



ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE FENOL EM ELETRODO DE Ti/RuO₂ EM MEIOS DE CLORETO E DE SULFATO¹

Iranildes D. Santos²

Júlio Carlos Afonso³

Achilles Junqueira Bourdot Dutra⁴

Resumo

A oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos pode ocorrer de duas formas: por oxidação direta ou indireta. Na oxidação direta, os poluentes orgânicos são degradados diretamente na superfície do eletrodo. Na oxidação indireta, a degradação ocorre através dos agentes oxidantes formados durante a eletrólise. O objetivo do presente trabalho foi investigar a eletrooxidação do fenol com eletrodo de Ti/RuO₂ em meios de cloreto e sulfato. Foi usado um reator do tipo pistonado e 400 mL de solução com 100 mg.L⁻¹ de fenol utilizando NaCl e/ou Na₂SO₄ (20 g.L⁻¹) como eletrólito de suporte. Os resultados mostraram que após 30 min de eletrólise na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl, 99,99% da DQO foi removida da solução; já na presença de sulfato, apenas 15% da DQO foi removida. Após 60 min de eletrólise, o custo de energia para se remover 1 kg de DQO na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl foi de R\$ 27,29. Enquanto que usando apenas sulfato, o custo foi de R\$ 159,78, sob as mesmas condições experimentais.

Palavras-chave: Eletrooxidação; Fenol; Cloreto; Sulfato.

STUDY OF PHENOL OXIDATION ON A Ti/RuO₂ ELECTRODE IN CHLORIDE AND SULFATE MEDIA

Abstract

The oxidation of organic pollutants by electrochemical can take place through two ways: direct or indirect oxidation. In the direct oxidation, the organic pollutants are directly degraded on the electrode surface. In the indirect oxidation, the degradation occurs through the action of oxidizing agents formed during the electrolysis. The target of the present work was to study the phenol electrooxidation on a Ti/RuO₂ electrode in chloride and sulfate media. A plug-flow reactor and 400 mL of solution containing 100 mg.L⁻¹ phenol and NaCl and/or Na₂SO₄ (20 g.L⁻¹) as supporting electrolyte were used in the experiments. Results shown that after 30 min of electrolysis in the presence of chloride, 99.99% of COD was removed of the solution. On the other hand, in sulfate medium, only 15% of COD was removed. After 60 min of electrolysis, the energy cost for removing 1 kg of COD in chloride medium was R\$ 27.29; while using only sulfate, the cost of was R\$ 159.78, under the same experimental conditions.

Keywords: Eletrooxidation; Phenol; Chloride; Sulfate.

¹ Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, isantos@metalmat.ufrj.br.

³ D.Sc., DQA/IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail:julio@iq.ufrj.br.

⁴ D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, adutra@metalmat.ufrj.br.

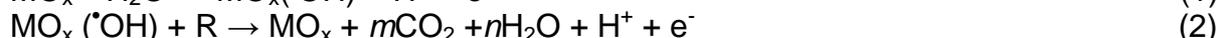


1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por produtos industrializados levou a um aumento considerável no volume de efluente gerado. Com isso, surge à necessidade de aprimorar tecnologias de tratamento de efluentes, já existentes, visando aumentar a eficiência do processo e reduzir custos operacionais para enquadrar o efluente dentro das normas ambientais em vigor para descarte. De acordo com a Organização dos Estados Americanos (OEA), as indústrias dos setores minero-metalúrgica são as que mais contaminam o meio ambiente.⁽¹⁾ Fenóis são compostos orgânicos encontrados em efluentes de diversas atividades industriais: petróleo, corantes, farmacêutica, plásticos, metalúrgicas etc.⁽²⁻⁵⁾ São compostos orgânicos resistentes a processos de tratamento convencional e, quando na presença de cloro, podem reagir durante o tratamento e produzir clorofenóis que são substâncias carcinogênicas e mais difíceis de serem degradadas.⁽⁶⁻⁹⁾

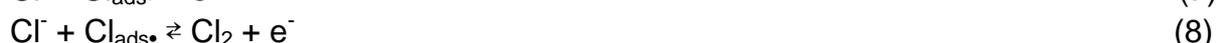
A tecnologia eletroquímica vem sendo bastante utilizada nos últimos anos para o tratamento de efluentes⁽¹⁰⁻¹⁵⁾ por ser uma tecnologia versátil e oferecer diversas maneiras para remediar problemas ambientais; dentre as quais se podem citar a: eletroflotação, eletrocoagulação (bastante usada em sistemas de tratamento de água), eletrorrecuperação e eletrooxidação.

A oxidação de poluentes orgânicos através da tecnologia eletroquímica pode ocorrer de duas maneiras: por oxidação direta ou indireta.^(2,8,10,11,16-19) Na eletrooxidação direta, os poluentes orgânicos são degradados diretamente na superfície do eletrodo através do “oxigênio ativo” adsorvido fisicamente (radical hidroxila, OH^{*}) conforme mostra as reações de 1 a 3, ou através do “oxigênio ativo” adsorvido quimicamente na superfície do eletrodo (MO_{x+1}), de acordo com as reações de 4 a 6.



O radical fisicamente adsorvido (OH^{*}) gerado através da reação (2) é mais eficiente na degradação de poluentes orgânicos que o MO_{x+1}, quimicamente adsorvido, devido à reação de geração de oxigênio (reação 6) na superfície do eletrodo. Neste caso, é necessário utilizar eletrodos que apresentem um alto sobrepotencial para geração de oxigênio para que as reações 2 e 5 procedam com maior eficiência de corrente.⁽¹⁵⁾

Na eletrooxidação indireta, os poluentes orgânicos são oxidados através dos agentes oxidantes gerados eletroquimicamente. Em meio de cloreto, os íons Cl⁻ são oxidados a Cl₂ e subsequentemente são convertidos a íons ClO⁻ em valores de pH neutro ou levemente alcalino. O processo ocorre de acordo com o mecanismo abaixo, reações de 7 a 9 proposto por Bejankiwar et al.⁽¹⁸⁾



O ácido hipocloroso (pK_a= 7,53) também está em equilíbrio com o íon hipoclorito de acordo com a reação 10. Desta forma o ClO⁻ participa no processo de oxidação via a reação 11.





