

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**



**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETO DE  
CETRIMÔNIO COM DIAMANTE DOPADO COM BORO**

**BRENDA ROBERTA SILVEIRA DE ARAÚJO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

Orientador: José Joaquim Linares Leon

Brasília, 04 de dezembro de 2014

# **DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CLORETO DE CETRIMÔNIO COM DIAMANTE DOPADO COM BORO**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado como parte das atividades  
para obtenção do título de bacharel do  
curso de Química Tecnológica da  
Universidade de Brasília

Prof orientador: José Joaquim Linares Leon

Brasília, 2014

*Dedico este trabalho ao meu pai Afonso  
e ao meu namorado Yuri pelo apoio,  
incentivo, amor e otimismo nos  
momentos difíceis. Por tudo...*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado força e sabedoria para superar os obstáculos enfrentados não permitindo que eu desistisse.

Aos meus pais, Afonso e Marluci, meus irmãos Bruno e Binha e toda minha família que sempre me apoiaram.

Ao Yuri, pelo amor, compreensão e incentivo nos momentos difíceis em que mais precisei.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Professor Dr. José Joaquin Linares Leon, pela disponibilidade em compartilhar sua experiência científica, seu entusiasmo e sua paixão pela profissão e principalmente pela paciência. A professora Dr. Ingrid Távora Weber e seu aluno mestrando Gabriel pelo acesso ao laboratório e aos equipamentos e acima de tudo pela confiança.

Aos meus colegas e amigos da UnB, obrigada pela amizade, por toda ajuda e força de todos os dias, um abraço especial a Kaká, Hélio, Vanine e Bela. E a minha eterna amiga Mayara.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu obrigada.

## Resumo

A poluição do meio ambiente é um dos maiores problemas mundiais, resultando em alterações que ameaçam à qualidade dos solos, da atmosfera e da água. O crescimento populacional, o aumento das atividades industriais, a falta de conscientização ambiental e de informação sobre uso de substâncias poluentes são fatores que agravam essa problemática. Diante da necessidade de minimizar impactos causados por diversos poluentes descartados em ambientes aquáticos se tem normalmente o tratamento destes efluentes por meio de processos biológicos, que apesar do baixo custo e muitas vezes eficientes, não se mostram efetivos com alguns compostos orgânicos que não são biodegradáveis e requerem a utilização de tecnologias de oxidação mais avançadas, como por exemplo, os processos eletroquímicos baseados na geração de radicais oxidantes. Este método vem demonstrando ser eficiente para a degradação de uma ampla gama de compostos orgânicos, com o intuito final de reduzir ao máximo a complexidade das moléculas e resíduos gerados no processo.

A grande vantagem dos métodos eletroquímicos para o tratamento de poluentes orgânicos reside na não necessidade de uso de reagentes oxidantes perigosos, sendo utilizado no seu lugar um reagente intrinsecamente “limpo”, o elétron. Além disto, os processos de oxidação eletroquímica passam por ser facilmente monitoráveis, controláveis e automatizáveis. Dentro dos diferentes tipos de materiais eletródicos existentes no mercado, destaca-se o diamante dopado com boro, especialmente eficiente por possuir uma ampla janela eletroquímica, alta estabilidade química e mecânica e uma boa eficiência para remoção de efluentes orgânicos através da oxidação por meio da ação do radical hidroxila, que bem direta ou indiretamente, mediante a geração de outras espécies intermediárias fortemente oxidantes.

Neste contexto, o diamante dopado com boro pode ser uma boa alternativa para o tratamento de efluentes de indústrias cosméticas, as quais podem conter o cloreto de cetrimônio (hexadeciltrimetilamônio) utilizado como emulsificante. O principal problema deste composto é a limitada biodegradabilidade que apresenta tal como relatado pela Agência de Proteção Meio Ambiental Estadunidense.

Com estas premissas, este trabalho de conclusão de curso se apresenta como o primeiro trabalho do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília na área de tratamento de efluentes aquosos poluídos com contaminantes orgânicos mediante tecnologia eletroquímica em

um reator tipo filtro-prensa. Devido a isto, uma parte importante do trabalho foi a montagem e o *start-up* deste, após o qual, foi avaliada a possibilidade de tratamento de um efluente sintético contendo cloreto de cetrimônio como poluente orgânico, sendo estudado a influencia da carga elétrica fornecida ao sistema (quantidade de elétrons) e a vazão de alimentação ao reator eletroquímico. Como resultados mais relevantes, em primeiro lugar, pode ser destacada a montagem e posta em funcionamento do sistema de forma satisfatória, além da demonstração preliminar de tratamento por meio desta tecnologia de efluentes contendo cloreto de cetrimônio na sua composição.

## **Abstract**

The environmental pollution is one of the main worldwide problems, leading to alterations that threaten the quality of the soils, atmosphere and the aquatic ecosystem. The population growth, the increase in the industrial activities, the lack of environmental awareness and information about the use of pollutant substances are factors that worsen these issues. Biological processes are normally used in order to minimize the impacts ascribed by the different pollutants released in aquatic environments. Despite the low cost and the reliability, they are not effective for not readily biodegradable compounds, demanding the use of more advanced technologies, for instance, the electrochemical processes based on the hydroxyl radical generation. This method has proven to be efficient for the degradation of a large variety of organic compounds, with the final goal of reducing as much as possible the complexity of the molecules and the residues generated in the process.

The primary advantage of the electrochemical methods for the organic pollutant treatment lies in the non-requirement of hazardous oxidant, being used instead a reagent intrinsically “green”, the electron. Moreover, the electrochemical oxidation processes are easily monitored, controlled and automatized. Among the different types of commercial electrodic materials, boron doped diamond stands out, especially efficient due to the large electrochemical window, high chemical and mechanical stability e a good efficiency for the removal of organic pollutants through the action of the direct action of the hydroxyl radical or the indirect effect by means of the generation of powerful intermediate oxidants.

In this context, the boron doped diamond can be a good alternative for the treatment of effluents coming from cosmetic industries, which can content cetrimonium chloride (hexadecyltrimethylammonium), widely used as emulsifier. The main problem of this compound is the limited biodegradability, as related by the United State Environmental Protection Agency.

With these premises, this degree thesis constitutes the first work in the Laboratory of Chemical Processes Development of the Institute of Chemistry of the University of Brasília in the field of aqueous effluents polluted with organic contaminants by electrochemical technology in a filter-press reactor. Due to this, an important part of this work was the mounting and start-up of this, after which it was assessed the possibility of treating a synthetic effluent containing cetrimonium chloride as organic pollutant,

being studied the influence of the electrical charge supplied (amount of electrons) and the feed flow rate. As the most relevant results, it can be pointed out a satisfactory mounting and start-up of the system, in addition to the preliminary demonstration of treatment, by using this technology, of cetrinium chloride containing effluents.



## Lista de figuras

**Figura 1.** Estrutura do CTAC.

**Figura 2.** Classificação dos processos de oxidação avançada.

**Figura 3.** Esquema do processo de oxidação direta na superfície do eletrodo.

**Figura 4.** Representação esquemática de um processo de oxidação eletroquímica indireto.

**Figura 5.** Representação esquemática de processo de oxidação eletroquímica indireto.

**Figura 6.** Efeitos induzidos pela adição de um material dopante a um semicondutor ou isolante.

**Figura 7.** Janela eletroquímica de diferentes materiais eletródicos (DDB: diamante dopado em boro e nitrogênio: medidas realizadas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol/L ).

**Figura 8.** Esquema da instalação experimental utilizada: 1: banho termostático; 2: sistema de resfriamento; 3: recipiente de alimentação com bomba de aquário; 4: reator eletroquímico; 5: multímetro; 6: fonte de alimentação; 7 e 7': fiações de cobre.

**Figura 9.** Esquema do reator utilizado neste trabalho.

**Figura 10.** Eletrodo de diamante dopado com boro circular (área de  $78,5 \text{ cm}^2$ ).

**Figura 11.** (a) Cromatogramas obtidos durante a calibração do cloreto de cetrimônio; (b) curva de calibração resultante; (c) exemplo de cromatogramas durante o processo de eletrólise a  $30 \text{ mA/cm}^2$  para uma vazão de 36 l/h.

**Figura 12.** Evolução das concentrações de cloreto de cetrimônio com: a) o tempo e b) a carga aplicada ao sistema (■:  $10 \text{ mA/cm}^2$ ; ●:  $20 \text{ mA/cm}^2$ ; ▲:  $30 \text{ mA/cm}^2$ ; ▼:  $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $C/C_0$  representa a fração de surfactante remanescente,  $C_0 = 300 \text{ mg/L}$  de CTCA com uma concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de  $10 \text{ g/L}$  a temperatura ambiente).

**Figura 13.** Evolução da DQO com: a) o tempo e b) a carga aplicada ao sistema (■:  $10 \text{ mA/cm}^2$ ; ●:  $20 \text{ mA/cm}^2$ ; ▲:  $30 \text{ mA/cm}^2$ ; ▼:  $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{DQO}/\text{DQO}_0$  representa a fração de DQO remanescente,  $\text{DQO}_0 = 650 \text{ mg/L}$  com uma concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de  $10 \text{ g/L}$  a temperatura ambiente).

**Figura 14.** Percentagem de COT remanescente para as diferentes densidades de corrente utilizadas no estudo.

**Figura 15.** Consumo de energia obtido para cada densidade de corrente em função da fração de DQO remanescente (■: 10 mA/cm<sup>2</sup>; ●: 20 mA/cm<sup>2</sup>; ▲: 30 mA/cm<sup>2</sup>; ▼: 40 mA/cm<sup>2</sup>). O quadro amarelo representa as condições operativas de menor consumo energético.

