBCC foi avaliado em termos de remoção de DQO, tempo e custo energético. Para os cálculos de remoção da DQO foi utilizado a Equação 12.

$$\% \text{ remoção de DQO} = (DQO_i - DQO_f / DQO_i) \times 100 \quad 12$$

O consumo de energia por unidade de volume de água tratada (CE) foi determinado usando a Equação 13, onde  $\Delta E_c$  é a média do potencial aplicado (V), I é a corrente (Amperes), t é o tempo de eletrólise (s) e V é o volume ( $\text{dm}^3$ ) (MORAIS *et al.*, 2013).

$$CE = \frac{[\Delta E_c \cdot I \cdot t]}{1000 V} \quad 13$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMOSTRA

Os resultados das análises físico-químicas do efluente da IBCC encontram-se apresentados na Tabela 3 e revelam um resíduo com elevada turbidez, alto teor de nutrientes, principalmente nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), e alta concentração de matéria orgânica, indicada pelos elevados valores de COT, DQO, DBO e TOG. As análises foram feitas conforme descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), confirmando a necessidade de tratamento do resíduo da IBCC antes de serem lançados nos corpos aquáticos ou serem reutilizados.

**Tabela 03:** Resultados das análises físico-químicas das amostras do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju antes do tratamento eletroquímico.

<b>Parâmetros Analíticos</b>	<b>Resultados</b>
CE ( $\text{ms cm}^{-1}$ )	3,18
pH	6,2
Turbidez (NTU)	1.960
OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,24
Nitrato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11,78
Sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,668
Fosfato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,012
Cloreto ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,028
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.895
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.432
DBO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.650
TOG ( $\text{mg L}^{-1}$ )	4.117

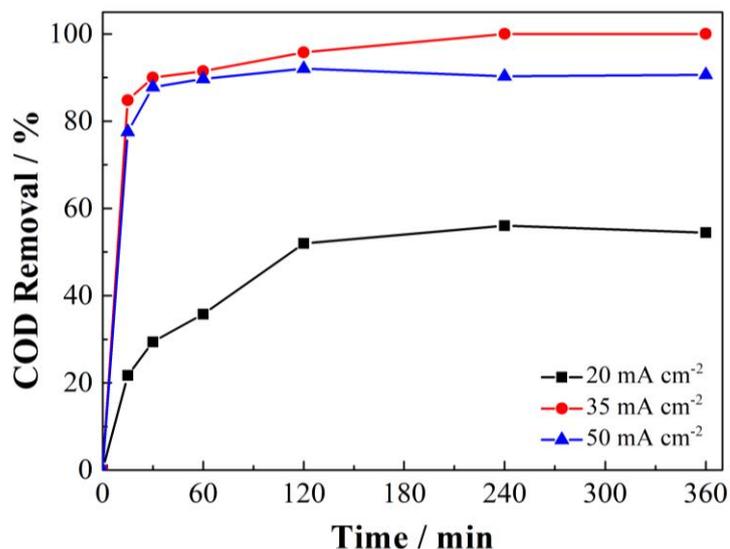
Fonte: Autoria própria (2019)

## 5.2 REMOÇÃO DE DQO EM BATELADA

### 5.2.1 Influência da densidade de corrente aplicada

Inicialmente os estudos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de um único compartimento, já que o material de estudo apresentava uma grande quantidade de óleo e graxa ( $4117 \text{ mg L}^{-1}$ ), e para verificar a eficiência do ânodo ( $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ ) no tratamento eletroquímico das águas residuais reais da IBCC, o primeiro parâmetro avaliado foi a densidade de corrente aplicada ( $20, 35$  e  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) durante 6 horas de eletrólise. A influência deste parâmetro sobre a remoção de DQO em função do tempo de eletrólise encontra-se representada na Figura 12.

**Figura 12.** Efeito da densidade de corrente em função do tempo de eletrólise das águas residuárias da IBCC a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  usando o ânodo de  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ .



Fonte: Autoria própria (2019)

Pode ser observado que quando a densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada, houve uma degradação de 35,6% nos primeiros 60 minutos de eletrólise, de 50,0% após 120 minutos e mantendo-se praticamente constante até o término do processo, atingindo uma remoção de 54,4%; ao aplicar  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ , a taxa de remoção aumentou para 91,4% nos primeiros 60 minutos de eletrólise, chegando a quase 100% em 300 minutos; mas quando a densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada, nos primeiros 60 minutos de eletrólise a degradação foi de 89,7%, mantendo-se com uma taxa de remoção quase constante ao longo do restante do experimento, alcançando 90,6% de remoção de DQO.

