

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KAÍQUE SOUZA GONÇALVES CORDEIRO OLIVEIRA

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES CONTENDO
ÁCIDO CAFEICO USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO
COM BORO**

SÃO CARLOS

2019

KAIQUE SOUZA GONÇALVES CORDEIRO OLIVEIRA

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES CONTENDO
ÁCIDO CAFEICO USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO
COM BORO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto M. Ruotolo

SÃO CARLOS

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
KAÍQUE SOUZA GONÇALVES CORDEIRO OLIVEIRA APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE FEVEREIRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



Luis Augusto Martins Ruotolo
Orientador, UFSCar



Alessandra Pereira da Silva
UNIFESP



Alyne Bernardes Veroli
UFSCar



Geoffroy Roger Pointer Malpass
UFTM

Dedico a todos meus professores, pelos ensinamentos e orientações que me fizeram descobrir o amor pela Ciência. E a todos familiares e amigos que sempre me incentivaram aos estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por guiar e abençoar os meus passos, me amparar diante das dificuldades enfrentadas e me dar forças para continuar a caminhada.

Aos meus pais, Maria Elizabete e Agnaldo, pelo amor incondicional e por sempre respeitarem e apoiarem minhas escolhas. Em especial, agradeço à minha mãe, pelo exemplo de perseverança e por todas suas orações e preocupações, além do grande incentivo aos meus estudos. A todos os familiares, pelo apoio e orações.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Augusto M. Ruotolo, pela competência e dedicação em orientar e pelas discussões científicas. Em especial, pelos seus ensinamentos de grande valor, por toda compreensão e por ser um exemplo de profissionalismo.

À Alyne, técnica do laboratório, pelo auxílio nas atividades práticas, pelas discussões científicas e ideias pertinentes ao projeto, os conselhos e principalmente pela amizade.

Ao Renato Guimarães, pela grande amizade e companheirismo, boa convivência, momentos de descontração, auxílio nos momentos difíceis e pelas discussões acadêmicas.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATEA), pelo companheirismo diário, auxílio e momentos de descontração, que tornaram a realização deste trabalho mais prazerosa.

Ao Prof. Dr. Paulo W. Tardioli, por autorizar a utilização do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência e à Alyne, pela realização das análises.

À Agência de Inovação do Café (InovaCafé / UFPA), por ceder o efluente real do processamento do café.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPA, pelo ensino e colaboração.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Alessandra P. da Silva (defesa), Prof. Dr. Geoffroy R. P. Malpass (defesa), Dr^a. Alyne B. Veroli (qualificação e defesa) e Dr^a. Jussara F. Carneiro (qualificação), pela disposição em contribuir para a melhoria deste trabalho.

Ao CNPq, pelo financiamento da bolsa de estudos e à FAPESP e à CAPES, pelos recursos concedidos para a pesquisa.

Por fim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

“No meio do caos há sempre uma oportunidade”

A Arte da Guerra (SUN TZU, 1772)

RESUMO

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES CONTENDO ÁCIDO CAFEICO USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO – O café é um dos principais produtos do agronegócio mundial, no entanto, sua indústria de processamento por via úmida é considerada não amigável do ponto de vista ambiental, em função do alto consumo de água no processo e do grande volume de efluentes gerados. A água residuária deste processo é rica em compostos fenólicos, como ácido cafeico e clorogênico, que podem ser tóxicos e refratários ao tratamento biológico. Neste contexto, estudou-se a eletroxidação do ácido cafeico (AC, 200 mg L⁻¹), como molécula-modelo presente nestes efluentes, utilizando o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) em reator eletroquímico de fluxo. O volume de eletrólito utilizado nos ensaios foi de 1,4 L contendo H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Inicialmente, foram avaliados os efeitos dos parâmetros operacionais α (relacionado à densidade de corrente) e velocidade de escoamento (u) sobre: *i*) a cinética de mineralização e degradação do AC; *ii*) cinética de formação e oxidação dos possíveis intermediários reacionais; *iii*) eficiência de mineralização (ϵ) e consumo energético específico (η). Os resultados mostraram que os melhores valores de cinética de mineralização (remoção de 76% de COT) e degradação (remoção de 100%) do AC foram obtidos aplicando-se os valores superiores das variáveis estudadas ($\alpha = 1,2$ e $u = 1,11$ m s⁻¹), no entanto, apresentando menor ϵ e maior η . A concentração de AC em solução foi completamente reduzida na maior velocidade de escoamento, para todos os valores de α estudados. Com o aumento de α , houve uma melhoria na taxa de mineralização e oxidação da matéria orgânica, no entanto, menor foi o tempo que processo operava sob controle ativado e assim, menor foi ϵ devido às reações paralelas e, conseqüentemente, η foi maior. Já o aumento de u proporcionou um aumento no coeficiente de transporte de massa, levando a um aumento nas taxas de mineralização e oxidação, como também, um aumento em ϵ e uma redução no consumo energético específico global (η_G). A eletroxidação do AC sobre DDB levou à formação dos ácidos fórmico, succínico e oxálico, quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência, em quantidades que variaram de acordo com os valores de α e u utilizados. Em uma segunda etapa, realizou-se um aprimoramento do processo através da aplicação da técnica de corrente modulada, que resultou na diminuição em η (de 256 para 52,4 kWh kg⁻¹ COT), devido à uma melhoria em ϵ (de 17,9 para 77,1%). Porém, o tempo de processo também aumentou, de 7,1 para 12 h, quando comparado ao processo galvanostático. Por fim, avaliou-se a aplicação da corrente modulada na degradação eletroquímica de um efluente real do processamento do café, mostrando-se como uma alternativa atrativa para agricultores tratarem, *in loco*, os efluentes gerados em pequenos volumes.

Palavras-chave: Degradação eletroquímica. Ácido cafeico. DDB. Intermediários. Corrente modulada. Efluente real.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF EFFLUENTS CONTAINING CAFFEIC ACID USING BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE – Coffee is one of the main global agribusiness products, however, the wet coffee processing industry is considered as being environmentally unfriendly due to its high consumption of water and large volumes of effluents generated. The wastewater obtained from this process is rich in phenolic compounds, such as caffeic and chlorogenic acids, which can be toxic and refractory to biological treatment. In this context, a study of electrooxidation of the model molecule caffeic acid (CA, 200 mg L⁻¹) was carried out in an electrochemical flow reactor with boron-doped diamond electrode (BDD). The electrolyte volume used was 1.4 L containing 0.05 mol L⁻¹ H₂SO₄ as supporting electrolyte. For this purpose, the effects of operational parameters such as α , which is related to current density, and flow velocity (u) on the: *i*) degradation and mineralization kinetics of CA; *ii*) kinetics of formation and oxidation of possible intermediates; *iii*) mineralization current efficiency (ϵ) and specific energy consumption (η), were investigated. The best results of mineralization (76% of TOC removal) and degradation kinetics (100% of removal) of the CA were obtained by applying the higher values of the studied variables ($\alpha = 1.2$ and $u = 1.11 \text{ m s}^{-1}$), however, presenting a lower ϵ and higher η . The AC in solution was completely removed at the highest value of u , for all values of α studied. With the increase of α , there was an improvement in the rate of mineralization and oxidation of the organic matter, however, the time that the process operated under activated control was lower and thus, the ϵ was lower due to the parallel reactions; consequently, the η was higher. The increase in u provided an increase in mass transport coefficient, leading to an increase in the mineralization and oxidation rates of CA, as well as an increase in ϵ and a reduction in average specific energy consumption (η_G). The electrooxidation of CA on BDD electrode has led to the formation of formic, succinic and oxalic acids. The quantification of these intermediates was performed by high performance liquid chromatography. In a second step, the process was improved through the application of modulated current, which resulted in the reduction of η (from 256 to 52.4 kWh kg⁻¹ TOC) due to the improvement in ϵ (from 17.9 to 77.1%). However, the process time also increased, from 7.1 to 12 h, when compared to the galvanostatic process. Finally, the application of modulated current in the electrochemical degradation of a real coffee processing wastewater was evaluated, revealing itself as an attractive alternative for farmers to treat *in loco* the low volume effluents.

Keywords: Electrochemical degradation. Caffeic acid. BDD. Intermediates. Modulated current. Real effluent.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Fluxograma do processamento pós-colheita do café. 24
- Figura 2** – Estrutura geral dos ácidos hidroxicinâmicos. 25
- Figura 3** – Classes de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. 26
- Figura 4** – Representação esquemática da remoção anódica de poluentes orgânicos nas formas (a) direta e (b) indireta. 31
- Figura 5** – Esquema de eletroxidação de compostos orgânicos no material anódico MOx: (1) formação do radical hidroxila; (2) formação do superóxido; (3) conversão eletroquímica do composto orgânico R, através do superóxido; (5) combustão eletroquímica; (4) e (6) reação de desprendimento de oxigênio. 32
- Figura 6** – Representação esquemática do comportamento típico da DQO ou concentração normalizada (a) e da eficiência de corrente (b) em função do tempo de eletrólise. C_0 é a concentração inicial do composto orgânico. t^* é o tempo de transição entre os regimes de controle ativado e controle por transporte de massa. 37
- Figura 7** – Mecanismo de eletroxidação do ácido cafeico sobre óxido de ouro: (a) formação dos radicais fenoxi e (b) desprotonação adicional para formação do ácido 3,4-dioxocinâmico. 39
- Figura 8** – Concentração de ácido cafeico, maleico e fórmico e COT durante a eletrólise de uma solução de ácido cafeico utilizando ânodo de Ta/PbO₂ (10 cm²). $C_{AC,0} = 0,8$ mmol L⁻¹; Eletrólito suporte: H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ (pH = 2); $i_{apl} = 12$ mA cm⁻²; T = 65 °C. 40
- Figura 9** – Representação esquemática do sistema eletroquímico em fluxo (a) utilizado na eletroxidação do ácido cafeico, aplicando o processo galvanostático (b e d (fotografia)) e com corrente modulada (c e e (fotografia)): 1) banho termostático; 2) trocador de calor; 3) reservatório de eletrólito; 4) bomba centrífuga; 5) rotâmetro com leitor digital; 6) válvula diafragma para controle da vazão; 7) rotâmetro; 8) reator eletroquímico; 9) válvula do by-pass; 10) válvula para esgotamento do líquido no sistema; 11) amperímetro; 12) voltímetro; 13) fonte de corrente elétrica constante; 14) computador; 15) potenciostato; 16) *booster* de corrente até 10 A; 17) amplificador diferencial; 18) célula dummy; 19) nobreak. 43
- Figura 10** – Fotografia do reator eletroquímico aberto (a) e fechado (b), utilizado nos procedimentos de eletroxidação: 1) entrada e 2) saída do eletrólito; 3) placa com cátodo de aço inox embutido; 4) placa vazada de borracha para escoamento do eletrólito; 5) placa com ânodo de DDB e 6) contato elétrico. 44
- Figura 11** – Representação da célula de diafragma utilizada para a medida do coeficiente de difusão: (a) visão externa lateral; (b) visão interna e (c) visão geral. 45
- Figura 12** – Espessura da camada limite difusiva δ em função da velocidade de escoamento para o reator da Figura 10. 47
- Figura 13** – Voltamogramas cíclicos obtidos usando eletrodo de DDB (1 cm²) em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e diferentes concentrações de ácido cafeico e $v = 50$ mV s⁻¹. A indica o potencial

de início e término de cada varredura. *Inserto*: voltamogramas cíclicos consecutivos em 200 mg L^{-1} de ácido cafeico, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 58

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) obtidos usando eletrodo de DDB (1 cm^2) em eletrólito contendo 200 mg L^{-1} de ácido cafeico e H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando-se diferentes velocidades de varredura. 58

Figura 15 – Correntes de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. $E_{p,a,1} = 1,1 \text{ V}$ e $E_{p,a,2} = 1,4 \text{ V}$. $C_{AC} = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ 59

Figura 16 – Espectros de absorvância UV-Vis obtidos após diferentes tempos de eletrólise do ácido cafeico (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 60, (—) 120, (—) 240, (—) 360 e (—) 480 min, para $\alpha = 0,4$ e $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ (a) e $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ (b). *Insertos*: Absorvância normalizada em função do tempo medida no comprimento de onda de 291 nm 61

Figura 17 – Concentração de COT normalizada em função do tempo de eletrólise para os diferentes valores de α e u . $C_{AC} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; $COT_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$. Ânodo: DDB 28 cm^2 ; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$ 62

Figura 18 – Concentração de COT normalizada em função do tempo de eletrólise para a velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ (a) e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ (b). $COT_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas vermelhas e azuis representam os ajustes dos modelos de ordem zero ($k_{COT,0}$) e pseudo-primeira ordem ($k_{COT,1}$), respectivamente. 63

Figura 19 – Representação esquemática do modelo proposto para explicar a variação de $k_{COT,0}$ e $k_{COT,1}$ em função de α (adaptado de VEROLI, 2017). $k_{m,AC}$ é o coeficiente de transporte de massa do AC do interior da solução até a superfície do eletrodo; $k'_{m,I1}$ é o coeficiente de transporte de massa do intermediário I_1 da superfície do eletrodo para o interior da solução e assim por diante; I_n é o n-ésimo intermediário formado. 66

Figura 20 – Concentração de AC normalizada em função do tempo de eletrólise para as velocidades de escoamento de (a) $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e (b) $1,11 \text{ m s}^{-1}$. $C_{AC,0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas vermelhas e azuis representam os ajustes dos modelos de ordem zero (k_0) e pseudo-primeira ordem (k_1), C^* é a concentração de transição entre os regimes de controle ativado e controle por transporte de massa. 67

Figura 21 – Concentração normalizada de carbono: (—■—□—) COT, (—●—○—) ácido cafeico, (—▲—△—) intermediários e (—▼—▽—) CO_2 em função do tempo de eletrólise, para diferentes valores de α e u : (a) $0,4$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (b) $0,4$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (c) $0,6$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (d) $0,6$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (e) $0,8$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (f) $0,8$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (g) $1,0$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (h) $1,0$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (i) $1,2$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e (j) $1,2$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$. $C_{AC,0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $COT_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os símbolos abertos e fechados correspondem às velocidades de escoamento $0,21$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente 71

Figura 22 – Concentração de (—■—□—) ácido cafeico, (—*—) COT e intermediários de ácidos alifáticos: (—▼—) oxálico, (—◆—◇—) succínico e (—◀—▶—) fórmico, em função do tempo de eletrólise, para diferentes valores de α e u : (a) $0,4$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (b) $0,4$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (c) $0,6$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (d) $0,6$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (e) $0,8$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (f) $0,8$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (g) $1,0$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (h) $1,0$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (i) $1,2$ e $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e (j) $1,2$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$. $C_{AC,0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $COT_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Os símbolos

abertos e fechados correspondem às velocidades de escoamento $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. 74

Figura 23 – ε_I em função do tempo (a e b) e da COT normalizada (c e d), aplicando-se as velocidades de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ para o processo de eletroxidação do ácido cafeico com diferentes valores de α . $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas pontilhadas correspondem à redução de 36% na COT, utilizada no cálculo de $\varepsilon_G^{36\%}$ 77

Figura 24 – η_I em função do tempo (a e b) e da COT normalizada (c e d), aplicando-se as velocidades de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ para o processo de eletroxidação do ácido cafeico com diferentes valores de α . $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas pontilhadas vermelhas e pretas correspondem às remoções de 36% e 63% da COT_0 , respectivamente. Esses valores foram utilizados no cálculo de $\eta_G^{36\%}$ e $\eta_G^{64\%}$ 77

Figura 25 – Eficiência de mineralização global, para a remoção de 36% ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$) e 63% ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$) de COT inicial, no processo de eletroxidação do ácido cafeico, em função de α . $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ 79

Figura 26 – Consumo energético específico global e tempo de processo, em função de α , para a remoção de COT em: (a) 36% ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$); (b) 36% ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$) e 63% ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$) e (c) 36% e 63% ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$). 80

Figura 27 – Corrente aplicada e potencial de célula em função do tempo de eletrólise, para o processo modulado. $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$ (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ 82

Figura 28 – COT normalizada em função do tempo de eletrólise para os processos galvanostático ($1,12 \text{ A}$) e com corrente modulada. $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$ (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $C_{AC} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$ 83

Figura 29 – Corrente aplicada e potencial de célula em função do tempo de eletrólise, para o processo modulado seguido de um processo galvanostático. $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$ (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ 84

Figura 30 – COT normalizada em função do tempo de eletrólise para o processo totalmente galvanostático ($1,12 \text{ A}$) e o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante ($0,12 \text{ A}$). $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$ (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $C_{AC} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$ 85

Figura 31 – ε_I em função do tempo (a) e da COT normalizada (b) para o processo totalmente galvanostático ($1,12 \text{ A}$) e o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante ($0,12 \text{ A}$). $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$; $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A linha preta pontilhada corresponde à redução de 64% na COT, utilizada no cálculo de $\varepsilon_G^{64\%}$ 85

Figura 32 – η_I em função do tempo (a) e da COT normalizada (b) para o processo totalmente galvanostático ($1,12 \text{ A}$) e o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante ($0,12 \text{ A}$). $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$; $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A linha preta pontilhada corresponde à redução de 64% na COT, utilizada no cálculo de $\varepsilon_G^{64\%}$ 86

Figura 33 – Corrente aplicada e potencial de célula em função do tempo de eletrólise do efluente real, para o processo modulado seguido de um processo galvanostático. $I_{apl}^0 = 8,0$ A (286 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ 88

Figura 34 – Concentração de COT normalizada (a) e CFT (b) em função do tempo de eletrólise do efluente real, para o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante. $I_{apl}^0 = 8,0$ A (286 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $\text{COT}_0 = 1.345 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{C}_{\text{CFT},0} = 70,8 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$ 88

Figura 35 – ε_I (a) e η_I (b) em função do tempo para o processo operado com corrente modulada seguido de uma corrente constante, na eletrólise do efluente real. $I_{apl}^0 = 8,0$ A (286 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $\text{COT}_0 = 1.345 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ 89

Figura A1 – Curvas analíticas utilizadas para o cálculo da concentração dos ácidos (a) cafeico, (b) fórmico, (c) succínico, (d) oxálico e (e) maleico, por análises de cromatografia líquida de alta eficiência. A_{bc} é a área da banda cromatográfica. As linhas vermelhas representam o ajuste linear dos dados. 104

Figura A2 – Curva analítica utilizada para o cálculo da concentração de compostos fenólicos totais, expressa em mg equivalentes de AC por litro. A linha vermelha representa o ajuste linear dos dados. 105

Figura B1 – Espectros de absorvância UV-Vis obtidos após diferentes tempos de eletrólise: (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 60, (—) 120, (—) 240, (—) 360 e (—) 480 min, para diferentes valores de α e u : (a) 0,6 e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (b) 0,6 e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (c) 0,8 e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (d) 0,8 e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (e) 1,0 e $0,21 \text{ m s}^{-1}$; (f) 1,0 e $1,11 \text{ m s}^{-1}$; (g) 1,2 e $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e (h) 1,2 e $1,11 \text{ m s}^{-1}$. *Insertos*: Absorvância normalizada em função do tempo medida no comprimento de onda de 291 nm. Os símbolos abertos e fechados correspondem às velocidades de escoamento $0,21$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. 106

Figura C1 – Cromatogramas obtidos para as soluções preparadas a partir de padrão analítico de: 1) ácido oxálico (200 mg L^{-1}); 2) ácido maleico (200 mg L^{-1}); 3) ácido succínico (300 mg L^{-1}); 4) ácido fórmico (100 mg L^{-1}) e 5) ácido cafeico (200 mg L^{-1}). Condições cromatográficas: vide seção 3.3.2.3. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder de oxidação de diferentes materiais de eletrodo utilizados no processo de eletroxidação de compostos orgânicos em meio ácido.....	34
Tabela 2 – Valores de velocidade de escoamento, corrente limite e corrente aplicada no processo de eletroxidação galvanostática do ácido cafeico.....	48
Tabela 3 – Características físico-químicas da água residuária do café antes (após o pré-tratamento) e após a diluição.....	51
Tabela 4 – Constantes cinéticas de mineralização do AC aplicando uma velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$	64
Tabela 5 – Constantes cinéticas de mineralização do AC aplicando uma velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$	64
Tabela 6 – Valores da concentração (C^*) e do tempo (t^*) de transição e valores do coeficiente de transporte de massa para a oxidação do ácido cafeico em função das variáveis estudadas	68
Tabela 7 – Constantes cinéticas de pseudo ordem-zero (k_0) e pseudo primeira-ordem (k_1) para a remoção de AC e coeficiente de transferência de massa (k_m) obtidos para a velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$	69
Tabela 8 – Constantes cinéticas de pseudo ordem-zero (k_0) e pseudo primeira-ordem (k_1) para a remoção de AC e coeficiente de transferência de massa (k_m) obtidos para a velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$	69
Tabela 9 – Potencial de célula médio ($E_{cel,m}$), eficiência de mineralização ($\varepsilon_G^{\%COT}$) e consumo energético específico global ($\eta_G^{\%COT}$) globais obtidos em função das variáveis estudadas.....	78
Tabela 10 – Eficiência de mineralização global ($\varepsilon_G^{64\%}$), consumo energético específico global ($\eta_G^{64\%}$), potencial de célula médio ($E_{cel,m}$) e tempo de processo ($t^{64\%}$), considerando a remoção de 64% de COT, para os processos totalmente galvanostático (1,12 A) e com corrente modulada seguido de uma corrente constante (0,12 A).....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cafeico
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
AF	Ácido fórmico
AM	Ácido maleico
AO	Ácido oxálico
AS	Ácido succínico
CAA	Carvão ativado da casca do abacate
CAC	Carvão ativado comercial
CE	Contra-eletrodo
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CFT	Compostos fenólicos totais
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CL-EM	Cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
COT	Carbono orgânico total
CPC	Coletor parabólico composto
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DDB	Diamante dopado com boro
DQO	Demanda química de oxigênio
EAC	Equivalentes de ácido cafeico
EF	Eletro-Fenton
EPH	Eletrodo-padrão de hidrogênio
ER	Eletrodo de referência
ES	Eletrodo sinal (<i>sense</i>), geralmente conectado ao eletrodo ER para a medir o potencial
ET	Eletrodo de trabalho
FEF	Fotoeletro-Fenton
FEFS	Fotoeletro-Fenton com radiação solar
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
OA-H ₂ O ₂	Oxidação anódica com H ₂ O ₂ eletrogerado

PEOA	Processo eletroquímico de oxidação avançada
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo oxidativo avançado
PTFE	Politetrafluoretileno
RBS	Reator em batelada sequencial
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
TDC	Partículas de TiO ₂ dopadas com carbono
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

$\Delta\text{COT}_{\text{exp}}$	Variação da concentração de COT experimental	mg L^{-1}
A	Área do eletrodo	m^2
A_{bc}	Área da banda cromatográfica	u.a.
Abs	Absorbância	–
A_{ST}	Área da seção transversal	cm^2
$C(t)$	Concentração da espécie orgânica no tempo t da eletrólise	mol m^{-3}
C^*	Concentração de transição entre os regimes de controle ativado e controle por transporte de massa	mg L^{-1}
c_0 e c_f	Concentrações (ou absorbâncias) inicial e final da espécie que se deseja medir o coeficiente de difusão	mol L^{-1}
$C_{\text{AC}}(t)$	Concentração de ácido cafeico em determinado tempo t	mol m^{-3}
C_{AF}	Concentração de ácido fórmico	mg L^{-1}
C_{AM}	Concentração de ácido maleico	mg L^{-1}
C_{AO}	Concentração de ácido oxálico	mg L^{-1}
C_{AS}	Concentração de ácido succínico	mg L^{-1}
$C_{\text{C}}(t)$	Concentração de carbono em determinado tempo t	mg L^{-1}
$C_{\text{C,AC}}(t)$	Concentração de carbono presente na molécula do ácido cafeico em determinado tempo t	mg L^{-1}
$C_{\text{C,CO}_2}(t)$	Concentração de carbono orgânico em solução transformada em CO_2 , em determinado tempo t	mg L^{-1}
$C_{\text{C,I}}(t)$	Concentração de carbono presente nos intermediários da reação, em determinado tempo t	mg L^{-1}
C_{DQO}	Concentração em termos de DQO	mg L^{-1}
D	Coeficiente de difusão	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{AC}	Coeficiente de difusão médio do ácido cafeico	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_{cel}	Potencial de célula	V
$E_{\text{cel,m}}$	Potencial de célula médio	V
$E_{\text{p,a}}$	Potencial de pico anódico	V
F	Constante de Faraday	$96.485 \text{ A s mol}^{-1}$

i_{apl}	Densidade de corrente aplicada	mA cm^{-2}
i_{lim}	Densidade de corrente limite	mA cm^{-2}
i_{lim}^0	Densidade de corrente limite inicial	mA cm^{-2}
I_{apl}	Corrente aplicada	A
I_{apl}^0	Corrente aplicada inicial	A
I_{lim}	Corrente limite	A
I_{lim}^0	Corrente limite inicial	A
I_p	Corrente de pico	A
$I_{p,a}$	Corrente de pico anódico	A
I_n	N-ésimo intermediário formado	—
k'_{m,I_n}	Coeficiente de transporte de massa por contradifusão do n-ésimo intermediário	m s^{-1}
k_0	Constante cinética de reação de ordem zero	$\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_1	Constante cinética de reação de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
$k_{COT,0}$	Constante cinética de mineralização de ordem zero	$\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$
$k_{COT,1}$	Constante cinética de mineralização de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
k_{DQO}	Constante cinética de pseudo-primeira ordem para remoção de DQO	min^{-1}
k_m	Coeficiente de transporte de massa	m s^{-1}
$k_{m,AC}$	Coeficiente de transporte de massa do AC do interior da solução até a superfície do eletrodo	m s^{-1}
M	Massa molecular	g mol^{-1}
Me	espécies químicas mediadoras que em contato com o ânodo sofre oxidação e formam espécies oxidantes	—
MO_x	Ânodo de óxido metálico (inclui-se o DDB, apesar de não ser um óxido)	—
MO_{x+1}	Superóxido	—
n	Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica	—
n_C	Número de átomos de carbono do composto orgânico	—
R	Composto orgânico	—
R^2	Coeficiente de determinação	—
RO	Espécie oxidada (intermediário)	—

t	Tempo de eletrólise	min
T	Temperatura do eletrólito	°C
$t^{\%COT}$	Tempo de eletrólise necessário para reduzir a COT em uma porcentagem estabelecida	min
t^*	Tempo de transição entre os regimes de controle ativado e controle por transporte de massa	min
u	Velocidade de escoamento	$m\ s^{-1}$
V	Volume do eletrólito	m^3

Letras gregas

α	parâmetro adimensional de corrente (i_{apl} / i_{lim}^0)	–
α_{TC}	coeficiente de transferência de carga	–
β	Constante de célula	m^{-2}
δ	Espessura da camada limite difusiva	m
ε	Eficiência de mineralização	%
ε_G	Eficiência de mineralização global	%
$\varepsilon_G^{\%COT}$	Eficiência de mineralização global para a remoção de COT em uma porcentagem estabelecida	%
ε_I	Eficiência de mineralização instantânea	%
η	Consumo energético específico	$kWh\ kg^{-1}\ COT$
η_G	Consumo energético específico global	$kWh\ kg^{-1}\ COT$
$\eta_G^{\%COT}$	Consumo energético específico global para a remoção de COT em uma porcentagem estabelecida	$kWh\ kg^{-1}\ COT$
η_I	Consumo energético específico instantâneo	$kWh\ kg^{-1}\ COT$
λ	Comprimento de onda	nm
v	Velocidade de varredura	$V\ s^{-1}$
$n \rightarrow \pi^*$	Transição eletrônica do orbital não-ligante para o orbital pi antiligante	–
$\pi \rightarrow \pi^*$	Transição eletrônica do orbital pi para o orbital pi antiligante	–
σ	Condutividade da solução	$mS\ cm^{-1}$
χ^2	Coeficiente de distribuição qui-quadrado	–

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	20
-------------------------	----

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
------------------------------------	----

2.1 Formas de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos	26
---	----

2.2 Mecanismo de oxidação eletroquímica	30
--	----

2.3 Eletrodos utilizados para a degradação de compostos orgânicos	33
--	----

2.4 Modelo cinético e efeito da corrente e da vazão sobre processos de eletroxidação	35
--	----

2.5 Mecanismo de oxidação eletroquímica do ácido cafeico	39
---	----

2.6 Objetivos geral e específicos	41
--	----

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS	42
----------------------------------	----

3.1 Sistema experimental e reator eletroquímico	42
--	----

3.2 Procedimentos experimentais	44
--	----

3.2.1 Preparação do eletrólito contendo ácido cafeico	44
---	----

3.2.2 Determinação do coeficiente de difusão do ácido cafeico	45
---	----

3.2.3 Determinação das correntes limites do processo	46
--	----

3.2.4 Eletroxidação galvanostática do ácido cafeico	47
---	----

3.2.5 Eletroxidação do ácido cafeico em condições de corrente modulada	49
--	----

3.2.6 Eletroxidação de um efluente real	50
---	----

3.3 Metodologias analíticas	52
--	----

3.3.1 Caracterizações eletroquímicas do eletrodo	52
--	----

3.3.2 Monitoramento das eletrólises	52
---	----

3.3.2.1 <i>Espectrometria UV-Visível</i>	52
--	----

3.3.2.2 <i>Concentração de carbono orgânico total</i>	52
---	----

3.3.2.3 <i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i>	53
---	----

3.3.2.4 <i>Compostos fenólicos totais</i>	53
---	----

3.4 Metodologia de tratamento de dados	54
---	----

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
-------------------------------------	----

4.1 Caracterizações eletroquímicas.....	57
4.2 Determinação do coeficiente de difusão e correntes limites do processo.....	60
4.3 Eletroxidação galvanostática do ácido cafeico.....	60
4.3.1 Espectros de absorção UV-Visível.....	60
4.3.2 Mineralização do ácido cafeico.....	61
4.3.3 Degradação do ácido cafeico.....	66
4.3.4 Análise da degradação e mineralização do ácido cafeico.....	70
4.3.5 Concentração de intermediários via CLAE.....	73
4.3.6 Eficiência de mineralização e consumo energético específico.....	76
4.4 Eletroxidação do ácido cafeico em condições de corrente modulada.....	82
4.5 Eletroxidação de um efluente real.....	87
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
REFERÊNCIAS.....	93
APÊNDICES	
APÊNDICE A – Curvas Analíticas.....	104
APÊNDICE B – Espectros de absorção UV-Visível.....	106
APÊNDICE C – Cromatogramas obtidos via CLAE.....	108

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A sociedade atual tem mostrado uma grande preocupação com as mudanças ambientais ocorridas no mundo, muitas vezes fruto da própria ação do homem moderno. Os efluentes das atividades industriais são uma das principais fontes de poluição da água, podendo causar impactos expressivos ao meio ambiente e para a saúde humana (APPENZELLER; TSATSAKIS, 2012; USGCRP, 2016; WHO, 2018), além do comprometimento do abastecimento de água potável ou implicações de multas elevadas pelo não cumprimento das leis ambientais. Com isso, existe uma intensa busca por tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes industriais, especialmente aqueles contendo poluentes orgânicos recalcitrantes.

Dentre os compostos recalcitrantes, destacam-se os compostos fenólicos, comumente encontrados nas águas residuárias de um grande número de indústrias, como no refino do petróleo, têxtil, papel e celulose, ferro e aço (ASHRAF; HUSAIN, 2009; LIU *et al.*, 2002) e notavelmente presente em águas residuais do processamento dos frutos do setor cafeeiro (FIA *et al.*, 2010).

O café é uma das *commodities* mais negociadas no mundo, sendo o Brasil o maior produtor e exportador de café no mundo. O país possui uma produção anual em torno de 51 milhões de sacas de café e é responsável por 36% da safra mundial no ano-safra de 2017-2018 (ICO, 2018). No entanto, a indústria de processamento de café é considerada não amigável, do ponto de vista ambiental, em função do alto consumo de água potável e do grande volume de efluentes gerados (DIAS *et al.*, 2014) que, se dispostos inadequadamente, podem causar a contaminação de solos e cursos d'água (BRAND *et al.*, 2000; MUSSATTO *et al.*, 2011; VEGRO; CARVALHO, 1994). O efluente desse processo é rico em material orgânico em suspensão, sólidos sedimentáveis, açúcares, proteínas, cafeína e compostos fenólicos (ácidos clorogênico e cafeico e taninos), além de pequenas quantidades de corantes naturais da classe das antocianinas (MUSSATTO *et al.*, 2011; ZAMBRANO-FRANCO; HINESTROZA, 1998). A presença destes compostos confere ao efluente um valor elevado de demanda química de oxigênio (DQO), entre 4.000 e 11.000 mg L⁻¹ (CÁRDENAS *et al.*, 2009), que podem causar a diminuição do oxigênio dissolvido, a eutrofização, além da geração de odores desagradáveis e o comprometimento da água para consumo humano e animal (FIA *et al.*, 2010).

Em geral, há uma grande preocupação com relação à presença de compostos fenólicos em meio aquoso, devido ao fato de que, em determinadas concentrações, esses compostos serem tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, além de inibirem o crescimento dos microrganismos nos processos de degradação biológica (GONÇALVES *et al.*, 2008; NEILSON *et al.*, 1991; OHLENBUSCH *et al.*, 2000; PUIG; BARCELÓ, 1996). VEERESH e colaboradores (2005) reportaram que em concentrações acima de 1 mg L^{-1} , a presença de compostos fenólicos pode causar o desequilíbrio do ecossistema aquático, podendo levar à modificação ou destruição da flora e fauna.

O tratamento biológico para tratamento de efluentes, embora seja um método de baixo custo e muitas vezes eficiente, torna-se limitado em algumas situações, principalmente na presença de compostos refratários ao ataque de microrganismos, como no caso de muitos compostos fenólicos e organoclorados (GONÇALVES *et al.*, 2008; NEILSON *et al.*, 1991; OHLENBUSCH *et al.*, 2000; PUIG; BARCELÓ, 1996). Portanto, para esses compostos são necessários tratamentos físico-químicos para sua total mineralização a CO_2 e H_2O ou para sua conversão a compostos biodegradáveis.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão entre os processos químicos usados para tratar esses poluentes orgânicos, usando a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) ou sua combinação com radiação ultravioleta (foto-Fenton), assim como processos usando fotocatalisadores, por exemplo, TiO_2 irradiado pela luz ultravioleta, além de muitos outros sistemas. O objetivo de todas essas técnicas consiste principalmente na geração dos radicais hidroxila, que por sua vez, oxidam as moléculas orgânicas (MALDONADO *et al.*, 2007; WOJNÁROVITS; TAKÁCS, 2014). Embora muitas vezes estes processos possam ser eficazes, eles apresentam desvantagens relacionadas ao armazenamento e ao consumo irreversível de produtos químicos; nos casos de técnicas mais elaboradas como a fotocatalítica, há dificuldades no aumento de escala. Nesse contexto, intensificaram-se pesquisas na busca de novos processos de tratamento de efluentes, muitas vezes, impulsionadas pela necessidade de reutilização da água no próprio processo, ou para atender aos padrões de descarte estabelecidos na legislação ambiental, regidas pela Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pelas deliberações normativas de cada estado (BRASIL, 2011).

A tecnologia eletroquímica emergiu como uma alternativa ambientalmente compatível e amigável. Assim como os POAs, ela se baseia na geração de radicais hidroxila para a oxidação de compostos orgânicos, com a vantagem de que esses radicais são gerados *in-situ*, ou seja, sem a necessidade de adição de agentes oxidantes, como na reação de Fenton, ou de nanopartículas, como na fotocatalise. Além dessas vantagens, o processo eletroquímico reduz ou até mesmo

elimina a geração de lodo, o transporte e o armazenamento de produtos químicos, como também pode facilitar e simplificar o controle do processo e a ampliação de escala do sistema.