**Figura 16.** Resumo dos diferentes fatores que afetam ao processo de seleção do tratamento de um efluente.

**Figura 17.** Evolução DQO com: a) o tempo e b) a carga aplicada ao sistema (■: 12 L/h; ●: 36 L/h ; ▲: 90 L/h, DQO/DQO<sub>0</sub> representa a fração de DQO remanescente, DQO<sub>0</sub> = 650 mg/L com uma concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O de 10 g/L a temperatura ambiente).

**Figura 18.** Representação esquemática do processo de oxidação do poluente.

## Lista de tabelas

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do cloreto de cetrimônio.

**Tabela 2.** Potencial de oxidação padrão com relação ao eletrodo normal de hidrogênio de alguns oxidantes.

**Tabela 3.** Classificação dos diferentes materiais eletródicos usados para processo de oxidação eletroquímica.

**Tabela 4.** Produtos utilizados na mecanização de PBI.

## **Lista de abreviaturas e siglas**

**CTAC** - Cloreto de cetrimônio.

**EPA** – Agência de proteção ambiental estadunidense.

**POA** – Processo de oxidação avançada.

**BDD** – Diamante dopado em boro, do inglês boron doped Diamond.

**DQO** – Demanda Química do oxigênio.

**COT** – Carbono Orgânico Total.

**CLAE** – Cromatografia líquida de alta eficiência.

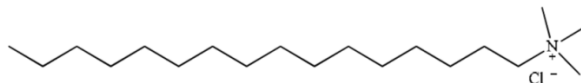
## Sumário

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
1.1. ASPECTOS GERAIS DO EMULSIFICANTE CLORETO DE CETIL TRIMETIL AMÔNIO .....	1
1.2. A TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA .....	2
1.2.1. Eletrodo de diamante dopado com boro .....	7
2. OBJETIVOS .....	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	11
3.1. PRODUTOS UTILIZADOS .....	11
3.2. PROCEDIMENTO OPERATIVO .....	11
3.2.1. Pré-tratamento do diamante dopado com boro .....	11
3.2.2. Degradação do cloreto de cetrimônio a diferentes densidades de corrente... 12	
3.2.3. Degradação do cloreto de cetrimônio a diferentes vazões de alimentação ... 12	
3.3. INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS .....	13
3.3.1. Sistema de reação eletroquímica .....	13
3.3.2. Reator eletroquímico .....	14
3.3.3. Eletrodo de diamante dopado com boro .....	14
3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	15
3.4.1. Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)..... 15	
3.4.2. Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)..... 16	
3.4.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) .....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
4.1. INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE CTAC .....	18
4.2. INFLUÊNCIA DA VAZÃO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CTAC .....	22
5. CONCLUSÃO.....	27
6. RECOMENDAÇÕES.....	28
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	29

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. ASPECTOS GERAIS DO EMULSIFICANTE CLORETO DE CETIL TRIMETIL AMÔNIO

O cloreto de cetil(hexadecil) trimetil amônio (também chamado cloreto de cetrimônio, em inglês *cetyltrimethylammonium chloride*, sigla CTAC) é um emulsificante catiônico com coloração transparente e o odor semelhante ao do álcool. Na sua estrutura consta de uma amina quaternária que retém a carga positiva no nitrogênio por uma faixa ampla de pH e temperatura [1], três grupos metila e uma cadeia longa de 16 átomos de carbono (hexadecil), que proporciona o caráter hidrofóbico à molécula (Figura 1). Devido a suas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas é utilizado para a produção de sabões, detergentes, emulsificantes, dispersantes e antissépticos. Aliás, seu caráter catiônico o torna substantivo à pele e ao cabelo e essa característica associada à sua propriedade umectante e emulsificante que o destaca na indústria de cosméticos com produtos para o cabelo [2,3].



**Figura 1.** Estrutura do CTAC.

O CTAC é sintetizado em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação de N-hexacetilamina com cloreto de metila em meio alcalino. Já na segunda a etapa a reação do N-hexacetilclorado formado na etapa anterior reage com a trimetilamina formando o produto desejado [4]. Algumas propriedades físico-químicas deste material são recolhidas na Tabela 1.

Tradicionalmente o cloreto de cetrimônio tem sido aceitado como um composto facilmente biodegradável. No entanto, a agência meio ambiental dos Estados Unidos (EPA) tem classificado esta substância como não facilmente biodegradável [5]. Além disto, quando aquecido emite vapores de substâncias tóxicas de cloreto e hidrogênio e óxidos de nitrogênio que irrita os olhos nariz e garganta quando inalados, além de ser prejudicial para o sistema digestivo se ingerido.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do cloreto de cetrimônio [6].

<b>Propriedade</b>	<b>Valor correspondente</b>
Forma física	Líquido para as concentrações clássicas comerciais entre 25 e 30% em solução aquosa
Ponto de fusão / °C	213*
Ponto de ebulição / °C	500*
Pressão de vapor a 25°C / hPa	$2,8 \cdot 10^{-10}$
Solubilidade na água	Solúvel
Densidade a 20° / g/mL	0,975 para uma concentração entre 24 e 26% em água
Viscosidade a 20° / cP	< 50 para uma concentração entre 24 e 26% em água
pH	5,5-7,5 para uma concentração entre 24 e 26% em água
LC <sub>50</sub> para 24 horas de exposição a peixes / mg/L	0,07
EC <sub>50</sub> ** para 48 horas de exposição a invertebrados aquáticos / mg/L	0,01-0,067
EC <sub>50</sub> ** para 96 horas de exposição a plantas aquáticas / mg/L	0,177

\*: dados estimados a partir de modelagem; \*\*: limite de Concentração de Crescimento Médio: dose de uma substância tóxica capaz de provocar a redução de 50% na população dos organismos testados.

## 1.2. A TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA

Uma vez assumida a incapacidade de reaproveitar ou reciclar um determinado subproduto ou corrente de um processo, este tornar-se um resíduo que precisará de um tratamento adequado. Em termos gerais, as tecnologias de tratamento de correntes aquosas contendo compostos orgânicos se encontram contidos em alguma das seguintes categorias [7]:

- Procedimentos não destrutivos, baseados em processos físicos como a adsorção, absorção ou remoção por tecnologia de membranas.

- Procedimentos destrutivos biológicos, baseados na degradação biológica pela ação de um lodo ativado (em condições aeróbias ou anaeróbias).
- Procedimentos oxidativos destrutivos: baseados em processos químicos que conduzem à oxidação do composto até uma forma menos poluente ou mineralização completa (CO<sub>2</sub>):
  - Incineração;
  - Oxidação por via úmida:
    - Oxidação com ar;
    - Oxidação catalítica em atmosfera de ar;
    - Oxidação em condições supercríticas.
  - Oxidação em fase líquida, que incluem os processos de oxidativos avançados (POA), operando em diferentes condições de pressão e temperatura na presença de oxidantes fortes como são o O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na presença de catalisadores e sob a ação em alguns casos da radiação UV.

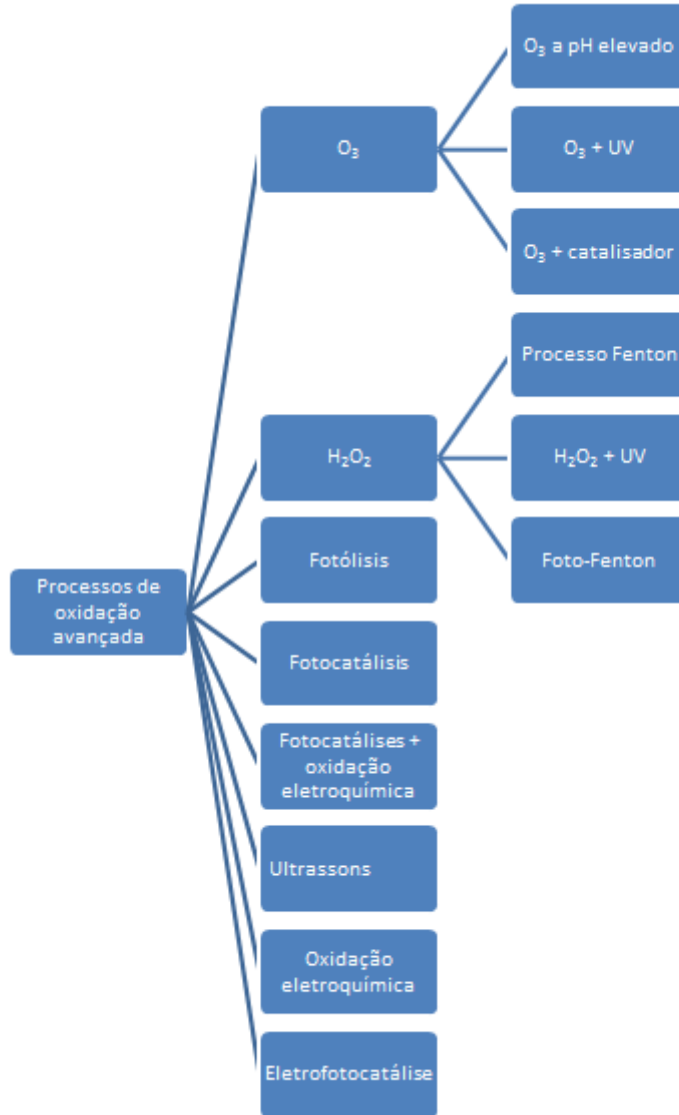
Os processos de oxidação avançada (POAs) têm sido amplamente desenvolvidos ao longo dos últimos anos para o tratamento de compostos recalcitrantes (com baixa biodegradabilidade) [8]. A ação deles se baseia na geração de um potente oxidante, o radical hidroxila OH•, capaz de oxidar uma grande quantidade de compostos orgânicos como amplamente comprovado na literatura [9,10]. A Tabela 2 apresenta os valores do potencial de oxidação deste com relação a outros oxidantes mais conhecidos.