A elevada porcentagem de degradação da matéria orgânica (MO) observada na primeira hora de eletrólise, para as densidades de correntes de 35 e  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , pode ser justificada pela oxidação direta da matéria orgânica na superfície anódica (Eq. 5). Devido à natureza eletrocatalítica do ânodo, para ocorrer o processo de oxidação é necessário, primeiramente, que o material orgânico sofra adsorção na superfície eletródica, interagindo diretamente com os óxidos superiores ( $\text{MO}_{x+1}$ ) formados na superfície do ADE (Eq. 4) após a oxidação da água (Eq. 2), que gera radicais  $\bullet\text{OH}$  que são quimicamente adsorvidos na rede do ânodo formando os óxidos superiores (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2009). No entanto, após a primeira hora de eletrólise foi observado uma certa constância na taxa

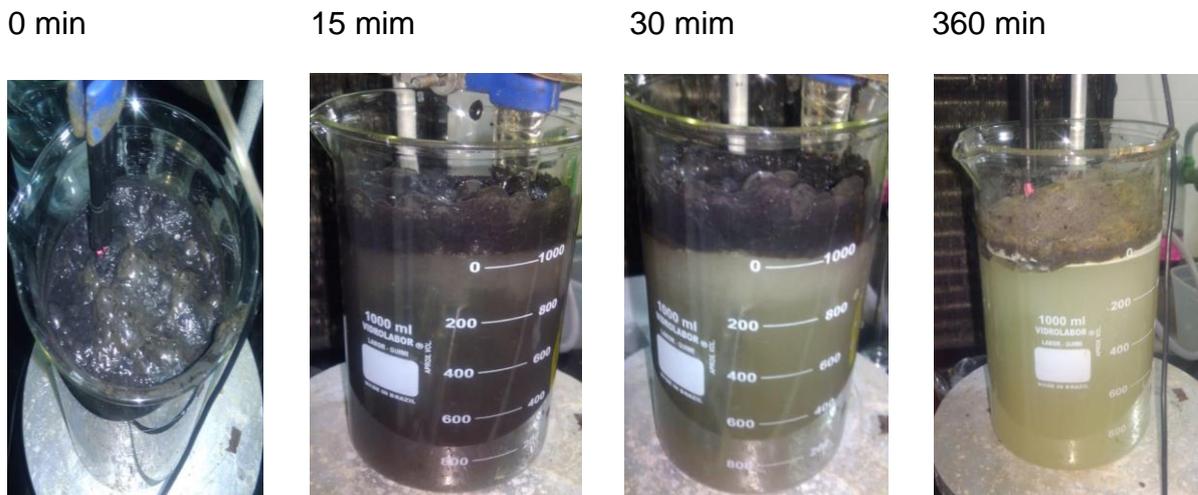
de remoção da MO. Dois fatores podem estar contribuindo com este comportamento: a dificuldade de transporte de massa, independentemente da densidade de corrente aplicada, e a passivação da superfície do ânodo devido a formação de dímeros quando a densidade de 20 mA cm<sup>-2</sup> foi aplicado aos eletrodos [SANTOS et al., 2016].

A formação dos óxidos superiores (MO<sub>x+1</sub>) na superfície do eletrodo aumenta com a elevação do valor da densidade de corrente aplicada, uma vez que mais radicais •OH são formados com o acréscimo de carga elétrica percorrendo o sistema, e por isso a porcentagem de remoção de DQO foi maior quando a densidade de corrente foi aumentada de 20 para 35 mA cm<sup>-2</sup>. Porém, embora estes óxidos superiores sejam responsáveis pela oxidação do material orgânico (Eq. 5), eles também são responsáveis pela reação de evolução de oxigênio (REO, Equação 7) que ocorre em paralelo; assim, quando a densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup> foi aplicada aos eletrodos, parte da carga foi gasta com a reação secundária de evolução de oxigênio, diminuindo a eficiência no processo de remoção da MO (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Além dos processos descritos acima, os quais têm início a partir da oxidação da água, também deve-se levar em consideração que o efluente da IBCC têm uma concentração considerável de íons cloreto em sua composição (Tabela 3), os quais são oxidados durante as eletrólises formando espécies de cloro ativo, como HOCl e OCl<sup>-</sup> (Eq. 8-10), que contribuem com a oxidação da MO presente no efluente via oxidação indireta. Por outro lado, assim como a REO, em densidades de corrente alta como 50 mA cm<sup>-2</sup>, a reação de evolução de cloro (RECl) é facilitada em detrimento da oxidação da MO.

Neste estudo, um fato importante foi observado visualmente: durante as eletrólises, independentemente da densidade de corrente aplicada, houve separação das fases óleo/água (Figura 13), ou seja, o tratamento eletroquímico ocorreu somente na fase líquida do efluente; a fase de óleo permaneceu na superfície do efluente sem sofrer qualquer processo de degradação, mostrando que nessas condições de estudo o método de tratamento não foi eficiente. Diante disso, verificou-se a necessidade de avaliar o efeito da variação do pH inicial do efluente. A densidade de corrente de 35 mA cm<sup>-2</sup> foi selecionada para os trabalhos subsequentes.

**Figura 13.** Degradação do efluente na densidade de  $35 \text{ mA cm}^{-2}$  tendo a separação da fase líquida da fase oleosa.