Os melhores resultados de eletroxidação de moléculas orgânicas são obtidos usando ânodos que são capazes de gerar radicais hidroxila fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo e possuem um elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (KAPAŁKA *et al.*, 2008; PANIZZA; CERISOLA, 2009). Os ânodos de diamante dopado com boro (DDB), SnO₂-Sb e PbO₂ são os melhores exemplos de eletrodos que satisfazem esses critérios. O eletrodo de DDB apresenta-se como um dos melhores candidatos à oxidação de compostos orgânicos, pois é considerado altamente estável e resistente a produtos químicos, permitindo seu uso prolongado e justificando sua utilização, apesar de seu alto custo (AQUINO *et al.*, 2012; INIESTA, 2001; SCIALDONE *et al.*, 2008). Já o eletrodo de SnO₂-Sb, apesar de apresentar bons resultados de eletroxidação e ser de baixo custo, mostrou-se inviável devido à sua desativação após um curto período de uso (MONTILLA *et al.*, 2004). Por outro lado, o eletrodo de PbO₂ também se mostrou promissor para oxidação de espécies orgânicas, além de possuir baixo custo, no entanto, possui uma cinética de reação mais lenta em relação aos demais e a sua estabilidade química é menor quando comparada ao DDB.

Diante do exposto, neste trabalho estudou-se a eletroxidação do ácido cafeico (ácido 3,4-di-hidroxicinâmico), efluente típico da indústria de processamento do café, utilizando eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). O objetivo principal foi avaliar sistematicamente como as variáveis operacionais, α (relacionada à densidade de corrente) e velocidade de escoamento, afetam o transporte de carga e o transporte de massa, respectivamente, e a sua relação com a geração de possíveis intermediários reacionais. As variáveis foram avaliadas em termos da cinética de mineralização e degradação, da eficiência de mineralização e do consumo energético específico. Em uma segunda etapa, realizou-se uma melhoria do processo através da aplicação de corrente modulada e por fim, avaliou-se a degradação eletroquímica de um efluente real do processamento do café.

O ácido cafeico (AC) foi utilizado como molécula-modelo para a classe de compostos fenólicos, que compreendem vários poluentes tóxicos e recalcitrantes. Ele pode ser encontrado nas águas residuais da indústria do café (BAQUETA *et al.*, 2017; BRUNO; OLIVEIRA, 2008; PALOMINO GARCÍA; DEL BIANCHI, 2015), do vinho (YANEZ *et al.*, 2016) e do azeite (GARGOURI *et al.*, 2016; VENDITTI *et al.*, 2015), apresentando alta resistência à degradação biológica devido a sua elevada toxicidade (YANEZ *et al.*, 2016), além de possíveis efeitos carcinogênicos de acordo com a *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1993).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Grande parte das contaminações dos corpos d'água por compostos orgânicos são causadas pelas atividades industriais e agrícolas, como também pelos efluentes gerados no ambiente doméstico e urbano, gerando consequências adversas para a saúde humana e para o meio ambiente.

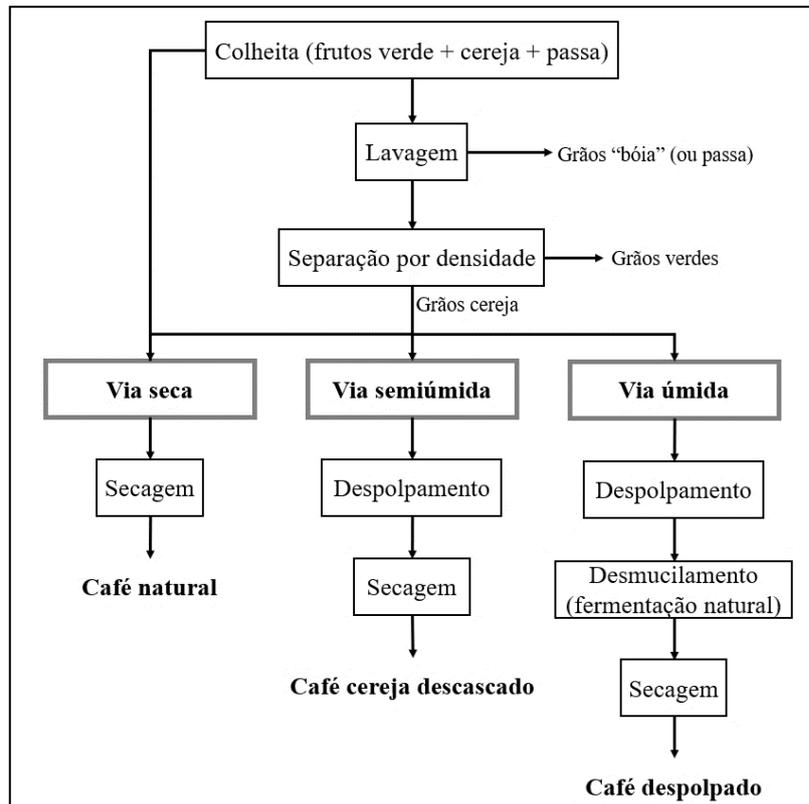
Dentre os compostos orgânicos que podem causar poluição da água estão aqueles advindos da indústria do processamento do café. Do ponto de vista econômico, o café está consolidado como um dos principais produtos do agronegócio mundial e seu consumo vem crescendo cada vez mais. A nível mundial, a produção de café atingiu a marca de 160 milhões e o consumo de 159 milhões de sacas no ano-safra de 2017-2018, enquanto o volume total de exportações atingiu a faixa de 51 milhões de sacas (ICO, 2018). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café, entre novembro 2016 e outubro de 2017, o consumo per capita de café foi de quase 83 litros por habitante por ano (ABIC, 2017).

Um dos grandes fatores limitantes para a produção de produtos agroindustriais, entre eles o café, é a grande demanda de água no processo produtivo e a consequente geração de efluentes e resíduos sólidos. Apenas 6% do conteúdo de uma cereja de café transforma-se em bebida, os 94% restantes são subprodutos, como casca, polpa e água de lavagem (TANGO, 1971; YOSHIDA, 2005), o que revela o grande impacto causado pela indústria do café ao meio ambiente.

Como forma de entender melhor as possíveis fontes geradoras destes resíduos, a Figura 1 ilustra um breve resumo do processamento do café, que pode ocorrer em três vias principais: seca, úmida ou semiúmida. Mesmo no processamento do café por via seca, a utilização da água na fase de lavagem contribui com uma parcela pequena dos resíduos gerados. Já na via úmida, o processo requer um alto volume de água nas etapas de despulpamento e desmucilagem (aproximadamente 6.000 L h^{-1}) (MURTHY; NAIDU, 2012) que se convertem em efluentes, além da geração de resíduos sólidos, constituindo uma alta carga poluidora. Segundo DELGADO e BAROIS (1999), são requeridas quatro toneladas de água e geradas aproximadamente três toneladas de subprodutos (cascas e polpa) para produzir uma tonelada de café processado. Em nível mundial, estima-se que anualmente são geradas 225 milhões de toneladas de resíduos líquidos, o equivalente a 25 t de águas residuárias por tonelada de grãos de café e 9,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos, equivalente a 1,1 t de resíduos sólidos

por tonelada de grãos de café (DIAS *et al.*, 2014). Vale ressaltar que toda a água residuária dos processos de lavagem e despolpa deve ter destino e tratamento adequado, sendo proibido ao cafeicultor lançá-la nos cursos d'água sem o prévio tratamento.

Figura 1 – Fluxograma do processamento pós-colheita do café.



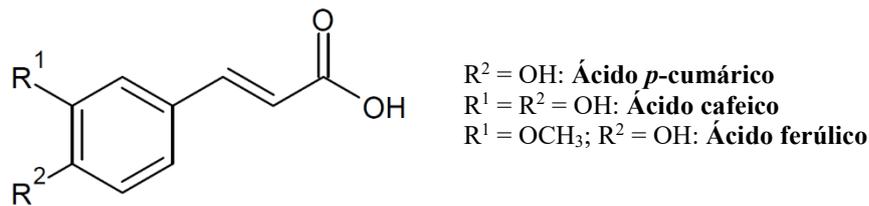
Fonte: Adaptado de Saraiva *et al.* (2010).

O efluente desse processo é rico em material orgânico em suspensão, sólidos sedimentáveis, açúcares, proteínas, cafeína e compostos fenólicos (ácidos clorogênico e cafeico e taninos), além de pequenas quantidades de corantes naturais da classe das antocianinas (MUSSATTO *et al.*, 2011; ZAMBRANO-FRANCO; HINESTROZA, 1998). Essas características conferem ao efluente um valor elevado de DQO, entre 4.000 e 11.000 mg L⁻¹ (CÁRDENAS *et al.*, 2009). CAMPOS e colaboradores (2010) caracterizaram a água residuária do processamento úmido do café e encontraram os valores médios de DQO e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 16.450 mg L⁻¹ e 9.010 mg L⁻¹ respectivamente, sendo superiores aos valores permitidos para lançamento em corpos d'água exigidos pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 01 (MINAS GERAIS, 2008), correspondentes a 180 mg L⁻¹ e 60 mg L⁻¹, respectivamente. Os compostos fenólicos foram encontrados em uma concentração média total de 954 mg L⁻¹, os quais também ultrapassaram o limite estabelecido

pela Resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011), cuja concentração máxima de lançamento é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Outros autores também encontraram concentrações de compostos fenólicos no efluente do processamento do café que excederam o limite permitido pela legislação, como 80 a 97 mg L^{-1} (BRUNO; OLIVEIRA, 2008), 127 mg L^{-1} (FIA *et al.*, 2010) e 233 mg L^{-1} (TORRES *et al.*, 2016).

Entre os compostos fenólicos predominantemente encontrados nos frutos de café estão os ácidos hidroxicinâmicos, constituídos principalmente pelo ácido cafeico, ferúlico e *p*-cumárico (Figura 2) (CLIFFORD *et al.*, 2003). O ácido cafeico (AC, ácido 3,4-dihidroxicinâmico) é um dos compostos mais importantes na classificação de compostos fenólicos e é encontrado nas águas residuais da indústria do café (BAQUETA *et al.*, 2017; BRUNO; OLIVEIRA, 2008; PALOMINO GARCÍA; DEL BIANCHI, 2015), do azeite (GARGOURI *et al.*, 2016; VENDITTI *et al.*, 2015) e do vinho (YANEZ *et al.*, 2016).

Figura 2 – Estrutura geral dos ácidos hidroxicinâmicos.



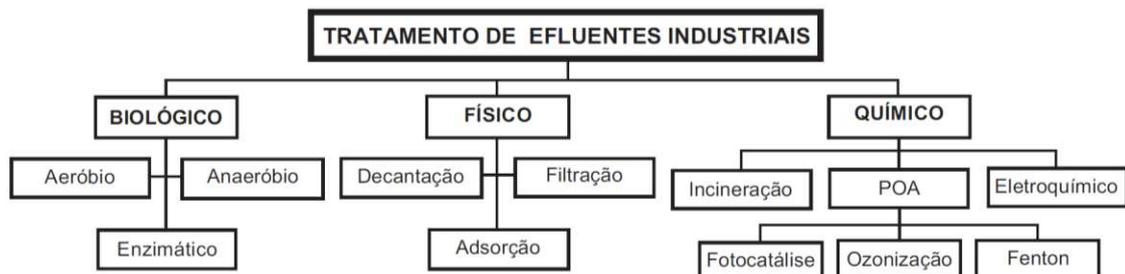
Fonte: Elaborada pelo autor.

O ácido cafeico, assim como outros compostos fenólicos, apresenta algumas propriedades interessantes comercialmente, principalmente como agente antioxidante (GALATO *et al.*, 2001; SPAGNOL, 2014). No entanto, a presença de grande quantidade desses compostos no efluente de muitas indústrias, representa um sério problema de contaminação ambiental. BEJANKIWAR e colaboradores (2003) relataram que muitos desses compostos são resistentes aos processos de degradação biológica, necessitando, portanto, de metodologias mais eficientes de tratamento. O efluente lançado nos cursos d'água pode levar a uma diminuição do oxigênio dissolvido no meio, causando o desequilíbrio da fauna e flora aquáticas, eutrofização e a geração de odores desagradáveis que afetam as populações ribeirinhas e, além disso, podendo existir o risco de contaminação das águas subterrâneas (FIA *et al.*, 2010; ULLOA ROJAS *et al.*, 2003). Por estes motivos, a redução do teor dos compostos fenólicos nos corpos d'água tem sido alvo de investigações usando diferentes métodos de tratamento.

2.1 Formas de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos

A preocupação com as questões ambientais, principalmente no que diz respeito à qualidade da água, devido à poluição por diversos efluentes industriais, motivou o interesse por encontrar novas alternativas para o seu tratamento. As principais metodologias de tratamento dos efluentes industriais contendo compostos orgânicos estão esquematizadas na Figura 3.

Figura 3 – Classes de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.



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

O tratamento biológico, convencionalmente representado pelo sistema de lodos ativados, consiste na degradação da matéria orgânica biodegradável por microrganismos aeróbicos ou anaeróbicos ou por via enzimática. Embora seja um método de baixo custo e em muitos casos eficiente, sendo atraente do ponto de vista econômico, torna-se limitado em algumas situações na presença de compostos tóxicos e refratários ao ataque de microrganismos, como no caso de muitos compostos fenólicos e organoclorados (GONÇALVES *et al.*, 2008; NEILSON *et al.*, 1991; OHLENBUSCH *et al.*, 2000; PUIG; BARCELÓ, 1996). Além disso, o tratamento biológico geralmente é um processo lento e requer grandes áreas para operação nas lagoas de digestão, podendo gerar grandes quantidades de lodo como subproduto, além da exalação de odores (PEARCE *et al.*, 2003).

Entre os processos físicos e químicos, a adsorção promove apenas uma transferência ou separação de fases, não levando à degradação da matéria orgânica, enquanto a coagulação e a floculação geram grande volume de lodo. O tratamento por incineração pode gerar produtos tóxicos que são arrastados pelos gases de combustão, contribuindo para a poluição do ar.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão entre os processos químicos usados para tratar poluentes orgânicos recalcitrantes ao tratamento biológico, utilizando a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) ou sua combinação com radiação ultravioleta (foto-Fenton), a ozonização, assim como processos usando fotocatalisadores, por exemplo, TiO_2 irradiado pela luz ultravioleta, além de outros sistemas acoplando estas diferentes técnicas. O objetivo destas

técnicas consiste na geração de espécies oxidantes que promovem uma degradação mais efetiva da matéria orgânica. Dentre estas espécies, a principal é o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui um alto poder oxidante e não seletividade no ataque às moléculas orgânicas (MALDONADO *et al.*, 2007; WOJNÁROVITS; TAKÁCS, 2014). Embora muitas vezes estes processos possam ser eficazes, eles apresentam desvantagens relacionadas ao armazenamento e ao consumo irreversível de produtos químicos e, nos casos de técnicas mais elaboradas, como a fotocatalítica, há dificuldades no aumento de escala. Além disso, a implementação deste tipo de processo possui um alto custo de instalação e investimento (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Neste contexto, surgiu a possibilidade de utilizar a tecnologia eletroquímica como uma técnica versátil e ambientalmente amigável para oxidação dos poluentes orgânicos, envolvendo a transferência de elétrons (eletroxidação), de forma a permitir a conversão de compostos refratários em produtos biodegradáveis ou sua completa mineralização. Assim como os POAs, o processo eletroquímico se baseia, principalmente, na geração de radicais hidroxila para a oxidação de compostos orgânicos, com a vantagem desses radicais serem gerados na superfície dos eletrodos (*in-situ*), portanto, sem a necessidade de adição de agentes oxidantes, como na reação de Fenton, ou de nanopartículas, como na fotocatalise. Além dessas vantagens, o processo eletroquímico reduz ou elimina a geração de lodo e o transporte e armazenamento de produtos químicos, como também facilita e simplifica o controle do processo e a ampliação de escala. O tratamento eletroquímico, que tem como objetivo principal a degradação do contaminante, também pode viabilizar o reuso da água tratada no processo industrial. Em geral, essa tecnologia de tratamento necessita basicamente de energia elétrica para oxidar a matéria orgânica e, eventualmente, da adição de eletrólito suporte, caso a condutividade do efluente não esteja suficiente (MA *et al.*, 2018). Nos processos de eletroxidação de compostos orgânicos, comumente é aplicado Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, permitindo uma condutividade (σ) de $\sim 16 \text{ mS cm}^{-1}$ ou, em alguns casos, é utilizado H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\sigma \approx 43 \text{ mS cm}^{-1}$) (SOUZA, 2012).

Vários pesquisadores aplicaram diferentes formas de tratamento visando a remoção de compostos orgânicos contendo compostos fenólicos. DEVI e colaboradores (2008) estudaram o tratamento de efluentes do processamento do café ($\text{DQO}_0 = 22.000 \text{ mg L}^{-1}$) por adsorção, utilizando carvão ativado preparado da casca do abacate (CAA) e carvão ativado comercial (CAC) como adsorventes. Nas condições ótimas, os autores obtiveram uma redução de 98% e 99% da DQO inicial utilizando CAA e CAC, respectivamente. A adsorção pode ser usada como uma forma de concentrar o poluente e depois submetê-lo, após dessorção, a um tratamento que promova a degradação dos compostos orgânicos no efluente, como o tratamento eletroquímico.

O ácido cafeico foi utilizado como molécula-modelo, para os compostos fenólicos, presentes em efluentes das indústrias de azeite. A degradação do AC foi investigada por VENDITTI e colaboradores (2015), empregando partículas de TiO_2 dopadas com carbono (TDC), como fotocatalisador sob luz visível. Os resultados da análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa revelaram uma alta taxa de degradação e dependência da concentração inicial de ácido cafeico ($18\text{-}135 \text{ mg L}^{-1}$). Um modelo de adsorção de segunda ordem se ajustou bem aos dados cinéticos e verificou-se que o processo foi governado por um mecanismo envolvendo tanto a adsorção quanto a fotodegradação das moléculas orgânicas. Os autores concluíram que a dopagem do TiO_2 com carbono pode alterar sua resposta óptica para a região da luz visível, permitindo economia de custo e energia no processo de degradação.

O ácido cafeico (10 mg L^{-1}) também foi usado como molécula-modelo para o estudo do tratamento do efluente da indústria do vinho, via oxidação fotocatalítica heterogênea e reação de foto-Fenton usando radiação UVA e luz solar (YANEZ *et al.*, 2016). Esses autores utilizaram planejamento fatorial de experimentos para determinação dos valores ótimos de pH (5,3) e dosagem de TiO_2 (900 mg L^{-1}) para a fotocatalise e dos valores de concentração de Fe^{2+} ($\sim 4,6 \text{ mg L}^{-1}$) e H_2O_2 ($\sim 0,6 \text{ mg L}^{-1}$) para o tratamento foto-Fenton. O processo foto-Fenton foi o mais eficiente na degradação do ácido cafeico sob irradiação com lâmpadas UVA e luz solar, com remoção de 90% em apenas 2 min, enquanto a fotocatalise heterogênea levou 40 min para alcançar a mesma remoção. Além disso, os consumos energéticos para os processos heterogêneo e homogêneo foram de 400 kWh m^{-3} e 30 kWh m^{-3} , respectivamente. O uso da luz solar não alterou a eficiência da reação foto-Fenton, mas o desempenho do processo heterogêneo foi significativamente melhorado, chegando a 90% de degradação em 15 min, diminuindo significativamente os custos do processo.

MAHESH e colaboradores (2014) utilizaram o sistema de eletrocoagulação como pré-tratamento seguido por um reator em batelada sequencial (RBS), para o tratamento de efluente do processamento de café ($\text{DQO}_0 = 9.000 \text{ mg L}^{-1}$). A eletrocoagulação foi realizada em um intervalo de 5 a 40 V durante 60 min, sendo que os melhores resultados foram para um potencial de 35 V durante 45 min. A eficiência obtida na primeira etapa foi 97% para remoção de cor, 60% de sólidos e 64% da matéria orgânica. Após 8 h de tratamento biológico, a eficiência global obtida foi 93% de remoção de cor, 62% de sólidos e 84% da matéria orgânica.

BEJANKIWAR e colaboradores (2003) investigaram o tratamento de efluentes da indústria do café via lodos ativados seguida de eletrocoagulação utilizando ânodo de aço, para remoção de cor e matéria orgânica. Verificou-se que o ânodo de aço foi eficaz para remoção de cor e DQO, com eficiência de $0,118 \text{ kgDQO (h A m}^{-2})^{-1}$ e consumo energético de

20,61 kWh kg⁻¹ DQO em pH 9. Com a diminuição do pH de 9 para 3, foi observado um aumento na eficiência para 0,144 kgDQO (h A m⁻²)⁻¹ e uma diminuição do consumo energético para 12,48 kWh kg⁻¹ DQO. O valor de pH 5 foi considerado ideal para o processo de tratamento, a fim de evitar a adição de produtos químicos para a posterior neutralização de efluentes tratados, além de consumir menos energia. Porém, uma desvantagem observada nesse processo é a utilização do ânodo de aço, que sofre corrosão e pode contaminar o efluente com os metais pesados presentes em sua composição.

MOREIRA e colaboradores (2015) avaliaram a remediação de efluente bruto de vinícola combinando a oxidação biológica aeróbica e processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs). O tratamento biológico removeu mais de 97% das concentrações de carbono orgânico total (COT), DQO e DBO, mas foi ineficiente na degradação de uma fração biorefratária. Vários PEOAs, como oxidação anódica com H₂O₂ eletrogerado (OA-H₂O₂), eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton (FEF) e fotoeletro-Fenton com radiação solar (FEFS), foram aplicados à fração recalcitrante usando um sistema em fluxo com uma célula eletroquímica contendo ânodo de DDB e cátodo de difusão de ar (carbono-PTFE), acoplado à um fotoreator com coletores parabólicos compostos (CPCs). A capacidade oxidativa relativa dos PEOAs aumentou na ordem OA-H₂O₂ < EF < FEF ≤ FEFS. O processo FEFS, utilizando uma concentração inicial de Fe²⁺ de 35 mg L⁻¹, densidade de corrente de 25 mA cm⁻², pH 2,8 e 25 °C atingiu remoções de 86% em COT e 68% em DQO após 4 h, em relação ao efluente tratado biologicamente, com consumo energético de 5,1 kWh m⁻³. Além disso, o teor de compostos fenólicos totais alcançado foi de 0,35 mg equivalentes de ácido cafeico por litro, que compreende uma redução de 95,7% do valor inicial.

A oxidação eletroquímica de águas residuais de uma planta industrial que produz café instantâneo foi estudada por CÁRDENAS *et al.* (2009) usando o eletrodo de Ti/Ru_{0,4}Ir_{0,4}Co_{0,2}O_x como ânodo e o eletrodo de Ti/Ru_{0,6}Pb_{0,4}O_x como cátodo. Antes do tratamento eletroquímico, o efluente foi submetido a um processo de floculação, reduzindo a DQO em 32% e eliminando os sólidos suspensos. A oxidação foi realizada em potencial constante de 7 V em vários tempos de eletrólise. Utilizando HCl 0,01 mol L⁻¹ (pH₀ = 2) como eletrólito suporte, a maior remoção de DQO foi da ordem de 35% após 10 min e mantida até 120 min de eletrólise. No entanto, utilizando NaCl 0,1 mol L⁻¹ (pH₀ = 5) como eletrólito suporte, a porcentagem de remoção de DQO aumentou com o tempo de eletrólise, atingindo um valor de 86% aos 120 min, inferindo-se que a oxidação dos compostos orgânicos procedeu indiretamente através das espécies de cloro ativo.

CHATZISYMEON e colaboradores (2009) estudaram a eletroxidação de compostos-modelo, incluindo o ácido cafeico, para efluentes sintéticos do processamento de azeite e também de um efluente real, utilizando ânodo de Ti/IrO₂. Os experimentos foram realizados partindo-se de uma DQO inicial de 1300 mg L⁻¹ e aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻². Na oxidação do efluente real investigou-se o efeito da adição de diferentes concentrações de NaCl. A reatividade para degradação dos compostos-modelo diminuiu na ordem fenol ≈ ácido *p*-cumárico > ácido cinâmico > ácido cafeico. Reações de oxidação parcial e total ocorreram segundo uma cinética de ordem zero em relação à DQO. A oxidação do efluente real na presença de NaCl levou à remoção completa da cor e dos compostos fenólicos, mas com redução moderada da DQO, de apenas 30%.

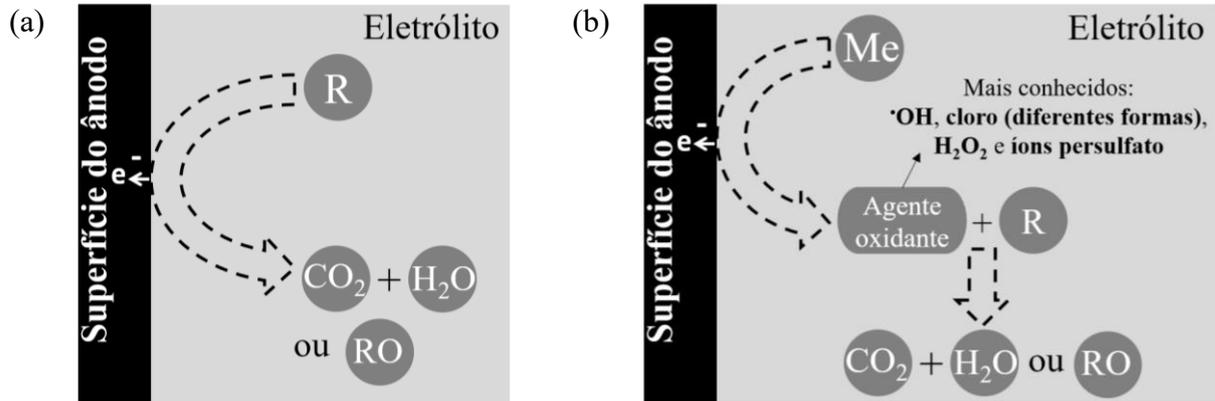
Em virtude da utilização de processos eletroquímicos, um dos principais desafios enfrentados no emprego desta tecnologia nos processos de oxidação de compostos orgânicos, se deve às limitações de transferência de massa devido às baixas concentrações destes compostos orgânicos no efluente (AQUINO *et al.*, 2014; POLCARO *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2010), o que leva a um valor elevado de consumo energético (KAPAŁKA *et al.*, 2008; RAJKUMAR *et al.*, 2005). Uma forma de superar esse problema, por exemplo, é o uso de eletrodos tridimensionais, como os usados em sistemas eletroquímicos de descoloração (DUAN *et al.*, 2015; RECIO *et al.*, 2011) e remoção do herbicida glifosato (FARINOS; RUOTOLO, 2017). Dessa forma, é possível trabalhar na fluidodinâmica das células eletroquímicas, com o objetivo de aumentar os coeficientes de transferência de massa destas espécies e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do processo. Uma outra forma de reduzir o consumo energético nos processos eletroquímicos, diz respeito à escolha adequada do material de eletrodo, uma vez que tanto a seletividade (mecanismos e produtos intermediários) como o consumo de energia dependem dele (KAPAŁKA *et al.*, 2008). É desejável que o material de ânodo apresente alta resistência à corrosão e estabilidade física e química em condições de potenciais altamente positivos (PELEGRINO *et al.*, 2002).

2.2 Mecanismo de oxidação eletroquímica

O desempenho de um processo de eletroxidação de moléculas orgânicas depende da natureza e estrutura do material anódico, das condições experimentais e da composição do eletrólito (PANIZZA; CERISOLA, 2009). A oxidação pode ocorrer de duas formas, direta e indiretamente, como ilustrado na Figura 4. O símbolo *Me* representa as espécies químicas

(mediadoras) que em contato com o ânodo sofrem oxidação e formam espécies oxidantes, R é o poluente orgânico e RO uma espécie oxidada (intermediário).

Figura 4 – Representação esquemática da remoção anódica de poluentes orgânicos nas formas (a) direta e (b) indireta.



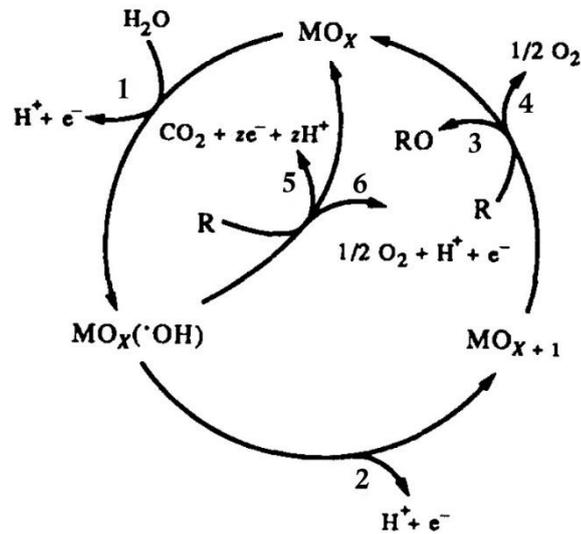
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na oxidação direta, representada na Figura 4(a), os compostos são adsorvidos sobre a superfície do ânodo e trocam elétrons diretamente com ele, portanto, o processo depende do transporte de massa destas espécies até a superfície do eletrodo. Este tipo de oxidação ocorre quando se utiliza metais nobres como ânodo, como platina, ouro etc., na região de potencial de estabilidade da água. Frequentemente, a reação é realizada potenciostaticamente, apresentando baixa taxa de degradação, além da perda de rendimento por possível polimerização de moléculas na superfície do eletrodo causando a sua inativação (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

A oxidação indireta (Figura 4(b)) ocorre a partir da eletrogeração de fortes agentes oxidantes na superfície do eletrodo e imediatamente usados para destruição dos compostos orgânicos, próximo à superfície do eletrodo ou no interior da solução. Dentre estes fortes agentes oxidantes destacam-se os radicais hidroxila, cloro/hipoclorito, H₂O₂, íons persulfato e íons metálicos, como Ag²⁺, Co³⁺ e Fe³⁺ (ANGLADA *et al.*, 2009).

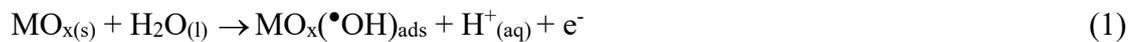
O mecanismo de oxidação indireta proposto por COMNINELLIS (1994) está representado na Figura 5 e resume, esquematicamente, as principais etapas do mecanismo de eletroxidação sobre eletrodos de óxidos metálicos (MO_x) descritos nas Equações 1 a 6.

Figura 5 – Esquema de eletroxidação de compostos orgânicos no material anódico MO_x: (1) formação do radical hidroxila; (2) formação do superóxido; (3) conversão eletroquímica do composto orgânico R, através do superóxido; (5) combustão eletroquímica; (4) e (6) reação de desprendimento de oxigênio.



Fonte: Adaptado de COMNINELLIS (1994).

O primeiro passo consiste na descarga eletroquímica da água quando as moléculas se aproximam dos sítios ativos do ânodo (MO_x), conforme a Equação 1, formando radicais hidroxila (•OH) adsorvidos na superfície do eletrodo.



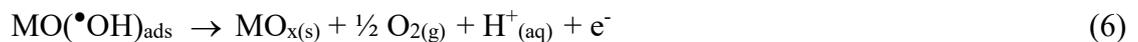
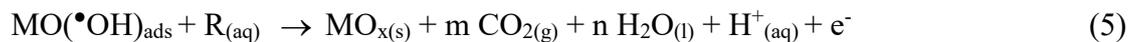
O radical hidroxila pode estar adsorvido química ou fisicamente sobre a superfície do eletrodo. No caso da adsorção química, os radicais hidroxila interagem com as vacâncias de oxigênio presentes na estrutura do material anódico, levando à formação de espécies com estados de oxidação superiores (superóxidos), MO_{x+1}, sobre os sítios ativos do eletrodo MO_x, conforme a Equação 2. Neste caso, o ânodo é denominado de “ativo”, sendo exemplos desta classe de materiais eletródicos os ânodos de Pt, carbono, RuO₂ e IrO₂, e demais ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs). O par redox MO_{x+1}/MO_x age como um mediador na oxidação de compostos orgânicos, levando somente à formação de produtos intermediários de oxidação (RO), como mostra a Equação 3.



Paralelamente, em um processo competitivo, a espécie MO_{x+1} também será responsável pela formação de oxigênio, devido à decomposição química do óxido superior (Equação 4).



Outro caminho de reação se dá quando o radical hidroxila está fisicamente adsorvido na superfície do eletrodo, portanto, está livre para oxidar o composto orgânico, podendo levar à total mineralização, conforme a Equação 5. Neste grupo estão os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), PbO_2 e SnO_2 , por exemplo. Apesar de não ser um óxido, o DDB também segue, de forma similar, o mecanismo de oxidação da Figura 5, com geração de radicais $\bullet OH$ fracamente adsorvidos em sua superfície. A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) também ocorre paralelamente à mineralização (Equação 6). A reação oxidativa via o par redox de superfície MO_{x+1}/MO_x (Equação 3) é muito mais seletiva que a reação envolvendo radicais hidroxila (Equação 6) (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).



2.3 Eletrodos utilizados para a degradação de compostos orgânicos

O material de eletrodo a ser utilizado na eletroxidação se constitui em um dos principais desafios da tecnologia eletroquímica, a ponto que muitos estudos viram a necessidade de avaliar a performance de diferentes eletrodos neste processo. Em geral, os diferentes tipos de ânodos foram classificados em duas grandes categorias: 1) o grupo dos que são “bons” electrocatalisadores da RDO, como a platina, os óxidos de irídio, rutênio, tântalo, titânio e seus óxidos mistos (ânodos dimensionalmente estáveis) e 2) o grupo dos que são “pobres” electrocatalisadores da RDO, abrangendo os ânodos de PbO_2 , SnO_2 (dopados ou não com antimônio ou flúor) e DDB (BOCK; MACDOUGALL, 2000; KAPAŁKA *et al.*, 2008). O mecanismo predominante para a primeira classe de electrocatalisadores é a oxidação direta (Figura 4(a)), já para segunda classe prevalece a oxidação indireta mostrada na Figura 4(b). A reação de eletroxidação via radical hidroxila e a RDO competem entre si, sendo assim, o segundo grupo reúne os eletrodos considerados promissores para as reações de oxidação de compostos orgânicos, por apresentarem as melhores eficiências e os menores consumos de energia.

KAPALKA e colaboradores (2008) classificaram alguns ânodos conforme seu poder oxidante em meio ácido, como mostrado na Tabela 1. Nesta tabela, os valores de potencial de oxidação, correspondente ao potencial de início da RDO, estão diretamente ligados ao sobrepotencial para a RDO e à entalpia de adsorção dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo. Observa-se que a capacidade do ânodo em oxidar compostos orgânicos aumenta com o aumento do sobrepotencial para a RDO e também é proporcional à menor entalpia de adsorção do radical $\bullet\text{OH}$, ou seja, quanto mais fraca for a interação entre o radical e a superfície, mais favorável será a reação de oxidação da matéria orgânica (Equação 5) em relação à RDO (Equação 6). Por outro lado, quanto maior a interação entre o radical $\bullet\text{OH}$ e o ânodo, mais favorecida será a RDO, como é o caso do ânodo de RuO_2 , que apresenta baixo poder oxidante.