Oxidante	Potencial de redução padrão / V
F <sub>2</sub>	3,03
OH•	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
KMnO <sub>4</sub>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36

**Tabela 2.** Potencial de oxidação padrão com relação ao eletrodo normal de hidrogênio de alguns oxidantes.



Os POAs podem ser classificados em função da fonte de radicais hidroxilas tal como mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Classificação dos processos de oxidação avançada.

Dentro dos diferentes tipos de POA, os processos de oxidação eletroquímica para tratamento de efluentes são considerados como uma alternativa promissória devido à não necessidade de utilização de condições de operação severas (altas pressões e/ou temperaturas) e de adição de compostos químicos perigosos. Aliás, se as condições de operação forem otimizadas, é possível conseguir a mineralização completa do composto orgânico, evitando o problema da formação de intermediários do processo de oxidação com uma maior toxicidade. Aliás, pela própria natureza do processo eletroquímico, em

que a voltagem e a corrente entram como variáveis de processo, e levando em consideração que estas são facilmente mesuráveis e controláveis, o controle e a automatização do processo resulta acessível [11]. Em geral, algumas vantagens deste tipo de processos de oxidação eletroquímica são:

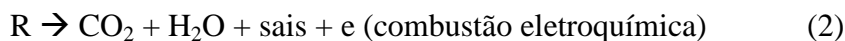
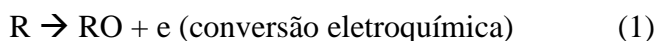
- Eficiência: geralmente não necessitam de aquecimento para realizar o processo. Aliás, é uma tecnologia versátil que possibilita o tratamento desde pequenas quantidades de volumes (microlitros) a milhares de litros.
- Projeto: as células são desenhadas e adequadas para evitar e minimizar perdas de energia devido a uma inadequada distribuição de corrente e quedas de tensão. Os equipamentos utilizados na montagem em geral são adequados para facilitar aquisição de dados facilitando a automação e controle do processo.
- Reações “limpas”: por ser o elétron o reativo principal que promove o processo oxidativo, na maioria dos casos não é preciso a adição de reagentes extras.
- Custo e benefício: em grande maioria os projetos possui uma qualidade boa e barata com uma operação simples.

Apesar das vantagens apresentadas, os processos de oxidação eletroquímica também apresentam alguns problemas [10], que ao mesmo tempo se tornam desafios:

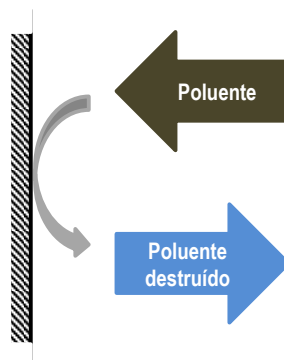
- A transferência de elétrons se cinge à superfície do eletrodo o que limita a “área” de ação do oxidante. Contudo, esse problema vem sendo solucionado pelo melhoramento do desenho fluidodinâmico das células eletroquímicas que conseguem melhorar o coeficiente de transferência de massa de oxidação ou redução.
- Seleção do material eletródico. Este parâmetro é fundamental, já que afeta à estabilidade física (integridade) e química (resistência) do sistema e a seletividade. Isto, de fato, chega a ser determinante na avaliação da viabilidade do processo. Nos últimos anos um amplo número de materiais que podem ser utilizados nesta tecnologia estão sendo desenvolvidos: metais, óxidos metálicos, polímeros, carbono, etc..

O processo de oxidação por via eletroquímica mediada pela ação do radical OH• possui várias vias de ação:

a) Oxidação direta: neste caso o poluente entra em contato direto com a superfície do eletrodo onde é oxidado de forma direta. No caso da oxidação direta, e dado que habitualmente a concentração dos poluentes é baixa (vários ppm), o controle corresponde à transferência de massa [12]. As reações 1 e 2 representam de forma esquemática o processo:

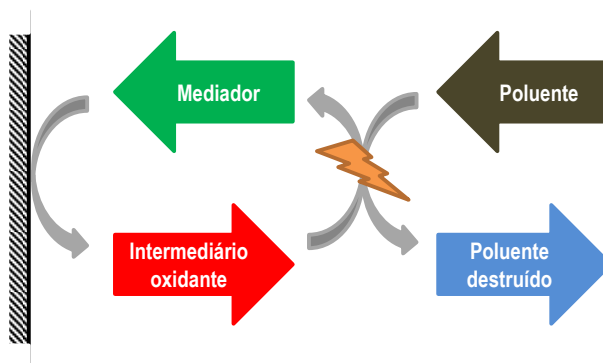


Na Figura 1 se apresenta de forma esquemática como ocorre o processo oxidativo por via direta:



**Figura 3.** Esquema do processo de oxidação direta na superfície do eletrodo.



b) Oxidação indireta: na oxidação indireta um oxidante é produzido no ânodo e atacará subsequentemente ao poluente. Este processo ocorre em todo o volume do reator, de forma que o controle da transferência de massa não resulta tão limitante como no caso da oxidação direta. Uma representação esquemática deste processo é recolhida na Figura 4.



**Figura 4.** Representação esquemática de um processo de oxidação eletroquímica indireta.

Kaplanan e col. [13] propuseram uma classificação dos eletrodos em função do “poder oxidante” dos materiais. A classificação foi baseada na força dos grupos hidroxila formados na superfície do eletrodo, o que balanceia a evolução dessas espécies oxigenadas à formação de O<sub>2</sub> (reação de evolução de oxigênio) ou à oxidação de compostos orgânicos pela combinação do composto adsorvido e a espécie superficial –(OH)<sub>ads</sub>. A Tabela 3 é um resumo dos diferentes tipos de materiais eletródicos existentes e a correspondente capacidade oxidativa.

**Tabela 3.** Classificação dos diferentes materiais eletródicos usados para processo de oxidação eletroquímica

Eletrodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial da evolução de oxigênio / V	Entalpia de adsorção M-OH <sub>ads</sub>	Poder oxidativo do ânodo
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,4-1,7	0,18		
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3	Fisorção	

RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: eletrodo dimensionalmente estável para processo cloro-álcali.

IrO<sub>2</sub>- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: eletrodo dimensionalmente estável para evolução de oxigênio em eletrolisadores.

Ti/Pt: eletrodo de platina.

Ti/PbO<sub>2</sub>: eletrodo de óxido de chumbo.

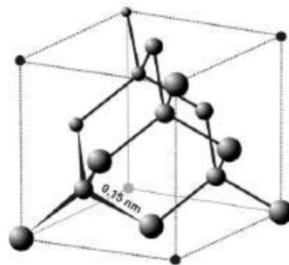
Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: eletrodo de óxido de estanho dopado com óxido de antimônio.

p-Si/BDD: eletrodo de diamante dopado com boro.

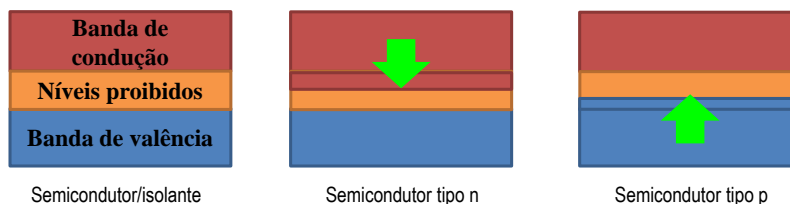
### 1.2.1. Eletrodo de diamante dopado com boro

Tal como visto na Tabela 3, o eletrodo de diamante dopado com boro (em inglês, *boron doped Diamond*, BDD) é o melhor eletrodo em termos de capacidade oxidativa.

A conformação deste eletrodo se baseia na estrutura do diamante, uma forma alotrópica do carbono, constituída de uma rede cúbica a partir carbonos com hibridização  $sp^3$  dispostos em um formato tetraédrico onde cada carbono é ligado a quatro carbonos vizinhos, garantindo sua dureza. Os diamantes são bastante atraentes para aplicação tecnológica devida a suas propriedades como inércia à reação, alta condutividade térmica, alta resistência à eletricidade, resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito [14]. Na Figura 5 é apresentado um esquema da estrutura do BDD. Entretanto, o diamante original é um isolante elétrico, de forma que para sua aplicação eletroquímica é necessário a dopagem com outro elemento da tabela periódica com um número inferior ou superior de elétrons na camada de valência, podendo gerar níveis eletrônicos mais energéticos (tipo n, dopagem com átomo com cinco elétrons de valência, como o N ou P) ou vacâncias de menor energia (tipo p, dopagem com átomos com três elétrons de valência, como B ou Al), os quais permitem no primeiro caso a passagem dos elétrons à banda de condução vazia e no segundo caso a remoção das vacâncias mediante o salto dos elétrons a banda energética de menor energia que representa às vacâncias (Figura 6).