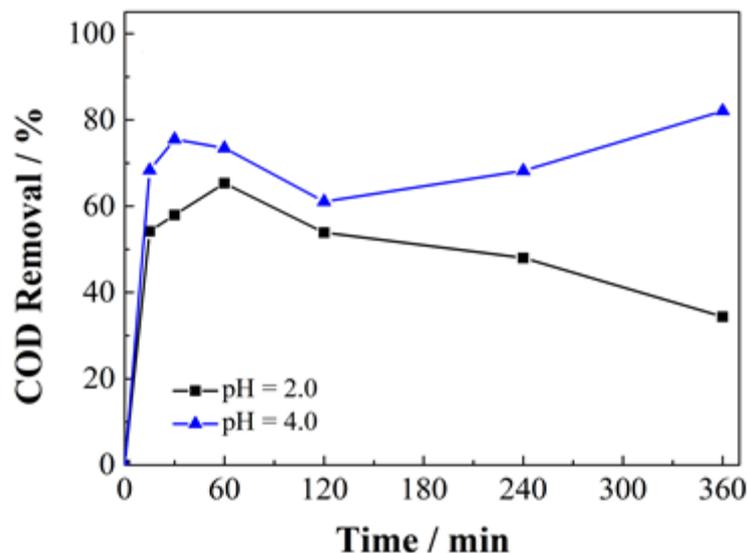


Fonte: Autoria própria (2019)

### 5.2.2 Influência do pH do meio

Com o intuito de promover a degradação de ambas as fases durante o processo eletroquímico, também foi investigado a influência do pH 2,0 e 4,0 na porcentagem de remoção da DQO, cujos valores estão representados em função do tempo de eletrólise na Figura 14. Quando o estudo foi realizado em pH 4,0 nos primeiros 60 minutos de eletrólise houve um aumento significativo da remoção da DQO (73,4%), seguido de um decréscimo e posterior aumento da porcentagem de remoção de DQO, atingindo 82,1% em 360 minutos. O estudo em pH 2,0 até duas horas de eletrólise apresentou comportamento similar ao apresentado em pH 4,0 mas com menor eficiência; a remoção de DQO foi de 65,3% nos primeiros 60 minutos e 34,4% ao término de 360 minutos de eletrólise.

**Figura 14:** Efeito da variação do pH em função do tempo de eletrólise das águas residuárias da IBCC a  $25 \pm 1$  °C usando o ânodo  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ .



Fonte: Autoria própria (2019)

Visualmente, durante o procedimento eletrolítico em pH 2.0 e 4.0 foi observado uma gradual solubilização da fase oleosa, aumentando a DQO da fase líquida e justificando o decréscimo na remoção até a fase oleosa ser totalmente degradada/dissolvida, quando novamente é observado um aumento na porcentagem de remoção da DQO no caso do pH 4,0, indicando um processo de degradação mais rápido quando comparado ao pH 2,0. Vale destacar que, embora a remoção de DQO tenha sido de 82,1% após 360 minutos de eletrólise em pH 4,0 a remoção foi de ambas as fases, água e óleo; enquanto que em pH 6,2 foi removido somente a DQO da fase aquosa.

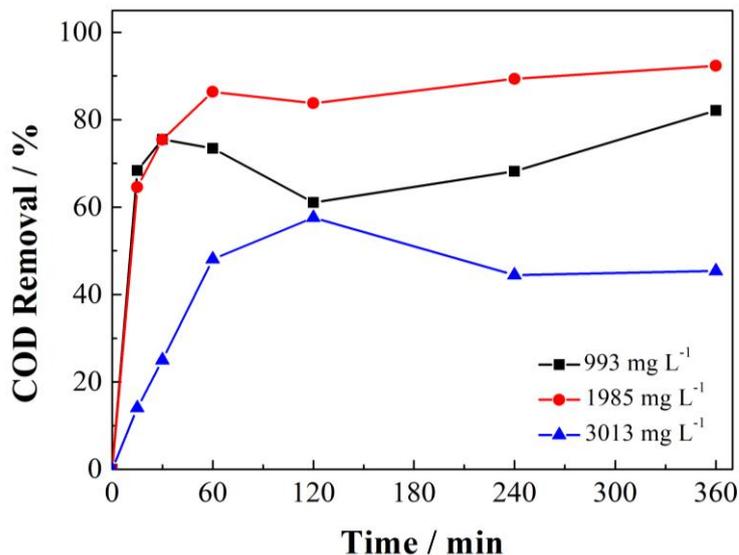
Os POAs podem sofrer mudança em função do pH do meio por um série de motivos, como por exemplo, o pH pode afetar as cargas das partículas, o tamanho dos agregados e as propriedades superficiais do catalisador (MILLS *et al.*, 1993). Segundo Vohra e Davis (1993), uma vez que as reações podem depender do pH, uma das mais importantes consequências é a mudança nas propriedades dos compostos orgânicos secundários gerados a serem degradados. Além disso, o pH do efluente é um parâmetro fundamental durante o processo de tratamento devido a eletrogeração de radicais  $\bullet\text{OH}$  e também de outras espécies oxidantes fortes formadas no meio, as quais são dependentes do pH.