Tabela 1 – Poder de oxidação de diferentes materiais de eletrodo utilizados no processo de eletroxidação de compostos orgânicos em meio ácido

Eletrodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial para a RDO / V	Tipo de adsorção para a espécie $\bullet\text{OH}$	Poder de oxidação do ânodo
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ (ADE- Cl_2)	1,4 – 1,7	0,18	Quimissorção do $\bullet\text{OH}$	
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (ADE- O_2)	1,5 - 1,8	0,25		
Ti-Pt	1,7 - 1,9	0,3		
Ti/ PbO_2	1,8 - 2,0	0,5		
Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$	1,9 - 2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2 - 2,6	1,3	Fisissorção do $\bullet\text{OH}$	

*ADE: ânodo dimensionalmente estável; RDO: reação de desprendimento de oxigênio.

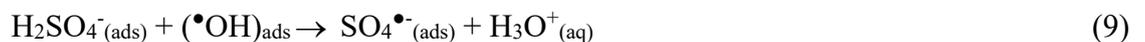
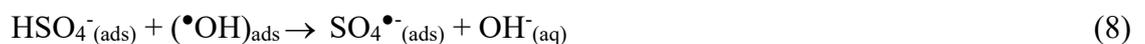
Fonte: Adaptado de KAPALKA *et al.* (2008).

Conclui-se, portanto, que os ânodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, PbO_2 e DDB são os melhores eletrodos para a eletroxidação de moléculas orgânicas. Apesar do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ apresentar bons resultados de eletroxidação, principalmente na oxidação de compostos fenólicos (KÖTZ *et al.*, 1991) e ser de baixo custo, ele se mostrou inviável do ponto de vista prático, devido à sua desativação após um curto período de uso, associado à formação de uma camada passivante de hidróxido na interface externa do óxido (MONTILLA *et al.*, 2004). Já o eletrodo de PbO_2 , apesar de também se mostrar promissor para oxidação de espécies orgânicas e ser baixo custo, possui uma cinética de reação mais lenta em relação aos demais e a sua estabilidade química é menor quando comparado ao DDB.

Por sua vez, o eletrodo de diamante dopado com boro é um dos melhores candidatos à oxidação de compostos orgânicos, devido à ampla janela de potencial de descarga de água e

sua capacidade de produzir radicais hidroxila fracamente adsorvidos, que podem fornecer uma oxidação rápida e eficiente (MARSELLI *et al.*, 2003). Além disso, este eletrodo é considerado altamente estável e resistente a produtos químicos, permitindo seu uso prolongado e justificando sua utilização, apesar de seu alto custo (AQUINO *et al.*, 2012; INIESTA, 2001; SCIALDONE *et al.*, 2008). A eficiência do DDB foi confirmada na degradação de muitos compostos orgânicos, como corantes (ANDRADE *et al.*, 2009; AQUINO *et al.*, 2012; LABIADH *et al.*, 2016), fenol (BRITTO-COSTA; RUOTOLO, 2012; INIESTA, 2001; SOUZA; RUOTOLO, 2013a,b; ZHAO *et al.*, 2008), efluentes do petróleo (GARGOURI *et al.*, 2014; SOUZA; RUOTOLO, 2013a), pesticidas (FARINOS; RUOTOLO, 2017; FLOX *et al.*, 2006; LEBIK-ELHADI *et al.*, 2018); antibióticos (CARNEIRO *et al.*, 2018; HAIDAR *et al.*, 2013), entre outros.

Além disso, os eletrodos de DDB são capazes de gerar outras espécies oxidantes como O_3 , H_2O_2 e $S_2O_8^{2-}$ (íon persulfato), dependendo da composição do eletrólito suporte utilizado. Essas espécies oxidantes irão reagir com os poluentes no seio da solução, auxiliando na oxidação dos compostos orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009), porém seu poder oxidante é muito menor que o do radical hidroxila. Quando é utilizado Na_2SO_4 ou H_2SO_4 como eletrólito suporte, o íon sulfato é oxidado para produzir um forte oxidante, o íon persulfato, o qual pode ocorrer em duas etapas: a oxidação direta de um elétron do radical SO_4^{2-} a $SO_4^{\bullet-}$ na superfície do DDB (Equação 7), ou pela reação de HSO_4^- ou H_2SO_4 com o radical hidroxila (Equações 8 e 9, respectivamente) e posteriormente a recombinação de dois radicais $SO_4^{\bullet-}$ para produzir o persulfato no meio reacional (Equação 10) (CAÑIZARES *et al.*, 2009; DAVIS *et al.*, 2014).



2.4 Modelo cinético e efeito da corrente e da vazão sobre processos de eletroxidação

KAPAŁKA e colaboradores (2008) desenvolveram um modelo cinético que descreve a mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos em meio aquoso. Devido à complexidade das reações envolvidas, os autores consideraram algumas hipóteses simplificadoras:

- i) a adsorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo é negligenciável. Isso é possível trabalhando em potenciais de eletrodo na região de descarga da água, no caso do DDB, entre 2,2 e 2,6 V vs. EPH, ou aplicando-se densidades de corrente acima de 5 mA cm^{-2} (PANIZZA *et al.*, 2008);
- ii) todas as espécies orgânicas possuem o mesmo coeficiente de difusão (D);
- iii) a velocidade da reação de mineralização dos compostos orgânicos é rápida e é controlada pelo transporte de massa dessas espécies até a superfície do eletrodo. Portanto, a velocidade do processo independe da natureza do poluente.

Dessa forma, pode-se definir a corrente limite do sistema para a degradação da matéria orgânica, pela Equação 11, como sendo:

$$I_{\text{lim}}(t) = n F k_m A C(t) \quad (11)$$

onde $I_{\text{lim}}(t)$ é a corrente limite (A) em determinado tempo t (s), n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), k_m o coeficiente de transporte de massa (m s^{-1}), A a área do eletrodo (m^2) e $C(t)$ a concentração das espécies orgânicas no tempo t (s) da eletrólise (mol m^{-3}).

KAPALKA e colaboradores (2008) também definiram o parâmetro adimensional de corrente, α (Equação 12), como sendo a razão entre a densidade de corrente aplicada (i_{apl}) e a densidade de corrente limite inicial (i_{lim}^0), calculada a partir do valor de $C_0(t = 0)$.

$$\alpha = \frac{i_{\text{apl}}}{i_{\text{lim}}^0} \quad (12)$$

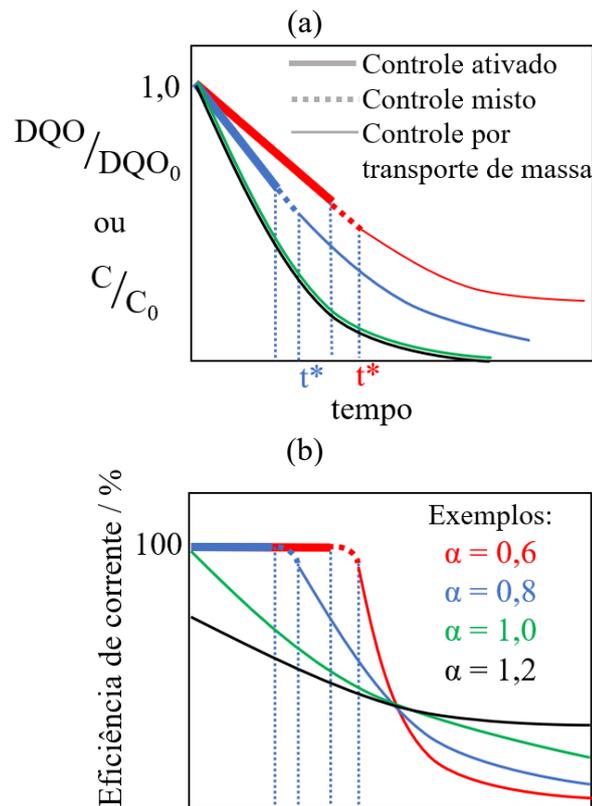
A Figura 6 ilustra uma representação esquemática do comportamento típico da DQO (ou da concentração normalizada) e da eficiência de corrente, em função do tempo de eletrólise. Dependendo da densidade de corrente aplicada em um processo galvanostático, três diferentes regimes de operação podem ser identificados: controle por transporte de carga (controle ativado), controle misto e controle por transporte de massa, como ilustrado na Figura 6(a).

O primeiro ocorre quando $i_{\text{apl}} < i_{\text{lim}}$, ou seja, $\alpha < 1$. Neste caso o processo eletroquímico apresenta altas eficiências de corrente ($\sim 100\%$), pois toda a carga fornecida reage imediatamente com a molécula orgânica ou é utilizada para a eletrogeração de espécies oxidantes (Figura 6(b)). A concentração de DQO decresce linearmente com o tempo, segundo

uma cinética de ordem zero e, neste caso, o processo independe da concentração de espécies orgânicas presentes na solução.

O valor de i_{lim} depende do tempo, já que a concentração diminui ao longo do processo. Assim, em um dado instante, t^* , a corrente aplicada se iguala à corrente limite do sistema ($\alpha = 1$) e o processo fica sobre controle tanto do transporte de carga, quanto do transporte de massa. Em pouco tempo, a corrente aplicada passa a ser maior que a corrente necessária para oxidação de toda molécula orgânica ($\alpha > 1$) e a reação passa a ser controlada pelo transporte de massa. Neste caso, começam a surgir reações secundárias competitivas, como a RDO, causando uma diminuição gradativa da eficiência de corrente ao longo do tempo. O regime de decaimento da concentração de DQO segue uma tendência exponencial para $\alpha \geq 1$.

Figura 6 – Representação esquemática do comportamento típico da DQO ou concentração normalizada (a) e da eficiência de corrente (b) em função do tempo de eletrólise. C_0 é a concentração inicial do composto orgânico. t^* é o tempo de transição entre os regimes de controle ativado e controle por transporte de massa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O uso desse modelo cinético facilita a otimização da densidade de corrente a ser aplicada, com o objetivo de diminuir as perdas de eficiência com aplicação de correntes muito além da corrente limite.

No caso dos processos controlados por transporte de massa, uma forma de contornar o problema da perda de eficiência foi proposta por PANIZZA *et al.* (2008), através da aplicação de corrente modulada, que consiste em programar a corrente aplicada de forma que ela seja mantida sempre igual à corrente limite, que é a condição que maximiza simultaneamente a cinética do processo e a eficiência de corrente. O processo ocorrendo abaixo da corrente limite (controle por transferência de carga) tem uma cinética inferior à máxima possível, enquanto os processos operando acima da corrente limite (controle por transferência de massa) apresentam uma baixa eficiência de corrente.

Os efeitos da corrente e da vazão no processo de eletroxidação estão diretamente ligados aos regimes mencionados acima. Quando o processo está sob o controle do transporte de massa, a condição de turbulência fluidodinâmica (sob o estudo da vazão ou velocidade de escoamento) causam uma melhoria no coeficiente de transporte de massa das espécies orgânicas até a superfície do eletrodo, favorecendo a reação com os radicais hidroxila eletrogerados próximos à superfície; conseqüentemente, a cinética de oxidação dos compostos orgânicos e a eficiência de corrente do processo melhoram. Além disso, neste regime, a velocidade de eletroxidação não é controlada pela corrente aplicada, o que significa que a aplicação de correntes mais altas não afeta a oxidação do composto orgânico, mas resultam em menores eficiências de corrente devido às reações parasitas como a RDO. Por outro lado, quando o processo está sob o controle ativado, as condições fluidodinâmicas não afetam a cinética de degradação, ao passo que o aumento da corrente aplicada leva a uma maior remoção do poluente orgânico, ou seja, pode diminuir o tempo de tratamento (COMNINELLIS *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015; SCIALDONE *et al.*, 2010).

Além do aumento na velocidade de escoamento do eletrólito, algumas técnicas são empregadas visando aumentar a taxa de transporte de massa, tais como: uso de eletrodos porosos, borbulhamento de gás, uso de defletores e introdução de promotor de turbulência (ANGLADA *et al.*, 2009). VEROLI (2017) avaliou a influência do promotor de turbulência inserido no interior de um reator eletroquímico, na eletroxidação do paracetamol aplicando as condições ótimas de operação (100 mA cm⁻², 50 °C e pH 7). Com o uso do promotor, os valores da constante de mineralização aumentaram de 0,0118 min⁻¹ para 0,0295 min⁻¹, enquanto os valores de consumo energético para remoção de 80% de COT diminuíram de 365 kWh kg⁻¹ para 209 kWh kg⁻¹. FARINOS *et al.* (2017) e FARINOS e RUOTOLO (2017) utilizaram um eletrodo tridimensional de PbO₂ depositado sobre carbono vítreo reticulado na descoloração do corante Azul Reativo 19 e na degradação eletroquímica do herbicida glifosato, respectivamente. Os autores verificaram que a matriz tridimensional além de proporcionar uma maior área

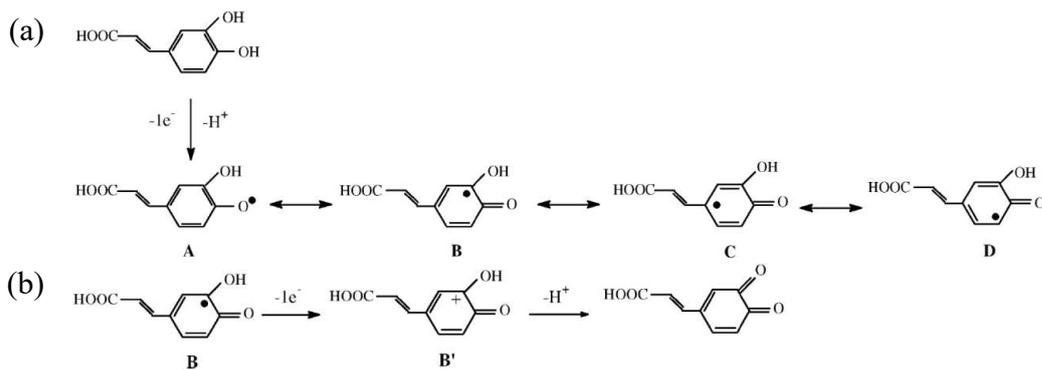
superficial específica, também contribuiu para a melhoria do transporte de massa devido à turbulência hidrodinâmica proporcionada pela matriz porosa.

2.5 Mecanismo de oxidação eletroquímica do ácido cafeico

Muitos autores têm estudado a oxidação do ácido cafeico, para algum interesse em específico, seja a avaliação de suas propriedades antioxidantes ou a sua remoção dos corpos d'água, tanto pela via química (FULCRAND *et al.*, 1994; JOHN *et al.*, 1990; NAHRSTEDT *et al.*, 1990) quanto eletroquímica (AMADELLI *et al.*, 2000; GIACOMELLI *et al.*, 2002; HAPIOT *et al.*, 1996; MASEK, 2016; ROBLEDO *et al.*, 2016; THANGAVELU *et al.*, 2017).

O mecanismo de oxidação eletroquímica do ácido cafeico foi investigado por TRABELSI e colaboradores (2004) em duas etapas: 1) estudo voltamétrico em eletrodo de disco de ouro e 2) eletroxidação galvanostática (12 mA cm^{-2}) de ácido cafeico ($0,8 \text{ mmol L}$) em meio ácido ($\text{pH} = 2$) e utilizando uma célula de dois compartimentos com ânodo de Ta/PbO₂. As análises quantitativas do AC e dos seus produtos intermediários foram realizadas via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Inicialmente, estes autores propuseram o mecanismo de oxidação do AC, representado na Figura 7, em que são formadas quatro formas mesoméricas de radicais fenoxi (A a D, Figura 7(a)). O radical B é o mais estável e sofre rapidamente uma segunda transferência eletrônica levando ao carbocátion B', que por sua vez, é desprotonado formando o ácido 3,4-dioxocinâmico, também conhecido como ácido cafeico *o*-quinona ou cafeoquinona, como primeiro produto da oxidação (Figura 7(b)). Outros autores também identificaram a formação dessa estrutura quinônica nas primeiras etapas de oxidação (AMADELLI *et al.*, 2000; GIACOMELLI *et al.*, 2002; HAPIOT *et al.*, 1996; MASEK, 2016; ROBLEDO *et al.*, 2016; THANGAVELU *et al.*, 2017).

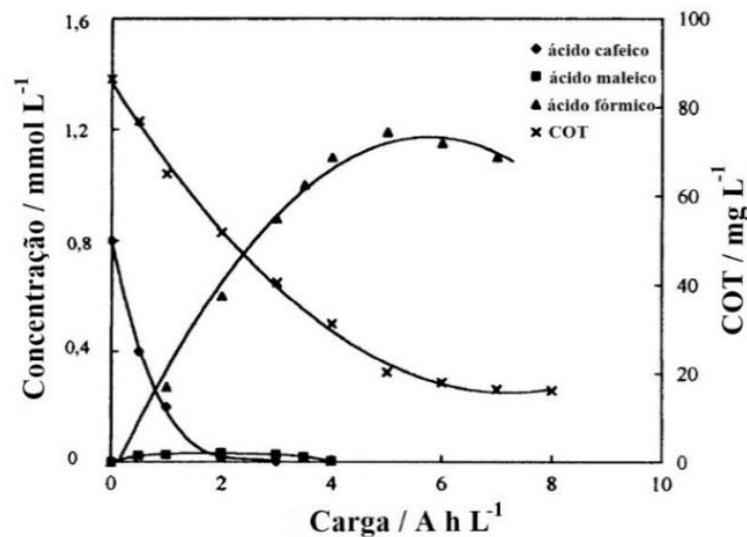
Figura 7 – Mecanismo de eletroxidação do ácido cafeico sobre óxido de ouro: (a) formação dos radicais fenoxi e (b) desprotonação adicional para formação do ácido 3,4-dioxocinâmico.



Fonte: TRABELSI *et al.* (2004).

A eletroxidação do AC utilizando o ânodo Ta/PbO₂ levou principalmente à formação dos ácidos maleico e fórmico e, em concentração muito baixa, o ácido oxálico, como pode ser observado na Figura 8. O AC foi completamente eliminado após o fornecimento de uma carga de 3 A h L⁻¹, com uma redução de 80% do carbono orgânico total após 6 A h L⁻¹. A reação ocorreu segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, indicando que o processo é limitado pelo transporte de massa.

Figura 8 – Concentração de ácido cafeico, maleico e fórmico e COT durante a eletrólise de uma solução de ácido cafeico utilizando ânodo de Ta/PbO₂ (10 cm²). C_{AC,0} = 0,8 mmol L⁻¹; Eletrólito suporte: H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ (pH = 2); *i*_{apl} = 12 mA cm⁻²; T = 65 °C.



Fonte: Adaptado de TRABELSI *et al.* (2004).

Apesar das diversas vantagens do tratamento eletroquímico já citadas, o alto consumo energético desta tecnologia ainda é uma questão desafiadora, devido à perda de eficiência de corrente à medida que a concentração dos compostos orgânicos diminui durante a eletrólise (AQUINO *et al.*, 2014; KAPALKA *et al.*, 2008; RAJKUMAR *et al.*, 2005). Como forma de superar esse problema, nesta dissertação será abordado um estudo sobre a técnica de corrente modulada, ou seja, o controle da corrente aplicada de forma a mantê-la sempre próxima à corrente limite do processo (BRITTO-COSTA; RUOTOLO, 2011; PANIZZA *et al.*, 2008; URTIAGA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013), com o objetivo de aumentar a eficiência de mineralização e, conseqüentemente, diminuir o consumo energético. Além disso, será mostrado que, manipulando as variáveis do processo que afetam a transferência de massa (velocidade de escoamento) e de elétrons (densidade de corrente), também é possível minimizar o consumo de energia melhorando a taxa de reação e a eficiência de mineralização.

Diante das perspectivas apontadas e tendo como base os estudos relatados na literatura para a eletroxidação de compostos fenólicos, foram estabelecidas as condições experimentais utilizadas neste trabalho, por exemplo, no que diz respeito ao tipo e concentração de eletrólito suporte aplicado, os tipos de intermediários investigados, a concentração do eletrólito que simulava o efluente real, entre outras. O efluente do processamento por via úmida do café foi escolhido devido à importância econômica do setor e o impacto ambiental desses efluentes.

Após uma revisão bibliográfica minuciosa, verificou-se que não há trabalhos que avaliaram a eletroxidação do ácido cafeico utilizando o ânodo de DDB em reator eletroquímico de fluxo. Dessa forma, foram estabelecidos os objetivos gerais e específicos descritos a seguir.

2.6 Objetivos geral e específicos

O objetivo deste trabalho foi estudar a eletroxidação do ácido cafeico como molécula-modelo para o efluente oriundo da indústria de processamento do café, entre outras indústrias, utilizando eletrodo de DDB em reator eletroquímico de fluxo. A fim de que o objetivo fosse alcançado, foram adotados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar como os parâmetros operacionais α (relacionado à densidade de corrente) e velocidade de escoamento (u) afetam o transporte de carga e o transporte de massa, respectivamente, na cinética de mineralização e degradação do ácido cafeico;
- Identificar e quantificar alguns possíveis intermediários reacionais e estudar o efeito de α e u na cinética de formação e oxidação destas espécies;
- Avaliar a influência de α e u sobre a eficiência de mineralização e o consumo energético do processo de eletroxidação do ácido cafeico;
- Analisar o processo através do controle da corrente aplicada (corrente modulada) e comparar com o processo galvanostático;
- Avaliar a eletroxidação de efluente real da indústria do café utilizando o processo com corrente modulada.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

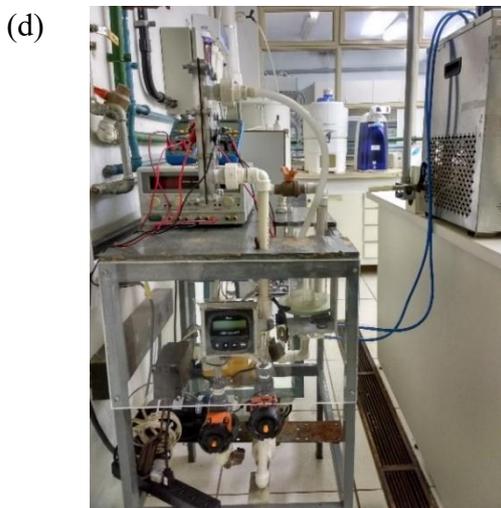
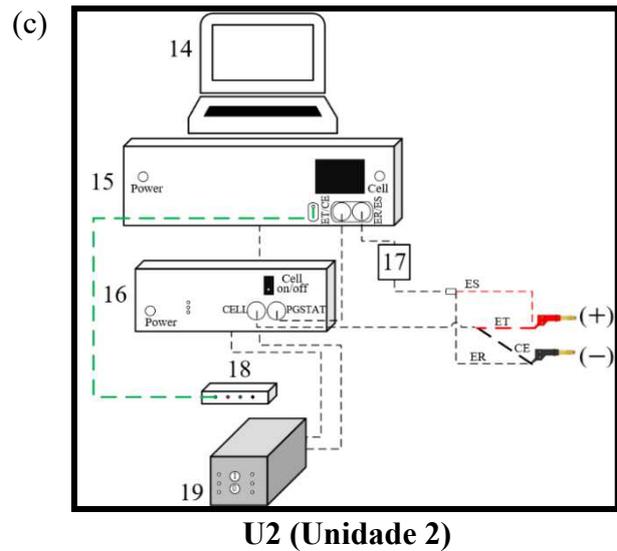
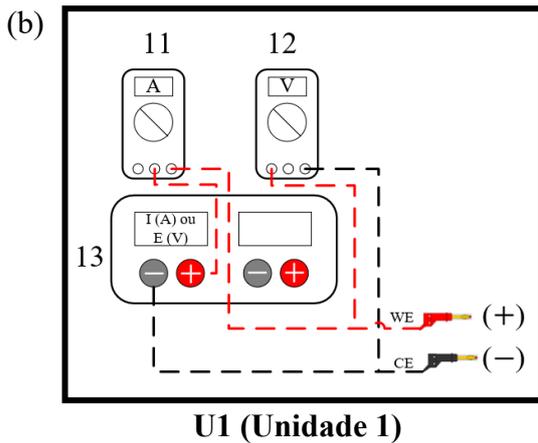
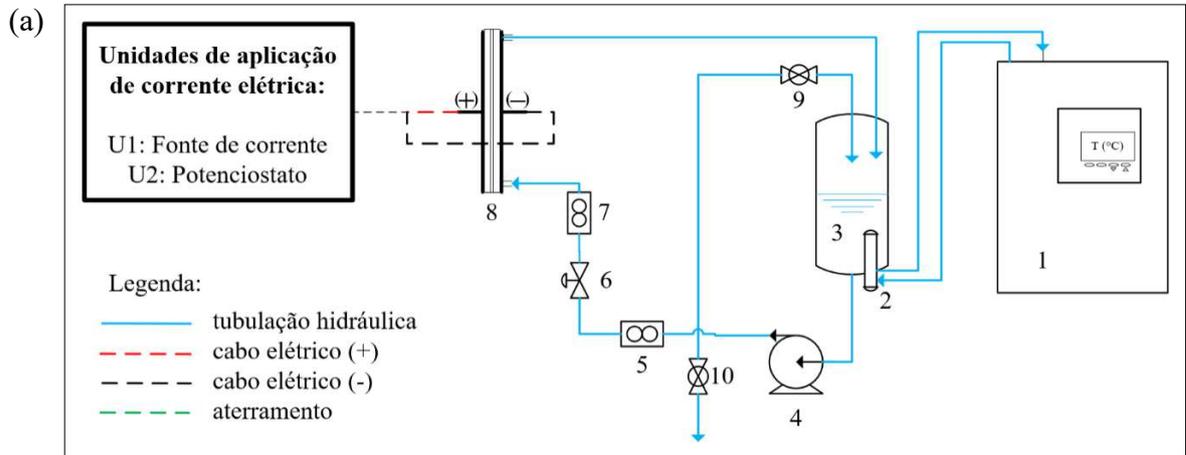
Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos que foram utilizados para a realização deste trabalho, em especial, a preparação do eletrólito, o reator eletroquímico e seus aspectos construtivos, além dos procedimentos experimentais, as metodologias analíticas e tratamento de dados empregados.

3.1 Sistema experimental e reator eletroquímico

Os ensaios de eletroxidação galvanostática das soluções contendo ácido cafeico foram realizados em um sistema eletroquímico de fluxo composto por reator eletroquímico, fonte de corrente elétrica (Minipa, modelo MPC-3006D), reservatório para o eletrólito, banho termostático (Quemis, modelo Q214M2), rotâmetro (Dwyer, modelo LFMA) e bomba centrífuga (Bomax, modelo NH-150PS-T), conforme representado nas Figuras 9(a) e (b) e a fotografia da Figura 9(d). O sistema experimental utilizado para os ensaios de eletroxidação aplicando-se corrente modulada está representado nas Figuras 9(a) e (c) e pela fotografia da Figura 9(e). Esses sistemas se diferenciavam, basicamente, pela substituição da fonte de corrente (Unidade 1) por um potenciostato (Autolab, modelo PGSTAT 30), denominado de Unidade 2, para o controle da corrente aplicada. O potenciostato foi acoplado a um *booster* de corrente de 10 A (Autolab, modelo BSTR10A), que permitia a aplicação de correntes mais elevadas.

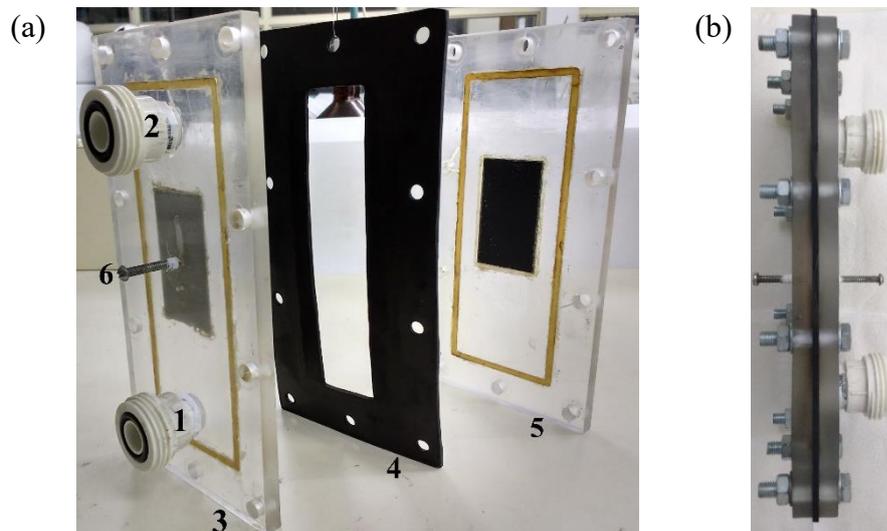
Um eletrodo de diamante dopado com boro (4.500 ppm), sobre substrato de nióbio (2,0 mm de espessura), com dimensões 4,0 cm x 7,0 cm adquirido da EUT GmbH (Einlenburg, Alemanha), foi utilizado como ânodo. O filme de diamante do eletrodo tinha uma espessura de 5 μm , com homogeneidade de +/- 10%, conferindo uma resistência ôhmica total de 20 $\text{m}\Omega$ cm.

Figura 9 – Representação esquemática do sistema eletroquímico em fluxo (a) utilizado na eletroxidação do ácido cafeico, aplicando o processo galvanostático (b e d (fotografia)) e com corrente modulada (c e e (fotografia)): 1) banho termostático; 2) trocador de calor; 3) reservatório de eletrólito; 4) bomba centrífuga; 5) rotâmetro com leitor digital; 6) válvula diafragma para controle da vazão; 7) rotâmetro; 8) reator eletroquímico; 9) válvula do by-pass; 10) válvula para esgotamento do líquido no sistema; 11) amperímetro; 12) voltímetro; 13) fonte de corrente elétrica constante; 14) computador; 15) potenciostato; 16) *booster* de corrente até 10 A; 17) amplificador diferencial; 18) célula dummy; 19) nobreak.



O reator eletroquímico, mostrado na Figura 10, era composto por duas placas de acrílico justapostas, contendo de um lado o ânodo de DDB e do outro o cátodo de aço inoxidável (AISI 316), ambas separadas por uma placa de borracha (espessura de 0,3 cm) vazada situada na parte central, formando o canal de escoamento do eletrólito, com dimensões de 4 cm x 18 cm. A área geométrica dos eletrodos e a distância entre eles eram de 28 cm² e 0,3 cm, respectivamente; portanto, a área da seção transversal (A_{ST}) era de 1,2 cm². A montagem do reator era realizada justapondo-se todas essas peças e prendendo-as com porcas e parafusos. A solução eletrolítica era introduzida na parte inferior do reator e o deixava na parte superior, retornando ao reservatório, em um circuito fechado. Dois multímetros foram usados nos processos galvanostáticos, um para efetuar um ajuste mais preciso da corrente aplicada no processo e outro para medir o potencial de célula ao longo da eletrólise, cujos valores foram utilizados para o cálculo do consumo energético.

Figura 10 – Fotografia do reator eletroquímico aberto (a) e fechado (b), utilizado nos procedimentos de eletroxidação: 1) entrada e 2) saída do eletrólito; 3) placa com cátodo de aço inox embutido; 4) placa vazada de borracha para escoamento do eletrólito; 5) placa com ânodo de DDB e 6) contato elétrico.



3.2 Procedimentos experimentais

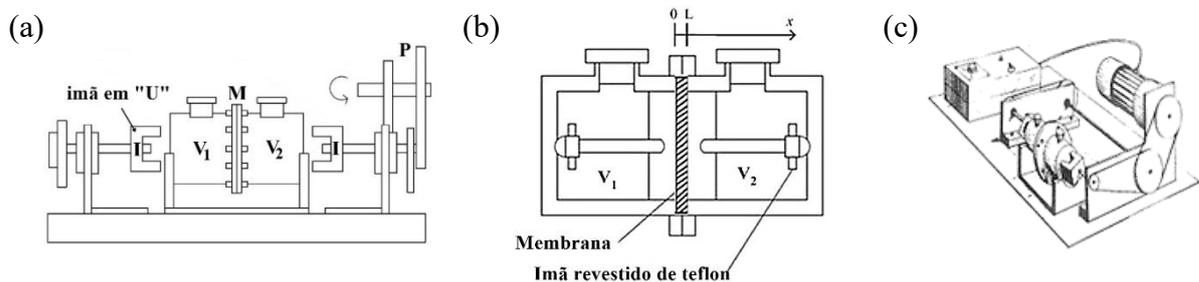
3.2.1 Preparação do eletrólito contendo ácido cafeico

As soluções foram preparadas dissolvendo-se uma massa pré-determinada de ácido cafeico ($\geq 98\%$ HPLC, Sigma-Aldrich) em uma solução 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (eletrólito suporte) com auxílio de um ultrassom (Unique, UltraCleaner 1400). Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada (sistema Milli-Q[®] Millipore - 18,2 M Ω cm).

3.2.2 Determinação do coeficiente de difusão do ácido cafeico

O coeficiente de difusão da solução de ácido cafeico na presença de ácido sulfúrico foi determinado utilizando uma célula de diafragma desenvolvida por GUBULIN e TOBINAGA (1990), ilustrada na Figura 11. A célula é constituída por dois compartimentos (V_1 e V_2), de mesmo volume (50 mL), separados por uma membrana de acetato de celulose (M) com 0,45 μm de diâmetro de poro e fixada entre flanges. Dentro de cada compartimento há um imã recoberto por teflon, em paralelo com outro imã externo (I) no formato de “U”, ligado por um semi-eixo a uma polia. As polias (P) são conectadas a duas outras polias nas extremidades do eixo paralelo à célula, conforme a Figura 11(c). Uma delas recebe a transmissão do movimento de um motor de corrente contínua e tensão máxima de 12 V. Conectado a esse motor tem-se uma fonte de tensão variável, que permite variar e selecionar a velocidade de agitação das soluções.

Figura 11 – Representação da célula de diafragma utilizada para a medida do coeficiente de difusão: (a) visão externa lateral; (b) visão interna e (c) visão geral.



Fonte: Adaptado de PRADO; RUOTOLO (2016).

O procedimento experimental consistiu das seguintes etapas: (1) preenchimento simultâneo dos compartimentos com soluções contendo ácido cafeico em duas concentrações diferentes (0,11 e 0,28 mmol L^{-1}) em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} ; (2) seleção da velocidade dos agitadores através da fonte de tensão variável; (3) início e manutenção da agitação das soluções durante um determinado intervalo de tempo (15 min); (4) coleta das amostras de ambos compartimentos para análise das concentrações via absorvância (291 nm), usando um espectrofotômetro. A velocidade de rotação utilizada nesta célula foi de ~ 465 rpm, com o objetivo de minimizar o efeito da camada limite hidrodinâmica, tornando-a desprezível em comparação à espessura da membrana porosa. De posse das concentrações ou das absorvâncias, determinou-se o coeficiente de difusão do ácido cafeico utilizando a Equação 13. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\ln \left[\frac{c_f^1 - c_f^2}{c_0^1 - c_0^2} \right] = -\beta D t \quad (13)$$

Nesta equação, c_f e c_0 são as concentrações (ou absorvâncias) finais e iniciais da espécie que se deseja medir o coeficiente de difusão (D), β a constante de célula e t o tempo do experimento (15 min). Os índices 1 e 2 sobrescritos referem-se aos compartimentos da célula de difusão, ilustrada na Figura 11.