**Figura 5.** Representação esquemática da estrutura do BDD [5].

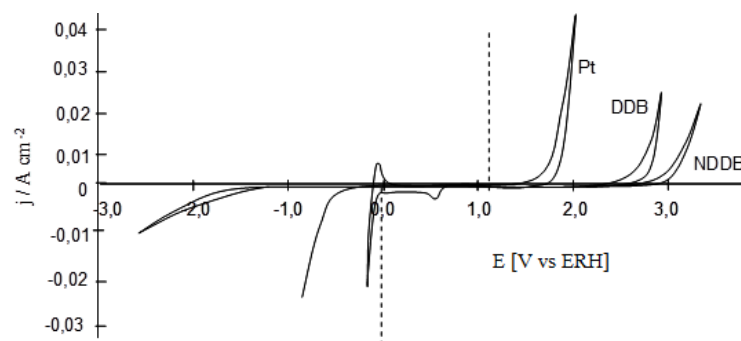


**Figura 6.** Efeitos induzido pela adição de um material dopante a um semicondutor ou isolante.

O diamante dopado em boro é o que mais se aproxima das propriedades do diamante natural, mas com suas propriedades eletroquímicas melhoradas, como [14,15]:

- Elevada condutividade térmica que facilita os tratamentos eletroquímicos pela liberação de calor e protege o diamante contra possíveis mudanças estruturais.
- Grande estabilidade eletroquímica em comparação a outros materiais, tais como recobrimentos de óxidos de chumbo e estanho, os quais sofrem com facilidade ataques químicos por parte de distintos componentes do meio de reação, e em determinadas condições podem liberar, ao mesmo tempo, componentes de grande toxicidade.
- Ampla janela eletroquímica em meios aquosos, o que possibilita obter rendimento elétrico muito elevado, e realizar processos que com outros eletrodos seriam possíveis devido à oxidação da água (evolução de oxigênio, ver Figura 7).

A tecnologia eletroquímica de degradação com BDD é considerada um tipo de processo de oxidação avançada que se demonstra capaz de degradar todos os poluentes orgânicos conhecidos com uma boa eficiência, baseada na ação dos radicais hidroxila, se bem este material também possui a capacidade de produzir outras espécies oxidantes que aumenta a eficiência da corrente em relação a outras eletrólises [9]. A combinação da ótima capacidade oxidativa do diamante dopado com boro com a possibilidade de tratamento do cloreto de cetrimônio através de um processo de oxidação avançada são, de fato, a ideia base da que surgiu a proposto deste trabalho de conclusão de curso.



**Figura 7.** Janela eletroquímica de diferentes materiais eletródicos (DDB: diamante dopado com boro; NDDB: diamante dopado com boro e nitrogênio: medidas realizadas em  $H_2SO_4$  1 mol/L).

## 2. OBJETIVOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso apresenta dois objetivos:

- Montagem e posta em funcionamento de um reator para tratamento de efluentes mediante processos de oxidação eletroquímica com eletrodo de diamante dopado com boro.
- Estudo do processo de oxidação do cloreto de cetrimônio com o sistema anteriormente montado, realizando estudos preliminares de remoção de cloreto de cetrimônio.

Para atingir esses objetivos, o trabalho é dividido nas seguintes metas parciais:

- Avaliação da robustez do reator eletroquímico.
- Seguimento do processo de degradação mediante avaliação da evolução durante o tratamento da Demanda Química de Oxigênio, o Carbono Orgânico Total e a própria concentração de poluente.
- Implementação de método cromatográfico para seguimento da concentração de surfactante com o tempo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção se descrevem as instalações experimentais, técnicas analítica, produtos e procedimentos operativos usados durante a realização deste trabalho.

#### 3.1. PRODUTOS UTILIZADOS

A seguir se enumeram na Tabela 4 os produtos utilizados neste trabalho.

**Tabela 4.** Produtos utilizados na mecanização de PBI

<b>Produto</b>	<b>Função</b>	<b>Procedência</b>	<b>Pureza</b>
Cloreto de Cetrimônio	Substrato a ser degradado	Fluka AG	≅ 25% em água
Sulfato de sódio decahidratado	Eletrólito	Carlo Erba	Puro
Álcool metílico	Eluente de HPLC	Neon	P.A.
Perclorato de sódio	Sal a colocar no eluente de HPLC	Aldrich	Puro
Ácido ortofosfórico	Regulação do pH no eluente de HPCL	Vetec	85% em peso
Ácido sulfúrico	Pré-tratamento do BDD	Vetec	96%
Kit para medida de DQO de alta concentração	Medidas da DQO	Alfakit	Reagentes comerciais preparados pelo fornecedor
Água ultrapura	Solvente	Equipamento Millipore	Ultrapura (condutividade abaixo de 1,7 $\mu$ S/cm e COT abaixo de 2 ppm)

#### 3.2. PROCEDIMENTO OPERATIVO

##### 3.2.1. Pré-tratamento do diamante dopado com boro

Antes dos experimentos de degradação do cloreto de cetrimônio o eletrodo de diamante dopado com boro passou por um processo de pré-tratamento. Basicamente



este processo consiste na preparação de 2 litros de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 mol/L. A solução foi colocada no sistema experimental sob uma vazão de 36 L/h e uma densidade de corrente de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , durante um tempo de 30 minutos. A seguir, o sistema foi enxaguado repetidamente até neutralidade.

### **3.2.2. Degradação do cloreto de cetrimônio a diferentes densidades de corrente**

Os experimentos de degradação de cloreto de cetrimônio foram realizados da seguinte forma. Em primeiro lugar foi preparada uma solução de 2 litros do surfactante com uma concentração de 300 ppm (mol/L) e 10 g/L do sulfato de sódio decahidratado. A seguir foi fixada uma vazão de 36 L/h com ajuda de uma pinça Hoffman, e ligado o banho termostático para controle da temperatura, sendo fixado um valor neste de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os experimentos foram realizados a quatro densidades de corrente diferentes: 10, 20, 30 e  $40 \text{ mA/cm}^2$  com o intuito de estudar a influência da densidade de corrente na eficiência do processo de degradação.

Para monitoramento desta foram coletadas amostras da solução para diferentes tempos na corrente de volta ao reator. Para caracterizar o processo degradativo foi avaliada a demanda química de oxigênio, o carbono orgânico total e a concentração do surfactante mediante CLAE.

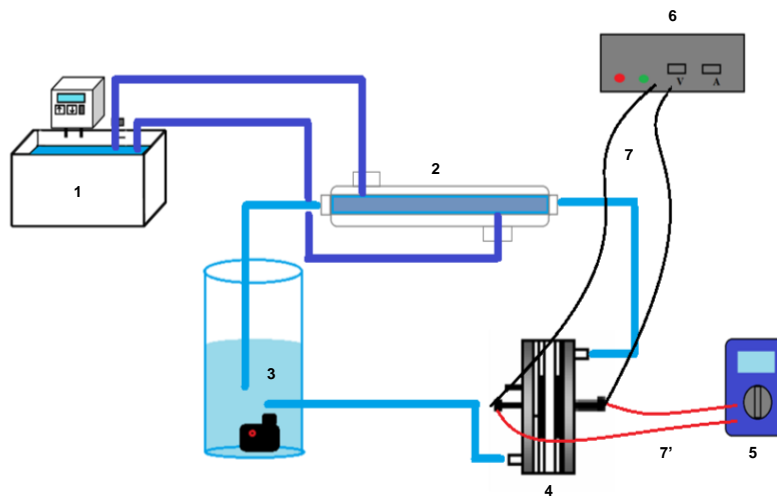
### **3.2.3. Degradação do cloreto de cetrimônio a diferentes vazões de alimentação**

Para analisar o efeito da vazão de alimentação ao reator sobre o processo de degradação do cloreto de cetrimônio foram realizados três experimentos a diferentes vazões de alimentação: 12, 36 e 90 L/h, sendo usada uma densidade de corrente constante de  $30 \text{ mA/cm}^2$ . O procedimento operativo seguido foi similar ao descrito no apartado anterior, sendo tomadas amostras para diferentes tempos do processo de degradação e analisadas mediante DQO, COT.

### 3.3. INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

#### 3.3.1. Sistema de reação eletroquímica

Para a realização dos ensaios de oxidação eletroquímica foi utilizado um sistema experimental esquematizado na Figura 8. Os componentes que conformam a instalação experimental são o reator eletroquímico, parte fundamental para o desenvolvimento do trabalho, uma bomba de aquário capaz de vencer uma perda de pressão de 0,2 m de coluna de água (equivalente a 2 kPa), sistema de mangueiras que permitem a conexão do tanque de alimentação ao reator e saída deste até o resfriador e retorno ao reator (operação em recirculação total). O resfriador utilizado foi um condensador de vidro de 60 cm de comprimento, sendo utilizado um banho termostático para controle da temperatura (fixada entre 15 e 20°C em função da intensidade de corrente utilizada). Para controle da corrente aplicada ao sistema foi utilizada uma fonte de alimentação (Dawer, 30V, 5A) e um multímetro para monitoramento da voltagem (Mimipo, ET-1002). Todas as conexões elétricas foram feitas com fiação de cobre.



**Figura 8.** Esquema da instalação experimental utilizada: 1: banho termostático; 2: sistema de resfriamento; 3: recipiente de alimentação com bomba de aquário; 4: reator eletroquímico; 5: multímetro; 6: fonte de alimentação; 7 e 7': fiações de cobre.