Conforme apresentado na Figura 7, até pH 3,0 a espécie predominante de cloro em solução aquosa é  $\text{Cl}_2$  ( $E^0_{(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-)} = 1,36 \text{ V/EPH}$ ), entre 3 e 8 é o  $\text{HClO}$  ( $E^0_{(\text{HClO})/\text{Cl}^-} = 1,49 \text{ V/EPH}$ ) e em  $\text{pH} > 8$  é o íon  $\text{ClO}^-$  ( $E^0_{(\text{ClO}^-)/\text{Cl}^-} = 0,89 \text{ V/EPH}$ ). Desta forma, em  $\text{pH} = 2,0$  a remoção da MO foi mais lenta quando comparada à remoção obtida no estudo em  $\text{pH} 4,0$  devido ao favorecimento da produção de gás  $\text{Cl}_2$  e diminuição da concentração de espécies de cloro ativo como  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ .

### 5.2.3 Influência da concentração de cloreto

A Figura 15 mostra o efeito da concentração de  $\text{Cl}^-$  (993, 1985 e 3013  $\text{mg L}^{-1}$ ) na remoção da DQO em função do tempo de eletrólise realizada na densidade de corrente de  $35 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\text{pH}$  inicial do efluente igual a 4,0.

**Figura 15:** Efeito da variação da concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise das águas residuárias da IBCC a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  usando o ânodo  $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ .



Fonte: Autoria própria (2019)

Como observado na Figura 15 e mostrado anteriormente, quando a concentração de íons cloreto foi mantida em  $993 \text{ mg L}^{-1}$  (concentração inicialmente presente no efluente), a remoção de DQO foi de 73,3% nos primeiros 60 minutos de eletrólise e de 82,1% após 360 minutos; com o aumento da concentração de cloreto para  $1985 \text{ mg L}^{-1}$ , a remoção de DQO passou para 86,4% nos primeiros 60 minutos e para 92,3% em 360 minutos. No entanto, quando uma maior concentração de cloreto

(3013 mg L<sup>-1</sup>) foi adicionada ao efluente, uma diminuição significativa da taxa de remoção de DQO foi observada (48,1% em 60 minutos e 45,4% em 360 minutos de eletrólise).

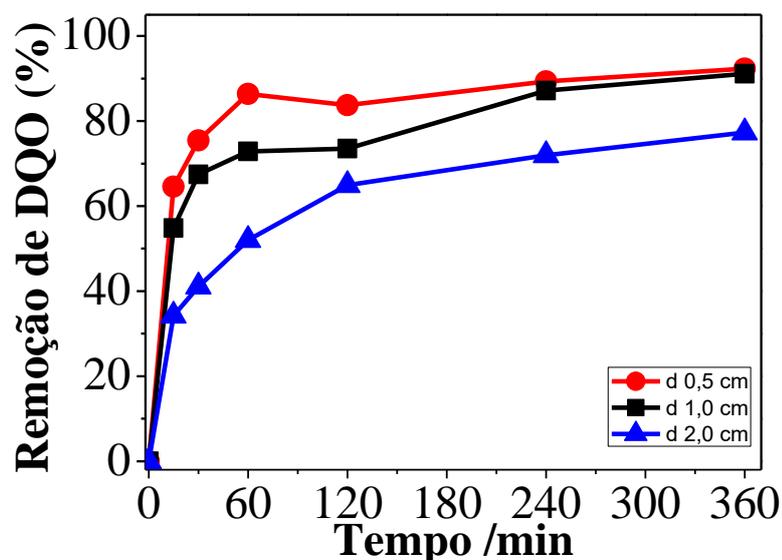
É bem reconhecido na literatura que o ânodo de Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> é muito efetivo em promover reações mediadas por espécies de cloro ativo como HOCl e OCl<sup>-</sup>, mas em altas concentrações de cloreto podem promover a produção de gás cloro em vez da produção das espécies de cloro ativo que degradariam a MO por meio da oxidação mediada (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; MOREIRA et al., 2017); isto justifica a redução da eficiência do tratamento eletroquímico quando a concentração de 3013 mg L<sup>-1</sup> de cloreto foi utilizada no meio eletrolítico (Figura 15).

Considerando a complexidade de um efluente real e as reações químicas secundárias que podem ocorrer no meio eletrolítico, devido à variedade de compostos presentes, este é um processo de degradação muito complexo e outros parâmetros que podem influenciar no processo de oxidação da MO devem ser investigados, como a aplicação de um reator de fluxo. Assim, fixando a concentração de cloreto em 1985 mg L<sup>-1</sup>, e considerando que o experimento em batelada foi realizado com uma distância de 0,5 cm intereletrodos, que a distância entre o ânodo e o cátodo no reator é de 2 cm, então foi necessário verificar a influência da resistência ôhmica.