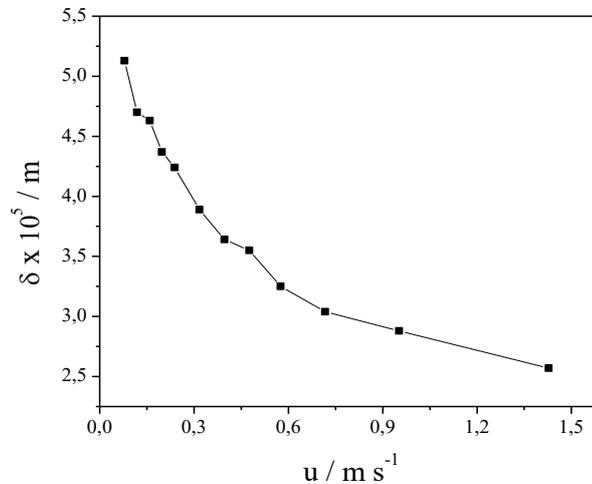
A constante de célula β foi obtida utilizando-se soluções de cloreto de potássio (KCl) com concentrações 0,2 e 0,5 mol L⁻¹, cujo coeficiente de difusão é conhecido na literatura, sendo igual a $1,994 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ (LIDE, 2005). Seguiu-se o procedimento experimental descrito anteriormente e, aplicando-se a Equação 13, com os valores iniciais e finais de condutividade das soluções (medidas através de um condutivímetro da Mettler Toledo, modelo SevenCompact S230), determinou-se o valor de β .

3.2.3 Determinação das correntes limites do processo

SOUZA (2012) caracterizou o reator eletroquímico (Figura 10) determinando a espessura da camada limite difusiva (δ) em função da velocidade de escoamento (u), cujos dados estão reproduzidos na Figura 12. Os valores de δ foram determinados fazendo-se circular pelo reator (Figura 10) um eletrólito contendo 1 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆, 10 mmol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆ e 1 mol L⁻¹ de Na₂CO₃ (GRIFFITHS *et al.*, 2005). A vazão era ajustada no valor desejado e, posteriormente, eram realizadas voltametrias utilizando um potenciostato. A partir dos voltamogramas do sistema ferri/ferrocianeto foram obtidas as correntes limites em função das diferentes velocidades de escoamento (u) e, dessa forma, utilizando-se a Equação 11, obtinha-se o coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da velocidade. Em seguida, utilizando a Equação 14, e conhecendo-se o coeficiente de difusão do Fe(CN)₆³⁻ ($D = 6,4 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹), obtinha-se a curva de δ em função de u .

$$\delta = D/k_m \quad (14)$$

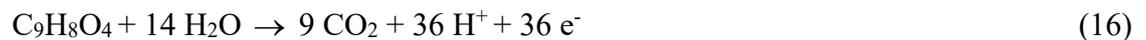
Figura 12 – Espessura da camada limite difusiva δ em função da velocidade de escoamento para o reator da Figura 10.



Fonte: SOUZA (2012).

A partir do valor médio de D determinado através da célula de difusão e os valores de δ , foram então calculados os valores de k_m e i_{lim}^0 (densidade de corrente limite inicial) do ácido cafeico, para as velocidades de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ (vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$) e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$). Os valores de i_{lim}^0 foram calculados utilizando a Equação 15, considerando a quantidade de mols de elétrons necessários para a total mineralização, determinado pelo balanceamento estequiométrico da Equação 16.

$$i_{lim}^0 = 36 F k_m [\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]_0 \quad (15)$$



3.2.4 Eletroxidação galvanostática do ácido cafeico

Com o objetivo de verificar a influência da densidade de corrente no processo de eletroxidação, foi proposta a utilização de cinco valores do parâmetro adimensional α (Equação 12) iguais a 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2. Os valores de densidade de corrente e corrente aplicada no processo, para cada uma das velocidades de escoamento, são mostrados na Tabela 2. Os valores de $\alpha < 1$ foram estipulados para o sistema operar inicialmente em regime de transferência de carga, enquanto que para $\alpha = 1,2$ o processo já iniciava em regime de transporte de massa. Dessa forma, o estudo de α visava entender até que ponto é vantajoso trabalhar com menores valores de corrente para se obter um menor consumo energético, uma

vez que o tempo de processo pode se tornar demasiadamente prolongado. Ou então, até que ponto é interessante reduzir o tempo de processo aplicando-se correntes maiores, mas em detrimento da eficiência de corrente e consequente aumento do consumo de energia. Em outras palavras, a finalidade da utilização do parâmetro α é o estudo do tempo em que o processo opera controlado pelos regimes de transporte de carga e/ou de massa, que, por sua vez, tem influência direta sobre a cinética, a eficiência e consumo energético do processo de eletroxidação, conforme representado na Figura 6.

Tabela 2 – Valores de velocidade de escoamento, corrente limite e corrente aplicada no processo de eletroxidação galvanostática do ácido cafeico

Velocidade de escoamento ($u / \text{m s}^{-1}$)	$\alpha = \frac{i_{apt}}{i_{lim}^0}$	$i_{lim}^0 / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{apt} / \text{mA cm}^{-2}$	I_{apt} / A
0,21	0,4	25,6	10,2	0,29
	0,6		15,3	0,43
	0,8		20,5	0,57
	1,0		25,6	0,72
	1,2		30,7	0,86
1,11	0,4	40,0	16,0	0,45
	0,6		24,0	0,67
	0,8		32,0	0,90
	1,0		40,0	1,12
	1,2		48,0	1,34

Antes de se iniciar cada ensaio de degradação do composto orgânico, realizou-se a limpeza do sistema em fluxo circulando-se água destilada e deionizada. Já o eletrodo de DDB foi submetido a um pré-tratamento anódico em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} durante 10 min para a limpeza das impurezas adsorvidas na superfície (SUFFREDINI *et al.*, 2004). Após o pré-tratamento, o reator foi lavado novamente com água deionizada.

Para o estudo da eletroxidação do ácido cafeico, utilizou-se um eletrólito sintético que simulava um efluente da indústria de café, contendo 200 mg L^{-1} de ácido cafeico, sendo este valor próximo ao encontrado em um efluente real por TORRES *et al.* (2016), correspondente à 233 mg L^{-1} de compostos fenólicos. Como eletrólito suporte foi utilizado H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, que permitia a solubilização do ácido cafeico e proporcionava uma condutividade de $\sim 25,0 \text{ mS cm}^{-1}$ e pH $\sim 1,3$. Esse valor de pH (obtido através de um pHmetro da Metrohm, modelo 827 pHlab) se manteve praticamente constante ao longo de todos os ensaios. O experimento consistiu em se fazer circular pelo sistema o volume de 1,4 L de eletrólito até que a temperatura de operação, mantida na faixa de $27\text{-}32 \text{ }^\circ\text{C}$, se estabilizasse. O volume de eletrólito foi mantido

constante para todos os experimentos, fornecendo uma relação área de eletrodo por volume de eletrólito de $20 \text{ cm}^2 \text{ L}^{-1}$. As eletrólises foram realizadas durante 8 h, aplicando-se os valores de densidade de corrente e velocidade de escoamento descritos na Tabela 2. Em determinados intervalos de tempo pré-selecionados (0, 15, 30, 60, 120, 240, 360 e 480 min) foram obtidos dados de potencial de célula, como também, retiradas alíquotas da solução para análise de COT, espectroscopia (na faixa de 190 a 400 nm) e determinação das concentrações do ácido cafeico e de possíveis intermediários.

3.2.5 Eletroxidação do ácido cafeico em condições de corrente modulada

Uma melhoria do processo de eletroxidação do ácido cafeico foi considerada através da modulação da corrente aplicada ao longo da eletrólise, também chamada de eletrólise em múltiplos passos de corrente. O objetivo foi diminuir as perdas de eficiência decorrentes da aplicação de correntes muito além da corrente limite, quando o processo atinge baixas concentrações dos compostos orgânicos, minimizando assim o consumo de energia. O método consiste em ajustar a corrente aplicada durante a eletrólise de maneira a mantê-la sempre próxima ao valor limite, ou seja, $i_{apl}(t) = i_{lim}(t)$ (BRITTO-COSTA; RUOTOLO, 2011; PANIZZA *et al.*, 2008; URTIAGA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013).

Para aplicar a expressão da corrente limite (Equação 11), foi considerado a cinética de controle por transferência de massa, ou seja, quando a taxa de reação depende da concentração de ácido cafeico ao longo do tempo (Equação 17). Substituindo a Equação 17 na Equação 11, obtém-se a expressão da corrente aplicada modulada em função do tempo de eletrólise (Equação 18).

$$C_{AC}(t) = C_{AC,0} \exp\left(-\frac{k_m A}{V} t\right) \quad (17)$$

$$I_{apl}(t) = n F k_m A C_{AC,0} \exp\left(-\frac{k_m A}{V} t\right) \rightarrow I_{apl}(t) = 1,12 \exp(-2,08 \times 10^{-4} t) \quad (18)$$

Nestas equações, $C_{AC}(t)$ é a concentração de ácido cafeico em determinado tempo t (s) da eletrólise (mol m^{-3}), n o número de elétrons envolvidos na mineralização do ácido cafeico ($36 e^-$), F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), k_m o coeficiente de transporte de massa ($1,04 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$), A a área do eletrodo ($2,8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$), V o volume do eletrólito ($1,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) e I_{apl} a corrente aplicada (A).

Neste estudo foram realizados dois experimentos: o primeiro, com a modulação da corrente aplicada durante 12 h de eletrólise e o segundo, aplicando a corrente modulada durante 3 h de eletrólise e, em seguida, aplicando uma corrente constante de 0,12 A por mais 9 h de reação. O ajuste da corrente aplicada foi realizado utilizando um potenciostato, gerenciado pelo software Autolab[®] Nova 2.1.3 (Figura 9(c)), na qual I_{apl} era reduzida a cada 60 s. Dessa forma, a corrente aplicada inicialmente, em ambos ensaios, partia de 1,12 A (40 mA cm^{-2}) e era modulada até 0,14 mA ($5 \mu\text{A cm}^{-2}$), no primeiro experimento, e até 0,12 A ($4,3 \text{ mA cm}^{-2}$), no segundo experimento. Em ambos os casos, utilizou-se a velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$ e seu respectivo valor de k_m ($1,04 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$), determinado pela célula de difusão (Equação 14). O sistema experimental e o reator eletroquímico utilizados foram os mesmos utilizados nos processos galvanostáticos (Figuras 9(a) e 10, respectivamente), no entanto, substituindo-se a fonte de corrente constante por um potenciostato (Figura 9(c)). As condições experimentais também foram as mesmas ($C_{AC,0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 27\text{-}32 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$). Antes de cada ensaio foi realizado o pré-tratamento anódico do eletrodo de DDB como descrito no item 3.2.4. O monitoramento das eletrólises foi realizado através da análise da concentração de COT. O processo de eletroxidação com corrente modulada, então, foi investigado e comparado com o processo realizado no modo galvanostático, quando foi utilizado o mesmo valor de u ($1,11 \text{ m s}^{-1}$) e $\alpha = 1,0$ ($I_{apl} = I_{lim}^0 = 1,12 \text{ A}$; Tabela 2).

3.2.6 Eletroxidação de um efluente real

O efluente real utilizado nos ensaios era um resíduo da desmucilagem do processamento por via úmida do café *Aranãs* (safra de junho/2018), proveniente da lavoura da Agência de Inovação do Café (InovaCafé), pertencente à Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Minas Gerais. Antes da eletroxidação, a água residuária foi centrifugada à 10.000 rpm por 10 min (utilizando uma centrífuga Hettich, modelo Rotina 380) e filtrada a vácuo (utilizando uma bomba de vácuo Marconi, modelo MA053) para garantir a remoção dos sólidos suspensos. Posteriormente, foi armazenada a $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

A eletroxidação do efluente real foi realizada utilizando o sistema das Figuras 9(a) e (c) e o reator eletroquímico da Figura 10, através do controle da corrente aplicada. Utilizou-se a velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$. Como critério para se estabelecer o valor de $I_{apl}(t)$ (Equação 18), considerou-se a conversão de todo o COT do efluente real como sendo ácido cafeico. Este critério foi adotado devido ao fato de se desconhecer a concentração de ácido

cafeico no efluente e por não se dispor de dados relativos à DQO do efluente e também da expressão da corrente limite em função da DQO. Como a concentração do efluente real era muito elevada (Tabela 3), o mesmo foi diluído 8,2 vezes, a fim de permitir a aplicação de uma corrente inicial próxima de 8,0 A (286 mA cm^{-2}), o que poderia ser feito utilizando-se o *booster* de corrente do potenciostato. Aplicou-se uma corrente modulada durante 3 h de eletrólise (I_{apl} era reduzida a cada 60 s) e, em seguida, a corrente foi mantida constante em 0,84 A (30 mA cm^{-2}) por mais 9 h de reação. Antes de cada ensaio foi realizado o pré-tratamento anódico do eletrodo de DDB conforme descrito no item 3.2.4. O volume de eletrólito utilizado foi de 1,4 L e a temperatura foi mantida na faixa de 27-32 °C. O monitoramento da eletrólise foi realizado através da análise da concentração de COT e de compostos fenólicos totais (CFT).

Na Tabela 3 são mostradas algumas características físico-químicas do efluente real antes (após o pré-tratamento) e após a diluição. Devido à baixa condutividade do efluente foi adicionado H_2SO_4 até uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte). A análise de turbidez foi realizada em um colorímetro Hach (modelo DR/890), já pré-calibrado com um padrão primário de formazina.

Tabela 3 – Características físico-químicas da água residuária do café antes (após o pré-tratamento) e após a diluição

Parâmetros	Valores após pré-tratamento	Valores após diluição de 8,2 x e adição do eletrólito suporte
pH	3,05	1,3
Condutividade / mS cm^{-1}	3,7	22,2
Turbidez / UNT	150	12
$\text{COT}_0 / \text{mg L}^{-1}$	~11.029	1.345
Cloreto / mg L^{-1}	~152,2	18,6

A concentração inicial de cloreto no efluente pré-tratado foi analisada por titulometria de precipitação clássica, segundo o método de Mohr. Titulou-se 25 mL da amostra com uma solução previamente padronizada de AgNO_3 $0,1261 \text{ mol L}^{-1}$ ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) (usando NaCl $3,4 \text{ g L}^{-1}$ (P.A., Synth) como padrão primário) e adicionando-se 1 mL de K_2CrO_4 5% m/v (P.A., Synth) como indicador, até o aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada, referente à precipitação de Ag_2CrO_4 . Foram realizados ensaios em triplicata e o teste branco, com água destilada. $\text{CaCO}_{3(s)}$ (P.A., Synth) e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (95-98%, Sigma-Aldrich) foram adicionados para manter o pH entre 6,5 e 10,5, a fim de se evitar a transformação do cromato em dicromato solúvel, em pH ácido, ou a formação de hidróxido de prata, em pH fortemente básico.

3.3 Metodologias analíticas

3.3.1 Caracterizações eletroquímicas do eletrodo

A eletroxidação do ácido cafeico utilizando anodo de DDB foi avaliada através de voltametrias cíclicas utilizando um potenciostato da Autolab (modelo PGSTAT 30) e célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo: DDB (1 cm²) como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de aço inox (3,1 cm²) e eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). As voltametrias foram realizadas em solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte contendo solução aquosa de ácido cafeico em diferentes concentrações, a temperatura ambiente e utilizando uma janela de potencial de -0,3 a 2,0 V vs Ag/AgCl. Antes de cada experimento, realizou-se o pré-tratamento anódico do eletrodo de DDB, conforme descrito no item 3.2.4, para tornar o eletrodo mais sensível.

Foram realizadas voltametrias cíclicas variando-se a concentração de ácido cafeico (20, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹) à uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e por fim variando-se a velocidade de varredura (5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mV s⁻¹) em uma solução contendo 200 mg L⁻¹ de ácido cafeico. Em todos os casos o eletrólito era homogeneizado antes de cada análise e registrado o primeiro ciclo, para garantir a repetibilidade e ausência de bolhas na superfície do eletrodo.

3.3.2 Monitoramento das eletrólises

3.3.2.1 Espectrometria UV-Visível

Os espectros das absorvâncias das alíquotas retiradas ao longo das eletrólises foram medidos na faixa de comprimento de onda de 190 a 400 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Amersham Pharmacia, modelo Ultrospec 2100 *pro*).

3.3.2.2 Concentração de carbono orgânico total

Para a obtenção dos valores de concentração de COT foi utilizado um equipamento da Sievers InnovOx 900 (GE Analytical Instruments) baseado na oxidação via Na₂S₂O₈ (30% m/v; ≥98%, Sigma-Aldrich) em H₃PO₄ (6,0 mol L⁻¹; 85%, Panreac) em condições supercríticas de água (elevada temperatura e pressão), acoplado a um auto injetor (modelo GE Autosampler).

Os ensaios foram realizados a partir das alíquotas originais ou diluídas (quando necessário), até o volume de 40 mL, suficiente para a realização das análises em triplicata. A concentração de ácido cafeico nas soluções iniciais preparadas para a eletroxidação galvanostática (200 mg L^{-1}) correspondia a, aproximadamente, 120 mg L^{-1} de carbono orgânico total teórico.

3.3.2.3 Cromatografia líquida de alta eficiência

Para determinação das concentrações do ácido cafeico e de possíveis intermediários reacionais gerados durante a degradação anódica de interesse foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em fase normal. Primeiramente foram construídas as curvas analíticas, mostradas no Apêndice A1, utilizando um padrão analítico de ácido cafeico e diferentes compostos alifáticos: ácido fórmico (98% LC-MS, Merck), ácido succínico ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), ácido oxálico (P.A., Synth), ácido maleico (99%, Sigma-Aldrich). Para isso, utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu (Prominence Modular HPLC), composto por uma bomba (LC 10-ADvp), válvula seletora de solvente (FCV-10ALvp), degaseificador (DGU-14A), auto injetor (SIL 10-ADvp), forno (CTO-10Svp) e um detector (UV SPD-10Avp). Os módulos foram acoplados em um controlador (SCL-10Avp) e gerenciados pelo software LC-Solution. A análise cromatográfica para a detecção dos ácidos orgânicos foi realizada a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%) (300 x 7,8 mm, Phenomenex) e baseando-se nas condições recomendadas pelo fabricante da coluna. Como fase móvel foi utilizada uma solução 5 mmol L^{-1} de ácido sulfúrico (97%, Synth), com vazão de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$. O volume de injeção de amostra foi de $20 \text{ } \mu\text{L}$ e o comprimento de onda monitorado no detector foi de 210 nm (LTAÏEF *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2013).

3.3.2.4 Compostos fenólicos totais

A concentração de compostos fenólicos totais (CFT) ao longo da eletrólise do efluente real foi determinada pelo método colorimétrico baseado no reagente Folin-Ciocalteu (ROMERO (2017), adaptado de SINGLETONE; ROSSI (1965)), que forma um complexo de coloração azul na presença de compostos fenólicos. As análises consistiam da adição, em tubos de ensaio, de $250 \text{ } \mu\text{L}$ de amostra, 1 mL de água destilada e 1 mL de solução de NaCO_3 10% m/v ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), nesta ordem. Em seguida, adicionava-se $250 \text{ } \mu\text{L}$ de reagente Folin-Ciocalteu (Sigma). Por fim, as soluções eram homogeneizadas em agitador vortex (Quimis,

modelo Q220) e deixadas durante 30 minutos em banho termostático a 20 °C, para o desenvolvimento da cor. As leituras de absorvância foram realizadas no comprimento de onda de 760 nm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (Amersham Pharmacia, modelo Ultrospec 2100 *pro*). O branco foi preparado da mesma forma, mas substituindo a amostra por água destilada. A concentração de CFT foi determinada a partir de uma curva analítica, mostrada na Figura A2 do Apêndice A, utilizando o ácido cafeico (5 a 250 mg L⁻¹) (≥98% HPLC, Sigma-Aldrich) como padrão, dissolvido em etanol 5% v/v (P.A., Nuclear). As análises foram realizadas em duplicatas e os resultados expressos em mg equivalente de ácido cafeico (EAC) por litro de efluente.

3.4 Metodologia de tratamento de dados

Os resultados de concentração de COT foram analisados com relação à cinética de mineralização de ordem zero (Equação 19), para a região linear nas curvas de COT/COT₀ em função do tempo e com relação à cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 20), para a parcela exponencial das curvas, com o objetivo de se determinar as constantes cinéticas de mineralização $k_{COT,0}$ e $k_{COT,1}$, respectivamente. Além disso foram determinadas a eficiência de mineralização instantânea (Equação 21) e global (Equação 22), bem como o consumo energético específico instantâneo (Equação 23) e global (Equação 24) (adaptados de FLOX *et al.*, 2007).

A eficiência de mineralização fornece a fração da corrente total aplicada no processo que foi utilizada de fato para a mineralização da matéria orgânica, ou seja, é a relação percentual entre a variação da concentração de COT experimental e a COT teórica considerando que toda carga elétrica aplicada fosse consumida somente na reação de mineralização completa (Equação 16) dos compostos orgânicos. Já o consumo energético específico expressa a quantidade de energia consumida no processo para mineralizar uma unidade de massa da molécula orgânica.

$$\frac{COT_t}{COT_0} = \frac{-k_{COT,0}}{COT_0} t + 1 \quad (19)$$

$$\frac{COT_t}{COT_0} = \exp(-k_{COT,1} t) \quad (20)$$

$$\varepsilon_I = \frac{n F V \Delta(\text{COT})_{\text{exp}}}{4,32 \times 10^7 n_C I_{\text{apl}}} \quad (21)$$

$$\varepsilon_G = \frac{\int_0^{t^{\% \text{COT}}} \varepsilon_I dt}{\int_0^{t^{\% \text{COT}}} dt} \quad (22)$$

$$\eta_I = \frac{1.000 E_{\text{cel}} I_{\text{apl}} t}{V \Delta(\text{COT})_{\text{exp}}} \quad (23)$$

$$\eta_G = \frac{\int_0^{t^{\% \text{COT}}} \eta_I dt}{\int_0^{t^{\% \text{COT}}} dt} \quad (24)$$

Nessas equações, COT_t é a concentração de carbono orgânico total (mg L^{-1}) em um determinado tempo de eletrólise t (min), $\Delta\text{COT}_{\text{exp}}$ a variação da concentração de COT experimental (mg L^{-1}) em determinado tempo t (h), n o número de elétrons envolvidos na mineralização da molécula de ácido cafeico ($36 e^-$), F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), V o volume de eletrólito (L), n_C o número de átomos de carbono do ácido cafeico (9 átomos), I_{apl} a corrente aplicada (A), E_{cel} o potencial de célula (V) e $t^{\% \text{COT}}$ o tempo de eletrólise necessário para reduzir a COT em uma porcentagem estabelecida (min). A constante $4,32 \times 10^7$ é um fator de conversão de unidades ($3.600 \text{ s h}^{-1} \times 12.000 \text{ mg mol}^{-1}$) e a constante 1.000 tem unidade $\text{mg g}^{-1} \text{ COT}$. ε_I e ε_G são expressos em %, enquanto η_I e η_G são expressos em $\text{kWh kg}^{-1} \text{ COT}$.

Analogicamente, os dados obtidos via CLAE da concentração de ácido cafeico (C_{AC}) foram ajustados ao modelo cinético de ordem zero (Equação 25) e pseudo-primeira ordem (Equação 26) para a determinação das constantes cinéticas k_0 e k_1 , respectivamente.

$$\frac{C_{\text{AC},t}}{C_{\text{AC},0}} = \frac{-k_0}{C_{\text{AC},0}} t + 1 \quad (25)$$

$$\frac{C_{\text{AC},t}}{C_{\text{AC},0}} = \exp(-k_1 t) \quad (26)$$

A escolha das regiões lineares e exponenciais das curvas de $C_{\text{AC}}/C_{\text{AC},0}$, referentes ao controle ativado e controle por transporte de massa, respectivamente, foi realizada com base na concentração de transição (C^*) entre estes dois regimes e utilizadas para o ajuste dos modelos cinéticos. Combinando-se as Equações 11 e 12 e considerando $i_{\text{lim}} = i_{\text{apl}}$ ($\alpha = 1$) (condição da

concentração na transição para o regime controlado por transporte de massa), obtém-se a Equação 27.

$$C^* = \frac{I_{apl} M}{n F k_m A} \quad (27)$$

onde I_{apl} é a corrente aplicada (A), M a massa molecular do ácido cafeico ($180,16 \text{ g mol}^{-1}$), n o número de elétrons envolvidos na reação (Equação 16; $36 e^-$), F a constante de Faraday ($96.485 \text{ A s mol}^{-1}$), k_m o coeficiente de transporte de massa obtido pela Equação 14 (m s^{-1}), A a área do eletrodo (m^2) e C^* a concentração de transição (mg L^{-1}).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a degradação eletroquímica de um efluente simulado e real, contendo ácido cafeico, utilizando o eletrodo de DDB em um reator eletroquímico de fluxo. Em uma primeira etapa, há uma breve discussão sobre o comportamento eletroquímico da solução de AC utilizando DDB por voltametria cíclica. Em uma segunda etapa, discute-se os resultados obtidos da reação de eletroxidação do efluente simulado referente aos espectros de absorção UV-Visível, cinéticas de mineralização e degradação do AC, identificação de alguns possíveis intermediários reacionais, além da eficiência de mineralização e consumo energético específico do processo. Posteriormente, são discutidos os resultados do aprimoramento do processo através da aplicação de corrente modulada e uma comparação com o processo galvanostático. Por fim, é apresentada uma avaliação do processo com corrente modulada na degradação eletroquímica de um efluente real.

4.1 Caracterizações eletroquímicas

Inicialmente, foram obtidos os voltamogramas cíclicos, apresentados na Figura 13, utilizando-se o DDB em solução contendo diferentes concentrações de ácido cafeico (AC) em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A partir dos voltamogramas (Figura 13) observa-se que não há picos de redução associados ao AC na faixa de potenciais estudada, indicando que o processo de oxidação do composto é irreversível. Segundo TYSZCZUK *et al.* (2011), essa irreversibilidade pode ser atribuída aos efeitos indutivos dos grupos hidroxila sobre a ligação dupla conjugada com o anel aromático na estrutura do AC (Figura 7), tornando a molécula mais difícil de ser reduzida. Por outro lado, o ácido cafeico apresentou resposta eletroativa em potenciais mais positivos da varredura, podendo ser observado um pico menos proeminente no potencial de, aproximadamente, $1,1 \text{ V}$ e um pico anódico bem definido em, aproximadamente, $1,4 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl) nas maiores concentrações de AC. Estes processos podem estar associados ao mecanismo de transferência de dois elétrons e dois prótons (Figura 7) identificado por vários autores, como apresentado por TRABELSI *et al.* (2004). O primeiro pico ($\sim 1,1 \text{ V}$) se refere, possivelmente, à perda do primeiro elétron com a oxidação do grupo catecol presente na estrutura química do AC, levando à formação do radical fenoxi. Já o segundo pico ($\sim 1,4 \text{ V}$) se deve, possivelmente, à perda do

segundo elétron, com a oxidação deste radical e consecutiva formação do produto com estrutura *o*-quinona. No entanto, considerando a varredura de três ciclos consecutivos, como mostrado no inserto da Figura 13, verifica-se apenas a presença do segundo pico de oxidação, o qual deslocou-se para $\sim 1,5$ V. Observa-se também que a reação de desprendimento de oxigênio começa em aproximadamente 1,8 V (*vs* Ag/AgCl).

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos obtidos usando eletrodo de DDB (1 cm^2) em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de ácido cafeico e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. A indica o potencial de início e término de cada varredura. *Inserto*: voltamogramas cíclicos consecutivos em 200 mg L^{-1} de ácido cafeico, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

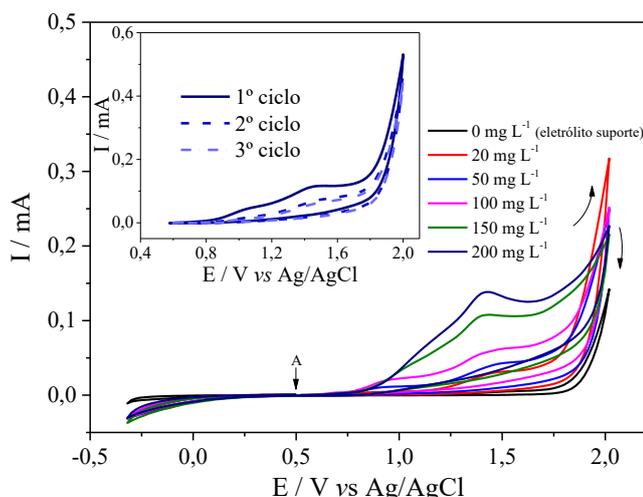
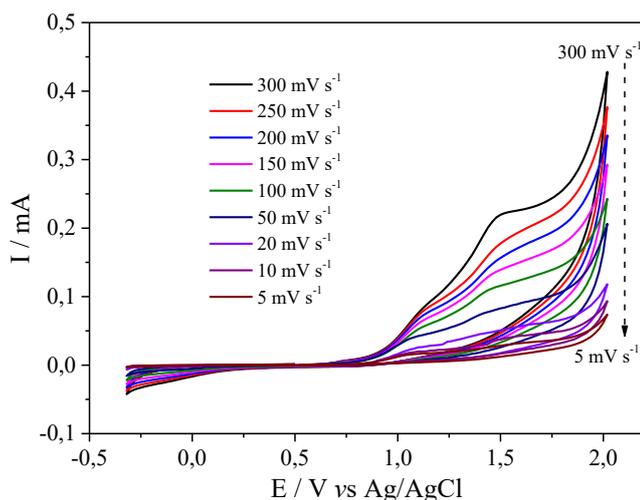


Figura 14 – Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) obtidos usando eletrodo de DDB (1 cm^2) em eletrólito contendo 200 mg L^{-1} de ácido cafeico e H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando-se diferentes velocidades de varredura.

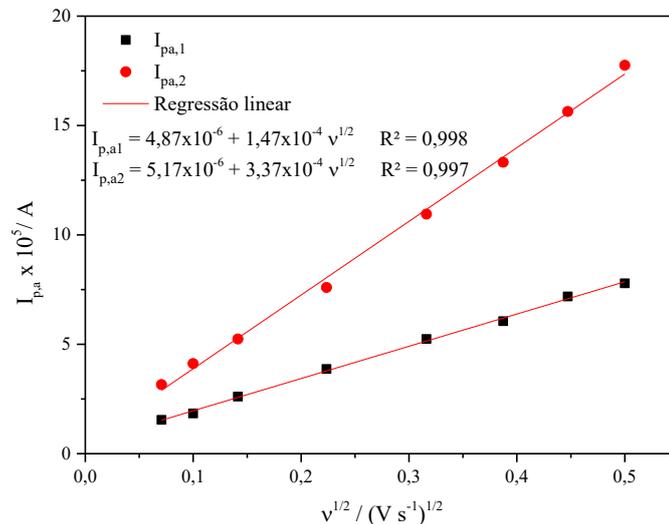


Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 14 foram obtidos aplicando-se diferentes velocidades de varredura. O pequeno deslocamento do potencial de pico atribuído à oxidação do AC é influenciado pela espessura da camada limite difusiva (δ) que depende diretamente da velocidade de varredura. Quanto menor a velocidade de varredura, maior será a

espessura da camada difusiva e, portanto, maior será a dificuldade da molécula orgânica em alcançar a superfície do eletrodo e ser oxidada. Por outro lado, em altas velocidades de varredura, δ é consideravelmente pequena e por isso, o pico de oxidação está melhor evidenciado na voltametria (Figura 14).

A Figura 15 mostra as correntes de pico anódico ($I_{p,a}$) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), determinados a partir da Figura 14. Esses dados foram analisados através da equação de Randles-Sevcik para sistemas irreversíveis (Equação 28), que permite avaliar o mecanismo de transporte de massa dominante na medida voltamétrica (BRETT; BRETT, 1994).

Figura 15 – Correntes de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. $E_{p,a,1} = 1,1$ V e $E_{p,a,2} = 1,4$ V. $C_{AC} = 200$ mg L⁻¹. Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹.



$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha_{TC} n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (28)$$

Na Equação 28, I_p é a corrente de pico (A), n o número de elétrons envolvidos na reação, α_{TC} o coeficiente de transferência de carga, A a área do eletrodo (cm²), C a concentração das espécies em solução (mol cm⁻³), D o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹) e v a velocidade de varredura (V s⁻¹). Analisando a Figura 15, nota-se que existe uma relação linear entre $I_{p,a}$ e $v^{1/2}$, para ambos os picos anódicos ($E_{p,a,1} = 1,1$ V e $E_{p,a,2} = 1,4$ V), indicando que o transporte de massa por difusão é a etapa limitante.

4.2 Determinação do coeficiente de difusão e correntes limites do processo

Para determinar o coeficiente de difusão do ácido cafeico determinou-se primeiramente a constante de célula (β), que é uma propriedade geométrica da célula de diafragma. O valor médio desta constante, determinado experimentalmente, foi de $1,16 \times 10^5 \text{ m}^{-2}$. Utilizando-se a Equação 13, foi determinado então, o coeficiente de difusão médio do ácido cafeico em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , sendo D_{AC} igual à $(2,9 \pm 0,6) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (pH 1,3), em temperatura ambiente. Este valor é bastante próximo do valor de $2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (pH = 2) por GIACOMELLI *et al.* (2002) utilizando o método cronoamperométrico.

Conhecendo-se o valor de D_{AC} e os valores da espessura da camada limite (Figura 12) para as velocidades de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ ($\delta = 4,34 \times 10^{-5} \text{ m}$) e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ ($\delta = 2,78 \times 10^{-5} \text{ m}$), determinou-se, então, os valores de k_m , iguais a $6,64 \times 10^{-5}$ e $1,04 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ para a maior e menor velocidade, respectivamente. Através da Equação 15, calculou-se os valores de densidade de corrente limite inicial (i_{lim}^0), como sendo $25,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (para $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$) e 40 mA cm^{-2} (para $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$) (Tabela 2).

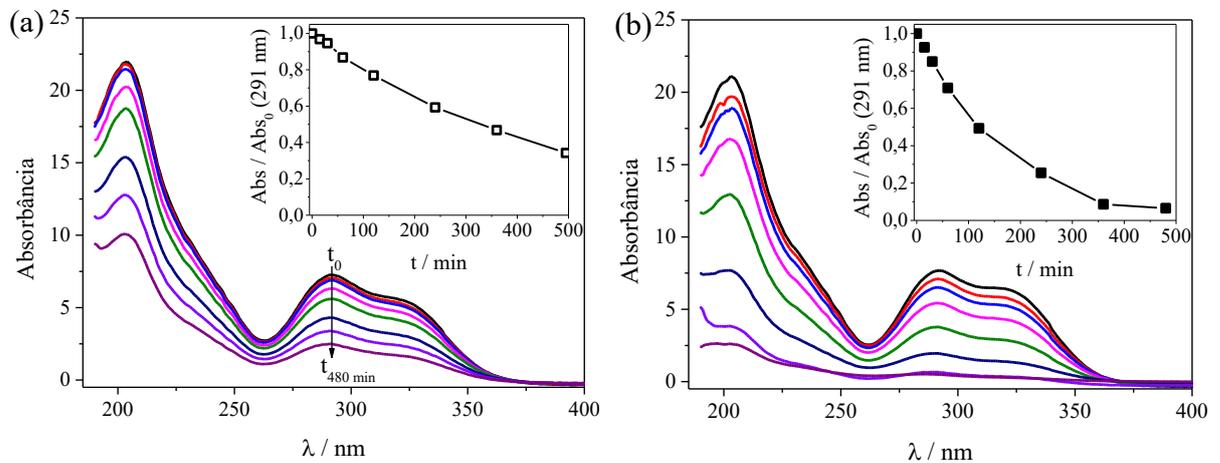
4.3 Eletroxidação galvanostática do ácido cafeico

4.3.1 Espectros de absorção UV-Visível

Na Figura 16 são mostrados os espectros de absorção UV-Vis da solução eletrolítica ao longo do tempo de eletrólise para as duas velocidades de escoamento estudadas, quando α era igual a 0,4. Os espectros para os demais experimentos utilizando os outros valores de α possuem comportamento semelhante e são apresentados na Figura B1 do Apêndice B. Observa-se nestes espectros a presença de três bandas de absorção: a primeira, em aproximadamente 200 nm, referente às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos (banda primária do benzeno); a segunda, em $\sim 291 \text{ nm}$ atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ do R-OH para o anel benzênico e a terceira, em $\sim 320 \text{ nm}$, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático produzida pelo efeito batocrômico, ou seja, pelo deslocamento da banda secundária do benzeno para maior valor de comprimento de onda (CORNARD *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2016). Observa-se também uma diminuição gradual e mais rápida das bandas nestes comprimentos de onda para a velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$ (Figura 16(a)) quando comparada à velocidade de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ (Figura 16(b)), referentes à oxidação do anel aromático. A diminuição da intensidade das bandas de absorção ao longo do tempo é um indício de que o ácido cafeico está sendo

degradado, porém não fica evidente, nestes espectros, a formação de intermediários uma vez que a presença de outras bandas de absorção não foi detectada. Contudo, os possíveis intermediários formados poderiam estar absorvendo em comprimentos de ondas semelhantes ao do ácido cafeico, pelo fato de possuírem funções orgânicas estruturais muito próximas entre si. De fato, será mostrado adiante, através dos resultados de CLAE, que intermediários reacionais foram realmente formados.