### 3.3.2. Reator eletroquímico

O reator eletroquímico utilizado consistiu em um sistema tipo filtro-prensa. Este tipo de reator é amplamente utilizado para sistemas de eletrólise e basicamente consiste em um sistema monocompartimentado com duas placas suporte onde são colocados os eletrodos. Em uma das placas foi colocado o eletrodo de diamante dopado com boro usado como ânodo neste estudo. Para garantir a aderência do material, foi usada uma resina comercial epóxi. Na outra placa é utilizado um cátodo circular de aço inoxidável 304 (área de eletrodo 78,5 cm<sup>2</sup>). O acesso e a saída do efluente foi realizada através das correspondentes furações, uma na placa “anódica” e outra na placa catódica com ajuda das conexões para mangueira. O espaço entre os eletrodos, que define o volume do reator foi de 6 mm aproximadamente, o que se correspondeu com um volume do reator 50 mL. Na Figura 9 é apresentado um esquema do reator eletroquímico.

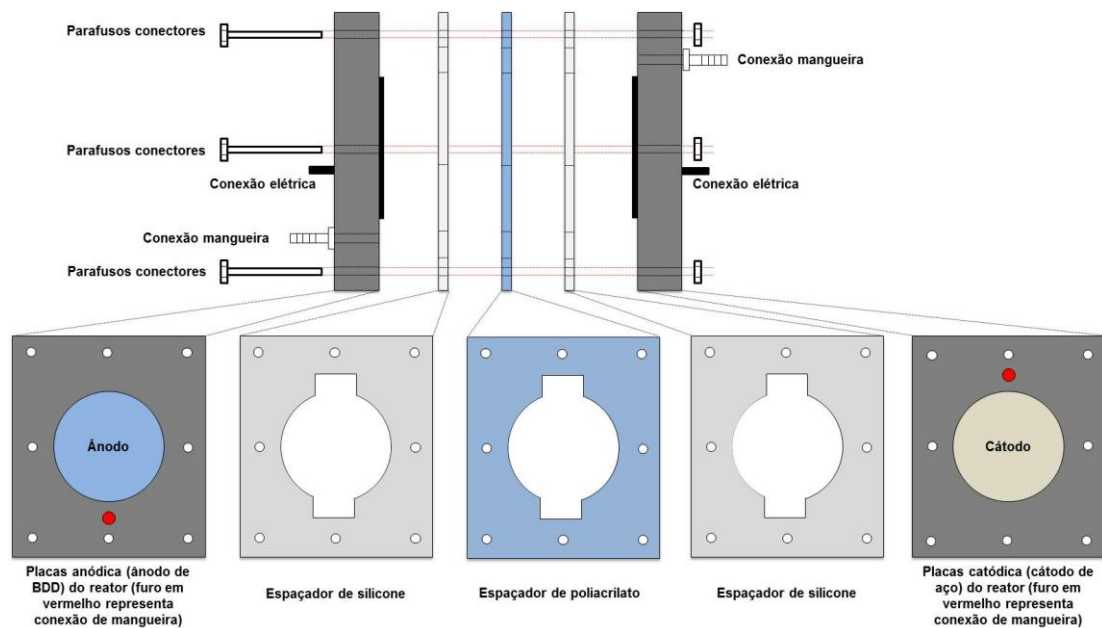
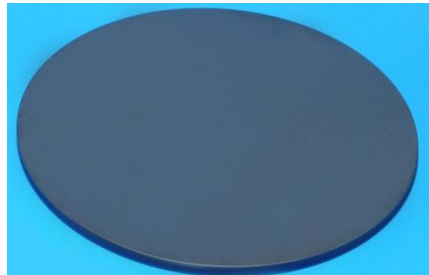


Figura 9. Esquema do reator utilizado neste trabalho.

### 3.3.3. Eletrodo de diamante dopado com boro

O diamante dopado com boro foi utilizado como material eletródico neste trabalho. Tal como descrito na página Web da empresa [16] fornecedora do material (WaterDiam,

Suíça), este material é suportado sobre um suporte de silício. O diamante dopado com boro é colocado sobre a superfície do suporte de silício mediante deposição química em fase vapor. Basicamente este processo consiste na formação de um sólido sobre uma superfície sólida aquecida através de uma reação superficial na fase vapor. Os reagentes do processo serão metano, dióxido de carbono e hidrogênio. Além disto, é necessário ativar estes componentes para evitar a formação da forma alotrópica mais estável do carbono, o grafite, mediante um filamento de tungstênio ou tântalo a 2400-2600 K, permitindo a deposição do carbono na forma de diamante. Para permitir a dopagem com boro, um componentes contendo boro é adicionado à mistura gasosa (não especificado pelo fabricante, NeoCoat SA, Suíça) [17]. Na Figura 10 é apresentada uma imagem deste eletrodo.



**Figura 10.** Eletrodo de diamante dopado com boro circular (área de 78,5 cm<sup>2</sup>).

O eletrodo utilizado neste estudo possui forma circular, com um diâmetro de 10 cm (área de eletrodo de 78,5 cm<sup>2</sup>) e um espessura de 2 mm e foi colocado no reator com ajuda de resina epóxi.

### 3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

#### 3.4.1. Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida indireta da quantidade de material susceptível de oxidação química presente em um efluente aquoso. Para realizar a análise de DQO se segue o procedimento descrito na norma ASTM D1252 para a digestão em tubo fechado e medida espectrofométrica [18]. O procedimento básico consiste na mistura de 3,5 mL de uma solução de catalisador de

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em ácido sulfúrico concentrado (98%) em uma proporção 5,5 gramas de sal por kg de ácido. A seguir se adicionam 1,5 mL da solução digestora, composta por 10,2 g  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ , 167 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e 33,3 g  $\text{HgSO}_4/\text{L}$  de solução. Finalmente, adicionam-se lentamente 2,5 mL de efluente, tomando cuidado do processo de aquecimento experimento pela amostra na combinação de todos os reagentes. As medidas foram realizadas com ajuda de um kit comercial da empresa Alfakit Ltda. (Florianópolis, SC), contando com os tubos de digestão, digestor microprocessado (processo de digestão a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 horas) e o fotocolorímetro AT10PII. O fotocolorímetro já vem previamente calibrado, permitindo obter a leitura direta de  $\text{mg O}_2$  equivalentes/L.

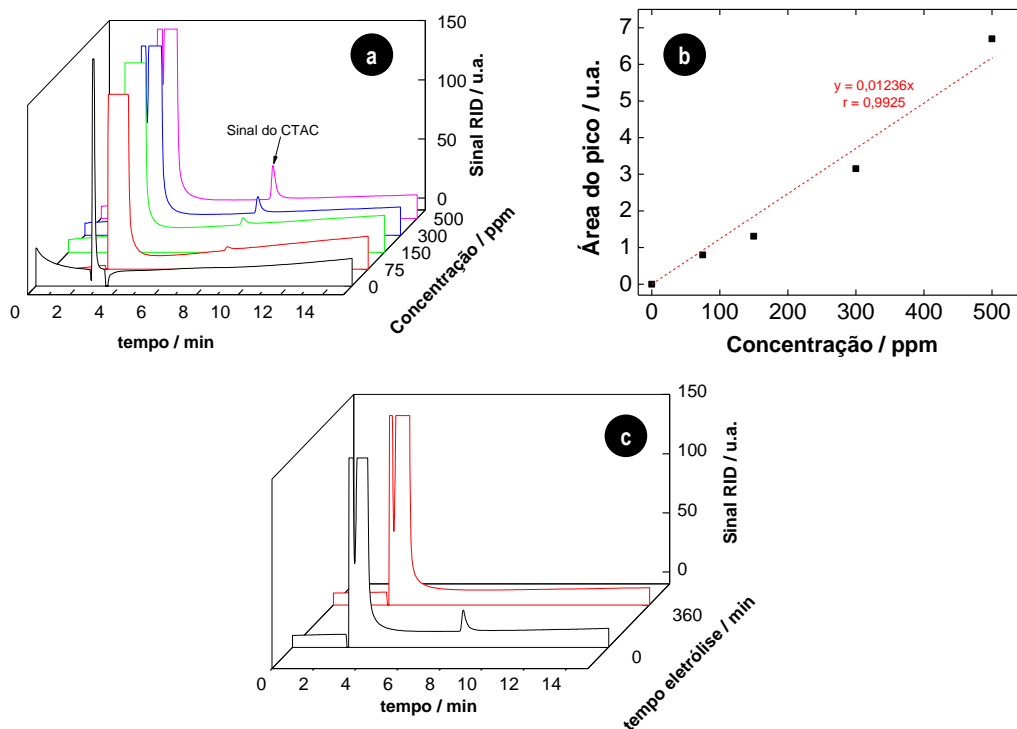
### 3.4.2. Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

O problema das análises de DQO é que apenas avaliam aqueles substratos susceptíveis de serem degradados sob a ação do dicromato. Aqueles compostos mais refratários ao processo oxidativo podem não ser avaliados pela DQO, sendo obtida uma medida emascarada desses. Para evitar esse problema, surge a alternativa das medidas de COT. O equipamento utilizado para realizar estas medidas foi um analisador de Carbono Orgânico Total TOC-LCPH/CPN da Shimadzu. O princípio de funcionamento deste equipamento se baseia em dois procedimentos. Em primeiro lugar, o equipamento determina o carbono total mediante combustão da amostra, avaliando o  $\text{CO}_2$  gerado mediante um detector de infravermelho. A seguir, outra fração de amostra é acidificada, sendo gerado  $\text{CO}_2$  dos carbonatos e bicarbonatos presentes. O carbono orgânico total é avaliado por diferença das quantidades anteriores.