#### **5.2.4 Influência da distância intereletrodos**

Nos estudos realizados anteriormente neste trabalho, foram determinadas as condições operacionais que apresentaram o melhor desempenho do ADE montado a uma distância de 0,5 cm do cátodo. Então, o efeito da distância entre os eletrodos na célula eletroquímica (0,5, 1,0 e 2,0 cm) foi avaliado com vistas ao tratamento do efluente da IBCC usando um reator de fluxo contínuo cuja distância intereletrodos é de 2 cm; os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 16.

**Figura 16:** Efeito da distância entre os eletrodos na célula eletroquímica, durante eletrólises realizadas com  $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 4,0$  e  $[\text{Cl}^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$ .

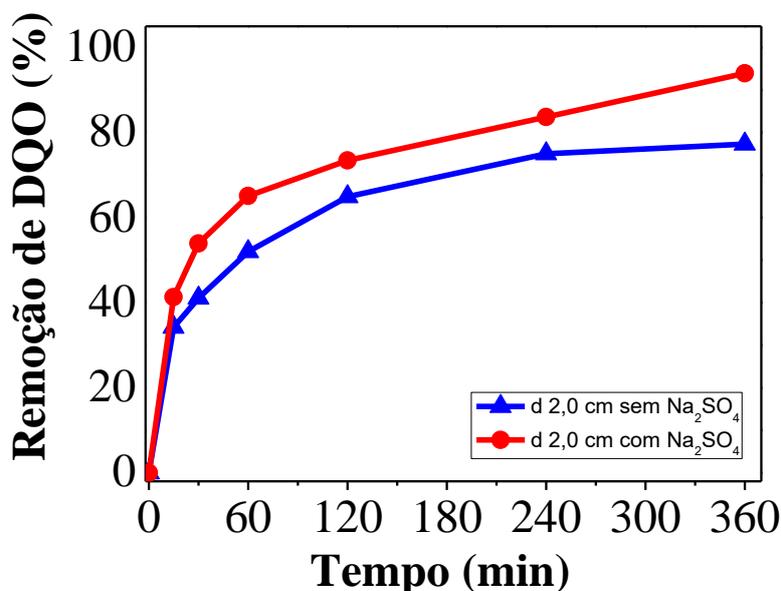


Fonte: Autoria própria (2019)

Como pode ser observado, o aumento da distância entre os eletrodos causou um decréscimo considerável na taxa de remoção de DQO, que diminuiu de 92,3% para 77,3% quando a distância intereletrodos aumentou de 0,5 cm para 2 cm, respectivamente, após 360 minutos de eletrolise. Esta perda de eficiência do processo eletroquímico é justificada pelo aumento da resistência ôhmica gerada pela elevada distância entre os eletrodos (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015).

Para diminuir a resistência ôhmica durante o uso do reator de fluxo que apresenta uma distância intereletrodos de 2 cm, o que reduziria a eficiência do tratamento eletroquímico e aumentaria o custo energético do processo, eletrólises foram realizadas em meio de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte para aumentar a condutividade elétrica do meio. Como representado na Figura 17, este procedimento elevou a taxa de remoção de DQO de 77,3% para 93,9% após 360 minutos de eletrólise.

**Figura 17:** Efeito da distância dos eletrodos com e sem eletrodo suporte em pH = 4,00;  $[Cl^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$  e com o eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M)



Fonte: Autoria própria (2019)

Nas condições estudadas neste trabalho, os melhores resultados indicam que uma quantidade de  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  deve ser utilizada em todas as eletrólises no reator de fluxo contínuo, facilitando o transporte de cargas no meio e favorecendo o processo de eletrodegradação da MO.

### 5.3 REMOÇÃO DE DQO EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

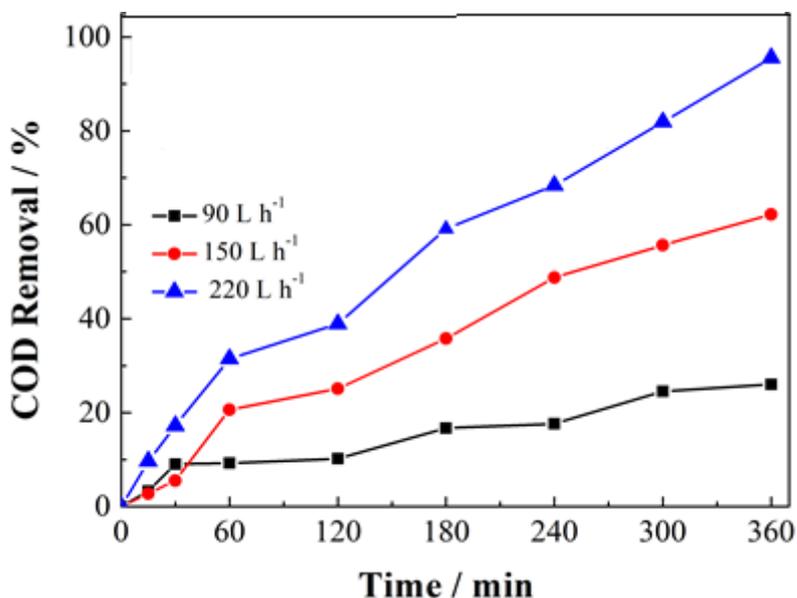
#### 5.3.1 Influência da velocidade de fluxo