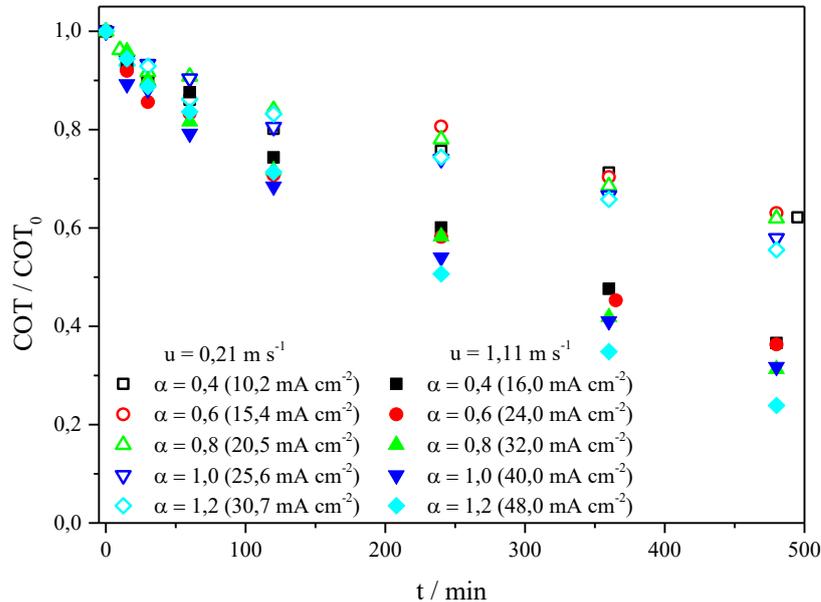
Figura 16 – Espectros de absorvância UV-Vis obtidos após diferentes tempos de eletrólise do ácido cafeico (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 60, (—) 120, (—) 240, (—) 360 e (—) 480 min, para $\alpha = 0,4$ e $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ (a) e $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ (b). *Insertos*: Absorvância normalizada em função do tempo medida no comprimento de onda de 291 nm.



4.3.2 Mineralização do ácido cafeico

A Figura 17 ilustra os resultados da mineralização do ácido cafeico em termos da concentração de COT normalizada em função do tempo de eletrólise, tendo como parâmetros operacionais os valores de α e u . Observa-se claramente dois conjuntos de curvas, sendo que o processo conduzido sob condição de maior velocidade de escoamento apresenta uma cinética de mineralização da matéria orgânica mais rápida para todos os valores de α estudados, já que menores concentrações de COT foram alcançadas quando comparadas aos experimentos de menor velocidade. Nota-se também que o efeito do aumento dos valores de α foi mais evidente na maior velocidade ($1,11 \text{ m s}^{-1}$). Esses resultados podem ser explicados pelo fato do processo ser controlado por transporte de massa, sendo assim, o aumento da velocidade, para um mesmo valor de α , leva a um aumento da corrente aplicada, uma vez que a corrente limite é diretamente proporcional a u e, por sua vez, i_{apl} é diretamente proporcional a i_{lim} ($i_{apl} = \alpha i_{lim}$).

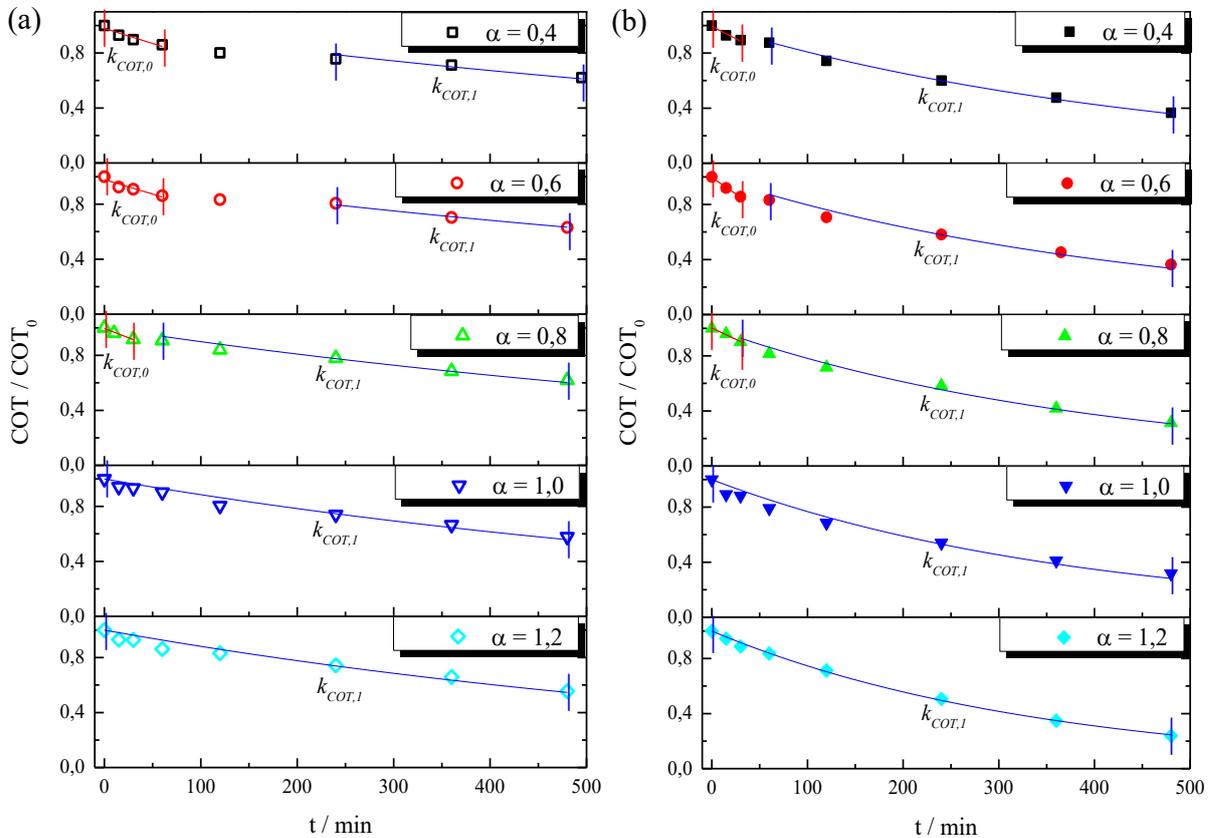
Figura 17 – Concentração de COT normalizada em função do tempo de eletrólise para os diferentes valores de α e u . $C_{AC} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; $COT_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$. Ânodo: DDB 28 cm^2 ; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$.



A menor remoção da COT, após o término de 8 h de eletrólise, foi de aproximadamente 36%, obtida utilizando-se os menores valores das variáveis estudadas ($\alpha = 0,4$ e $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$). Essa mesma porcentagem de remoção foi alcançada em menos da metade do tempo (3,7 h) apenas aumentando-se a velocidade de escoamento para $1,11 \text{ m s}^{-1}$, para o mesmo valor de α . Por outro lado, o maior valor da remoção de COT, dentre as condições experimentais, foi de 76%, obtido aplicando-se os valores superiores das variáveis estudadas ($\alpha = 1,2$ e $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$). Vale ressaltar, no entanto, que nestas condições, o mínimo valor absoluto atingido ($\sim 28,7 \text{ mg L}^{-1}$ de COT) ainda está acima do recomendado pela Resolução CONAMA n° 357/2005 para águas salobras (BRASIL, 2005), cuja concentração máxima é de 3 mg L^{-1} .

Com relação à cinética do processo, verificou-se nas curvas de mineralização da Figura 17, a presença de dois regimes cinéticos distintos. Para facilitar a visualização da mudança de regime cinético, as curvas de COT normalizada em função do tempo são mostradas individualmente na Figura 18.

Figura 18 – Concentração de COT normalizada em função do tempo de eletrólise para a velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ (a) e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ (b). $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas vermelhas e azuis representam os ajustes dos modelos de ordem zero ($k_{\text{COT},0}$) e pseudo-primeira ordem ($k_{\text{COT},1}$), respectivamente.



As curvas correspondentes aos valores de $\alpha < 1$ apresentam duas regiões com comportamentos distintos. A primeira é uma região linear que pode ser ajustada a uma cinética de ordem zero, típica de processos controlados por transporte de carga ($i_{\text{apl}} < i_{\text{lim}}^0$). Quando i_{apl} torna-se maior do que i_{lim} surge, então, o comportamento exponencial típico de processos controlados por transporte de massa e que podem ser ajustados a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Nos casos em que $\alpha < 1$, há uma região nas curvas de COT/COT_0 vs tempo, em que nenhum dos modelos cinéticos se ajustava. Essa região corresponde ao controle cinético misto, de transição, em que tanto a transferência de carga quanto a transferência de massa exercem influência no processo oxidativo. Para os valores de $\alpha \geq 1$, o modelo exponencial de pseudo-primeira ordem foi melhor ajustado, indicando que o processo já iniciava sob controle por transporte de massa.

Na região linear, a taxa com que a COT diminui ao longo do tempo é constante, portanto, a Equação 19 foi utilizada para determinar os valores das constantes cinéticas de mineralização de ordem zero ($k_{\text{COT},0}$). Por outro lado, na região exponencial, a taxa com que COT diminui ao longo do tempo não é constante, ou seja, é dependente da concentração de

COT e neste caso a Equação 20 foi usada para se obter os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ($k_{COT,1}$). Os valores das constantes cinéticas de mineralização obtidos estão dispostos nas Tabelas 4 e 5, para $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. Além disso, essas tabelas contêm seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2) e distribuição qui-quadrado (χ^2) obtidos pelos ajustes. De modo geral, os elevados valores de R^2 aliados aos baixos valores de χ^2 mostram que os modelos utilizados se ajustaram bem aos dados experimentais.

Tabela 4 – Constantes cinéticas de mineralização do AC aplicando uma velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$

α	$k_{COT,0}$ $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2	χ^2	$k_{COT,1}$ min^{-1}	R^2	χ^2
0,4	$2,23 \times 10^{-1}$	0,838	$5,68 \times 10^{-4}$	$9,91 \times 10^{-4}$	0,871	$6,15 \times 10^{-4}$
0,6	$2,16 \times 10^{-1}$	0,830	$5,58 \times 10^{-4}$	$9,54 \times 10^{-4}$	0,990	$8,07 \times 10^{-5}$
0,8	$2,79 \times 10^{-1}$	0,960	$6,85 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-3}$	0,945	$7,35 \times 10^{-4}$
1,0	-	-	-	$1,21 \times 10^{-3}$	0,951	$1,08 \times 10^{-3}$
1,2	-	-	-	$1,26 \times 10^{-3}$	0,941	$1,34 \times 10^{-3}$

Tabela 5 – Constantes cinéticas de mineralização do AC aplicando uma velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$

α	$k_{COT,0}$ $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2	χ^2	$k_{COT,1}$ min^{-1}	R^2	χ^2
0,4	$3,58 \times 10^{-1}$	0,920	$2,33 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-3}$	0,993	$2,85 \times 10^{-4}$
0,6	$5,04 \times 10^{-1}$	0,991	$4,90 \times 10^{-5}$	$2,27 \times 10^{-3}$	0,962	$1,37 \times 10^{-3}$
0,8	$3,29 \times 10^{-1}$	0,978	$5,46 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-3}$	0,983	$9,16 \times 10^{-4}$
1,0	-	-	-	$2,64 \times 10^{-3}$	0,966	$2,04 \times 10^{-3}$
1,2	-	-	-	$2,92 \times 10^{-3}$	0,998	$1,79 \times 10^{-4}$

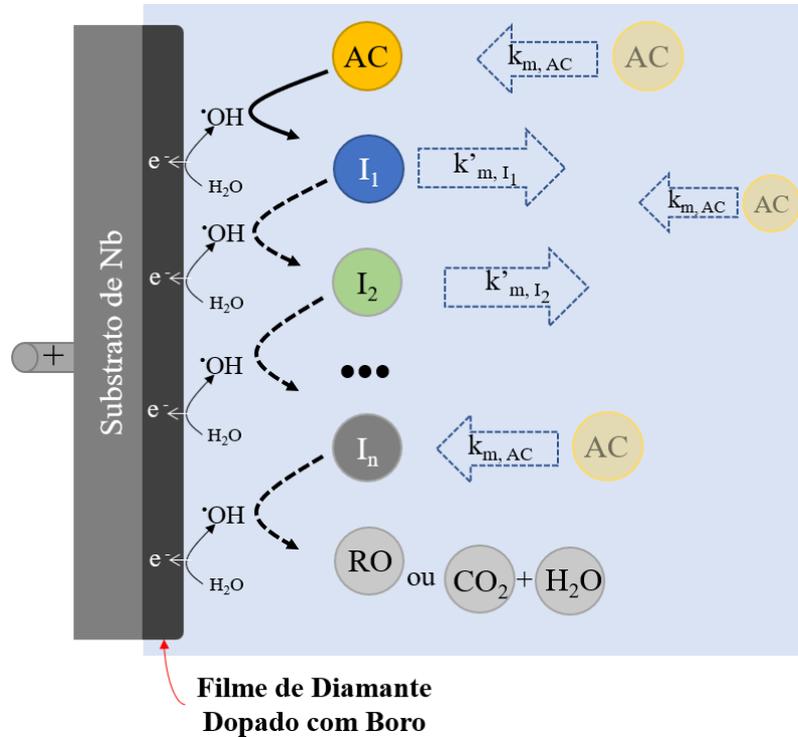
Para os valores de $\alpha \geq 1$, o processo de eletroxidação foi intrinsecamente dependente da concentração de COT desde o início da reação e, portanto, controlado pelo transporte de massa. Neste caso, o aumento da velocidade de escoamento favorece o transporte de massa das espécies orgânicas até a superfície do eletrodo e no caso dos intermediários, a geração de outros intermediários mais oxidados. Além disso, com o aumento da velocidade de escoamento em cinco vezes, os valores de $k_{COT,1}$ praticamente dobraram. Contudo, de acordo com a Figura 17 e evidenciado pelos valores de $k_{COT,1}$ das Tabelas 4 e 5, é curioso o fato de que, de maneira geral, houve um pequeno aumento da cinética de mineralização em função do aumento da corrente aplicada (ou seja, em função do aumento de α) para a região controlada por transferência de massa. Esse aumento não seria esperado uma vez que i_{apl} é maior que i_{lim} . Uma possível explicação para este fato foi relatada por VEROLI (2017), que propôs que maiores valores de densidades de corrente aplicadas proporcionam um aumento na taxa de

mineralização devido ao aumento da quantidade de radicais hidroxila gerados na superfície do eletrodo e usados para a mineralização da matéria orgânica, seja do analito de interesse como também dos possíveis intermediários formados.

De acordo com as Tabelas 4 e 5 observa-se um aumento inesperado de $k_{COT,0}$ em função de u , que pode ser atribuído ao fato de que o aumento de u , para um mesmo valor de α , permite indiretamente um aumento da corrente aplicada. Ainda analisando as tabelas, não é possível constatar nenhuma relação evidente entre $k_{COT,0}$ e α para uma mesma velocidade. Uma vez que o processo é controlado pela transferência de elétrons, seria esperado um aumento da cinética de mineralização quando do aumento da corrente. Dessa forma, o valor de $k_{COT,0}$ pode ser representado por um valor médio e seu desvio padrão, como sendo $(2,39 \pm 0,34) \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $(3,97 \pm 0,94) \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$.

Estes resultados de $k_{COT,0}$ e $k_{COT,1}$ em relação ao parâmetro α é contrário ao comportamento observado quando se analisa o processo de degradação em termos de DQO (KAPAŁKA *et al.*, 2008) e poderia ser explicado pelo fato do processo de remoção de carbono orgânico ser mais complexo do ponto de vista da dinâmica da reação na interface eletrodo/solução. VEROLI (2017) analisou a formação de diferentes intermediários e seus processos de transporte de massa para a superfície do eletrodo (difusão e contradifusão) em função dos gradientes de concentração e, com base neste estudo, pode-se inferir que o processo de mineralização envolve diversas etapas de oxidação de intermediários. A Figura 19 mostra uma representação esquemática do modelo proposto para explicar estes resultados de $k_{COT,0}$ e $k_{COT,1}$ em relação a α , onde AC é a molécula de ácido cafeico chegando até a superfície do DDB para ser oxidada, formando o primeiro intermediário (I_1). Este, por sua vez, pode reagir com o radical hidroxila na superfície, formando um intermediário mais oxidado (I_2), ou ser conduzido para o seio da solução por contradifusão. Esse processo ocorre sucessivamente até a formação de uma espécie oxidada (RO) ou a completa mineralização em CO_2 e H_2O .

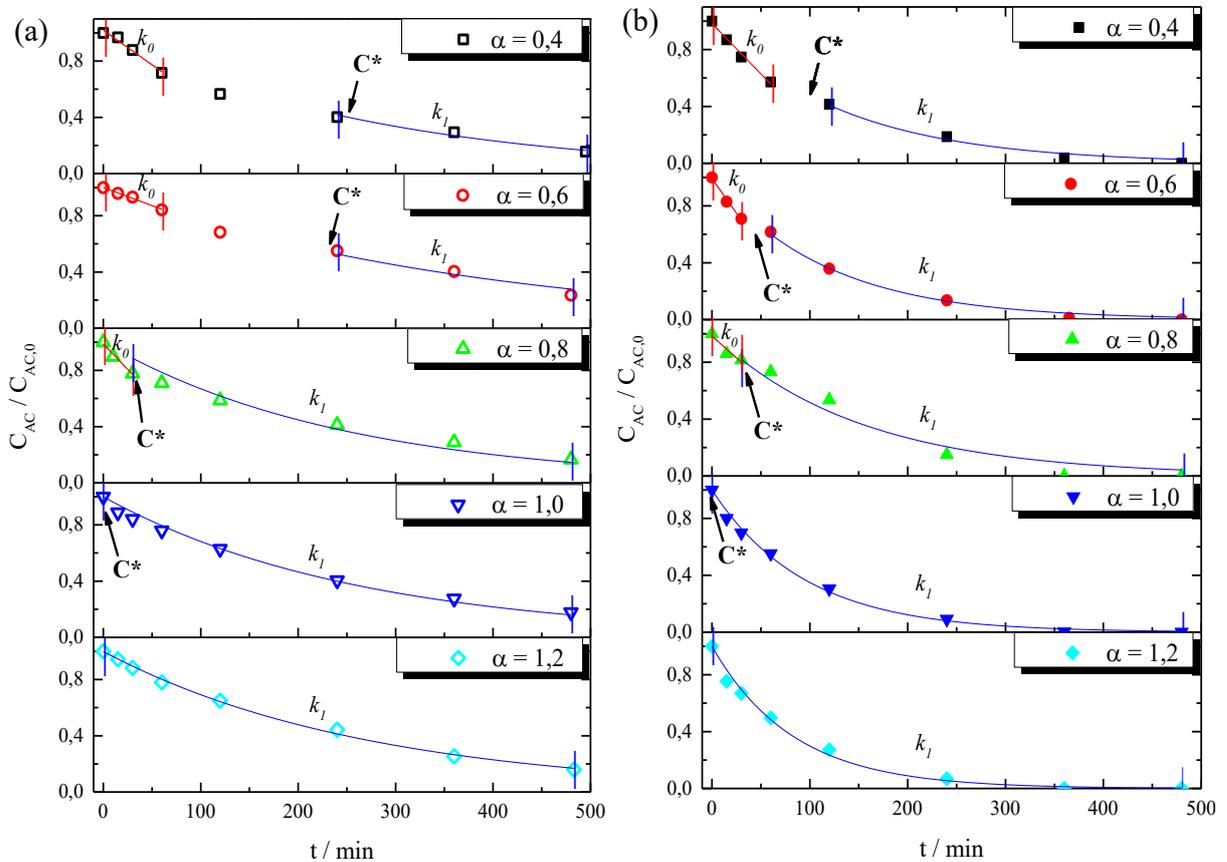
Figura 19 – Representação esquemática do modelo proposto para explicar a variação de $k_{COT,0}$ e $k_{COT,1}$ em função de α (adaptado de VEROLI, 2017). $k_{m,AC}$ é o coeficiente de transporte de massa do AC do interior da solução até a superfície do eletrodo; $k'_{m,I1}$ é o coeficiente de transporte de massa do intermediário I_1 da superfície do eletrodo para o interior da solução e assim por diante; I_n é o n-ésimo intermediário formado.



4.3.3 Degradação do ácido cafeico

As concentrações de ácido cafeico (C_{AC}) durante a reação de eletrooxidação foram monitoradas por CLAE, conhecendo-se a curva de calibração obtida por um padrão (Figura A1 do Apêndice A). A Figura 20 mostra a redução da concentração de AC em solução ao longo do tempo de eletrólise, tendo como parâmetros operacionais os valores de α e u . Na velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ (Figura 20(a)), a remoção do AC foi em média 82%, após 8 h de reação. Neste mesmo tempo, utilizando a velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$ (Figura 20(b)), para todos os valores de α , o AC é completamente oxidado. Neste caso, como a concentração de COT não foi totalmente reduzida, conforme evidenciado nas Figuras 17 e 18, certamente houve a formação e permanência de alguns intermediários em solução até o término das eletrólises, assim como foi verificado por TRABELSI *et al.* (2004). Sendo assim, observa-se que o tempo necessário para a completa remoção do AC diminuiu com o aumento de α , para a maior velocidade.

Figura 20 – Concentração de AC normalizada em função do tempo de eletrólise para as velocidades de escoamento de (a) $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e (b) $1,11 \text{ m s}^{-1}$. $C_{AC,0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas vermelhas e azuis representam os ajustes dos modelos de ordem zero (k_0) e pseudo-primeira ordem (k_1), C^* é a concentração de transição entre os regimes de controle ativado e controle por transporte de massa.



O tratamento cinético dos dados para a concentração de AC durante a reação foi realizado de forma análoga à COT (Figura 18). No entanto, há uma maior precisão quanto à mudança do regime cinético, uma vez que a escolha dos intervalos da curva referentes ao controle ativado e ao controle por transporte de massa foi realizada considerando a concentração de transição (C^*) entre estes dois regimes. Substituindo-se os valores das correntes aplicadas, em cada condição experimental, na Equação 27, foram calculados os valores de C^* , mostrados na Tabela 6. Os valores de t^* são aproximados e foram obtidos através da Figura 20. Os valores de k_m foram obtidos pela Equação 14 ($k_m = D_{AC}/\delta$), sendo D_{AC} o coeficiente de difusão para o AC, determinado pela célula de difusão, igual a $(2,9 \pm 0,6) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 6 – Valores da concentração (C^*) e do tempo (t^*) de transição e valores do coeficiente de transporte de massa para a oxidação do ácido cafeico em função das variáveis estudadas

$u / \text{m s}^{-1}$	α	I_{apl} / A	$k_m / \text{m s}^{-1}$ (item 3.2.3)	$C^* / \text{mg L}^{-1}$	t^* / min
0,21	0,4	0,29	$6,6 \times 10^{-5}$	80	250
	0,6	0,43		120	232
	0,8	0,57		160	23,5
	1,0	0,72		200	-
	1,2	0,86		240	-
1,11	0,4	0,45	$1,04 \times 10^{-4}$	80	100
	0,6	0,67		120	38,2
	0,8	0,90		160	29,8
	1,0	1,12		200	-
	1,2	1,34		240	-

Da mesma forma como observado para a COT, quando $i_{apl} < i_{lim}$, ou seja, $\alpha < 1$, no início da eletrólise, a concentração de AC diminuiu linearmente com o tempo, indicando que a eletroxidação está sob controle da transferência de elétrons, de acordo com a Equação 25. Quando a concentração de AC atinge a concentração C^* (Tabela 6), a reação passa a ser limitada pelo transporte de massa e a concentração diminuiu exponencialmente, conforme a Equação 26. Para valores de $\alpha \geq 1$, o processo já iniciava em regime de transporte de massa. Como pode ser observado na Figura 20, para todas as condições estudadas, as frações exponenciais das curvas de redução da concentração de AC foram maiores do que as lineares, indicando que o processo operava a maior parte do tempo controlado pelo transporte de massa. Além disso, verifica-se que o modelo utilizado é equivalente ao modelo cinético proposto por KAPAŁKA *et al.* (2008) em termos da DQO (seção 2.4).

Comparando-se as Figuras 20(a) e (b) verifica-se que o aumento da velocidade de escoamento proporcionou uma melhoria bastante expressiva da eletroxidação do AC, fato diretamente relacionado ao aumento do transporte de massa (k_m). Esse efeito é observado no aumento da parcela exponencial da curva e conseqüentemente, na redução da região de controle misto. O aumento do valor de α , para ambas as velocidades, provocou uma diminuição na região linear da curva.

Através do ajuste cinético dos modelos para as regiões linear (Equação 25) e exponencial (Equação 26) da curva, determinou-se as constantes cinéticas da reação de oxidação do AC, k_0 e k_1 , respectivamente, mostradas nas Tabelas 7 e 8 para ambas velocidades de escoamento estudadas. Analisando os valores de R^2 e χ^2 é possível observar que os modelos utilizados podem satisfatoriamente prever os dados experimentais. Os valores do coeficiente

de transporte de massa, mostrados nas Tabelas 7 e 8, foram obtidos pelo ajuste exponencial da Equação 17.

Tabela 7 – Constantes cinéticas de pseudo ordem-zero (k_0) e pseudo primeira-ordem (k_1) para a remoção de AC e coeficiente de transferência de massa (k_m) obtidos para a velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$

α	k_0 $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2	χ^2	k_1 min^{-1}	R^2	χ^2	k_m m s^{-1}
0,4	1,01	0,969	$5,02 \times 10^{-4}$	$3,64 \times 10^{-3}$	0,970	$4,67 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-5}$
0,6	0,56	0,989	$4,90 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-3}$	0,943	$1,43 \times 10^{-3}$	$2,23 \times 10^{-5}$
0,8	1,42	0,959	$5,11 \times 10^{-4}$	$4,01 \times 10^{-3}$	0,921	$4,57 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-5}$
1,0	-	-	-	$3,82 \times 10^{-3}$	0,988	$1,12 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-5}$
1,2	-	-	-	$3,68 \times 10^{-3}$	0,998	$2,50 \times 10^{-4}$	$3,07 \times 10^{-5}$

Tabela 8 – Constantes cinéticas de pseudo ordem-zero (k_0) e pseudo primeira-ordem (k_1) para a remoção de AC e coeficiente de transferência de massa (k_m) obtidos para a velocidade de escoamento de $1,11 \text{ m s}^{-1}$

α	k_0 $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2	χ^2	k_1 min^{-1}	R^2	χ^2	k_m m s^{-1}
0,4	1,22	0,984	$5,11 \times 10^{-4}$	$7,46 \times 10^{-3}$	0,980	$7,30 \times 10^{-4}$	$6,22 \times 10^{-5}$
0,6	1,69	0,981	$4,11 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-3}$	0,994	$4,17 \times 10^{-4}$	$7,08 \times 10^{-5}$
0,8	1,19	0,837	$1,50 \times 10^{-3}$	$6,59 \times 10^{-3}$	0,965	$4,77 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-5}$
1,0	-	-	-	$1,05 \times 10^{-2}$	0,995	$7,68 \times 10^{-4}$	$8,75 \times 10^{-5}$
1,2	-	-	-	$1,21 \times 10^{-2}$	0,991	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-4}$

Comparando-se os resultados das Tabelas 7 e 8 constata-se o fato de que, o aumento da velocidade de escoamento provocou uma melhoria do transporte de massa da molécula de AC até a superfície do eletrodo, onde se encontram os radicais hidroxila fracamente adsorvidos e, consequentemente, aumentando a taxa de reação (k_1). Verifica-se também que os valores de k_0 não apresentaram nenhuma correlação evidente com α , indicando que a oxidação do ácido cafeico na região de controle ativado não sofreu influência da densidade de corrente e da velocidade de escoamento. Sendo assim, a constante cinética k_0 pode ser representada por um valor médio e seu desvio padrão, como sendo $1,00 \pm 0,43 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$) e $1,37 \pm 0,28 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$). Contudo, α e u influenciaram diretamente o tempo em que o processo permaneceu sob condição de controle ativado (Tabela 6), o que pode influenciar significativamente nos valores de consumo energético específico, uma vez que esta região corresponde àquela em que se obtém as melhores eficiências de mineralização, conforme será discutido adiante.

Ainda analisando as tabelas, não é possível constatar nenhuma relação evidente entre $k_{COR,0}$ e α para uma mesma velocidade. Uma vez que o processo é controlado pela transferência

de elétrons, seria esperado um aumento da cinética de mineralização quando do aumento da corrente.

A variação dos valores de k_m em função do α não apresentou nenhuma tendência clara em função de α , para uma dada velocidade de escoamento. Assim, o valor de k_m pode ser representado por um valor médio e seu desvio padrão, nos casos estudados, estes valores são $(2,97 \pm 0,43) \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $(7,53 \pm 1,88) \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$. Em virtude disso, comparando-se o valor médio de k_m para $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ (calculado pela Equação 17), com aquele calculado pela Equação 14 (Tabela 6) usando o valor de D determinado na célula de difusão, verifica-se que ambos são bastante próximos e estão dentro dos desvios padrão experimental. No entanto, para $u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$, o valor médio de k_m calculado pela Equação 17 é aproximadamente metade do valor obtido utilizando-se a célula de difusão (Tabela 6), o que poderia estar eventualmente associado à uma maior imprecisão na determinação de δ nas baixas velocidades de escoamento (Figura 12).

Através dos dados obtidos (Tabelas 7 e 8), pode-se inferir que a taxa de oxidação do ácido cafeico ocorreu de forma mais rápida quando o processo foi operado com o maior valor de α , em ambas as velocidades, devido à maior geração de radicais $\bullet\text{OH}$, os quais possuem um alto poder oxidante em moléculas orgânicas.

4.3.4 Análise da degradação e mineralização do ácido cafeico

Conhecendo-se as concentrações de COT e ácido cafeico ao longo das eletrólises, determinou-se, indiretamente, através do balanço de carbono da Equação 29, a concentração de carbono ($C_{C,I}$), em mg L^{-1} , presente nos intermediários da reação. Neste caso, $C_{C,AC}$ é a concentração de carbono presente na molécula do ácido cafeico em determinado tempo t , calculada a partir dos valores de C_{AC} determinados experimentalmente.