### 3.4.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Para medida da concentração de surfactante foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução. Esta técnica se baseia na separação através do tempo de retenção dos solutos em uma coluna cromatográfica, chamada de fase estacionária, os quais estão sendo transportados com ajuda de uma solução (fase móvel ou eluente), em função da interação deste com a fase estacionária. Para o caso do surfactante utilizado, Terol e col. [19] propuseram um método cromatográfico simples baseado no uso de

uma coluna C18 de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, disponível na central analítica. O eluente utilizado neste método foi uma mistura metanol:água 90:10 14 g/L de eluente de  $\text{NaClO}_4$ , com o pH ajustado a 2,8 com ajuda de ácido fosfórico. A vazão utilizada no estudo foi de 1 mL/min, sendo utilizado o índice de refração diferencial como detector. Na Figura 11 se mostram os cromatogramas obtidos na curva de calibração, a própria curva de calibração junto com um exemplo de cromatograma de um dos experimentos.



**Figura 11.** (a) Cromatogramas obtidos durante a calibração do cloreto de cetrimônio; (b) curva de calibração resultante; (c) exemplo de cromatogramas durante o processo de eletrólise a  $30 \text{ mA/cm}^2$  para uma vazão de 36 l/h.

A equação correspondente da curva de calibração é mostrado na equação 1.

$$\text{Área} = 0,01236 \cdot \text{Concentração} \quad (1)$$

donde a partir da área do pico observado será possível deduzir o valor correspondente da concentração de CTAC.

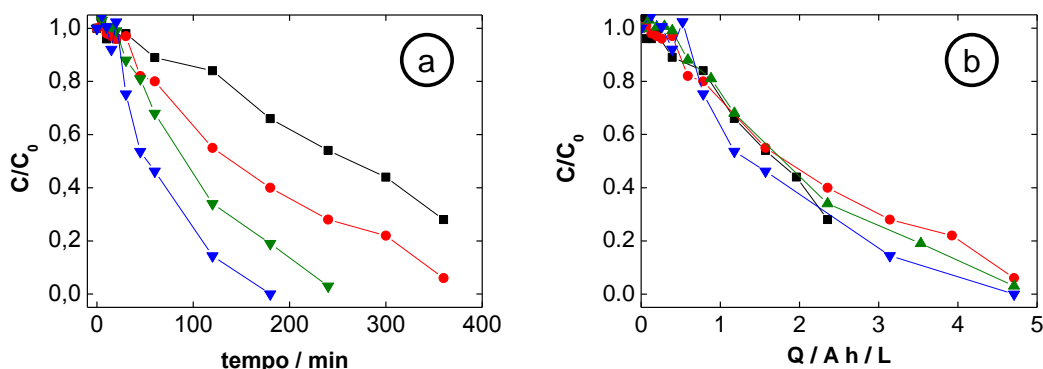
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, onde foi estudada a influência de duas variáveis importantes dos processos de oxidação eletroquímica, a densidade de corrente, correlacionada à eficiência do processo e ao consumo energético e a vazão de alimentação, que determinará as condições hidrodinâmicas do reator.

### 4.1. INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE CTAC

Com o objetivo de avaliar a influência da densidade de corrente na cinética e na eficiência do processo eletroquímico foram realizados experimentos variando a densidade de corrente aplicada entre 10 – 40 mA/cm<sup>2</sup>. Na Figura 12 são apresentados os resultados correspondentes à evolução do cloreto de cetrimônio com o tempo e com a carga volumétrica aplicada ao sistema. Para calcular a carga volumétrica aplicada usa-se a equação 2 [10], onde  $j$  representa a densidade de corrente,  $A$  a área do eletrodo,  $t$  o tempo de eletrólise e  $V$  o volume tratado.

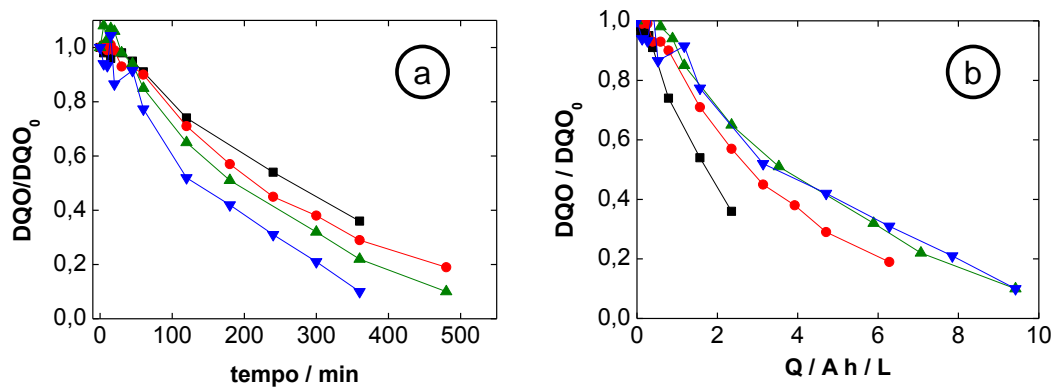
$$Q = \frac{j(\text{mA/m}^2) \cdot A(\text{m}^2) \cdot t(\text{h})}{V(\text{l})} \quad (2)$$



**Figura 12.** Evolução das concentrações de cloreto de cetrimônio com: a) o tempo e b) a carga aplicada ao sistema (■: 10 mA/cm<sup>2</sup>; ●: 20 mA/cm<sup>2</sup>; ▲: 30 mA/cm<sup>2</sup>; ▼: 40 mA/cm<sup>2</sup>, C/C<sub>0</sub> representa a fração de surfactante remanescente, C<sub>0</sub> = 300 mg/L de CTCA com uma concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O de 10 g/L a temperatura ambiente).

Como pode ser observado, a concentração de cloreto de cetrimônio decresce segundo vai ocorrendo o experimento de eletrólise. Logicamente, quando maior for a densidade de corrente maior é a velocidade de decréscimo do CTAC devido à maior quantidade de elétrons (carga) fornecida ao sistema. No entanto, quando os resultados são normalizados frente à própria carga fornecida ao sistema, pode ser observado que a densidade de corrente apresenta uma pequena influência na eficiência de degradação do surfactante. Isto é indicativo de que o controle do processo de remoção do surfactante ocorre via “mediada” pelos oxidantes que estão sendo gerados no meio, tais como persulfatos (procedentes da oxidação do sulfato para formar  $S_2O_8^{2-}$ ), o qual se manifesta como um eficiente oxidante. Também não pode ser descartada a formação de oxidantes procedentes da oxidação do cloreto, tais como o hipoclorito ( $ClO^-$ ) e cloro ( $Cl_2$ ).

Também foi realizado o seguimento da degradação do surfactante medindo a demanda química de oxigênio (DQO). A DQO permite avaliar a concentração de possíveis intermediários oxidáveis. Na Figura 13 são recolhidos os resultados correspondentes à evolução da DQO com o tempo e com a carga aplicada ao sistema.



**Figura 13.** Evolução da DQO com: a) o tempo e b) a carga aplicada ao sistema (■: 10 mA/cm<sup>2</sup>; ●: 20 mA/cm<sup>2</sup>; ▲: 30 mA/cm<sup>2</sup>; ▼: 40 mA/cm<sup>2</sup>, DQO/DQO<sub>0</sub> representa a fração de DQO remanescente, DQO<sub>0</sub> = 650 mg/L com uma concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O de 10 g/L a temperatura ambiente).

Como pode ser visto na Figura 13, a DQO também reduz com a passagem do tempo nos experimentos de eletrólise. Da mesma forma que na concentração de cloreto de cetrimônio, é observada uma remoção mais eficiente com a densidade de corrente mais elevadas, tal como mostrado na Fig. 13a. Entretanto, quando representada a



percentagem de DQO remanescente, é observada uma menor eficiência do processo degradativo com a densidade de corrente. Isto pode ocorrer por dois motivos diferentes [20]:

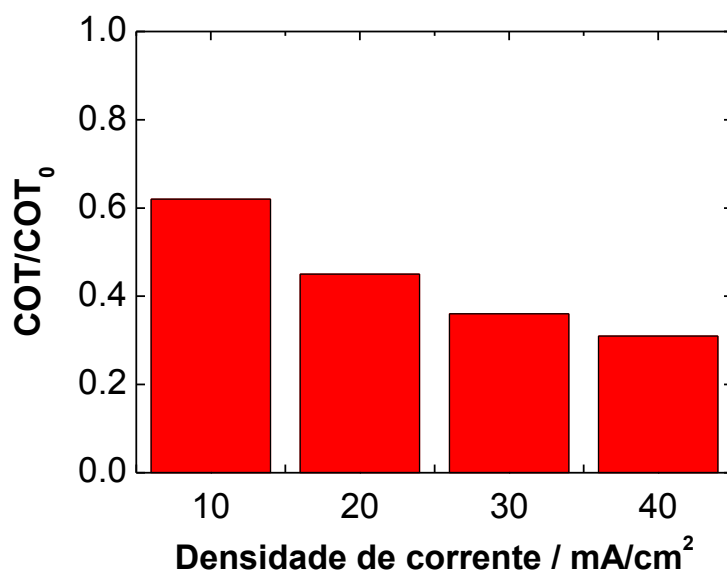
- Por um lado, é provável que nas maiores densidades de corrente se produzam processos parasitas como a eletrólise da água, o que reduz a eficiência do processo para uma carga igual.
- No processo de degradação a maiores densidades de corrente podem ser formados intermediários mais dificilmente degradáveis (refratários à oxidação). Isto é especialmente evidente quando os processos oxidativos são realizados na presença de cloreto, onde compostos organoclorados poderiam formar-se.