Diferentes materiais de eletrodo (Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 , Pt, Ti/PbO_2 , diamante dopado com Boro-DDB, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$) têm sido utilizados em células eletrolíticas para tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos.^(5,7,17,20-23) Li et al.⁽⁵⁾ utilizaram anodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, Ti/RuO_2 e Pt para degradação eletroquímica de fenóis em meio de sulfato. Os resultados mostraram que, apesar da degradação do fenol ocorrer nos três tipos de anodo, existe uma diferença significativa na eficiência de degradação. A oxidação completa do fenol usando o anodo de Ti/RuO_2 só ocorreu após 36 h, enquanto que com os anodos de Pt e $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ foram necessárias apenas 18 h e 5h, respectivamente. Vários trabalhos^(2,18,24,25) tem mostrado que a presença de NaCl favorece a degradação de compostos orgânicos. Bejankiwar et al.⁽¹⁸⁾ estudaram a degradação eletroquímica de 1,2-dicloroetano (DCA) usando eletrodo de aço inoxidável tipo 304L, e observaram que a remoção total de COT (carbono orgânico total) foi obtida após 4 h de eletrólise na presença de 250 mg.L^{-1} de NaCl sob uma densidade de corrente de $5,21 \text{ mA.cm}^{-2}$. Os autores observaram ainda que a taxa de degradação do DCA aumentou linearmente com o aumento da concentração de NaCl.

Quando se trabalha em meio de cloreto pode surgir o inconveniente da formação de produtos organoclorados. Santos⁽²⁶⁾ mostrou que apesar da presença de cloro e hipoclorito em solução levar à formação de clorofenóis, eles posteriormente, atuam na degradação dos clorofenóis através da oxidação indireta. Após 360 min de eletrólise de 100 mg.L^{-1} de fenol na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl todos os clorofenóis foram degradados Santos.⁽²⁶⁾

Os anodos dimensionalmente estáveis (ADE), tais como Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 , Ti/PbO_2 e $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ têm sido bastante utilizados como material de eletrodo no tratamento de diversos tipos de efluentes.^(7,20) O uso extensivo de eletrodos de Ti/RuO_2 e Ti/IrO_2 se deve ao seu baixo sobrepotencial para geração de oxigênio e cloro e sua resistência à corrosão. Entretanto, o baixo sobrepotencial reduz a atividade anódica durante a oxidação de poluentes orgânicos devido à possível passivação/bloqueio da superfície do eletrodo pela adsorção de matéria orgânica. Diante do contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do tipo de eletrólito de suporte (NaCl e Na_2SO_4) no desempenho do eletrodo de Ti/RuO_2 , comercialmente disponível e bastante utilizado em processos industriais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Eletrodos e Reagentes

Titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO_2) e placas de titânio (Ti) foram utilizadas como eletrodo de trabalho e como contra-eletrodo, respectivamente. O par prata/cloreto de prata (Ag/AgCl , $E^\circ = 0,222 \text{ V}$) foi utilizado como eletrodo de referência.

A solução de fenol foi preparada dissolvendo-o em solução de NaCl e/ou Na_2SO_4 aquecida a aproximadamente 60°C . Em seguida, era avolumada para o volume desejado com a mesma solução de eletrólito usada na dissolução do fenol. O fenol foi utilizado por ser uma substância comumente empregada como padrão de contaminante para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes.⁽²⁷⁾

Água bidestilada foi usada no preparo das soluções e todos os reagentes foram de grau analítico sem purificação suplementar.

2.2 Testes Voltamétricos

Os testes voltamétricos foram realizados com potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados pelo programa M270.

Os ensaios foram realizados utilizando solução de 100 mg.L⁻¹ fenol na presença de diferentes eletrólitos de suporte (20 g.L⁻¹ NaCl e 20 g.L⁻¹ Na₂SO₄). Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e sem agitação.

2.3 Ensaios de Eletrólise

Os ensaios de eletrólise foram realizados em reator do tipo pistonado, de acrílico, com capacidade interna de 160 mL alimentado por bomba peristáltica, com vazão controlável, ligada a reservatório para reciclo da solução. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado do reator e acessórios. A degradação do fenol foi monitorada a partir de 400 mL de solução com 100 mg.L⁻¹ de fenol em 20 g.L⁻¹ de NaCl e/ou 20 g.L⁻¹ de Na₂SO₄. Algumas eletrólises foram realizadas com misturas de NaCl e Na₂SO₄, sendo que nesta condição, a concentração de SO₄²⁻ foi de 20 g.L⁻¹ e a de Cl⁻ variou entre 0 e 20 g.L⁻¹. Todos os ensaios foram realizados utilizando uma área anódica total de 107 cm², vazão de 0,23 mL.s⁻¹, temperatura de 25°C e densidade de corrente de 10 mA.cm⁻².

2.4 Análises Químicas das Soluções Eletrolisadas

A degradação de fenol e seus intermediários clorados durante a eletrólise foi monitorada por espectrometria no UV-VIS. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS) foi utilizada para identificação e quantificação dos compostos presentes na solução ao final da eletrólise. A duração das eletrólises variou de 5 min a 360 min e durante este tempo, as amostras eram coletadas periodicamente para análise por UV/Vis. Antes da leitura, no UV/Vis, a presença do hipoclorito de sódio na amostra, gerado eletroquimicamente, foi suprimida pela adição de bissulfito de sódio, de acordo com a reação (12), para evitar interferência, uma vez que a banda de absorbância do hipoclorito ocorre na mesma faixa de comprimento de onda do fenol.