O estudo para avaliar o efeito da velocidade de fluxo no tratamento eletroquímico do efluente da IBCC foi realizado usando as condições otimizadas anteriormente. Foram avaliadas três vazões ( $90$ ,  $150$  e  $220 \text{ L h}^{-1}$ ) e os resultados encontram-se representados na Figura 18, que mostra a porcentagem de remoção de DQO como uma função do tempo de eletrólise a  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH = 4,0,  $1985 \text{ mg L}^{-1}$  de Cl<sup>-</sup> e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Como pode ser verificado, houve um aumento na remoção de DQO quando a velocidade de fluxo foi aumentada de  $90$  para  $220 \text{ L h}^{-1}$ , passando de  $25,4\%$  para  $97,5\%$  de remoção após  $360$  minutos de eletrólise. Também foi observado um

aumento gradativo na taxa de remoção de matéria orgânica ao longo do tempo, indicando que o processo de dimerização não é expressivo. De fato, as condições hidrodinâmicas promovidas no reator eletroquímico favoreceram diferentes comportamentos que permitiram aumentar as eficiências de degradação em relação ao reator descontínuo. No entanto, o mecanismo de degradação depende principalmente do coeficiente de difusão dos oxidantes na solução, da difusão dos poluentes orgânicos e das condições de pH (WALSH; ARENAS; PONCE DE LEÓN, 2019). Portanto, a eficácia das espécies de cloro ativo, que é considerado um processo de oxidação homogêneo, pode ser melhorada pelas condições de convecção; neste caso, a velocidade de fluxo que possibilitou a maior taxa de remoção de matéria orgânica foi  $220 \text{ L h}^{-1}$ .

**Figura 18:** Efeito da velocidade de fluxo em meio de eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) em  $\text{pH} = 4,00$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0,056 \text{ mol L}^{-1}$  e  $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$  utilizando um reator de fluxo contínuo.



Fonte: Autoria própria (2019)

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA APÓS O TRATAMENTO

Os resultados das análises físico-químicas do efluente da IBCC após o tratamento eletroquímico realizado nas melhores condições operacionais, utilizando o reator de fluxo contínuo, encontram-se apresentados na Tabela 4 e demonstram uma significativa melhora da qualidade do efluente após o uso dos PEOAs.

Além da remoção da DQO, a turbidez do efluente foi significativamente removida. A Figura 19 mostra a remoção gradual da turbidez durante o processo eletrolítico; inicialmente o efluente apresentava uma coloração escura devido a presença do LCC, com uma turbidez de 1960 NTU e após 360 minutos de tratamento eletroquímico este valor foi reduzido para 186 NTU. As condições de oxigenação do efluente foi melhorada, de forma a não prejudicar a vida aquática em caso de descarte do efluente. A concentração de íons foi reduzida, sendo observado, ainda, a presença dos nutrientes nitrato e fosfato, indicando possibilidade de uso do efluente tratado como água de irrigação. No entanto, observa-se que o valor de COT ainda é considerável, indicando que novos estudos devem ser realizados de forma a reduzir a concentração da matéria orgânica, como por exemplo, aumentar o tempo de tratamento aplicado ao efluente.

**Tabela 04:** Resultados das análises físico-químicas das amostras do efluente da indústria de beneficiamento da castanha de caju obtidas antes e após o tratamento eletroquímico realizado nas condições operacionais otimizadas: pH = 4,00; [Cl<sup>-</sup>] = 0,056 mol L<sup>-1</sup>; j = 35 mA cm<sup>-2</sup>; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e uso de reator de fluxo contínuo à 220 L h<sup>-1</sup>.

<b>Parâmetros Analíticos</b>	<b>Resultados (antes da eletrólise)</b>	<b>Resultados (após a eletrólise)</b>
CE (ms cm <sup>-1</sup> )	3,18	460
Turbidez (NTU)	1.960	186
OD (mg L <sup>-1</sup> )	0,24	5,96
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	11,78	3,920
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	3,668	1,662
Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )	0,012	0,0085
COT (mg L <sup>-1</sup> )	1.895	896
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	5.432	529

Fonte: Autoria própria (2019)

**Figura 19:** Remoção da turbidez após 6 horas de eletrólise.



Fonte: Autoria própria (2019)

## 5.5. ESTIMATIVA DE CONSUMO ENERGÉTICO

Quando se desenvolve uma metodologia de tratamento de efluentes, um parâmetro muito importante a ser considerado para a aplicabilidade do método é o consumo de energia, CE (PANIZZA e CERISOLA, 2009). A Tabela 5 ilustra os valores requeridos para degradar a matéria orgânica sob diferentes condições operacionais, batelada (em duas concentrações de  $\text{Cl}^-$ ) e reator.