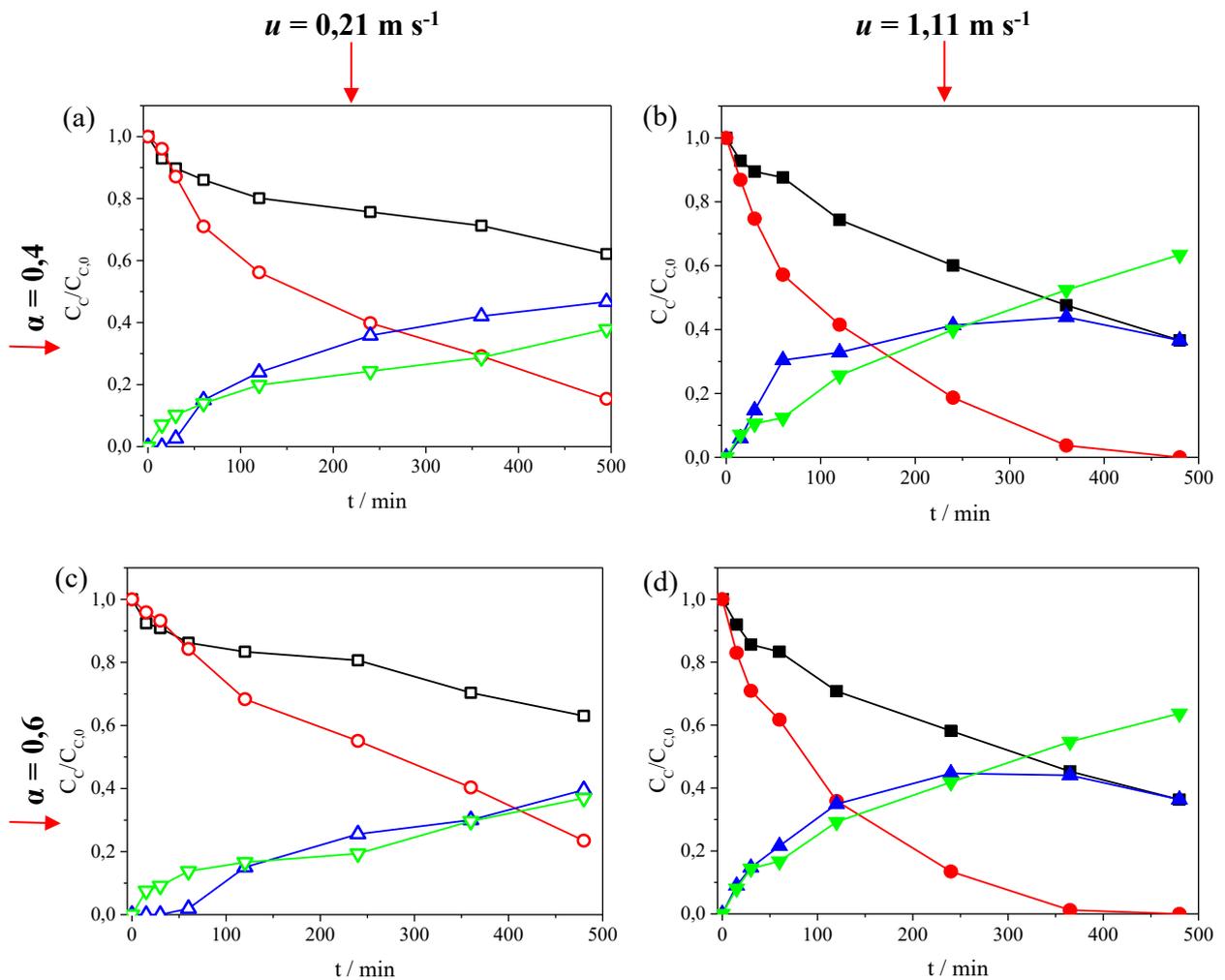
$$C_{C,I}(t) = \text{COT}(t) - C_{C,AC}(t) \quad (29)$$

A quantidade de carbono orgânico em solução, transformada em CO_2 durante a eletroxidação do AC (C_{C,CO_2}), é equivalente à variação da concentração de COT em determinado tempo t , em relação à concentração inicial de COT em solução, dada pela Equação 30:

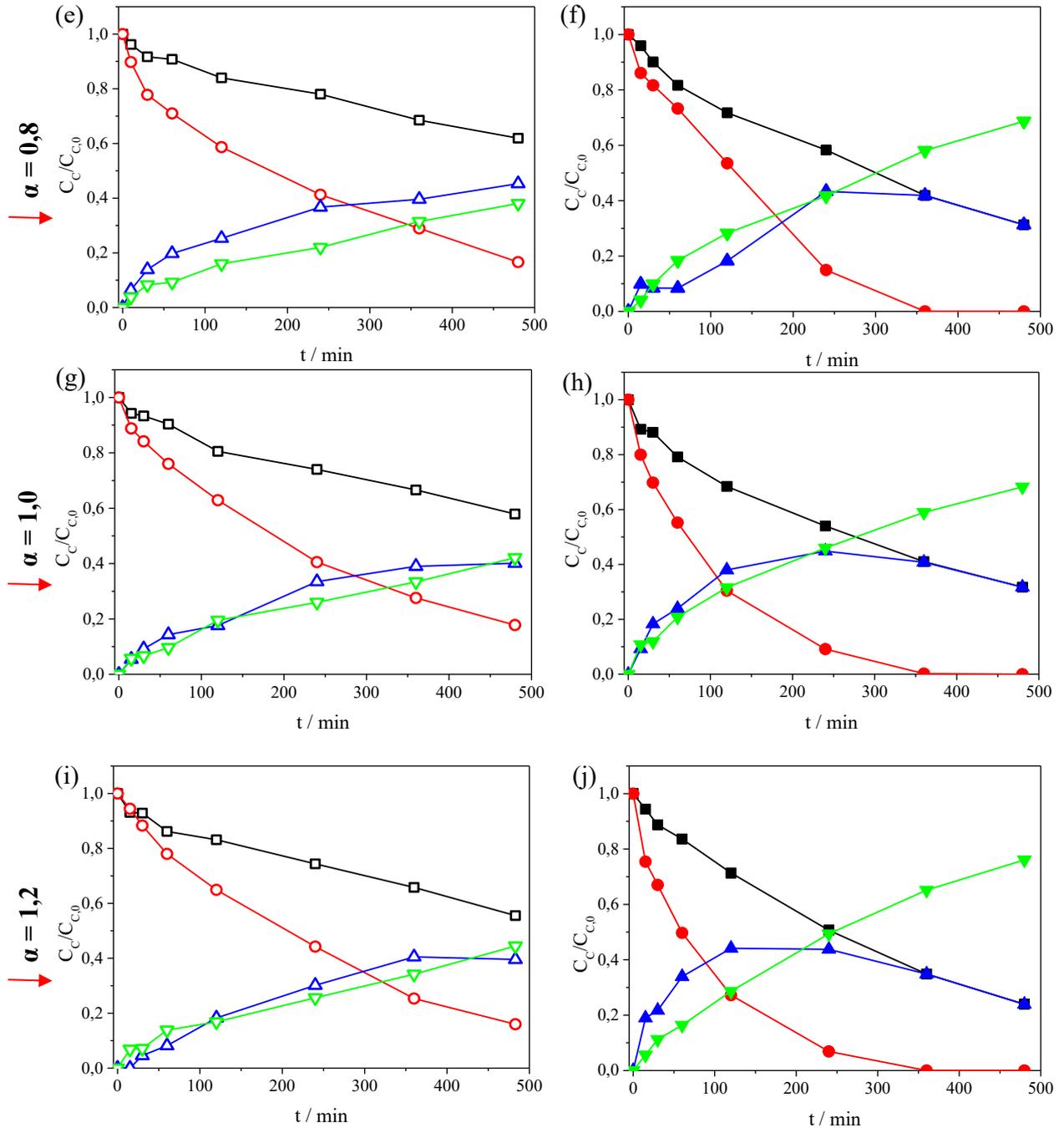
$$C_{C,\text{CO}_2}(t) = \text{COT}_0 - \text{COT}(t) \quad (30)$$

A Figura 21 mostra a variação das concentrações de carbono normalizadas ($C_C/C_{C,0}$) presente no ácido cafeico, COT e intermediários ao longo do tempo de eletrólise. Os resultados fornecem um indicativo do quanto da molécula de ácido cafeico foi oxidada em intermediários e do quanto foi mineralizada, em função das variáveis α e u analisadas, ao longo da eletrólise.

Figura 21 – Concentração normalizada de carbono: (—■—□—) COT, (—●—○—) ácido cafeico, (—▲—△—) intermediários e (—▼—▽—) CO_2 em função do tempo de eletrólise, para diferentes valores de α e u : (a) 0,4 e 0,21 m s^{-1} ; (b) 0,4 e 1,11 m s^{-1} ; (c) 0,6 e 0,21 m s^{-1} ; (d) 0,6 e 1,11 m s^{-1} ; (e) 0,8 e 0,21 m s^{-1} ; (f) 0,8 e 1,11 m s^{-1} ; (g) 1,0 e 0,21 m s^{-1} ; (h) 1,0 e 1,11 m s^{-1} ; (i) 1,2 e 0,21 m s^{-1} e (j) 1,2 e 1,11 m s^{-1} . $C_{AC,0} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{OT,0} = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$. Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os símbolos abertos e fechados correspondem às velocidades de escoamento 0,21 e 1,11 m s^{-1} , respectivamente



(continuação)



Em ambas as velocidades de escoamento, para valores de $\alpha < 1$, houve uma rápida formação de intermediários no início da reação, no mesmo período que a concentração de AC caiu rapidamente (Figura 21). Em seguida, a taxa de formação destes compostos se tornou mais lenta e aproximadamente linear em função do tempo. Esse aumento mais lento da velocidade de formação de intermediários indica que houve uma contínua geração e oxidação destes compostos simultaneamente e que alguns deles permaneceram em solução por mais tempo antes de serem oxidados, contrabalançando a taxa global da reação.

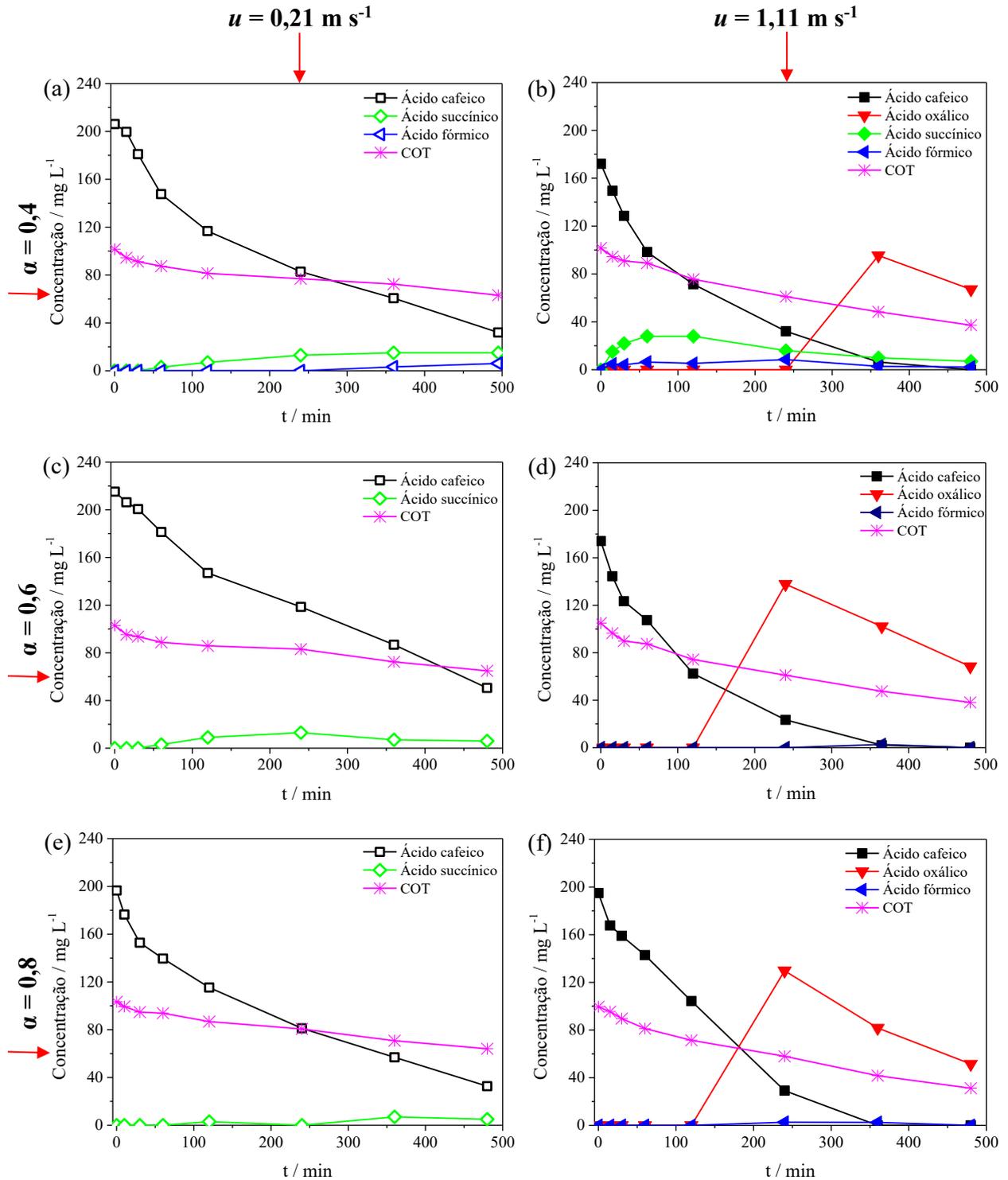
À medida que se aumentou o valor de α , o intervalo de tempo com alta taxa de formação de intermediários diminuiu, o que pode ser atribuído a uma maior formação de radicais hidroxila que estariam disponíveis para reagir com os intermediários formados. Para $\alpha = 1,0$, procedeu-se uma rápida formação dos intermediários nos instantes iniciais da reação e logo em seguida uma mudança no comportamento cinético, ou seja, um aumento da taxa de mineralização dos intermediários.

Na velocidade de $0,21 \text{ m s}^{-1}$, para $\alpha = 1,2$, a $C_{C,1}$ aumenta em função do tempo até atingir um valor máximo (próximo a 0,4, ou seja, $\sim 30,5 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono), em 360 min, e começa a diminuir adiante. Na velocidade de $1,11 \text{ m s}^{-1}$, para todos os valores de α , a $C_{C,1}$ também atinge um máximo (próximo a 0,4, com valor médio de $44,0 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono) e em seguida decresce, sendo que com o aumento do valor de α , reduz-se o tempo necessário para se alcançar esse ponto de máximo, o que significa que mais rapidamente estes intermediários estão sendo gerados e oxidados. Além disso, com o aumento de u , há um aumento na concentração de CO_2 , devido à maior taxa de mineralização da matéria orgânica em solução.

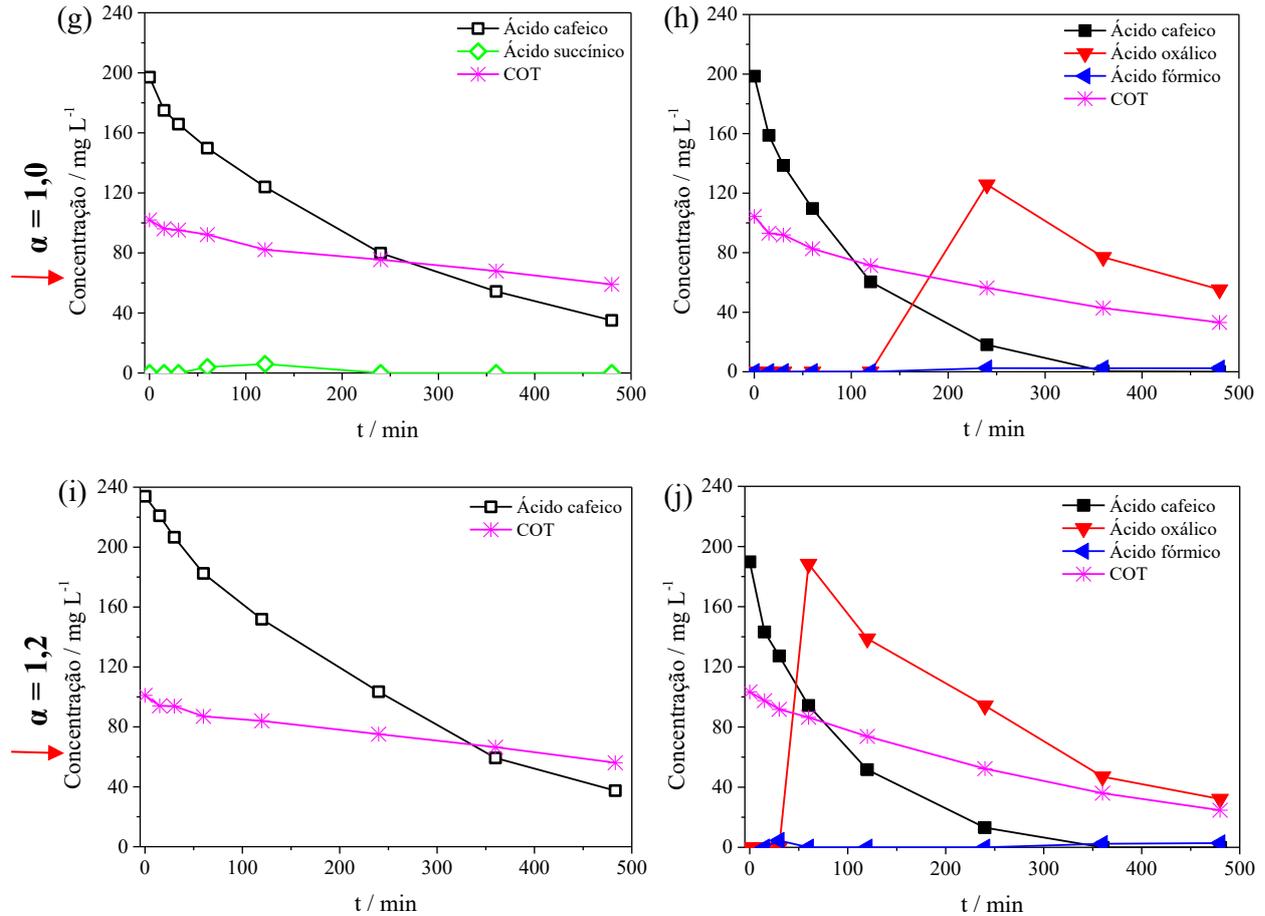
4.3.5 Concentração de intermediários via CLAE

Através de análises de cromatografia líquida quantificou-se alguns dos intermediários reacionais formados durante a eletroxidação do ácido cafeico. A Figura C1 do Apêndice C mostra os cromatogramas obtidos para as soluções preparadas a partir de padrão analítico dos ácidos oxálico, maleico, succínico, fórmico e cafeico. As concentrações mostradas na Figura 22 sugerem que a oxidação do ácido cafeico, utilizando o eletrodo de DDB, leva à formação dos ácidos fórmico, succínico e oxálico, em quantidades que dependem da densidade de corrente aplicada e da velocidade de escoamento. O ácido maleico também foi investigado, mas não foi identificado em nenhuma das condições experimentais. Em determinados tempos de eletrólise, o acúmulo destes ácidos alifáticos em solução, especialmente o ácido oxálico, deve-se ao fato de sua taxa de formação ser mais rápida que a sua taxa de oxidação.

Figura 22 – Concentração de (—■—) ácido cafeico, (—*—) COT e intermediários de ácidos alifáticos: (—▼—) oxálico, (—◆—) succínico e (—▲—) fórmico, em função do tempo de eletrólise, para diferentes valores de α e u : (a) 0,4 e 0,21 m s⁻¹; (b) 0,4 e 1,11 m s⁻¹; (c) 0,6 e 0,21 m s⁻¹; (d) 0,6 e 1,11 m s⁻¹; (e) 0,8 e 0,21 m s⁻¹; (f) 0,8 e 1,11 m s⁻¹; (g) 1,0 e 0,21 m s⁻¹; (h) 1,0 e 1,11 m s⁻¹; (i) 1,2 e 0,21 m s⁻¹ e (j) 1,2 e 1,11 m s⁻¹. $C_{AC,0} = 200$ mg L⁻¹; $COT_0 = 120$ mg L⁻¹; $T = 30$ °C; $V = 1,4$ L. Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. Os símbolos abertos e fechados correspondem às velocidades de escoamento 0,21 m s⁻¹ e 1,11 m s⁻¹, respectivamente.



(continuação)



Para a velocidade de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$, o ácido succínico (AS) foi o ácido orgânico com concentração suficiente para ser detectado e quantificado, além deste, nos menores valores de α , houve a formação de ácido fórmico (AF) em pequenas quantidades. As maiores concentrações de AS e AF, considerando o tempo máximo de 8 h de reação e $\alpha = 0,4$, foram de, aproximadamente, 15 mg L^{-1} e 6 mg L^{-1} , respectivamente. Com o aumento de α , à exceção de $\alpha = 0,8$, a concentração máxima de AS diminuiu, assim como o tempo necessário para atingi-la, o que pode ser explicado pela maior geração de radicais hidroxila. Para $\alpha = 1,2$ o AS não é detectado, o que pode ser explicado pela presença de uma maior quantidade de radicais hidroxila que oxidariam o AC e os possíveis intermediários aromáticos diretamente a CO_2 ou devido à formação de outros intermediários alifáticos não identificados neste estudo.

Aumentando-se a velocidade de escoamento para $1,11 \text{ m s}^{-1}$, com exceção de $\alpha = 0,4$ em que houve a formação de AS e AF, nas demais condições não foi possível observar limites detectáveis destes ácidos. Nos demais valores de α estudados, somente o ácido oxálico (AO) foi detectado e quantificado após transcorrido um determinado tempo de eletrólise, indicando que sua formação advém da oxidação de algum intermediário aromático ou então de um intermediário alifático não identificado. Com o aumento do valor de α , o AO começa a ser

formado em tempos menores, corroborando a hipótese anterior de que ele é formado da oxidação de um intermediário aromático ou alifático não identificado, uma vez que, aumentando-se a densidade de corrente, a possibilidade de formação de uma maior quantidade destes intermediários seria favorecida. A máxima concentração de AO observada foi de aproximadamente 190 mg L^{-1} , em 60 min de reação e $\alpha = 1,2$. A formação do AS ocorreu, preferencialmente, no menor valor de α com uma rápida taxa de formação no início, passando por um período de acúmulo e posteriormente, foi consumido. Para os valores de $\alpha = 0,6$ e $0,8$ foram encontrados apenas traços de AS ($\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$) e em α superiores, não foi identificado. O AF foi identificado em todos os valores de corrente aplicada, porém, com concentrações máximas baixas, variando entre 8 mg L^{-1} para $\alpha = 0,4$ e 3 mg L^{-1} para os demais.

4.3.6 Eficiência de mineralização e consumo energético específico

As Figuras 23 e 24 mostram a evolução da eficiência de mineralização (ϵ_I) e do consumo energético específico (η_I) instantâneos, respectivamente, em função do tempo de eletrólise e da COT normalizada, para as ambas as velocidades de escoamento estudadas. Observa-se que para a condição de menor densidade de corrente ($\alpha = 0,4$) e menor velocidade de escoamento ($0,21 \text{ m s}^{-1}$) o processo opera inicialmente com eficiência próxima de 100% e apresenta o menor valor de consumo energético ($26,9 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ COT}$); no entanto, conforme mostra a Figura 18(a), a cinética de mineralização da matéria orgânica é mais lenta nestas condições. Verifica-se também que há uma diminuição gradativa nos valores de ϵ_I no decorrer da eletrólise que se deve à diminuição de carga orgânica em solução, intensificando as restrições de transferência de massa e levando a um aumento das reações paralelas como a RDO e, conseqüentemente, resultando em um aumento o consumo energético. Observa-se também que o aumento da velocidade de escoamento causa uma diminuição de ϵ_I e uma pequena diminuição de η_I , o que significa que, apesar da melhoria na transferência de massa causada pelo aumento de u , o aumento da corrente aplicada para se manter o mesmo valor de α , foi preponderante sobre a eficácia do processo.

Figura 23 – ε_I em função do tempo (a e b) e da COT normalizada (c e d), aplicando-se as velocidades de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ para o processo de eletroxidação do ácido cafeico com diferentes valores de α . $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas pontilhadas correspondem à redução de 36% na COT, utilizada no cálculo de $\varepsilon_G^{36\%}$.

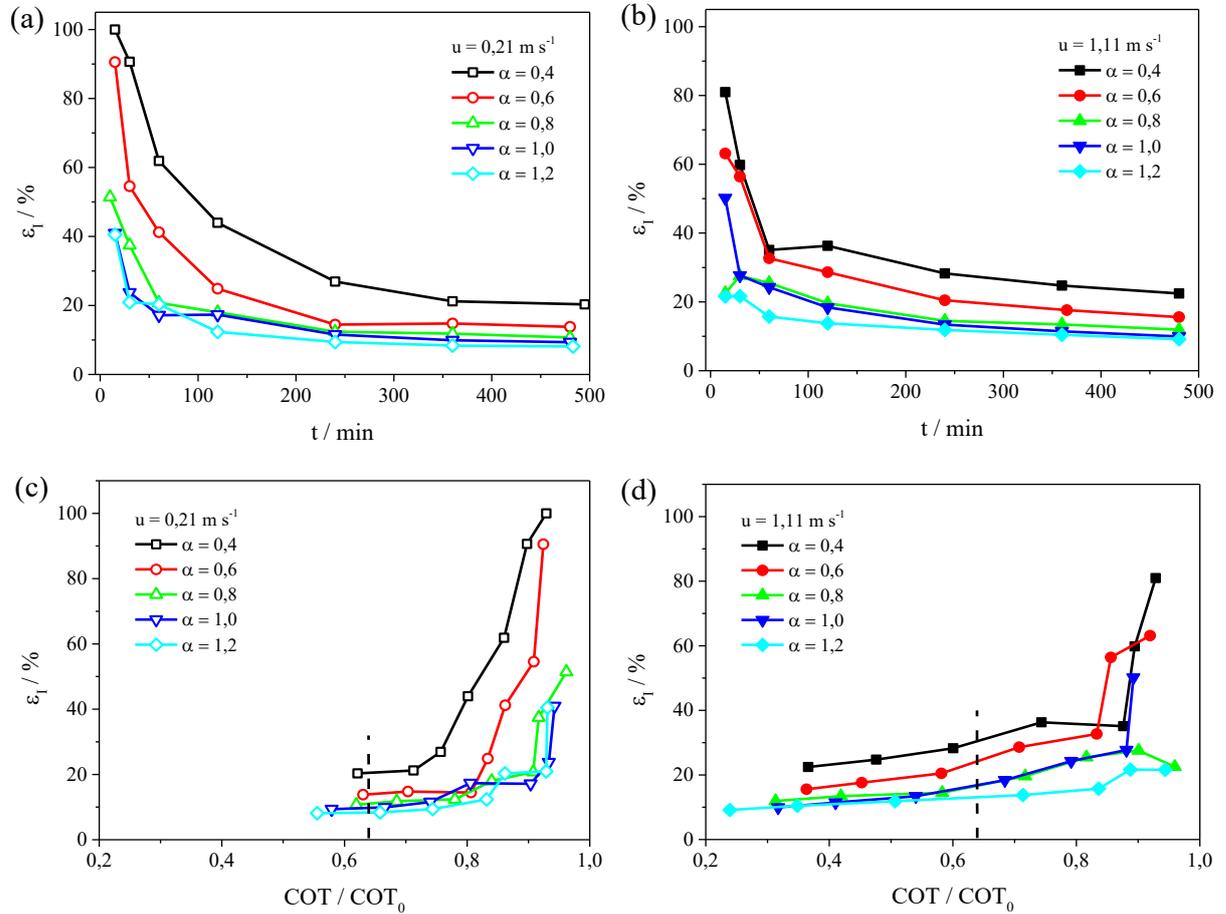
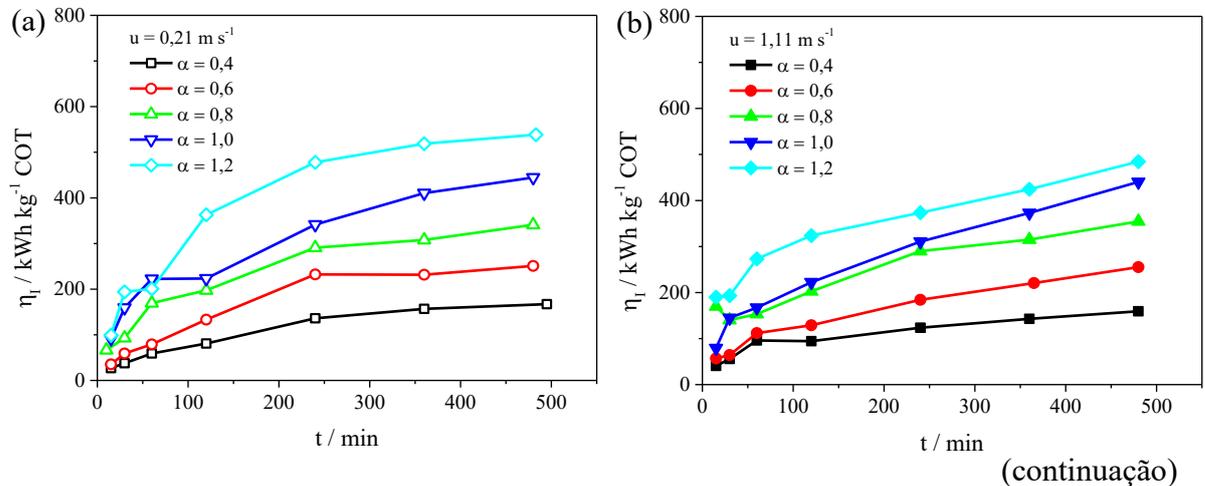
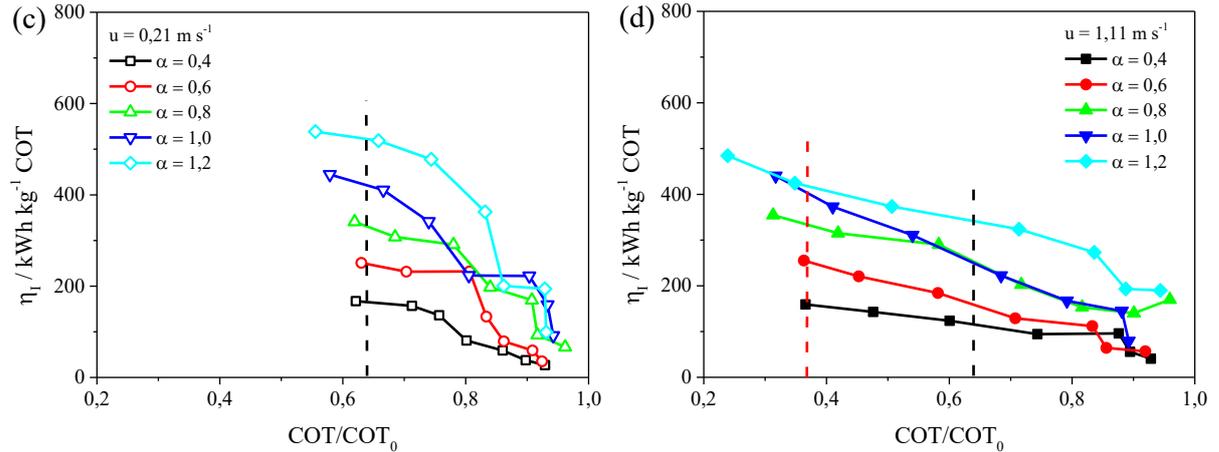


Figura 24 – η_I em função do tempo (a e b) e da COT normalizada (c e d), aplicando-se as velocidades de escoamento de $0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$ para o processo de eletroxidação do ácido cafeico com diferentes valores de α . $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas pontilhadas vermelhas e pretas correspondem às remoções de 36% e 63% da COT_0 , respectivamente. Esses valores foram utilizados no cálculo de $\eta_G^{36\%}$ e $\eta_G^{64\%}$.



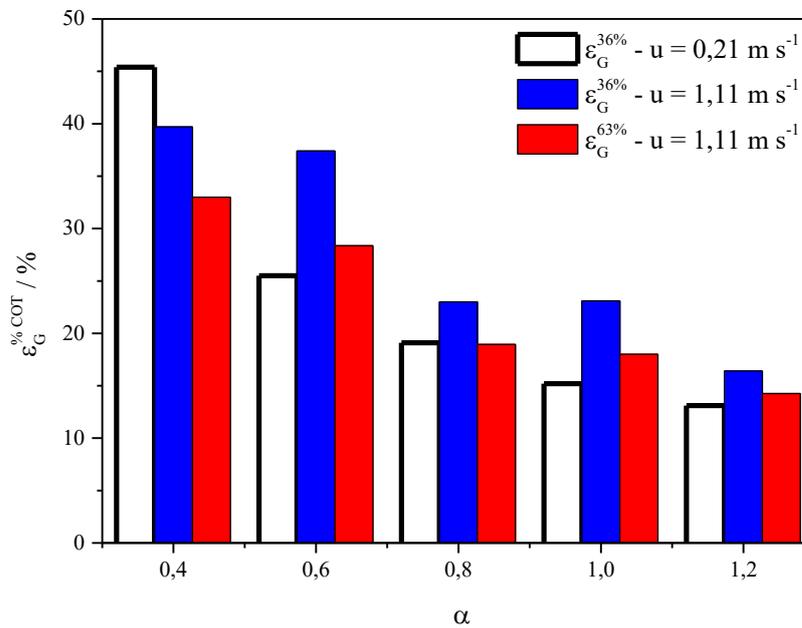


As Figuras 25 e 26 mostram os valores globais da eficiência de mineralização ($\varepsilon_G^{\%COT}$) e do consumo energético específico ($\eta_G^{\%COT}$), respectivamente, em função de α , para ambas as velocidades de escoamento estudadas, considerando os tempos de remoção de 36% ($t^{36\%}$) e 63% ($t^{63\%}$) de COT_0 . Esses valores de remoção foram estabelecidos com base no menor valor de COT obtido dentre todas as condições experimentais (36%) e considerando-se apenas $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ (63%). Os valores dos potenciais de célula variaram muito pouco ao longo da eletrólise e seus valores médios (Tabela 9) tiveram pouca influência sobre η_G , devido à alta condutividade do eletrólito.

Tabela 9 – Potencial de célula médio ($E_{cel,m}$), eficiência de mineralização ($\varepsilon_G^{\%COT}$) e consumo energético específico global ($\eta_G^{\%COT}$) globais obtidos em função das variáveis estudadas

u m s^{-1}	α	i_{apl} mA cm^{-2}	I_{apl} A	$E_{cel,m}$ V	$\varepsilon_G^{36\%}$ $\%$	$\varepsilon_G^{63\%}$ $\%$	$\eta_G^{36\%}$ $\text{kWh kg}^{-1} \text{COT}$	$\eta_G^{63\%}$ $\text{kWh kg}^{-1} \text{COT}$
0,21	0,4	10,2	0,29	3,93	45,4	-	103,5	-
	0,6	15,3	0,43	3,68	25,5	-	179,6	-
	0,8	20,5	0,57	3,95	19,1	-	231,9	-
	1,0	25,6	0,72	4,34	15,2	-	283,6	-
	1,2	30,7	0,86	4,72	13,1	-	381,6	-
1,11	0,4	16,0	0,45	3,82	39,7	33,0	91,8	476,1
	0,6	24,0	0,67	4,15	37,4	28,4	109,8	470,6
	0,8	32,0	0,90	4,46	23,0	18,9	177,4	414,9
	1,0	40,0	1,12	4,59	23,1	18,0	184,6	412,2
	1,2	48,0	1,34	4,80	16,4	14,3	275,8	343,8

Figura 25 – Eficiência de mineralização global, para a remoção de 36% ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$) e 63% ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$) de COT inicial, no processo de eletroxidação do ácido cafeico, em função de α . $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

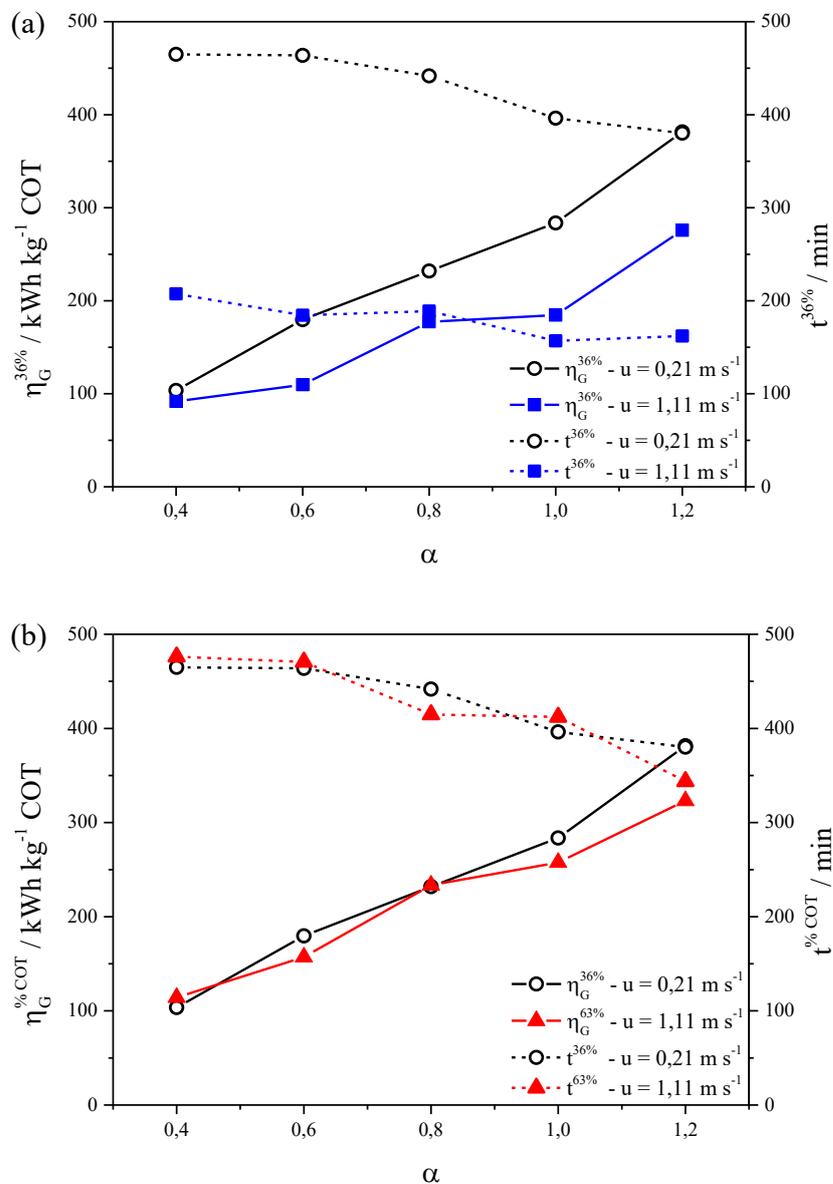


Na Figura 25 verifica-se que $\varepsilon_G^{36\%}$ diminui sensivelmente com o aumento de α . O aumento da velocidade de escoamento, na maior parte dos casos, apresentou efeito positivo sobre $\varepsilon_G^{36\%}$, principalmente para valores mais altos de α , em que a maior parte do processo é controlado por transporte de massa. Para $\alpha = 0,4$, o aumento de u não causou impacto positivo, uma vez que o processo operou a maior parte do processo sob controle cinético ativado. Com o aumento de α , a corrente aplicada além da i_{lim}^0 não é totalmente utilizada para a mineralização dos compostos orgânicos e uma parcela cada vez maior da carga elétrica fornecida é utilizada para reações parasitas como a RDO, causando uma diminuição de ε_G e, conseqüentemente, aumentando o valor de η_G . Contudo, considerando-se 63% de remoção da COT_0 e aplicando-se uma velocidade de $1,11 \text{ m s}^{-1}$, a eficiência de mineralização ($\varepsilon_G^{63\%}$) em função de α é menor, uma vez que o processo perde cada vez mais eficiência quando a concentração da carga orgânica diminui.