Para análise por CG/MS, os compostos orgânicos presentes na solução ao final do processo foram extraídos com diclorometano em pH 2,0 (acidificação da amostra com H₂SO₄) e analisados de acordo com o método USEPA 8270D.

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada pelo método colorimétrico. Para tal, as amostras foram coletadas durante a eletrólise no intervalo entre 0 e 100 min. Para obtenção das medidas, foram adicionados 2 mL de solução de K₂Cr₂O₇ 0,0347 mol.L⁻¹; 3,5 mL de solução de H₂SO₄ contendo Ag₂SO₄ (5,5 g Ag₂SO₄/1 kg H₂SO₄) e 2,5 mL de solução de HgSO₄ a 2 mL da amostra. Posteriormente, as amostras foram digeridas em um termorreator, e após 2 h de digestão a DQO foi medida em fotômetro da Hanna, modelo HI 83099.

Uma estimativa do custo do processo foi calculada usando a equação (13), levando em consideração apenas o custo com energia. Para tal, foi utilizado o valor do kWh industrial fornecido pela Light S.A. no Estado do Rio de Janeiro/RJ no mês de julho de 2009.

$$C_P = C_E \times P_{kW} \quad (13)$$



onde, C_P é o custo de energia para remover 1 kg de DQO (R\$/kg); C_E é o consumo específico de energia (kWh/kg_{DQO}); P_{kW} é o preço do kW industrial para julho/2009 (R\$ 0,45).

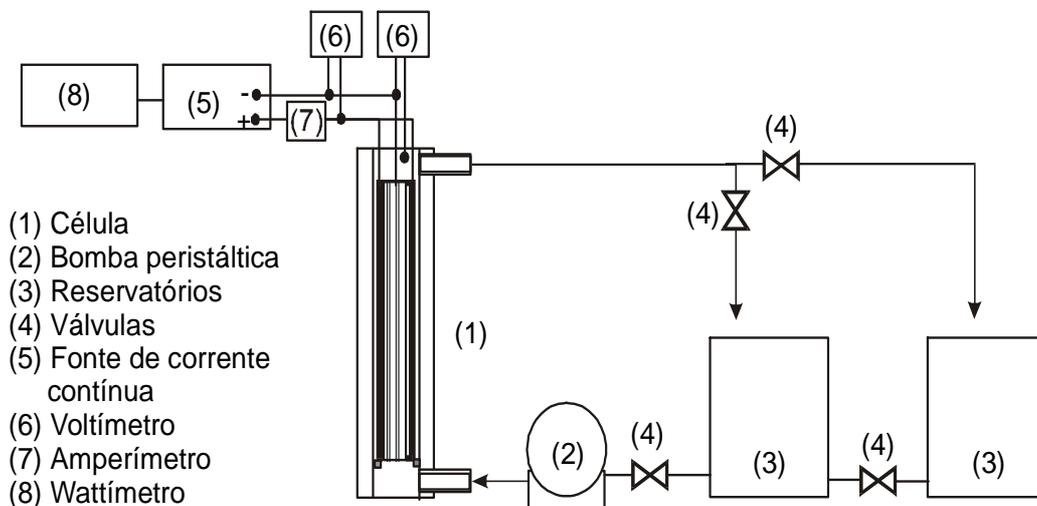


Figura 1. Esquema simplificado do reator e equipamentos auxiliares.

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta o comportamento voltamétrico do eletrodo de Ti/RuO₂ em solução de diferentes eletrólitos de suporte (NaCl e Na₂SO₄) na ausência e na presença de fenol. Observa-se que para os dois tipos de eletrólito de suporte utilizado, a presença do fenol acarretou redução da densidade de corrente na região de geração de oxigênio. Sendo que, a redução da densidade de corrente foi mais expressiva na presença de sulfato.

A Figura 3 apresenta os espectros de absorvância de fenol na presença de diferentes eletrólitos de suporte usando o eletrodo de Ti/RuO₂. Observa-se que na presença de sulfato, a banda de absorvância do fenol permaneceu praticamente inalterada. Por outro lado, na presença de cloreto, a banda de absorvância do fenol foi reduzida em torno de 90%, nas mesmas condições de eletrólise utilizada com o sulfato.

O efeito da adição de cloreto na oxidação de fenol durante a eletrólise de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ é apresentado na Figura 4. Observa-se que, a eficiência do eletrodo de Ti/RuO₂ para oxidação de fenol em meio de sulfato melhorou significativamente com a adição de NaCl ao sistema. A banda de absorvância do fenol foi reduzida com o aumento da concentração de cloreto. Após a adição de 6 g.L⁻¹ de NaCl ao sistema, ocorreu uma redução de 55% da banda de absorvância do fenol.

A variação da DQO em função do tempo de eletrólise usando Na₂SO₄ e NaCl como eletrólitos de suporte é apresentada na Figura 5. Observa-se que o tipo de eletrólito de suporte apresenta um papel importante na remoção da DQO. Na presença de NaCl, a remoção da DQO aumentou gradualmente com o aumento do tempo de eletrólise. Enquanto que em meio de sulfato, a remoção foi lenta, permanecendo praticamente constante na faixa entre 5 min e 50 min. Após 30 min de eletrólise, usando NaCl, a percentagem de DQO em solução atingiu praticamente zero, enquanto que na presença de Na₂SO₄ apenas 15% da DQO tinha sido removida da solução nas mesmas condições experimentais.