Os resultados mostram que a concentração de cloreto tem um efeito positivo no valor do consumo energético devido à diminuição do potencial da célula, conforme reportado na literatura, assim como o uso de reator eletroquímico de fluxo, que possibilita o controle do transporte de massa para a superfície do eletrodo e, como consequência, melhora a eficiência de remoção da DQO durante o processo de tratamento do efluente [MOREIRA et al., 2017].

Tabela 05: Consumo energético necessário para a degradação da matéria orgânica presente em 1,0 L de efluente da IBCC. Condições experimentais:  $t = 360$  min.;  $\text{pH} = 4,0$  e  $j = 35$  mA  $\text{cm}^{-2}$ .

Tratamento	Concentração de $\text{Cl}^-$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$E_{\text{cel}}$ (V)	CE ( $\text{kWh m}^{-3}$ )	% Remoção de DQO
Batelada	0,028	10,1	242,4	82,1
	0,056	8,41	201,6	92,3
Reator ( $220 \text{ L h}^{-1}$ )	0,056	6,40	99,58	97,5

Fonte: Autoria própria (2019)

## 6. CONCLUSÕES

A metodologia proposta neste trabalho comprovou a eficiência dos PEOAs utilizando eletrodo de  $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ , na remoção da MO presente em 1,0 L de efluente real da IBCC. O processo de caracterização físico-química do efluente da IBCC mostrou uma remoção significativa na concentração dos poluentes; a concentração de íons cloreto foi fundamental para a formação das espécies de cloro ativo, que contribuíram para a degradação da MO por meio da oxidação mediada; e o efeito do pH foi essencial na solubilização da parte oleosa do efluente, contribuindo para a remoção de ambas as fases.

As condições experimentais que apresentaram os melhores resultados no estudo em batelada foram: densidade de corrente de  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} 4,0$  e concentração de íons cloreto de  $0,056 \text{ mol L}^{-1}$ , os quais foram aplicados posteriormente no estudo com o reator de fluxo contínuo, obtendo uma remoção de 97,5% de DQO em 360 min. quando a velocidade de fluxo foi de  $220 \text{ L h}^{-1}$  e tendo um consumo energético de  $99,58 \text{ kWh m}^{-3}$ . Portanto, a atividade eletroquímica do ADE ( $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ ) foi satisfatória na remoção dos contaminantes presentes no efluente da IBCC, nas condições operacionais utilizadas.

## REFERÊNCIAS

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington, 21th ed., 2005.

ARAÚJO, C. K. C.; OLIVEIRA, G. R.; FERNANDES, N. S.; ZANTA, C. L. P. S.; CASTRO S. S. L.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical removal of synthetic textile dyes from aqueous solutions using Ti/Pt anode: role of dye structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 9777-9784, 2014;

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 4.ed. 2011. 844p.

BESSEGATO, G. G.; SOUZA, J. C.; ZANONI, M. V. B. Assessment of several advanced oxidation processes applied in the treatment of environmental concern constituents from a real hair dye wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2794-2802, 2018.

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.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: an undated review. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B - environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 96-102, 2010.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

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

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S.A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: **advances and trends for R&D. J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 83, p. 769-776, 2008.

COMNINELLIS, C; CHEN, G, H. 2010. **Electrochemistry for the environment. Springer Science Business Media**, New York. pp 1-563

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.

COSTA, P. R. F. DA; COSTA, E. C. T. DE A.; CASTRO, S. S. L.; FAJARDO, A. S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. A sequential process to treat a cashew-nut effluent: Electrocoagulation plus electrochemical oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 834, p. 79-85, 2019.

COSTA, P. R. F. DA; COSTA, E. C. T. DE A.; CASTRO, S. S. L.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FAJARDO, A. S. Cashew-Nut Effluent: An Anodic Oxidation Treatment Using a Batch Recirculation Reactor with BDD Anode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, p.659-664, 2018.

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.

DE MELLO, R.; SANTOS, L. H. E.; PUPO, M. M. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; Motheo, A. J. Alachlor removal performance of Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>

anodes prepared from ionic liquid solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.22, p 1571-1580, 2018.

DOS SANTOS, E. V.; ROCHA, J. H. B.; ARAÚJO, D. M.; MOURA, D. C.; MARTÍNEZ-HILTLE, C. A. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a mini-review. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 21, p. 8432-8441, 2014.

EL-GOHARY, F. A.; F. A.; BADAWY, 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.

F.C. Walsh, L.F. Arenas, C. Ponce de León, *Developments in plane parallel flow channel cells*, Curr. Opin. Electrochem. 16 (2019), pp. 10-18.

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.