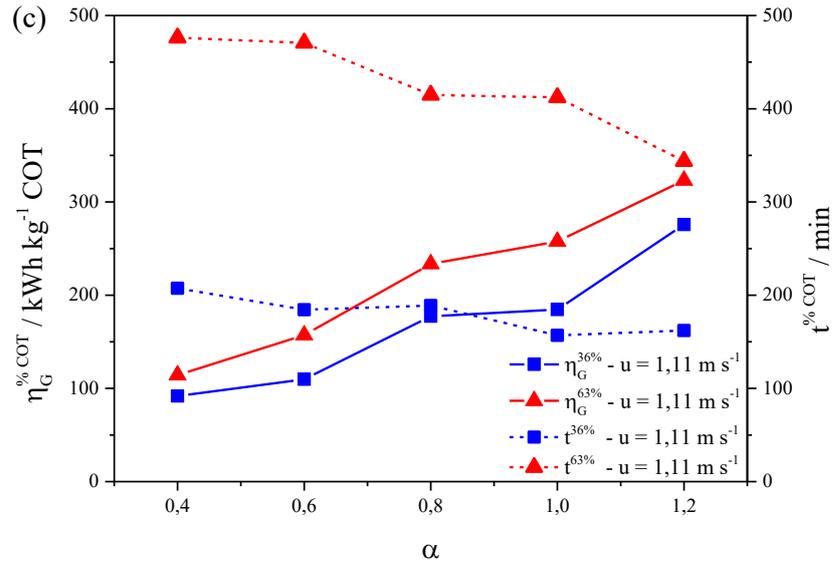
Na Figura 26, os valores de consumo energético global e tempo de mineralização são comparados para três situações diferentes. Na Figura 26(a) observa-se que para a menor velocidade de escoamento, o aumento do consumo energético ($\eta_G^{36\%}$) em função de α é bem mais acentuado, assim como o tempo de mineralização ($t^{36\%}$) é bastante superior, quando comparados à maior velocidade. Por outro lado, é interessante notar que na situação inversa ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$), o consumo energético é menor e o tempo de processo é bastante inferior, quando comparados à menor velocidade; além disso, $t^{36\%}$ também foi pouco dependente de α ,

indicando que, para uma baixa mineralização (36%), o aumento do valor de α não implica em uma diminuição do tempo de processo, não justificando então a utilização de valores altos de α . É interessante observar também que, para estas condições (baixas remoção de COT) e valores de $\alpha \geq 1,0$, a tendência observada segue exatamente o que se preconiza quando se trabalha com processos controlados por transferência de massa, ou seja, a aplicação de correntes maiores que i_{lim} levaria apenas a uma perda de eficiência, sem ganhos cinéticos.

Figura 26 – Consumo energético específico global e tempo de processo, em função de α , para a remoção de COT em: (a) 36% ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$ e $1,11 \text{ m s}^{-1}$); (b) 36% ($u = 0,21 \text{ m s}^{-1}$) e 63% ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$) e (c) 36% e 63% ($u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$).



(continuação)



Analisando-se a Figura 26(b) é interessante notar que tanto o consumo energético global quanto o tempo de processo sofreram pouca influência da velocidade de escoamento, para um mesmo valor de α , indicando que o aumento da corrente aplicada para se garantir o mesmo valor de α , nas diferentes velocidades de escoamento, não causa nenhuma alteração do processo de degradação como um todo.

Observa-se na Figura 26(c) que, para um mesmo valor de α e u , há um aumento do consumo energético global quando se considera uma maior remoção da COT inicial (63% de remoção), o que é esperado, uma vez que o processo perde eficiência à medida que a concentração de compostos orgânicos em solução diminui. Para valores de α menor que 1,0 e considerando-se $t^{36\%}$, o processo provavelmente é controlado na maior parte do tempo pelo regime ativado e o tempo de processo diminui levemente com o aumento da corrente aplicada, como seria esperado. Contudo, para valores de α maior que 1,0 e considerando-se principalmente $t^{63\%}$, o processo seria controlado pela transferência de massa e o aumento da corrente, em tese, não implicaria em uma diminuição tão expressiva do tempo de processo, indicando mais uma vez que, como já discutido anteriormente, outros fatores estão influenciando a cinética de mineralização.

Vale ressaltar, que nos processos de eletroxidação galvanostática, a decisão por se trabalhar com baixos valores de corrente aplicada, ou seja, baixos valores de α , implica em maiores eficiências de mineralização e menores valores de consumo energético, porém, o tempo de processo pode se tornar demasiadamente longo. Por outro lado, quando é necessário tratar um grande volume de efluentes e o tempo de processo é uma restrição, pode ser interessante que o processo opere aplicando-se maiores valores de corrente e, dessa forma, aumentando-se a taxa de mineralização e diminuindo o tempo de tratamento, em detrimento de uma perda de

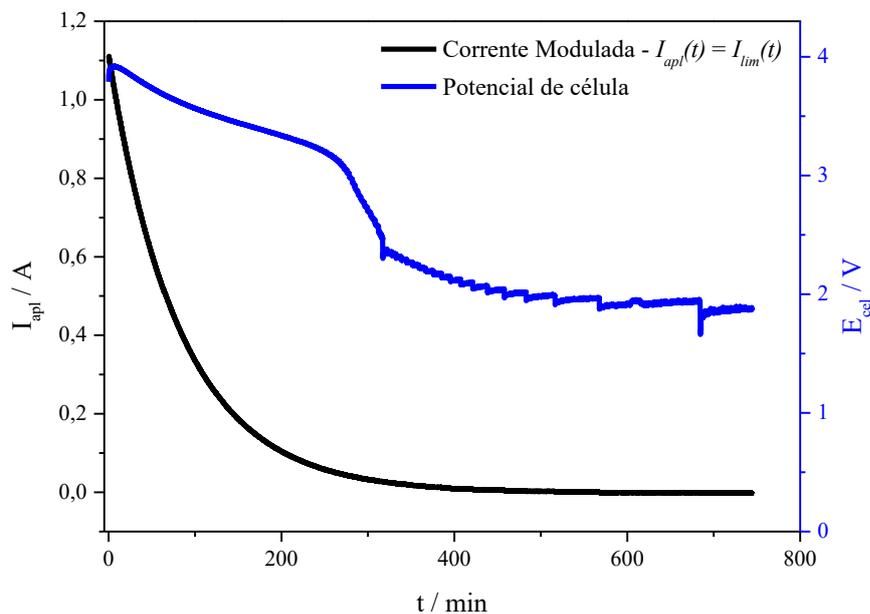
eficiência e maior consumo energético. Estas limitações sugerem que o processo deve ser otimizado de maneira a sempre operar com a máxima eficiência.

Os valores de η_G para a remoção de 50% de COT ($103,7 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ COT}$ e $5,2 \text{ kWh m}^{-3}$) obtidos nas condições de $\alpha = 1,2$ e $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$ são comparáveis aos valores reportados por VEROLI (2017) na eletroxidação do paracetamol ($160,0 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ COT}$ e $8,0 \text{ kWh m}^{-3}$), utilizando o mesmo reator eletroquímico (Figura 10) e condições operacionais similares ($\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I_{apl} = 1,4 \text{ A}$; $V = 1,9 \text{ L}$, $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$). Em ambos os casos, o consumo energético do processo ainda é elevado e uma possível diminuição do consumo energético poderia ser obtida através da melhoria do processo, considerando-se o controle da corrente elétrica aplicada (corrente modulada) ao longo do tempo de eletrólise. Neste caso, a corrente aplicada seria reduzida ao longo do processo de maneira que o mesmo opere continuamente em condição de elevada eficiência de mineralização e baixo consumo energético.

4.4 Eletroxidação do ácido cafeico em condições de corrente modulada

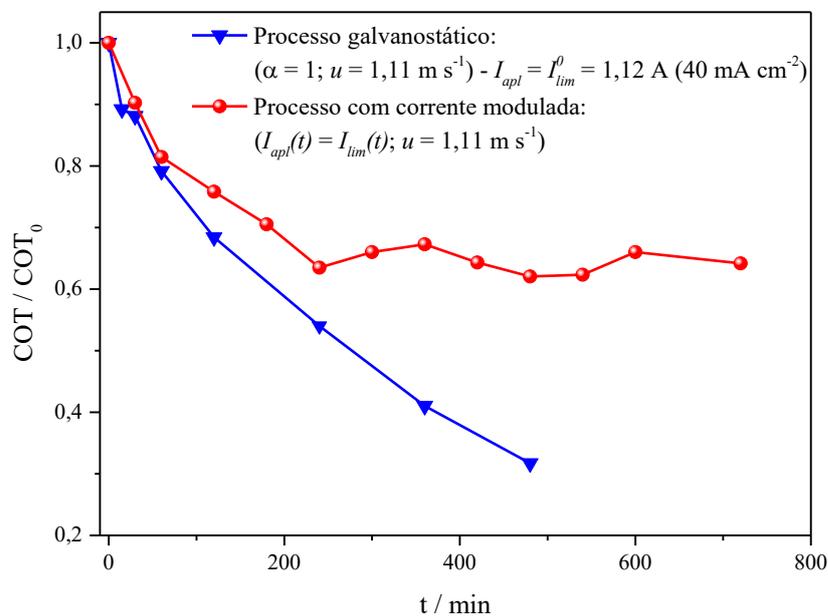
Inicialmente, foi realizado um experimento modulando a corrente aplicada durante 12 h contínuas, conforme mostrado na Figura 27. A corrente aplicada no início foi de $1,12 \text{ A}$ (40 mA cm^{-2}) e foi modulada até $0,14 \text{ mA}$ ($5 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$). Observou-se uma diminuição progressiva do potencial de célula ao longo da eletrólise.

Figura 27 – Corrente aplicada e potencial de célula em função do tempo de eletrólise, para o processo modulado. $I_{apl}^0 = 1,12 \text{ A}$ (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$.



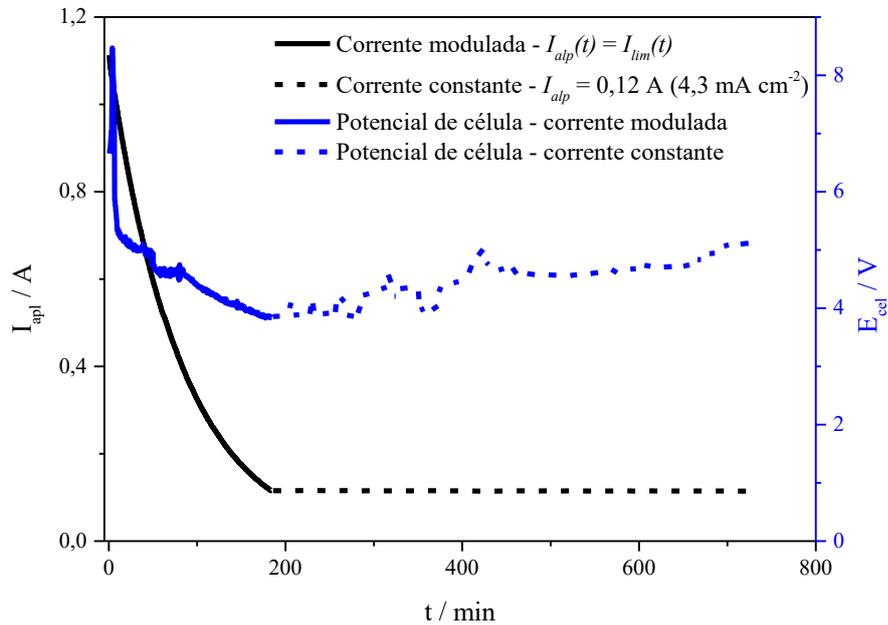
De acordo com a Figura 28, observa-se que há um decréscimo rápido da COT durante as primeiras 4 h de processo; a partir daí, praticamente não se observa mais uma redução da COT. Esse mesmo fato não é observado quando se operou o processo galvanostaticamente aplicando-se 1,12 A. Diante disso, uma possível explicação seria que para a corrente aplicada de 0,14 mA, o potencial de descarga da água, necessário para a geração de radicais hidroxila na superfície do eletrodo, não foi atingido e, conseqüentemente, não houve a oxidação das moléculas orgânicas.

Figura 28 – COT normalizada em função do tempo de eletrólise para os processos galvanostático (1,12 A) e com corrente modulada. $I_{apl}^0 = 1,12$ A (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $C_{AC} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; $\text{COT}_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$.



Tomando-se como ponto de partida os resultados da Figura 28, realizou-se um novo experimento, porém modulando a corrente durante as três primeiras horas de reação e, a partir de então, o processo foi mantido no modo galvanostático por mais 9 h. A Figura 29 mostra os valores de corrente aplicada e potencial de célula durante todo este processo, sendo que a corrente aplicada inicialmente foi 1,12 A e foi modulada até 0,12 A ($4,3 \text{ mA cm}^{-2}$). É interessante notar que há uma diminuição expressiva do potencial de célula (de 6,65 V para 3,85 V) durante o período em que a corrente foi modulada em virtude da diminuição da corrente. Durante o período galvanostático, o potencial de célula volta a aumentar, provavelmente, devido ao aumento da queda ôhmica no sistema.

Figura 29 – Corrente aplicada e potencial de célula em função do tempo de eletrólise, para o processo modulado seguido de um processo galvanostático. $I_{apl}^0 = 1,12$ A (40 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$.



Os resultados de COT em função do tempo de eletrólise são mostrados na Figura 30, em que é possível observar que o tempo de processo, para a remoção de 64% da COT_0 , aumenta em $\sim 1,7$ vezes, quando comparado ao processo puramente galvanostático (1,12 A). No entanto, considerando os valores da eficiência de mineralização instantânea, mostrados na Figura 31, verifica-se que o processo utilizando corrente modulada é muito mais eficiente do que o processo galvanostático, chegando a valores de 100% de ε_I , indicando que reações paralelas, como a RDO, podem ser evitadas. Além disso, os valores de consumo energético específico (η_I) mostrados na Figura 32, são bastante inferiores para o processo realizado sob condições de corrente modulada. A partir do momento que o controle da corrente aplicada é interrompido e passa-se aplicar uma corrente constante ao reator, I_{apl} se torna maior que I_{lim} , causando uma diminuição acentuada na ε_I e um aumento em η_I , sendo uma característica peculiar de processos galvanostáticos operando em condições de controle por transferência de massa.

Figura 30 – COT normalizada em função do tempo de eletrólise para o processo totalmente galvanostático (1,12 A) e o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante (0,12 A). $I_{apl}^0 = 1,12$ A (40 mA cm⁻²); $u = 1,11$ m s⁻¹; $C_{AC} = 200$ mg L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄; $COT_0 = 120$ mg L⁻¹; $T = 30$ °C; $V = 1,4$ L.

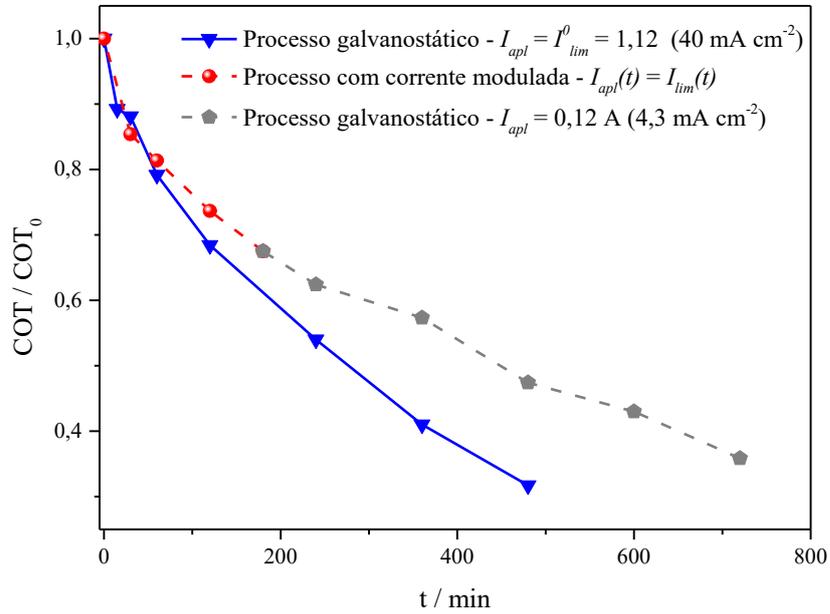


Figura 31 – ε_I em função do tempo (a) e da COT normalizada (b) para o processo totalmente galvanostático (1,12 A) e o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante (0,12 A). $I_{apl}^0 = 1,12$ A; $u = 1,11$ m s⁻¹; $COT_0 = 120$ mg L⁻¹; $T = 30$ °C; $V = 1,4$ L. Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. A linha preta pontilhada corresponde à redução de 64% na COT, utilizada no cálculo de $\varepsilon_G^{64\%}$.

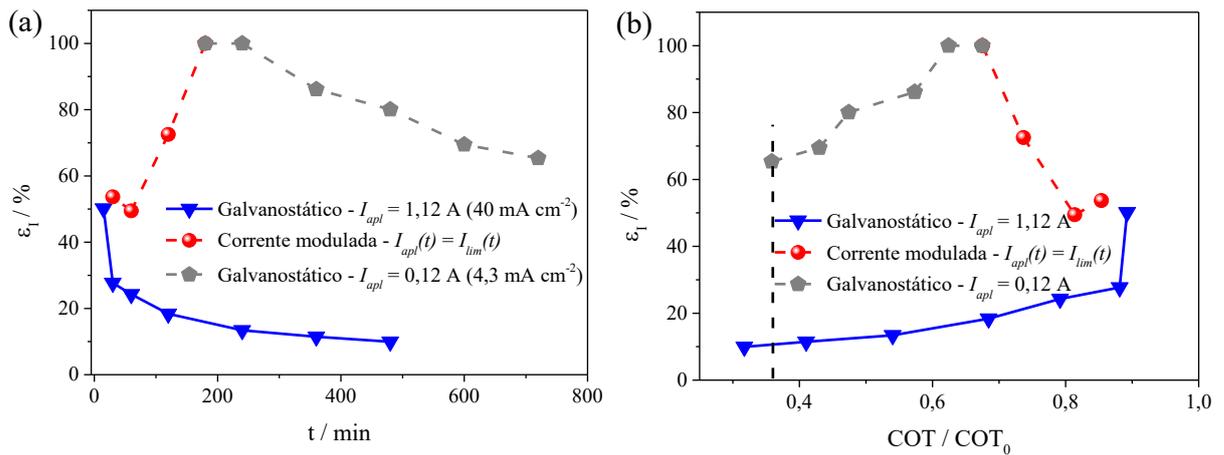
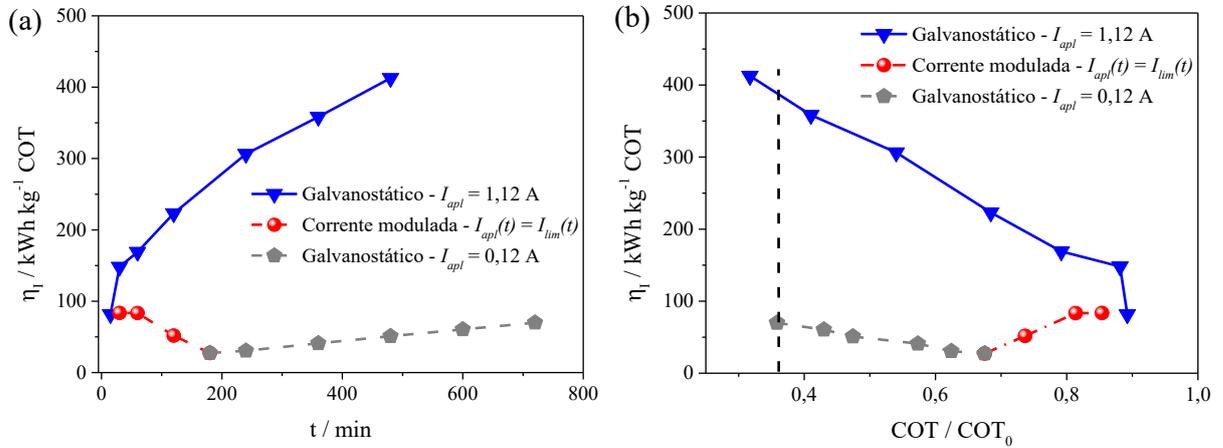


Figura 32 – η_I em função do tempo (a) e da COT normalizada (b) para o processo totalmente galvanostático (1,12 A) e o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante (0,12 A). $I_{apl}^0 = 1,12$ A; $u = 1,11$ m s⁻¹; $COT_0 = 120$ mg L⁻¹; $T = 30$ °C; $V = 1,4$ L; Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. A linha preta pontilhada corresponde à redução de 64% na COT, utilizada no cálculo de $\varepsilon_G^{64\%}$.



Os valores globais da eficiência de mineralização ($\varepsilon_G^{64\%}$) e do consumo energético específico ($\eta_G^{64\%}$) são mostrados na Tabela 10, para ambos os processos, considerando o tempo de remoção de 64% de COT inicial ($t^{64\%}$). Quando comparados ao processo puramente galvanostático, o processo modulado atingiu-se 77,1% de $\varepsilon_G^{64\%}$ (aumento de 4,3 vezes), enquanto o valor de $\eta_G^{64\%}$ foi reduzido em 5 vezes. No entanto, o tempo de processo foi maior quando se utilizou a corrente modulada.

Tabela 10 – Eficiência de mineralização global ($\varepsilon_G^{64\%}$), consumo energético específico global ($\eta_G^{64\%}$), potencial de célula médio ($E_{cel,m}$) e tempo de processo ($t^{64\%}$), considerando a remoção de 64% de COT, para os processos totalmente galvanostático (1,12 A) e com corrente modulada seguido de uma corrente constante (0,12 A)

Experimento	$\varepsilon_G^{64\%}$	$\eta_G^{64\%}$	$E_{cel,m}$	$t^{64\%}$
	%	kWh kg ⁻¹ COT	V	h
Somente galvanostático	17,9	256	4,6	7,1
Modulado + galvanostático	77,1	52,4	4,6	12

Sendo assim, extrapolou-se os dados experimentais para uma remoção de 80% da matéria orgânica inicial, com o objetivo de obter-se valores de consumo energético mais realísticos. Além disso, a partir deste valor, o processo eletroquímico poderia ser interrompido e o efluente poderia, então, ser submetido à um pós-tratamento por adsorção, para a remoção da carga orgânica remanescente. Neste caso, com a aplicação de uma corrente constante nos processos de eletroxidação de efluentes simulados contendo ácido cafeico, o consumo de energia (considerando apenas a energia utilizada na reação eletroquímica) é estimado em 24,3 kWh m⁻³, o que corresponde a R\$ 14,58 / m³ de efluente tratado (considerando o custo de R\$ 0,6 / kWh (BRASIL, 2018)). Por outro lado, com o processo modulado, demandaria de um

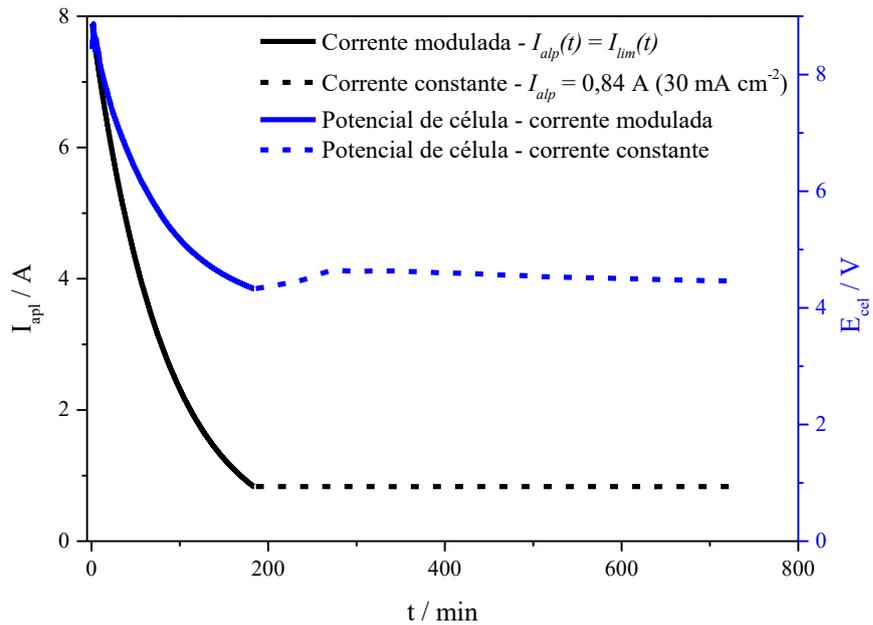
consumo energético de $4,9 \text{ kWh m}^{-3}$, reduzindo o custo para R\$ 2,94 / m^3 , tornando-o muito atrativo do ponto de vista econômico.

De acordo com estes resultados, verifica-se que a utilização do sistema com corrente modulada no tratamento de efluentes é interessante quando o tempo de processo não é uma restrição. No caso de tratamento de pequenos volumes de efluentes, um sistema eletroquímico compacto seria uma alternativa simples e atrativa para agricultores ou pequenas empresas tratarem *in loco* as águas residuárias, como no caso da produção de café por via úmida em fazendas. Além disso, a minimização do consumo energético usando a metodologia proposta poderia viabilizar a utilização de eletrodos mais baratos, apesar de apresentarem um desempenho inferior ao DDB, como, por exemplo, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). Por outro lado, quando há um volume maior de efluentes ou o tempo de processo é uma restrição, uma alternativa seria a utilização de maior área de eletrodo. Pensando nisso, a utilização de um eletrodo menos ativo, mas com menor custo, como o ADE, não causaria um impacto muito grande no custo de capital quando comparado ao DDB. Dessa forma, uma operação controlada pela corrente modulada, com $i_{apl} = i_{lim}$, pode resultar na otimização do investimento de capital e do custo energético do processo de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.

4.5 Eletroxidação de um efluente real

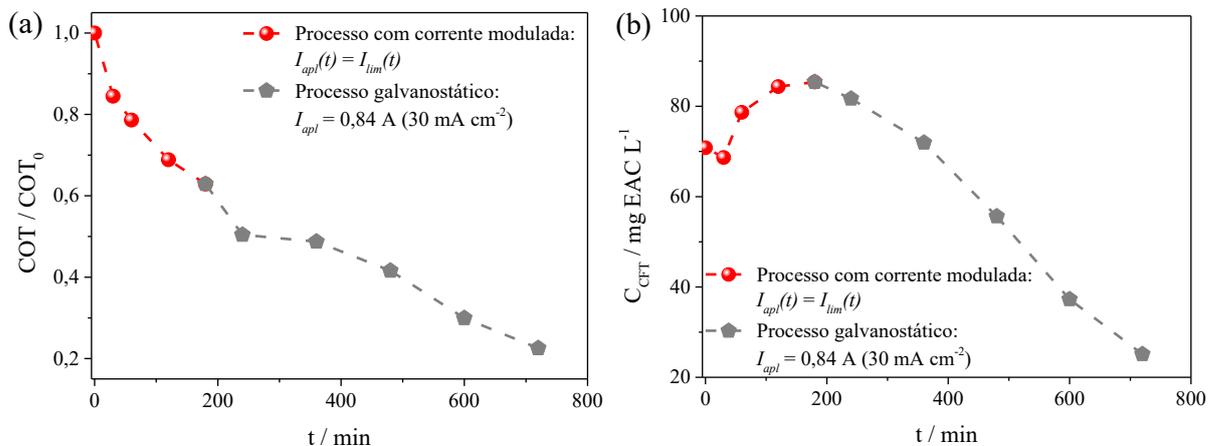
Com base nos resultados anteriores para a eletroxidação de efluentes simulados contendo ácido cafeico, investigou-se a degradação eletroquímica de um efluente real contendo ácido cafeico, utilizando o processo com corrente modulada. A Figura 33 mostra os valores de corrente aplicada e potencial de célula durante a eletrólise, sendo que a corrente aplicada inicialmente foi $8,0 \text{ A}$ (286 mA cm^{-2}) e foi modulada até $0,84 \text{ A}$ (30 mA cm^{-2}). Da mesma forma que foi observado anteriormente, o potencial de célula apresenta uma queda rápida à medida a corrente modulada diminui e durante o período galvanostático permanece praticamente constante, em um valor próximo a $4,5 \text{ V}$.

Figura 33 – Corrente aplicada e potencial de célula em função do tempo de eletrólise do efluente real, para o processo modulado seguido de um processo galvanostático. $I_{apl}^0 = 8,0 \text{ A}$ (286 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$.



As Figuras 34(a) e (b) mostram os resultados das concentrações de COT e CFT, respectivamente, em função do tempo de eletrólise. Nas condições utilizadas, o processo eletroquímico foi bastante eficaz para degradar o efluente, sendo que removeu 77,4% e 64,5% da concentração inicial de COT e CFT, respectivamente, após 12 h de tratamento.

Figura 34 – Concentração de COT normalizada (a) e CFT (b) em função do tempo de eletrólise do efluente real, para o processo aplicando corrente modulada seguido de uma corrente constante. $I_{apl}^0 = 8,0 \text{ A}$ (286 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $COT_0 = 1.345 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{CFT,0} = 70,8 \text{ mg L}^{-1}$. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$.



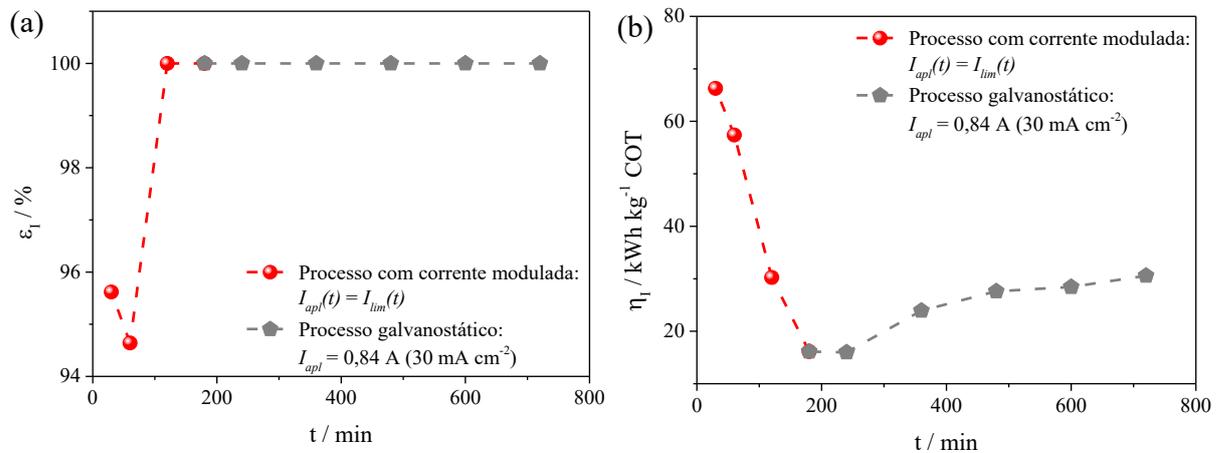
Apesar da presença de cloreto no efluente bruto ($\sim 152,2 \text{ mg L}^{-1}$), sua concentração no efluente diluído é muito baixa ($\sim 18,6 \text{ mg L}^{-1}$). Sendo assim, a colaboração da oxidação indireta mediada por cloro ativo na degradação eletroquímica seria praticamente marginal, quando

comparada a alguns estudos da literatura (ANDRADE *et al.*, 2009; CHATZISYMEON *et al.*, 2009; MALPASS *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2017).

Também é possível observar na Figura 34(b), que houve um aumento na concentração de compostos fenólicos até 180 min de eletrólise, o que poderia estar associado à oxidação de compostos polifenólicos como a lignina e ácido húmico, presentes no efluente (DURÁN *et al.*, 2017; ZAYAS *et al.*, 2007), que estariam liberando para a solução compostos fenólicos de menor peso molecular, detectáveis pela técnica de Folin-Ciocalteu. Logo após esse tempo, a concentração foi reduzida até $25,1 \text{ mg L}^{-1}$. Vale ressaltar, que este valor ainda é superior ao limite permitido pela Resolução CONAMA nº 430, cuja concentração máxima de lançamento é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Ao término da eletrólise, a turbidez do efluente é zero.

As Figuras 35(a) e (b) mostram a eficiência de mineralização e o consumo energético específico instantâneos, respectivamente, em função do tempo de eletrólise.

Figura 35 – ε_I (a) e η_I (b) em função do tempo para o processo operado com corrente modulada seguido de uma corrente constante, na eletrólise do efluente real. $I_{apl}^0 = 8,0 \text{ A}$ (286 mA cm^{-2}); $u = 1,11 \text{ m s}^{-1}$; $COT_0 = 1.345 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1,4 \text{ L}$; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.



Verifica-se pela Figura 35(a) que o processo atinge 100% de eficiência quando operado com a corrente modulada e mesmo passando a operar sob regime galvanostático, permanece com alta eficiência até o término do tratamento. Esse resultado indica que a corrente aplicada era muito menor que a corrente limite, ou seja, $i_{apl} < i_{lim}$, e que o processo era controlado pela transferência de carga, mesmo após 12 h de eletrólise. Além disso, revela que o critério utilizado para o estabelecimento da equação que modulava a corrente aplicada (conversão da concentração de COT em concentração de ácido cafeico), talvez não tenha sido a melhor escolha para se estimar a corrente limite para o efluente real. Neste caso, as correntes aplicadas foram subestimadas, sugerindo, portanto, que o processo pode ainda ser bastante melhorado

através da aplicação de correntes maiores. Um critério mais adequado seria a modulação utilizando os parâmetros obtidos através de análises de DQO, e assim, a Equação 17 seria escrita utilizando-se uma constante relacionada à transferência de massa, denominada k_{DQO} , e à própria concentração em termos da DQO (C_{DQO}).

Como consequência dos elevados valores de eficiência, os valores do consumo energético específico, mostrados na Figura 35(b), são baixos e seguem comportamento semelhante ao que foi discutido para o efluente simulado, em que há uma diminuição do valor desta variável sob o regime modulado e um pequeno aumento quando o processo passou a operar sobre regime galvanostático.

Comparando o período em que o processo operava sob regime galvanostático, nos experimentos com o efluente simulado e real, verifica-se que mesmo a corrente constante aplicada no efluente real (0,84 A) sendo 7 vezes maior que a corrente aplicada no efluente simulado (0,12 A), o potencial de célula médio foi de ~4,5 V para ambos.

Para a remoção de 77% de COT, a eficiência de mineralização e consumo energético específico globais foram de 99,1% e 30,5 kWh kg⁻¹ COT (31,6 kWh m⁻³). Neste caso, para o tratamento de 1 m³ de efluente do processamento café, o custo do processo eletroquímico seria de R\$ 18,96 (considerando R\$ 0,6 / kWh (BRASIL, 2018)) e poderia ser reduzido ainda mais operando-se o processo na condição de corrente limite.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados neste trabalho permitiram compreender e concluir de que forma os parâmetros operacionais estudados α e u afetaram o processo de eletroxidação de efluentes contendo ácido cafeico, utilizando o ânodo de DDB em reator eletroquímico de fluxo. Além disso, uma melhoria do processo em termos de eficiência e consumo energético foi realizada através da modulação da corrente aplicada e então, avaliada na degradação eletroquímica de um efluente real do processamento do café. As principais conclusões obtidas deste trabalho são resumidas a seguir.