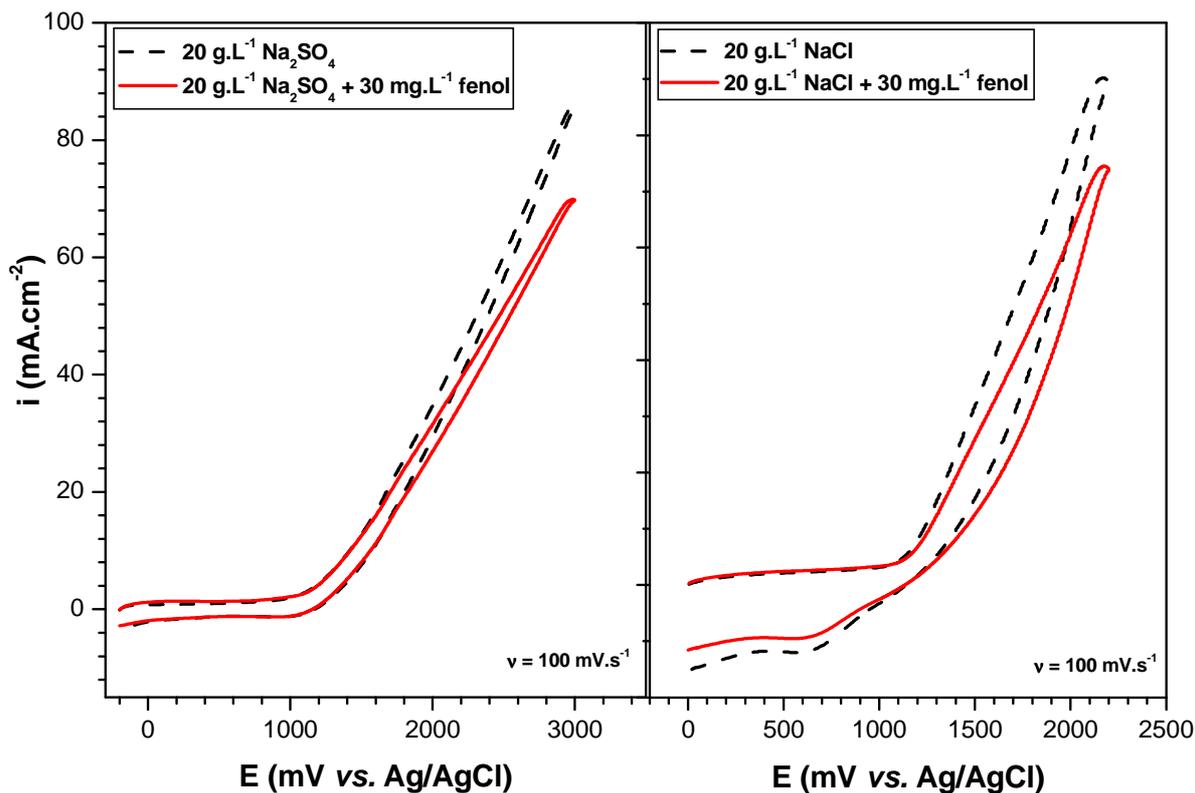


Figura 2. Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo de Ti/RuO₂ utilizando diferentes eletrólitos de suporte (NaCl e Na₂SO₄) na ausência e na presença de fenol. $v = 100$ mV.s⁻¹; temperatura: 25°C.

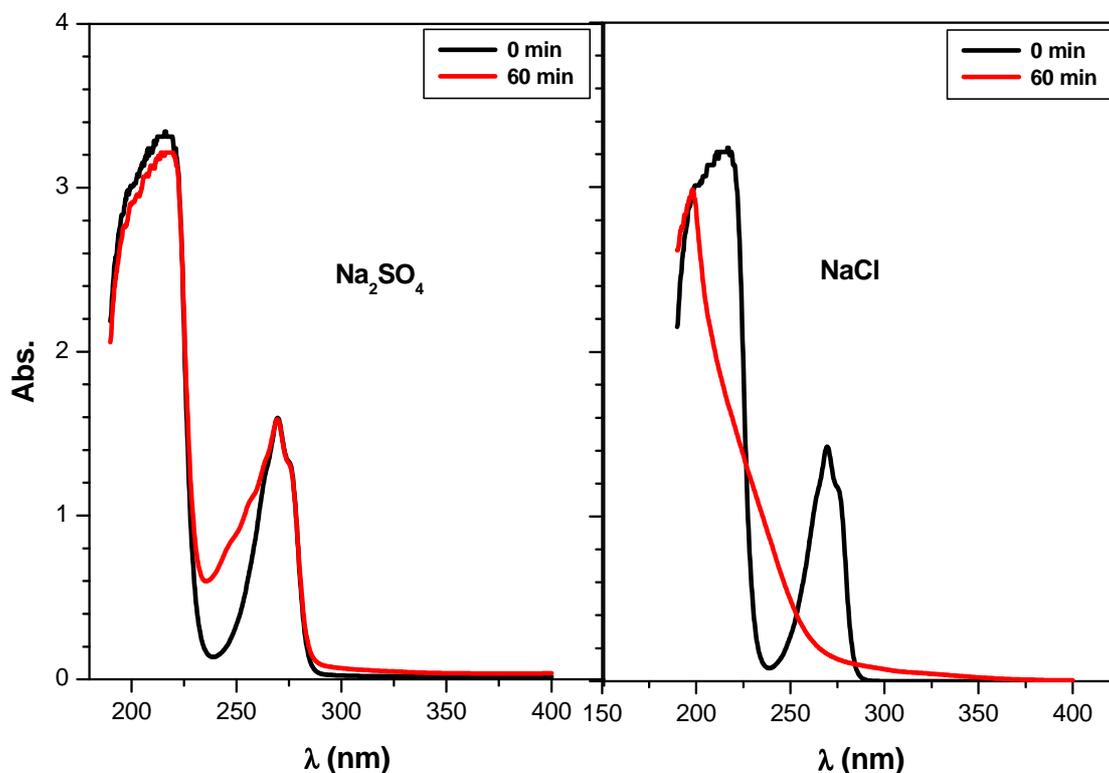


Figura 3. Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol após 60 min de eletrólise usando diferentes eletrólitos de suporte. Eletrodo: Ti/RuO₂, concentração de eletrólitos: 20g.L⁻¹; área anódica: 27 cm²; temperatura: 25°C; $i = 10$ mA.cm⁻².