Finalmente, outro parâmetro interessante para avaliar a eficiência do processo é mediante o carbono orgânico total. A grande vantagem deste parâmetro é que permite avaliar a grau de mineralização do composto alvo, no caso o CTAC, à formação de CO<sub>2</sub>. No entanto, devido a problemas associados à confiabilidade do equipamento que apresentou alguns problemas operacionais, apenas são recolhidos a percentagem de COT remanescente para as diferentes densidades de corrente para um tempo de 300 minutos, os quais devem ser analisados com cautela. Na Figura 14 são recolhidos os correspondentes resultados.

Como pode ser observado, a quantidade de COT degradado é maior (menor fração de COT remanescente) quanto maior é a densidade de corrente aplicada, o qual é esperável devido à maior carga aplicada ao sistema. No entanto, como no caso da fração de DQO, pode ser inferido que às maiores densidades de corrente a fração de COT é inferior. Apesar da cautela com que devem ser analisados estes resultados, este comportamento é muito semelhante ao observado no caso da DQO.

Do ponto de vista tecnológico, resulta interessante avaliar o consumo de energia frente à queda da DQO (fração de DQO remanescente). Será escolhido este parâmetro para avaliar a eficiência do processo de degradação, considerando um valor final de DQO/DQO<sub>0</sub> de 0,1 (90% da DQO removida). Na Figura 15 são apresentados os resultados correspondentes. Para avaliar o consumo de energia será utilizada a equação 3, onde E representa a voltagem monitorada durante o processo de degradação.

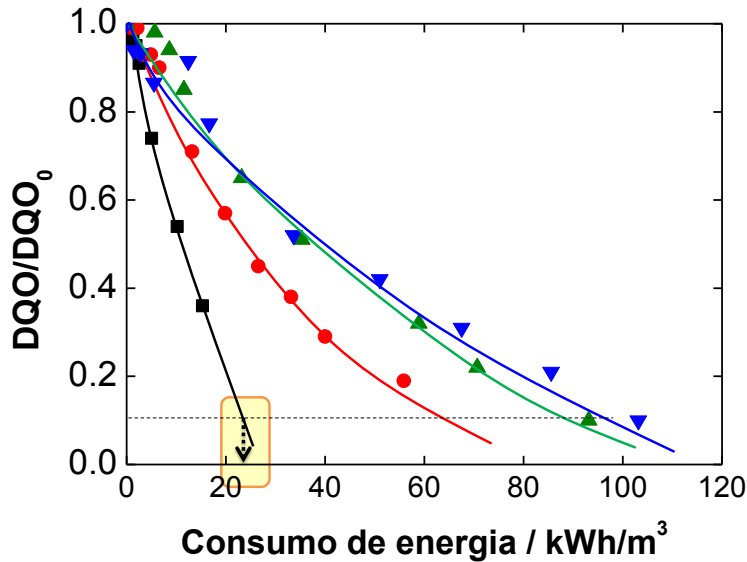
$$\text{Consumo de energia} \left( \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{j(\text{A/m}^2) \cdot A(\text{m}^2) \cdot E(\text{V}) \cdot 0.001 \text{kw/w} \cdot t(\text{h})}{V(\text{m}^3)} \quad (3)$$



**Figura 14.** Percentagem de COT remanescente para as diferentes densidades de corrente utilizadas no estudo.

Confirmando os resultados anteriormente mostrados, o sistema que se mostrou mais eficiente foi o correspondente a uma densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, que para uma remoção teórica de 90% da DQO apenas precisa de um consumo energético de 24 kWh/m<sup>3</sup>. O problema da operação a baixas densidades de corrente é o tempo necessário para conseguir atingir esse nível de degradação. Assim, segundo a equação 3, e considerando os valores de densidade de corrente, área de eletrodo, voltagem e volume a tratar no sistema, o tempo de operação será de 9,4 horas. Uma forma de reduzir os tempos de operação é aumentar a área do eletrodo, o que permitirá reduzir o tempo para as mesmas restantes condições de operação. No entanto, isto supõe um maior investimento associado à compra de uma área maior de eletrodo e, além disto, o aumento da área do eletrodo vai associado com o aumento concomitante do volume do reator e do sistema de impulsão do líquido (sistema de bombeamento maior). Isto incrementará o imobilizado de uma hipotética planta de tratamento, com a contrapartida do tratamento de um volume maior de efluente. Uma segunda alternativa seria usar uma densidade de corrente mais elevada, o que permite tratar da mesma forma mais rápida o efluente sem “incrementar” o volume do reator nem o do sistema de impulsão, tendo

como contrapartida um maior consumo energético. Portanto, o ótimo operativo será fixado através de um ótimo econômico em função do imobilizado necessário, os custos operacionais e a capacidade de tratamento de planta (se é ajustada às necessidades operacionais). Na Figura 16 se recolhe esquematicamente todo o comentado na discussão do processo de seleção do tamanho e condições operativas do equipamento.



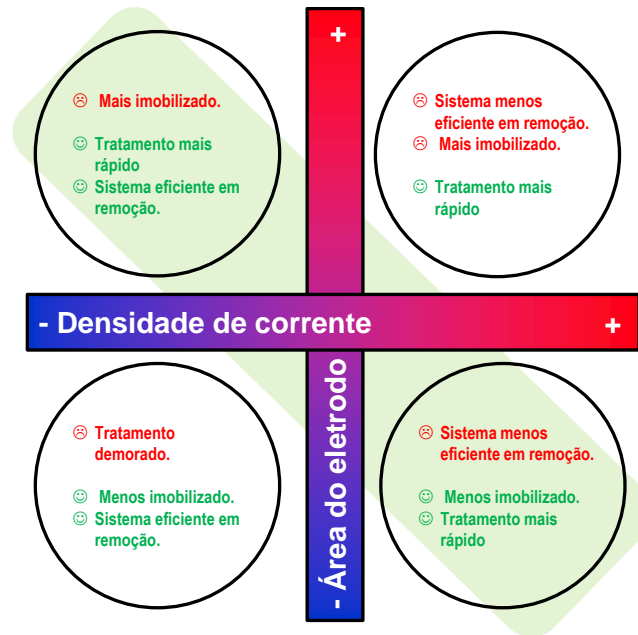
**Figura 15.** Consumo de energia obtido para cada densidade de corrente em função da fração de DQO remanescente (■: 10 mA/cm<sup>2</sup>; ●: 20 mA/cm<sup>2</sup>; ▲: 30 mA/cm<sup>2</sup>; ▼: 40 mA/cm<sup>2</sup>). O quadro amarelo representa as condições operativas de menor consumo energético.

#### 4.2. INFLUÊNCIA DA VAZÃO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CTAC

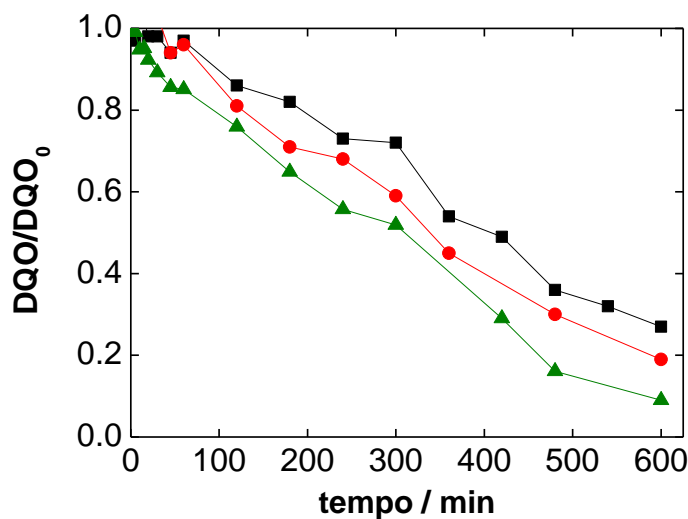
Como comentado na revisão bibliográfica, o processo de transferência de massa é determinante nos processos eletroquímicos de oxidação. Isto ocorre devido à particularidade destes processos de ocorrerem na superfície de um eletrodo frente ao volume do reator. Na Figura 17 são apresentados os valores da fração de DQO remanescente no sistema para as diferentes vazões utilizadas neste trabalho.

Como pode ser observado, a remoção de DQO se torna mais eficiente quando a vazão de alimentação é incrementada. Para entender isto devemos entender os processos que estão ocorrendo no sistema. Com independência do processo controlador da degradação de DQO (e por extensão do poluente), uma das etapas do processo de degradação passa pelo transporte mássico do poluente ou do mediador através da

camada limite difusiva até a superfície do eletrodo, tal como esquematizado na Figura 18. A vazão molar ( $N_A$ , mol A/s) que chegará à superfície do eletrodo de poluente ou de mediador virá definido pela equação 4, onde  $k$  é o coeficiente de transferência de massa (m/s),  $A$  é a área transversal ( $m^2$ ),  $C_{A\infty}$  é a concentração no seio do fluido e  $C_{AS}$  a concentração na superfície ( $mol/m^3$ ) dos poluentes e/ou mediadores.