HAMMAMI, S.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; OTURAN, M.A.; DACHRAOUI, M. Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated  $\cdot\text{OH}$  radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. **Chemosphere**, v. 73, p. 678–684, 2008.

HARRIS, D. C. **ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA**. New York: LTC, 2006.

HERNLEM, B. J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell. *Water Research*, Oxford, v. 39, p. 2245-2252, 2005.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

LI, X.; CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z. M.; GU, J. D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Res.**, v. 39, p. 1972-1981, 2005.

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

MACHADO, A. E. H. J. BRAZ. **Chem. Soc.**, v. 26, p.1817-1823, 2015.

MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; LOMONACO, D.; OLIVEIRA, T. I. S.; ALMEIDA, M. O.; DE LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.;

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.

MAZZETO, S. E. Electrochemical and computational studies of phenolic antioxidants from cashew nut shell liquid. **Electrochim. Acta.** v. 79, p. 67-73, 2012.

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.

MENEZES, F. L. G. DE; SILVA, A. J. C. DA; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ZANTA, C. L. P. S.; ALVES, J. J. F.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical treatment of shrimp farming effluent: role of electrocatalytic material. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 6061-6070, 2017.

MILLS, A., DAVEIS, R.H., WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, p. 417-425, 1993.

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.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 202, p. 217-261, 2017.

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.**, vol 43: p. 2381-2383, 1995.

OLIVEIRA, E. M. S.; SILVA, F. R.; MORAIS, C. C. O.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MARTÍNEZ-HUÍTLE, C. A.; MOTHEO, A. J.; ALBUQUERQUE, C. C.; CASTRO, S. S. L. Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic wastewaters from cashew-nut processing industry. **Chemosphere**, v. 201, p. 740-748, 2018.

OTURAN, N.; WU, J.; ZHANG, H.; SHARMA, V. K.; OTURAN, M. A. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. **Appl. Catal. B**, v. 140-141, p. 92-97, 2013.

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.

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

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

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

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

PIVELI; KATO, 2006. PIVELI, R. P.; KATO, M. T.; **Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-Químicos**, 1ª ed., ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 2006, cap. 6 e 7.

RACHDI, R.; SRARFI, F; SHIMI N.S. WATER SCIENCE AND TECNLOGY, 76, 1875-1883, 2017

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.

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.

ROCHA, Julio Cesar; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. p. 256.

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.

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

SANTOS, E. V.; ROCHA, J. H. B.; ARAUJO, D. M.; MOURA, D. C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A

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, L. M.; AMORIM, K. P.; ANDRADE, L. S.; BATISTA, P. S.; TROVÓ, A. G.; SANTOS, M. J. R.; MEDEIROS, M. C.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MORAIS, C. C. O.; MAZZETTO, S. E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 95-101, 2016.

SANTOS, M. J. R.; MEDEIROS, M. C.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MORAIS, C. C. O.; MAZZETTO, S. E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. Electrooxidation of cardanol on mixed metal oxide (RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) coated titanium anodes: insights into recalcitrant phenolic compounds. **Electrochim. Acta**. v. 212, p. 95-101, 2016.

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.

SEVERINO, R. P. **Busca de produtos naturais como inibidores específicos de enzimas**. Tese (Doutorado em Ciências – Química Inorgânica), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

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, L. M.; SANTOS, R. P. A. dos; MORAIS, C. C. O.; VASCONCELOS, C. L.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. Anodic Oxidation of the Insecticide Imidacloprid on Mixed Metal Oxide (RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) Anodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, p.489-495, 2017.

SIRÉS I.; BRILLAS, E.; OUTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research** v. 21, p. 8336–8367, 2014;

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, 2013.

SOUZA, F. L. **Processos eletro-oxidativos aplicados a degradação de dimetil ftalato**. Tese (Doutorado) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo 2013.

SOUZA, F.; QUIJORNA, S.; LANZA, M. R. V.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Applicability of electrochemical oxidation using diamond anodes to the treatment of a sulfonylurea herbicide. **Catalysis Today**, v. 280, p. 192-198, 2017.

SOUZA, K. R. **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.

THEODORO, J.D.P.; LENZ, G.F.; ZARA, R.F.; BERGAMASCO, R. **Plastic and Polymer Technology**, v. 2, p.55-62, 2013.

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.

VOHRA, M.S., DAVIS, A.P. Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis- University of Maryland, 1993.

WACHTER, N.; AQUINO, J. M.; DENADAI, M.; BARREIRO, J. C.; SILVA, A. J.; CASS, Q. B.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. Optimization of the electrochemical degradation process of the antibiotic ciprofloxacin using a double-sided  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode in a flow reactor: kinetics, identification of oxidation intermediates and toxicity evaluation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4438-4449, 2019.

WALSH, F. C.; ARENAS, L. F.; PONCE DE LEÓN, C. Developments in plane parallel flow channel cells. **Curr. Opin. Electrochem.**, v. 16, p. 10-18, 2019.