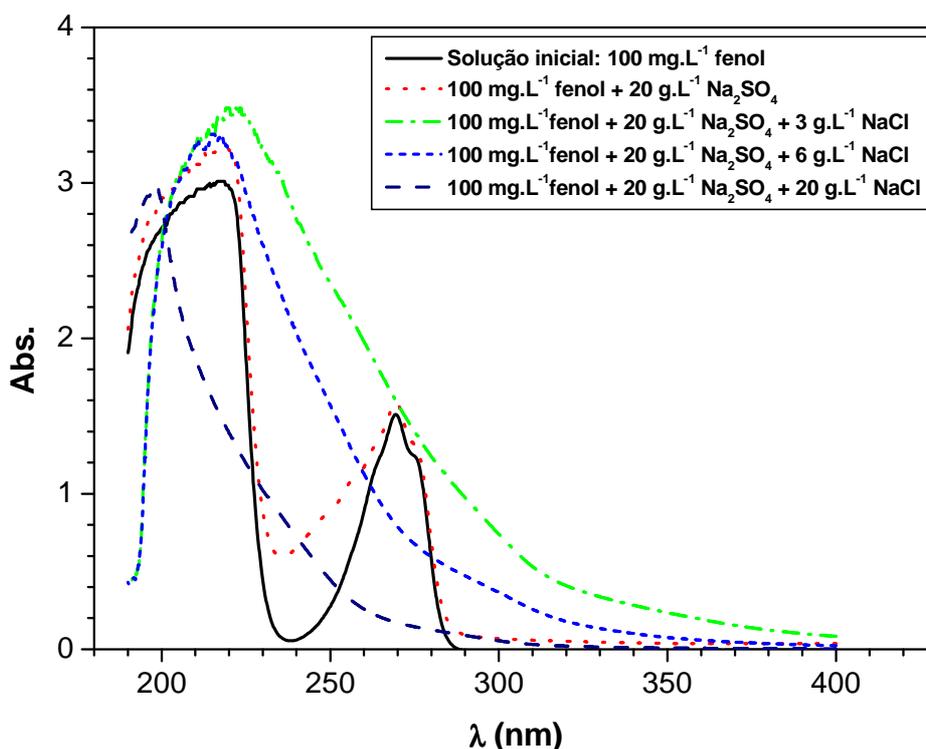


Figura 4. Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol após 60 minutos de eletrólise usando Na_2SO_4 e NaCl em diferentes concentrações. Eletrodo: Ti/RuO_2 ; área anódica: 27 cm^2 ; temperatura: 25°C ; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $V = 400 \text{ mL}$.

A redução da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise na presença de diferentes eletrólitos de suporte é apresentada na Figura 6. A concentração de fenol, na presença de Na_2SO_4 , foi reduzida gradualmente com o aumento do tempo de eletrólise. Após 5 min de eletrólise, observa-se que apenas 30% do fenol inicial tinha sido oxidado a produtos intermediários. Ao final da eletrólise, após 360 min, a solução ainda continha 6 mg.L^{-1} de fenol, enquanto que na presença de cloreto foram necessários apenas 30 min de eletrólise para total degradação do fenol, nas mesmas condições de eletrólise utilizadas com o sulfato.

A Tabela 1 apresenta os compostos orgânicos detectados após 5 min e 360 min de eletrólise com suas respectivas concentrações e os limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1. Pode ser observado que, após 360 min de eletrólise numa densidade de corrente fixada em 10 mA.cm^{-2} , a concentração de fenol se encontra aproximadamente 90 vezes abaixo do limite estabelecido pela resolução. Os demais compostos regulamentados pelo CONAMA e apresentados na Tabela 1 foram totalmente degradados após 360 min de eletrólise. O limite de concentração do 2,4,5-triclorofenol não é estabelecido na resolução 357/2005 do CONAMA para águas salinas classe 1.

A Tabela 2 mostra a concentração de fenol determinada por CG/MS após diferentes tempos de eletrólise usando Na_2SO_4 e NaCl como eletrólito de suporte, além do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 para qualidade de águas salinas classe 1. Pode ser observado que, apenas a solução tratada na presença de NaCl se encontra dentro do limite estabelecido para descarte. A concentração detectada ao final de 5h de eletrólise foi aproximadamente 90 vezes menor que o limite estabelecido pela resolução. No caso da solução de sulfato, será necessário um maior tempo de eletrólise para enquadrar o efluente dentro das normas estabelecidas.