Nos experimentos de eletroxidação galvanostática, a decisão de escolha por um valor de α e u a ser utilizado no processo deve levar em consideração tanto a cinética quanto a eficiência de mineralização e o consumo energético. O parâmetro α se mostra importante para avaliação do estudo cinético, permitindo estimar, indiretamente, a parcela do processo que é controlada pelo transporte de carga, onde apresenta as melhores eficiências de mineralização. O aumento de α proporcionou melhorias na taxa de mineralização e oxidação da matéria orgânica, diminuindo o tempo de processo. No entanto, o aumento de α diminuiu também o tempo em que o processo operava sob controle ativado (alta eficiência) e, então, passou a operar em regime de controle por transferência de massa, em que começou a perder a eficiência devido a reações paralelas, como a RDO; conseqüentemente, ocorreu um aumento do consumo energético. Ressalta-se que o uso de baixa densidade de corrente pode levar a um longo tempo de reação ou então requerer uma maior área de eletrodo.

O aumento de u proporcionou um aumento no coeficiente de transporte de massa, levando a um aumento nas taxas de mineralização e oxidação do AC, como também um aumento nas eficiências de mineralização e redução no consumo energético específico. A concentração de AC em solução foi completamente reduzida na maior velocidade de escoamento para todos os valores de α estudados. Além disso, a eletroxidação do AC sobre DDB levou à formação dos ácidos fórmico, succínico e oxálico, quantificados via CLAE, em quantidades que variaram de acordo com os valores de α e u utilizados.

Utilizando a modulação da corrente aplicada no processo de eletroxidação de efluentes contendo ácido cafeico houve um aumento na eficiência de mineralização e uma diminuição do consumo energético, quando comparado ao processo galvanostático. No entanto, o tempo de processo foi maior. Dessa forma, o processo modulado seria adequado para o tratamento de

efluentes em que o tempo de processo não é uma restrição. A minimização do consumo energético usando a técnica de corrente modulada poderia viabilizar também a utilização de eletrodos mais baratos, apesar de apresentarem cinéticas inferiores às do DDB, reduzindo assim os custos de capital e de ampliação de escala.

Finalmente, verificou-se que a degradação eletroquímica utilizando o eletrodo de DDB e o processo com a corrente modulada é uma alternativa viável para o tratamento de efluente real da produção do café por via úmida, em termos de mineralização da matéria orgânica, eficiência de mineralização e consumo energético do processo.

Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista os resultados obtidos, listam-se a seguir algumas sugestões para estudos futuros:

- Realizar um estudo mais aprofundado dos intermediários reacionais da eletrólise do ácido cafeico, utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (CL-EM), a fim de se identificar um maior número de intermediários, principalmente os de menor massa molecular. Além disso, realizar a identificação dos intermediários aromáticos (por exemplo, hidroquinona e *p*-benzoquinona);
- Propor, através da investigação anterior, uma rota de eletroxidação do ácido cafeico envolvendo os principais intermediários até a completa mineralização;
- Investigar a utilização de eletrodos com menor custo comparados ao DDB, apesar de apresentarem desempenho menor (por exemplo, os ADEs), em processos aplicando a corrente modulada e avaliar em termos da cinética, eficiência de corrente e consumo energético;
- Modular a corrente aplicada em função dos parâmetros obtidos pela DQO (k_{DQO} e C_{DQO}), no estudo do efluente real, de forma que o processo opere na condição de corrente limite;
- Estudar a aplicação do processo com corrente modulada no tratamento eletroquímico de outros efluentes;
- Avaliar o acoplamento dos métodos de tratamento eletroquímico e via adsorção e sua viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS

- ABIC. **Indicadores da Indústria de Café, 2017. Desempenho da Produção e do Consumo Interno**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira da Indústria de Café, 2017. Disponível em: <http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2017>. Acesso em: 23 ago. 2018.
- AMADELLI, R.; DE BATTISTI, A.; GIRENKO, D.; KOVALYOV, S.; VELICHENKO, A. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2–3, p. 341–347, 2000.
- ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; DA SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2024–2030, 2009.
- ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 12, p. 1747–1755, 2009.
- APPENZELLER, B. M. R.; TSATSAKIS, A. M. Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs. **Toxicology Letters**, v. 210, n. 2, p. 119–140, 2012.
- AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RUOTOLO, L. A. M.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO₂ and DSA[®] anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 138–145, 2014.
- AQUINO, J. M.; RODRIGO, M. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 221–227, 2012.
- ASHRAF, H.; HUSAIN, Q. Removal of α-naphthol and other phenolic compounds from polluted water by white radish (*Raphanus sativus*) peroxidase in the presence of an additive, polyethylene glycol. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 14, n. 4, p. 536–542, 2009.
- BAQUETA, M. R.; SILVA, J. T. P.; MOREIRA, T. F. M.; CANESIN, E. A.; GONÇALVES, O. H.; DOS SANTOS, A. R.; COQUEIRO, A.; DEMCZUK JR, B.; LEIMANN, F. V. Extração e caracterização de compostos do resíduo vegetal casca de café. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 2, p. 68, 2017.
- BEJANKIWAR, R. S.; LOKESH, K. S.; GOWDA, T. P. H. Colour and organic removal of biologically treated coffee curing wastewater by electrochemical oxidation method. **Journal of Environmental Sciences**, v. 15, n. 3, p. 323–327, 2003.
- BOCK, C.; MACDOUGALL, B. The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, n. 1–2, p. 48–54, 2000.

BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; SOCCOL, C. R. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 27, n. 1–2, p. 127–133, 2000.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. Resolução Homologatória ANEEL nº 2.437, de 21 de agosto de 2018. Homologa o resultado do Reajuste Tarifário Anual de 2018 da Elektro Eletricidade e Serviços S/A., a vigorar a partir de 27 de agosto de 2018, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF., n. 165, p. 150, 27 ago. 2018. Disponível em: http://biblioteca.aneel.gov.br/asp/textos_main.asp?codigo=187947&desc=ti&servidor=1&iBaNner=&iIdioma=0. Acesso em 10 jan. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF., n. 92, p. 89, 16 mar. 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 23 ago. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF., n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 23 ago. 2018.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Principles, Methods and Applications**. 1 ed. New York: Oxford University Press, 1994.

BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. Electrochemical removal of copper ions from aqueous solutions using a modulated current method. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 1205–1211, 2011.

BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ DSA[®] electrodes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 763–773, 2012.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A. Tratamento anaeróbico de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 2, p. 364–377, 2008.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, v. 26, n. 4, p. 514–524, 2010.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; RODRIGO, M. A. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 11, p. 2143–2149, 2009.

CÁRDENAS, A.; ZAYAS, T.; MORALES, U.; SALGADO, L. Electrochemical oxidation of

wastewaters from the instant coffee industry using a dimensionally stable RuIrCoOx Anode. **ECS Transactions**, v. 20, n. 1, p. 291–299, 2009

CARNEIRO, J. F.; AQUINO, J. M.; SILVA, A. J.; BARREIRO, J. C.; CASS, Q. B.; ROCHA-FILHO, R. C. The effect of the supporting electrolyte on the electrooxidation of enrofloxacin using a flow cell with a BDD anode: Kinetics and follow-up of oxidation intermediates and antimicrobial activity. **Chemosphere**, v. 206, p. 674–681, 2018.

CHATZISYMEON, E.; DIMOU, A.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO₂ anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 268–274, 2009.

CLIFFORD, M. N.; JOHNSTON, K. L.; KNIGHT, S.; KUHNERT, N. Hierarchical Scheme for LC-MSⁿ Identification of chlorogenic acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 10, p. 2900–2911, 2003.

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

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. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769–776, 2008.

CORNARD, J. P.; CAUDRON, A.; MERLIN, J. C. UV–visible and synchronous fluorescence spectroscopic investigations of the complexation of Al(III) with caffeic acid, in aqueous low acidic medium. **Polyhedron**, v. 25, n. 11, p. 2215–2222, 2006.

DAVIS, J.; BAYGENTS, J. C.; FARRELL, J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, v. 150, p. 68–74, 2014.

DELGADO, E. A., BAROIS I. Lombricompostaje de la pulpa de café em Mexico. *In: Seminário Internacional sobre Biotecnologia na Agroindústria Cafeeira*, 3., 1999, Londrina. **Anais [...]**. Londrina: UFPR, 1999, p. 335-343.

DEVI, R.; SINGH, V.; KUMAR, A. COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avacado peel carbon. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1853–1860, 2008.

DIAS, D. R.; VALENCIA, N. R.; FRANCO, D. A. Z.; LÓPEZ-NÚÑEZ, J. C. Management and utilization of wastes from coffee processing. *In: SCHWAN, R. F.; FLEET, G. H. (Ed.). Cocoa and coffee fermentation*. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 545-588

DUAN, T.; CHEN, Y.; WEN, Q.; CONG, Y.; DUAN, Y.; WANG, Y. Novel three-dimensional macroporous PbO₂ foam electrode for efficient electrocatalytic decolorization of dyes. **RSC Advances**, v. 5, n. 109, p. 89363–89367, 2015.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F.; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos gerais e seu aproveitamento para além da bebida. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 107–134, 2017.

FARINOS, R. M.; RUOTOLO, L. A. M. Comparison of the electrooxidation performance of three-dimensional RVC/PbO₂ and boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 32–39, 2017.

FARINOS, R. M.; ZORNITTA, R. L.; RUOTOLO, L. A. M. Development of three-dimensional electrodes of PbO₂ electrodeposited on reticulated vitreous carbon for organic electrooxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 1, p. 187–196, 2017.

FIA, R.; MATOS, A. T.; LAMBERT, T. F.; FIA, F. R. L.; MATOS, M. P. Tratamento das águas do processamento dos frutos do cafeeiro em filtro anaeróbio seguido por sistema alagado construído: II - remoção de nutrientes e compostos fenólicos. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 6, p. 1203–1213, 2010.

FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUES, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1–2, p. 17–28, 2007.

FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 892–902, 2006.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

FULCRAND, H.; CHEMINAT, A.; BROUILLARD, R.; CHEYNIER, V. Characterization of compounds obtained by chemical oxidation of caffeic acid in acidic conditions. **Phytochemistry**, v. 35, n. 2, p. 499–505, 1994.

GALATO, D.; CKLESS, K.; SUSIN, M. F.; GIACOMELLI, C.; RIBEIRO-DO-VALLE, R. M.; SPINELLI, A. Antioxidant capacity of phenolic and related compounds: correlation among electrochemical, visible spectroscopy methods and structure–antioxidant activity. **Redox Report**, v. 6, n. 4, p. 243–250, 2001.

GARGOURI, B.; GARGOURI, O. D.; GARGOURI, B.; TRABELSI, S. K.; ABDELHEDI, R.; BOUAZIZ, M. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 117, n. 1, p. 309–315, 2014.

GARGOURI, O. D.; TRABELSI, S. K.; ABDELHEDI, R. Depollution of syringic acid aqueous solutions by electrochemical oxidation using high oxidation power anodes. **RSC Advances**, v. 6, n. 76, p. 71818–71826, 2016.

GIACOMELLI, C.; CKLESS, K.; GALATO, D.; MIRANDA, F. S.; SPINELLI, A. Electrochemistry of caffeic acid aqueous solutions with pH 2.0 to 8.5. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 332–338, 2002.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; DA ROCHA, C. L. Materiais à base de óxido de ferro para oxidação de compostos presentes no efluente da despolpa do café.

Quimica Nova, v. 31, n. 7, p. 1636–1640, 2008.

GRIFFITHS, M.; DE LEÓN, C. P.; WALSH, F. C. Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor). **AIChE Journal**, v. 51, n. 2, p. 682–687, 2005.

GUBULIN, J. C.; TOBINAGA, S. Transferência de Massa. *In*: GUBULIN, J. C.; FREIRE, J. T. (Org.). **Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte**, São Carlos: EdUFSCar, 1990, p. 134-144.

Haidar, M.; DIRANY, A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. **Chemosphere**, v. 91, n. 9, p. 1304–1309, 2013.

HAPIOT, P.; NEUDECK, A.; PINSON, J.; FULCRAND, H.; NETA, P.; ROLANDO, C. Oxidation of caffeic acid and related hydroxycinnamic acids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 405, n. 1–2, p. 169–176, 1996.

IARC. **Some naturally occurring substances: food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins, monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Lyon: International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, v. 56, p. 115-134, 1993. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono56.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2018.

ICO. **Total production by all exporting countries. In thousand 60kg bags**. London: International Coffee Organization, 2018. Disponível em: <http://www.ico.org/prices/production.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

INIESTA, J. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 3573–3578, 2001.

JOHN, M.; GUMBINGER, H.; WINTERHOFF, H. Oxidation products of caffeic acid as model substances for the antigonadotropic activity of plant extracts 1. **Planta Medica**, v. 56, n. 01, p. 14–18, 1990.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7–16, 2008.

KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14–20, 1991.

LABIADH, L.; BARBUCCI, A.; CARPANESE, M. P.; GADRI, A.; AMMAR, S.; PANIZZA, M. Comparative depollution of Methyl Orange aqueous solutions by electrochemical incineration using TiRuSnO₂, BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 94–99, 2016.

LEBIK-ELHADI, H.; FRONTISTIS, Z.; AIT-AMAR, H.; AMRANI, S.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical oxidation of pesticide thiamethoxam on boron doped diamond anode: Role

of operating parameters and matrix effect. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 535–541, 2018.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 86 ed. Boca Raton: CRC Press, 2005, p. 2544.

LIU, J. Z.; SONG, H. Y.; WENG, L. P.; JI, L. N. Increased thermostability and phenol removal efficiency by chemical modified horseradish peroxidase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 18, n. 4–6, p. 225–232, 2002.

LTAÏEF, A. H.; SABATINO, S.; PROIETTO, F.; AMMAR, S.; GADRI, A.; GALIA, A.; SCIALDONE, O. Electrochemical treatment of aqueous solutions of organic pollutants by electro-Fenton with natural heterogeneous catalysts under pressure using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ or BDD anodes. **Chemosphere**, v. 202, p. 111–118, 2018.

MA, P.; MA, H.; SABATINO, S.; GALIA, A.; SCIALDONE, O. Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 133–140, 2018.

MAHESH, S.; SRIKANTHA, H.; LOBO, A. L. Performance evaluation of two batch operations using electrochemical coagulation followed by sequential batch reactor in treating coffee wastewater. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, n. 1, p. 339–346, 2014.

MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 2–3, p. 354–363, 2007.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2969–2977, 2007.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.-A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79–D83, 2003.

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. 3–4, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

MASEK, A. Determination of antioxidant activity of caffeic acid and p-coumaric acid by using

electrochemical and spectrophotometric assays. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 12, p. 10644–10658, 2016.

MINAS GERAIS (Estado). Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Executivo de Minas Gerais**, 13 maio, 2008.

MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; DE BATTISTI, A.; BENEDETTI, A.; YAMASHITA, H.; VÁZQUEZ, J. L. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 16, p. 5044–5050, 2004.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 75, p. 95–108, 2015.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Resources, conservation and recycling sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NAHRSTEDT, A.; ALBRECHT, M.; WRAY, V.; GUMBINGER, H. G.; JOHN, M.; WINTERHOFF, H.; KEMPER, F. H. Structures of compounds with antigonadotropic activity obtained by in vitro oxidation of caffeic acid. **Planta medica**, v. 56, n. 4, p. 395–398, 1990.

NEILSON, A. H.; ALLARD, A.; HYNNING, P.; REMBERGER, M. Distribution, fate and persistence of organochlorine compounds formed during production of bleached pulp. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 30, n. 1–2, p. 3–41, 1991.

OHLENBUSCH, G.; KUMKE, M. U.; FRIMMEL, F. H. Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction. **Science of The Total Environment**, v. 253, n. 1–3, p. 63–74, 2000.

PALOMINO GARCÍA, L.; DEL BIANCHI, V. Antioxidant capacity in coffee industry residues. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 307–313, 2015.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2289–2295, 2008.

PEARCE, C.; LLOYD, J.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v. 58, n. 3, p. 179–196, 2003.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60–5, 2002.

PEREIRA, G. F.; SILVA, B. F.; OLIVEIRA, R. V.; COLEDAM, D. A. C.; AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 860–870, 2017.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; POMPEI, R.; LACONI, S. Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 7, p. 2595–2602, 2007.

PRADO, P. F. A.; RUOTOLO, L. A. M. Silver recovery from simulated photographic baths by electrochemical deposition avoiding Ag_2S formation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3283–3292, 2016.

PUIG, D.; BARCELÓ, D. Determination of phenolic compounds in water and waste water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 362–375, 1996.

RAJKUMAR, D.; GUK KIM, J.; PALANIVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 1, p. 98–105, 2005.

RECIO, F. J.; HERRASTI, P.; SIRÉS, I.; KULAK, A. N.; BAVYKIN, D. V.; PONCE-DE-LEÓN, C.; WALSH, F. C. The preparation of PbO_2 coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5158–5165, 2011.

ROBLEDO, S. N.; LÓPEZ, J. C.; GRANERO, A. M.; ZENSICH, M. A.; MORALES, G. M.; FERNÁNDEZ, H.; ZON, M. A. Characterization of the surface redox process of caffeic acid adsorbed at glassy carbon electrodes modified with partially reduced graphene oxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 783, p. 258–267, 2016.

ROMERO, N. G. **Extração de compostos fenólicos a partir de café e sua caracterização química e funcional**. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2017.

SANTOS, J. L. C.; GERALDES, V.; VELIZAROV, S.; CRESPO, J. G. Characterization of fluid dynamics and mass-transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 379–392, 2010.

SANTOS, L. H. M. L. M.; PAÍGA, P.; ARAÚJO, A. N.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water. **Journal of Chromatography B**, v. 930, p. 75–81, 2013.

SARAIVA, S. H.; ZEFERINO, L. B.; LUCIA, S. M. Della; TEIXEIRA, L. J. Q.; MATEUS DA SILVA JUNQUEIRA. Efeito do processamento pós-colheita sobre a qualidade do café

conillon. **Revista Enciclopédia Biosfera**, v. 6, p. 1–9, 2010.

SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GUARISCO, C.; RANDAZZO, S.; FILARDO, G. Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: Role of operative parameters. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2095–2108, 2008.

SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GURRERI, L.; RANDAZZO, S. Electrochemical abatement of chloroethanes in water: Reduction, oxidation and combined processes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 3, p. 701–708, 2010.

SINGLESTONE, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144–158, 1965.

SOUZA, R. B. A. **Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 643–657, 2013.a.

SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 544–551, 2013.b.

SPAGNOL, C. M. **Estudo da eficácia e citotoxicidade de filme e sistema emulsionado contendo ácido cafeico**. 2014. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4021–4026, 2004.

TANGO, S. J. Utilização industrial do café e dos seus subprodutos. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 8, p. 49–73, 1971.

THANGAVELU, K.; RAJA, N.; CHEN, S. M.; LIAO, W. C. Nanomolar electrochemical detection of caffeic acid in fortified wine samples based on gold/palladium nanoparticles decorated graphene flakes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 501, p. 77–85, 2017.

TORRES, J. A.; CHAGAS, PRICILA MARIA BATISTA SILVA, M. C.; SANTOS, C. D.; CORRÊA, A. D. Enzymatic oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. **Water Science & Technology**, v. 73, n. 1, p. 39–50, 2016.

TRABELSI, S. K.; TAHAR, N. B.; ABDELHEDI, R. Electrochemical behavior of caffeic acid. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9–10, p. 1647–1654, 2004.

TYSZCZUK, K.; SKALSKA-KAMIŃSKA, A.; WOŹNIAK, A. Voltammetric method using a lead film electrode for the determination of caffeic acid in a plant material. **Food Chemistry**, v. 125, n. 4, p. 1498–1503, 2011.

ULLOA ROJAS, J. B.; VERRETH, J. A. J.; AMATO, S.; HUISMAN, E. A. Biological treatments affect the chemical composition of coffee pulp. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 3, p. 267–274, 2003.

URTIAGA, A.; GÓMEZ, P.; ARRUTI, A.; ORTIZ, I. Electrochemical removal of tetrahydrofuran from industrial wastewaters: anode selection and process scale-up. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 8, p. 1243–1250, 2014.

USGCRP. **The impacts of climate change on human health in the united states: a scientific assessment**. Washington: U.S. Global Change Research Program, 2016. Disponível em: <https://health2016.globalchange.gov>. Acesso em: 27 ago. 2018.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v. 39, p. 154–170, 2005.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. Informações Econômicas. **Instituto de Economia Agrícola**, v. 24, n. 1, p. 9–16, 1994.

VENDITTI, F.; CUOMO, F.; CEGLIE, A.; AVINO, P.; RUSSO, M. V.; LOPEZ, F. Visible light caffeic acid degradation by carbon-doped titanium dioxide. **Langmuir**, v. 31, n. 12, p. 3627–3634, 2015.

VEROLI, A. B. **Estudo da eletro-oxidação do paracetamol utilizando um reator eletroquímico em fluxo com eletrodo de diamante dopado com boro**. 2017. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

WANG, L.; HU, Y.; ZHANG, Y.; LI, P.; ZHAO, Y. A novel cost-saving strategy for electrochemical oxidation of organic matters by multi-current controlled operation. **Separation and Purification Technology**, v. 109, p. 18–22, 2013.

WANG, Y.; PITTO-BARRY, A.; HABTEMARIAM, A.; ROMERO-CANELON, I.; SADLER, P. J.; BARRY, N. P. E. Nanoparticles of chitosan conjugated to organo-ruthenium complexes. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 3, n. 8, p. 1058–1064, 2016.

WHO. **Sanitation**. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe, 2018. Disponível em: <http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/sanitation>. Acesso em: 27 ago. 2018.

WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 96, p. 120–134, 2014.

YANEZ, E.; SANTANDER, P.; CONTRERAS, D.; YANEZ, J.; CORNEJO, L.; MANSILLA,

H. D. Homogeneous and heterogeneous degradation of caffeic acid using photocatalysis driven by UVA and solar light. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 51, n. 1, p. 78–85, 2016.

YOSHIDA, L. M. **Extração de solúveis da casca do café torrado**. 2005. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

ZAMBRANO-FRANCO, D. A.; HINESTROZA, J. D. I. Demanda química de oxígeno e nitrógeno total de los subproductos del proceso tradicional de beneficio húmedo del café. **Cenicafé**, v. 49, n. 4, p. 279–289, 1998.

ZAYAS P. T.; GEISLER, G.; HERNANDEZ, F. Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 3, p. 300–305, 2007.

ZHAO, G.; SHEN, S.; LI, M.; WU, M.; CAO, T.; LI, D. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1407–1413, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas Analíticas

Figura A1 – Curvas analíticas utilizadas para o cálculo da concentração dos ácidos (a) cafeico, (b) fórmico, (c) succínico, (d) oxálico e (e) maleico, por análises de cromatografia líquida de alta eficiência. A_{bc} é a área da banda cromatográfica. As linhas vermelhas representam o ajuste linear dos dados.

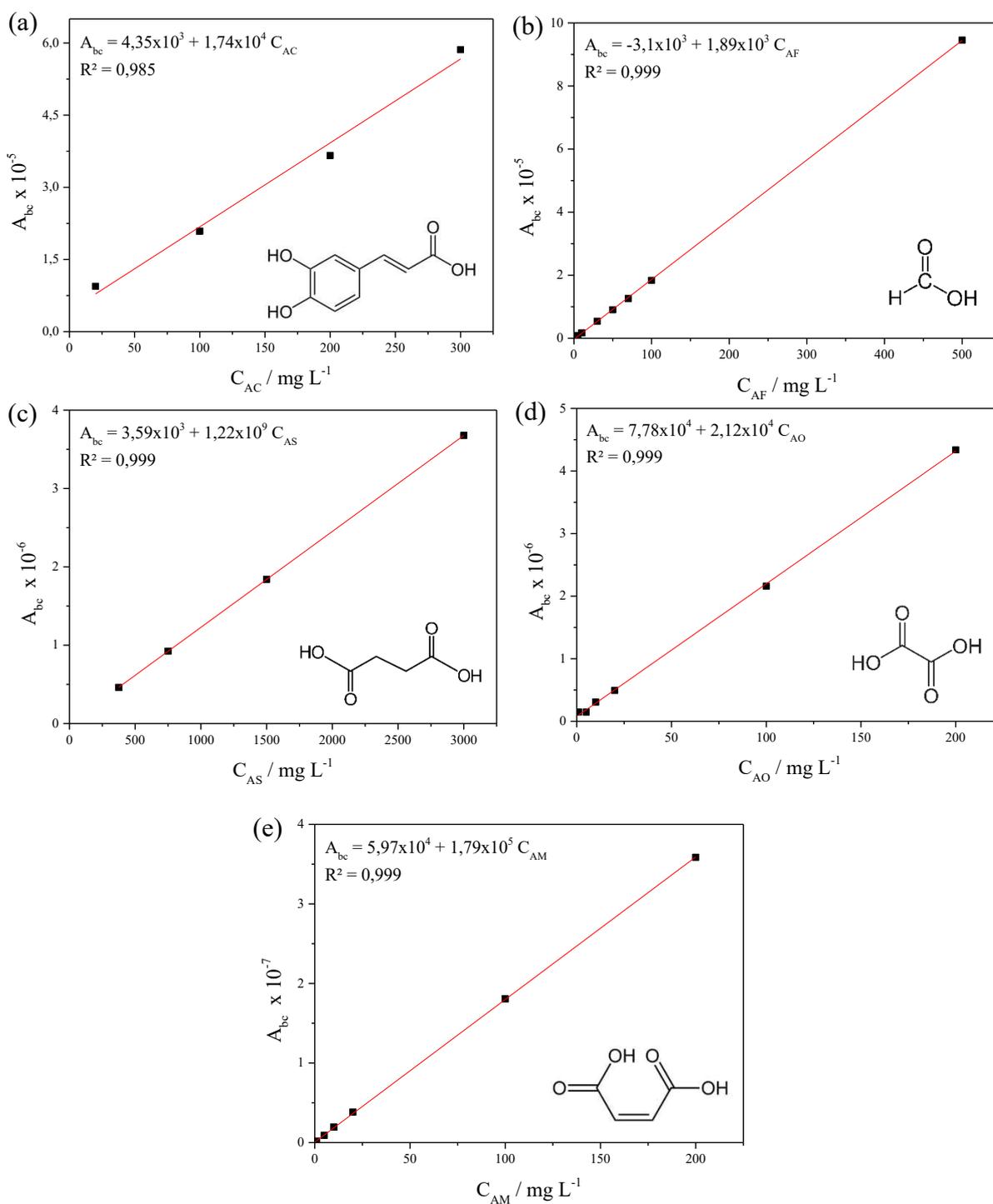
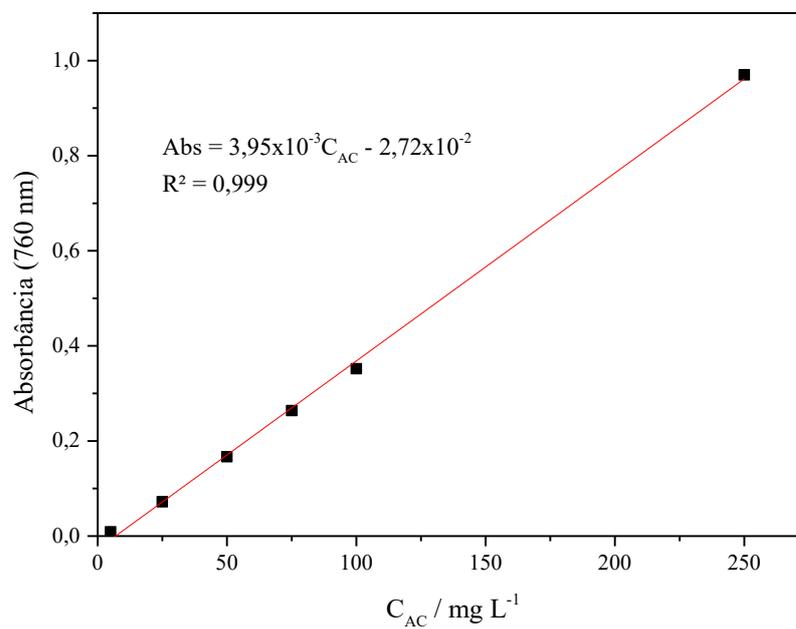
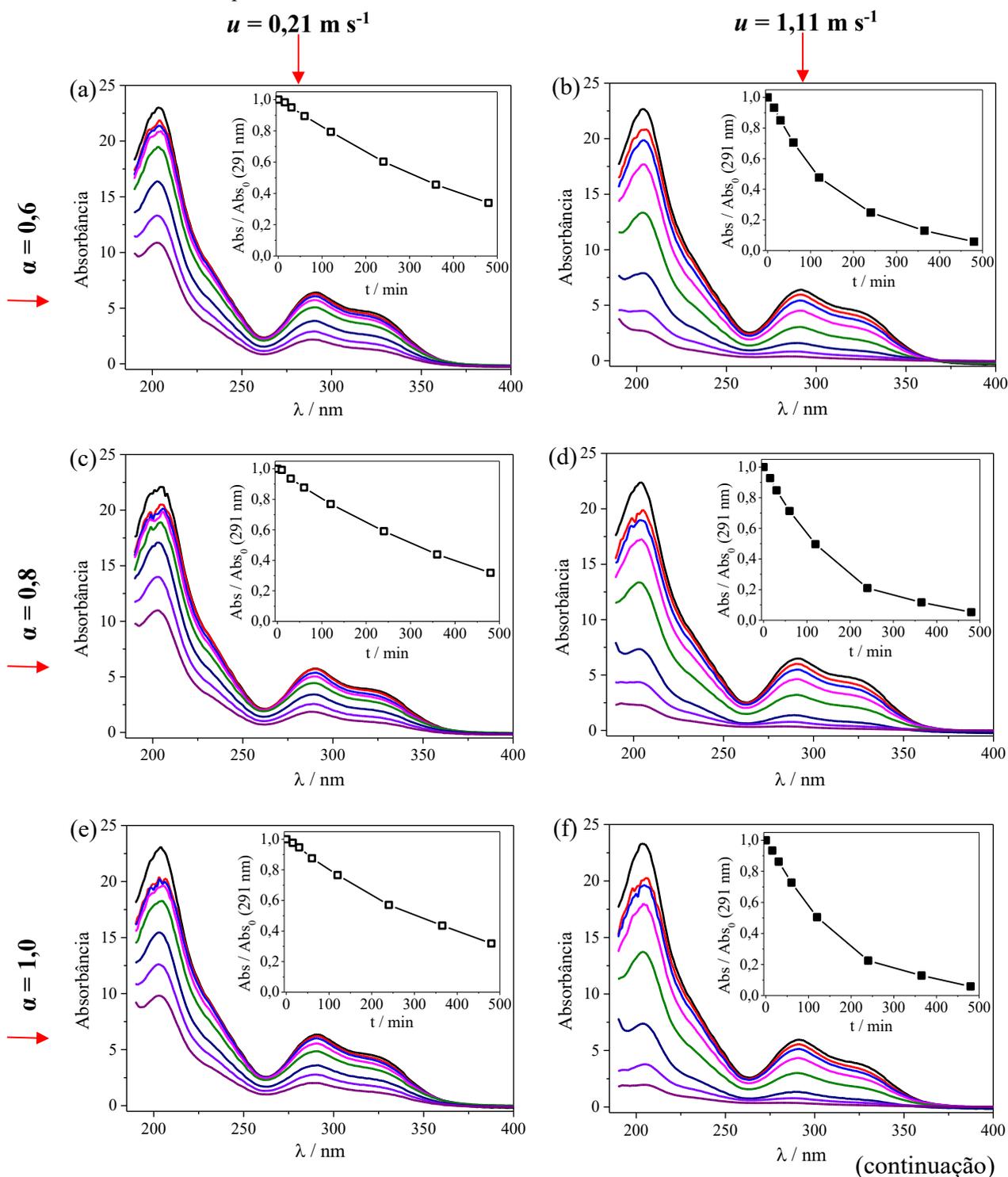


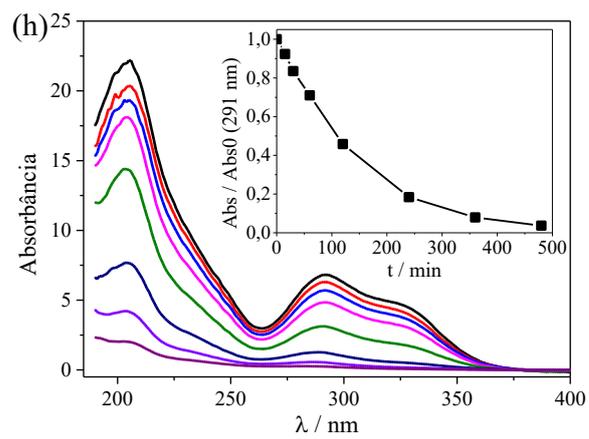
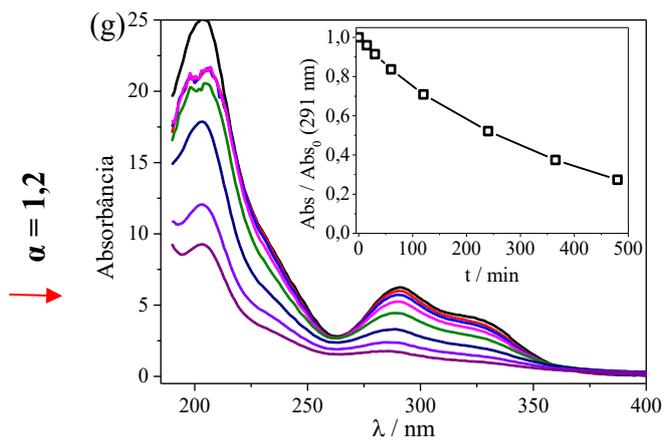
Figura A2 – Curva analítica utilizada para o cálculo da concentração de compostos fenólicos totais, expressa em mg equivalentes de AC por litro. A linha vermelha representa o ajuste linear dos dados.



APÊNDICE B – Espectros de absorção UV-Visível

Figura B1 – Espectros de absorção UV-Vis obtidos após diferentes tempos de eletrólise: (—) 0, (—) 15, (—) 30, (—) 60, (—) 120, (—) 240, (—) 360 e (—) 480 min, para diferentes valores de α e u : (a) 0,6 e 0,21 m s⁻¹; (b) 0,6 e 1,11 m s⁻¹; (c) 0,8 e 0,21 m s⁻¹; (d) 0,8 e 1,11 m s⁻¹; (e) 1,0 e 0,21 m s⁻¹; (f) 1,0 e 1,11 m s⁻¹; (g) 1,2 e 0,21 m s⁻¹ e (h) 1,2 e 1,11 m s⁻¹. *Insertos*: Absorbância normalizada em função do tempo medida no comprimento de onda de 291 nm. Os símbolos abertos e fechados correspondem às velocidades de escoamento 0,21 e 1,11 m s⁻¹, respectivamente.





APÊNDICE C – Cromatogramas obtidos via CLAE

Figura C1 – Cromatogramas obtidos para as soluções preparadas a partir de padrão analítico de: 1) ácido oxálico (200 mg L⁻¹); 2) ácido maleico (200 mg L⁻¹); 3) ácido succínico (300 mg L⁻¹); 4) ácido fórmico (100 mg L⁻¹) e 5) ácido cafeico (200 mg L⁻¹). Condições cromatográficas: vide seção 3.3.2.3.