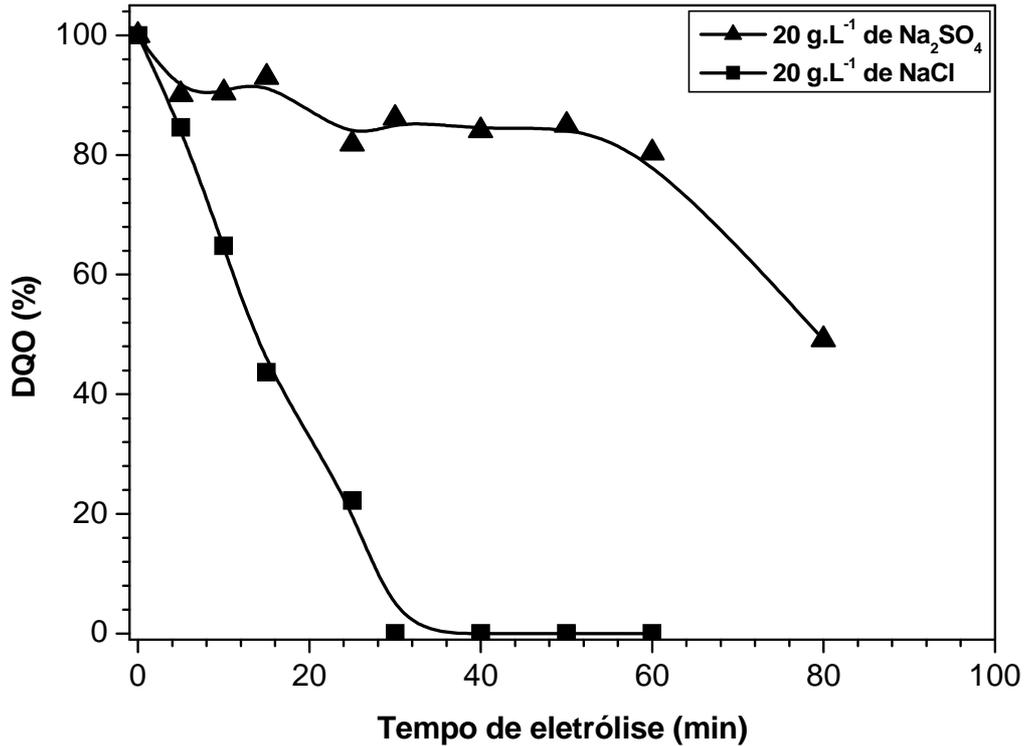


Figura 5. Influência do eletrólito de suporte na remoção da DQO em função do tempo de eletrólise. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, eletrólito de suporte: NaCl e Na₂SO₄, área anódica: 107 cm²; temperatura: 25°C; vazão: 0,23 mL.s⁻¹; i = 10 mA.cm⁻²; V = 400 mL.

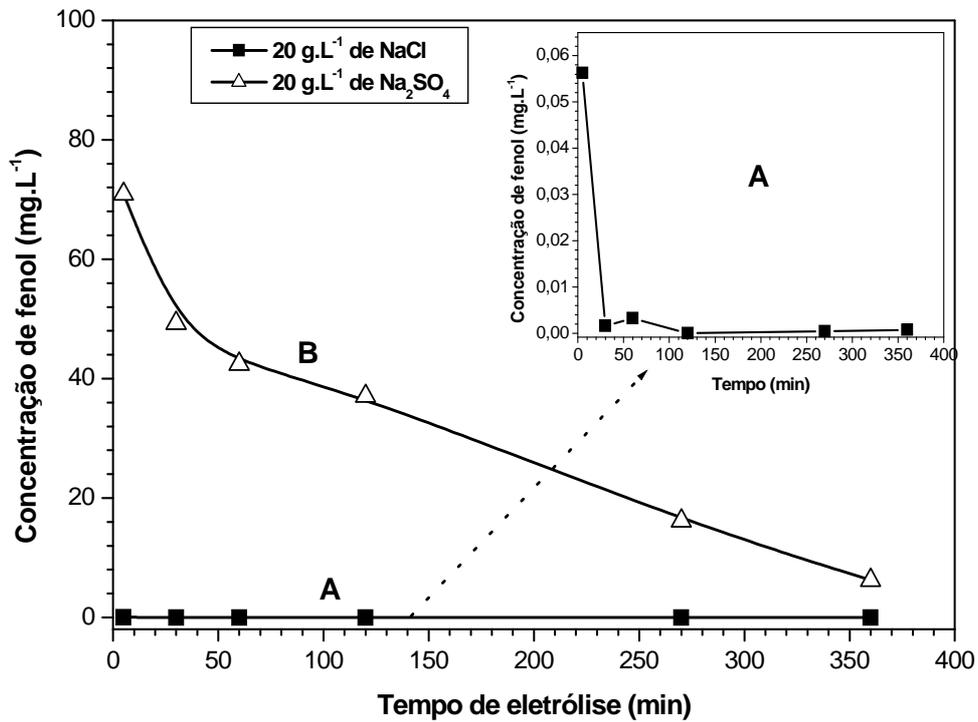


Figura 6. Influência do eletrólito de suporte na degradação de fenol em função do tempo de eletrólise. Solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol, eletrólito de suporte: NaCl e Na₂SO₄, área anódica: 107 cm²; temperatura: 25°C; vazão: 0,23 mL.s⁻¹; i = 10 mA.cm⁻²; V = 400 mL.

Tabela 1. Concentração dos compostos orgânicos detectados após 5 e 360 min de eletrólise e limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA^a para qualidade de águas salinas classe 1. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 20 g.L⁻¹ de NaCl, área anódica: 107 cm²; temperatura: 25°C; vazão: 0,23 mL.s⁻¹; i = 10 mA.cm⁻²; V = 400 mL

Composto	5 min (mg.L ⁻¹)	360 min (mg.L ⁻¹)	Limites (mg.L ⁻¹) ^b
Fenol	0,0563	0,0007	0,0600
2,3,4,6-tetraclorofenol	0,0006	-	- ^c
2,4,5-triclorofenol	6,1905	0,0108	- ^c
2,4,6-triclorofenol	16,5314	-	0,0024
2,4-diclorofenol	26,8775	-	0,2900
2,6-diclorofenol	43,3248	-	- ^c
2-clorofenol	5,6510	-	0,1500
Pentaclorofenol	-	-	0,003

- concentração abaixo do limite de detecção; a: Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA/BR; b: padrão de qualidade estabelecida pela resolução CONAMA para de águas salinas classe 1; c: limite não estabelecido na resolução 357/2005 do CONAMA para águas salinas classe 1.

Tabela 2. Concentração de fenol em função do tempo de eletrólise usando NaCl e Na₂SO₄ como eletrólitos de suporte e o limite estabelecido pela resolução 357/2005 do CONAMA^a para qualidade de águas salinas classe 1. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol; área anódica: 107 cm²; temperatura: 25°C; vazão: 0,23 mL.s⁻¹; i = 10 mA.cm⁻²; V = 400 mL

Composto	Eletrólito	5 min (mg.L ⁻¹)	360 min (mg.L ⁻¹)	Limites (mg.L ⁻¹) ^b
Fenol	20 g.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	70,054	6,245	0,0600
Fenol	20 g.L ⁻¹ NaCl	0,056	0,0007	0,0600

a: Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA/BR; b: padrão de qualidade estabelecida pela resolução CONAMA para águas salinas classe 1; c: limite não estabelecido na resolução 357/2005 do CONAMA para águas salinas classe 1.

A Tabela 3 apresenta uma estimativa do custo energético específico do processo (CEP), levando em consideração apenas a energia que seria consumida para se remover 1 kg de DQO por hora em meios de cloreto e de sulfato, ao custo de R\$0,45/kWh. Observa-se que o custo energético do processo variou em função do tipo de eletrólito de suporte utilizado. Após 60 min de eletrólise o custo para remover 1 kg de DQO na presença de NaCl foi de R\$ 27,29. Por outro lado, o custo foi três vezes maior usando Na₂SO₄ como eletrólito de suporte nas mesmas condições experimentais.

Tabela 3 - Custo de energia para remover 1 kg de DQO em função do eletrólito de suporte uma eletrólise de 60 min. Solução: 100 mg.L⁻¹ de fenol; área anódica: 107 cm²; temperatura: 25°C; vazão: 0,23 mL.s⁻¹; i = 10 mA.cm⁻²; V = 400 mL

Eletrólito de suporte	Tempo (min)	Custo (R\$/kg)
20 g.L ⁻¹ NaCl	60	27,29
20 g.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	60	159,78

4 DISCUSSÃO

A redução da densidade de corrente na região de geração de oxigênio observada na Figura 2 pode ser atribuída à adsorção de matéria orgânica na superfície do eletrodo. Na presença de Na₂SO₄, a oxidação do fenol depende das propriedades eletrocatalíticas do material de eletrodo, uma vez que nesta condição a oxidação ocorre por mecanismo direto. Por isso que, na presença de sulfato a redução da densidade de corrente foi ligeiramente mais significativa devido a um acúmulo de matéria orgânica em solução.^(2,5,10,11) Na presença de NaCl, a redução da densidade



de corrente pode ser atribuída à rápida formação de clorofenóis que, em geral, são mais resistentes à degradação que o fenol.⁽²⁸⁾

A Figura 3 mostrou que na presença de sulfato não houve alteração na banda de absorvância do fenol. Este comportamento pode estar associado ao fato de que na presença de sulfato, a degradação do fenol ocorre por mecanismo direto, ou seja, diretamente na superfície do eletrodo e como o material é do tipo ativo, o mecanismo de degradação ocorre de forma muito lenta.^(5,10,29,30) Por outro lado, na presença de cloreto a degradação do fenol é favorecida pelos agentes oxidantes, tais como cloro/hipoclorito formados durante a eletrólise, neste caso, a degradação ocorre por mecanismo direto e indireto.⁽²⁴⁾ Assim, a adição de cloreto pode vir a ser vantajosa para se acelerar a degradação do fenol, em efluentes contendo apenas sulfato, por exemplo.

A redução da banda de absorvância em meio de sulfato com a adição de cloreto ao sistema apresentada na Figura 4 pode ser atribuído à geração de Cl_2/OCl^- , a partir da oxidação de íons cloreto durante a eletrólise, que atuam na oxidação indireta do fenol e seus subprodutos clorados.^(3,15,19,24,31)

A rápida remoção da DQO e da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise, na presença de cloreto como eletrólito de suporte, apresentadas nas Figuras 5 e 6 pode ser atribuída à oxidação indireta através do OCl^- gerado durante a eletrólise.^(2,3,15,19,25)

A ausência de outros produtos afora os clorofenóis, apresentados na Tabela 1 sugere a conversão dos clorofenóis a CO_2 e H_2O . Os compostos alifáticos de baixo peso molecular, tais como os ácidos carboxílicos não foram quantificados devido ao seu baixo potencial de poluição.

O elevado custo energético específico para se remover 1 kg de DQO na presença de sulfato (Tabela 3) se deve, provavelmente, ao fato de que, neste meio a matéria orgânica é degradada apenas pelo mecanismo direto, ou seja, na superfície do eletrodo, acarretando num elevado consumo energético e, conseqüentemente, custo elevado, devido ao maior tempo necessário para oxidação dos compostos. Já na presença de cloreto, a degradação ocorre também, por mecanismo indireto pela ação do cloro/hipoclorito gerado eletroquimicamente.

5 CONCLUSÕES

- 1) Os resultados mostraram que, a degradação do fenol em meio de sulfato é favorecida quando cloreto é adicionado ao sistema.
- 2) Após 30 min de eletrólise na presença de 20 g.L^{-1} de NaCl, 99,99% da DQO foi removida da solução. Enquanto que na presença de sulfato, apenas 15% da DQO tinha sido removida da solução nas mesmas condições experimentais.
- 3) Os resultados de CG/MS mostraram que, a presença de cloro e hipoclorito em solução leva à formação de clorofenóis, entretanto eles posteriormente atuam na degradação dos clorofenóis através da oxidação indireta.
- 4) Após 360 min de eletrólise a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm^{-2} , a concentração de todos os clorofenóis ficou abaixo dos limites estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA para qualidade de águas salinas classe 1.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.



REFERÊNCIAS

- 1 RUBIO, J., "Aspectos Ambientais no setor Minerio-Metalúrgico". In: Luz, A. B.; Possa, M.V. e Almeida, S.L.M., *Tratamento de Minérios*, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 1998, p.676.
- 2 INIESTA, J., GONZALEZ-GARCIA, J., EXPÓSITO, E., MONTIEL, V., ALDAZ, A., "Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes", *Water Research*, v.35, n.14, pp. 3291-3300, 2001.
- 3 LI, M., FENG, C., HU, W., ZHANGA, Z., SUGIURA, N., "Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt", *Journal of Hazardous Materials*,v.162, pp.455-462, 2009.
- 4 ABDELWAHAD O., AMIN, N.K., EL-ASHTOUKHY, E. S. Z., "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, pp. 711-716, 2009.
- 5 LI, X., CUI, Y., FENG, Y., XIE, Z., GU, J., "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes", *Water Research*, v. 39, pp. 1972-1981, 2005.
- 6 POLCARO, A. M., PALMAS, S., RENOLDI, F., MASCIA, M., "Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants", *Electrochimica Acta*, v. 46, pp. 389-394, 2000.
- 7 YAVUZ, Y., KOPARAL, A.S., "Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode", *Journal Hazardous Materials*, v. B136, pp. 296-302, 2006.
- 8 AWAD, Y.M., ABUZAIID, N.S., "The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol", *Separation and Purification Technology*, v. 18, pp.227-236, 2000.
- 9 PATEL, U.D., SURESH, S., "Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent", *Separation and Purification Technology*, v. 61, pp.115-122, 2008.
- 10 COMNINELLIS, C., "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, v. 39, n.11/12, pp.1857-1862, 1994.
- 11 COMNINELLIS, C., PULGARIN, C., "Electrochemical oxidation of phenol for waste treatment using SnO₂ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 23, pp.108-112, 1993.
- 12 UGURLU, M., GURSES, A., DOGAR, C., YALÇIN, M., "The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation", *Journal of Environmental Management*, v.87, pp. 420-428, 2008.
- 13 MA, H., WANG, B., "Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection", *Journal of Hazardous Materials*, v. B132, pp. 237-243, 2006.
- 14 SANTOS, M.R.G., GOULART, M.O.F., TONHOLO, J., ZANTA, C.L.P.S., "The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater", *Chemosphere*, v. 64, pp. 393-399, 2006.
- 15 CHEN, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, v. 38, pp.11-41, 2004.
- 16 CHEN, X., CHEN, G., "Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects", *Separation and Purification Technology*, v. 48, pp. 45-49, 2006.



- 17 PANIZZA, M., BOCCA, C., CERISOLA, G., "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants", *Water Research*, v. 34, n.º.9, pp. 2601-2605, 2000.
- 18 BEJANKIWAR, R., LALMAN, J.A., SETH, R., BISWAS, N., "Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes", *Water Research*, v. 39, pp.4715-4724, 2005.
- 19 MALPASS, G.R.P., MIWA, D.W., MACHADO, S.A.S., OLIVI, P., MOTHEO, A.J., "Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, pp. 565-572, 2006.
- 20 KIM, K., LEE, E., KIM, J., SHIN, K., JUNG, B. "A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction", *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 2525-2531, 2002.
- 21 FENG, Y.J., CUI, Y., LOGAN, B., LIU, Z., "Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol", *Chemosphere*, 70, pp.1629-1639, 2008.
- 22 BORRAS, C., BERZOY, C., MOSTANY, J., HERRERA, J.C., SCHARIFKER, B.R., "A comparison of the electrooxidation kinetics of *p*-methoxyphenol and *p*-nitrophenol on Sb-doped SnO₂ surfaces: concentration and temperature effects", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 98-104, 2007.
- 23 COMNINELLIS, C., PULGARIN, C., "Anodic oxidation of phenol for waste water treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, pp. 703-708, 1991.
- 24 COSTA, C.R., OLIVI, P., "Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2046-2052, 2009.
- 25 COMNINELLIS, C., NERINI, A., "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, pp. 23-28, 1995.
- 26 SANTOS, I. D., "Degradação eletroquímica de fenóis presentes em soluções aquosas de cloreto utilizando diferentes materiais de eletrodo". Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- 27 GRIMM, J., BESSARABOV, D., MAIER, W., STORCK, S., SANDERSON, R.D., "Sol-gel film-preparation de novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water", *Desalination*, v. 115, pp. 295-302, 1998.
- 28 ZAREIE, M.H., KORBAHTI, B.K., TANYOLAC, A., "Non-passivation polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl", *Journal of Hazardous Materials*, B87, pp. 199-212, 2001.
- 29 FIERRO, S., OUATTARA, L., CALDERON, E.H. PASSAS-LAGOS, E., BALTRUSCHAT, H., COMNINELLIS, C., "Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2053-2061, 2009.
- 30 FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, C., *et al.*, "Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes", *Electrochemical and Solid-States Letters*, v. 2, pp. 228-230, 1999.
- 31 AQUINO NETO, S., DE ANDRADE, A.R., "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2039-2045, 2009.