**Figura 16.** Resumo dos diferentes fatores que afetam ao processo de seleção do tratamento de um efluente.



**Figura 17.** Evolução DQO com: a) o tempo e b) a carga aplicada ao sistema (■: 12 L/h; ●: 36 L/h ; ▲: 90 L/h, DQO/DQO<sub>0</sub> representa a fração de DQO remanescente, DQO<sub>0</sub>= 650 mg/L com uma concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O de 10 g/L a temperatura ambiente).

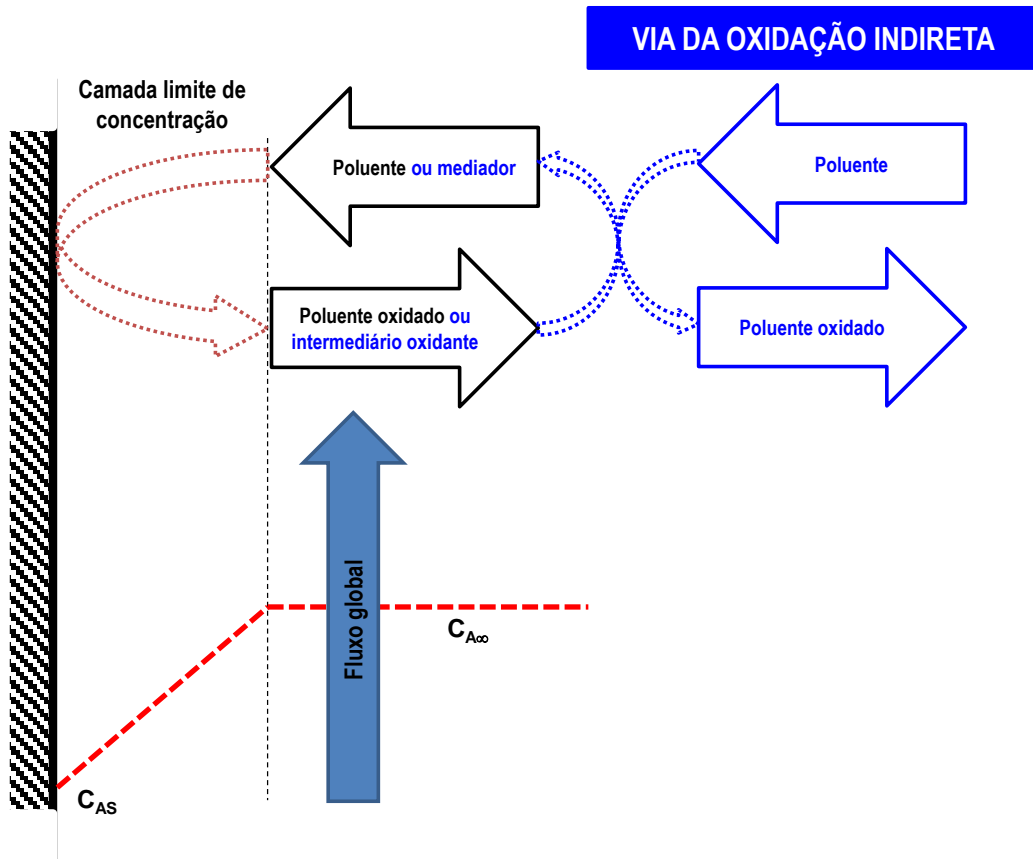


Figura 18. Representação esquemática do processo de oxidação do poluente.

$$N_A = k \cdot A \cdot (C_{A\infty} - C_{AS}) \quad (4)$$

O valor do coeficiente de transporte de massa depende das propriedades do fluido e das condições hidrodinâmicas, e para o caso de uma placa plana, à qual de forma grosseira poderia ser assemelhado o reator eletroquímico, pode ser estimada mediante correlações semi-empíricas associadas ao estudo da camada limite mássica [21]. Em geral, estas correlações apresentam a forma recolhida na equação 5, onde  $Nu$  é o número adimensional de Nusselt ( $kL/D_A$ , onde  $k$  é o coeficiente de transferência de massa,  $L$  é o comprimento da placa e  $D_A$  o coeficiente de difusão),  $Re$  é número de Reynolds ( $vL\rho/\mu$ , onde  $v$  é a velocidade linear do escoamento,  $L$  é o comprimento da placa,  $\rho$  é a densidade do fluido e  $\mu$  representa a viscosidade) e  $Sc$  é o número de Schmidt ( $\mu/\rho D_A$ ). Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  dependem das condições do escoamento. No entanto, os valores correspondentes sempre são positivos.

$$\text{Nu} = a \cdot \text{Re}^b \cdot \text{Sc}^c \quad (5)$$

Assumindo propriedades constantes do fluido semelhantes às do solvente, água, o número de Sc será constante de forma que pode ser incluído dentro da constante a (nova constante a'), de forma que a equação 5 pode tomar a forma da equação 6

$$\text{Nu} = a' \cdot \text{Re}^b \quad (6)$$

O aumento da vazão acarreta um incremento no número de Reynolds, e consequentemente, segundo a equação 6, um incremento no número de Nusselt e no coeficiente de transferência de massa. Isto pode explicar a melhora observada no processo de degradação do poluente.

Apesar desta melhora observada, do ponto de vista prático a vazão não poderia ser eventualmente incrementada de forma indefinida por dois motivos básicos:

- A operação com uma vazão muito elevada favorecerá o processo de desgaste mecânico do eletrodo (processos abrasivos).
- Os custos de bombeamento do sistema se incrementarão, encarecendo o processo de degradação.

Portanto, mais uma vez um estudo econômico mais detalhado virá determinar quais são as condições operativas mais adequadas para poder realizar a hipotética degradação do surfactante, tomando como parâmetros de decisão:

- Que afetem positivamente: tempo de degradação mais curto com o conseguinte consumo de energia menor favorecido pela melhora no transporte de massa no reator.

- Que afetem negativamente: maior tamanho do sistema de impulsão associado às maiores vazões a serem utilizadas e menor tempo de vida do eletrodo associados ao desgaste deste.

## 5. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho de conclusão de curso tem sido montado e testado um reator de oxidação eletroquímica de ânodo de diamante dopado com boro para tratamento de efluentes. A eficiência e fiabilidade do sistema têm sido demonstradas mediante o estudo da degradação do cloreto de cetrimônio, cuja concentração e a dos intermediários associados resultam abatidas pela ação do eletrodo. Esta conclusão genérica pode, em função dos resultados obtidos e discutidos, ser esmiuçada nas seguintes conclusões parciais:

- A densidade de corrente possui uma influencia importante na eficiência do processo de degradação. Por um lado, um incremento nela diminui o tempo necessário para remoção do(s) poluente(s); por outro lado, este aumento reduz a eficiência do processo, ao serem favorecidas rotas secundárias alternativas à degradação do poluente, e o consumo de energia. Aliás, este último parâmetro é crucial no dimensionamento dos equipamentos, especialmente no que se refere ao tamanho do eletrodo e dos sistemas de bombeamento, sugerindo a necessidade de um estudo mais aprofundado do sistema que permita chegar ao ótimo de projeto e operação do sistema.
- A vazão possui um efeito favorável na eficiência do processo de degradação, associado à melhora nos processos de transporte de massa, o que sugere trabalhar com vazões elevadas. No entanto, o investimento no sistema de bombeamento e os custos operacionais se incrementariam a consequência do maior tamanho dos mesmos, pelo que mais uma vez seria necessário chegar a um compromisso que concilie a melhora na eficiência com os custos e investimentos associados ao processo.



## 6. RECOMENDAÇÕES

Este trabalho de conclusão de curso abre as portas a uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Apesar dos resultados obtidos serem promissórios, é evidente que existe uma ampla janela de oportunidades e de trabalhos futuros a serem realizados. Sirvam aqui algumas sugestões:

- Seguimento detalhado da evolução do COT durante o processo de degradação a diferentes densidades de corrente e vazões.
- Identificação e quantificação dos intermediários formados na degradação do surfactante.
- Estudo da influência de outras variáveis fundamentais do processo como a concentração do CTAC, a concentração do eletrólito, o próprio eletrólito usado.
- Otimização das condições operativas do processo para maximizar a degradação do surfactante e dos intermediários formados.
- Estudo econômico mais detalhado que permita obter as melhores “condições” para projetar e operar uma planta de tratamento de CTAC.

Além disto, a partir da montagem satisfatória do sistema e a demonstrada fiabilidade, encontram-se abertas as oportunidades de começar o tratamento de outro tipo de poluentes usando o sistema desenvolvido neste trabalho de conclusão de curso.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Amber, J.Y. Tese de mestrado: Cetyltrimethylammonium Halide-coated Electrodes for the Detection of Dopamine in the Presence of Interferents. Wright State University, 2011.
- 2 - National Center for Biotechnology Information. “ Cetrimonium Chloride-Substance Summary”. PubChem. PubChem. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=24874355>. (Acessado em Novembro de 2014).
- 3 - Dipa química: distribuidora industrial paraense. Especificação técnica do cloreto de cetil trimetil amônio. [www.dipaquimica.com.br/.../download\\_file.php?...cloreto decetiltrimetilamônio](http://www.dipaquimica.com.br/.../download_file.php?...cloreto decetiltrimetilamônio). (Acessado em 02/11/2014).
- 4 - Ashford, R.D. Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals. London, England: Wavelength Publications Ltd., 1994.
- 5- [http://www.epa.gov/hpvis/hazchar/Category\\_Fatty%20Nitrogen%20Derived%20Cationics\\_HC\\_INTERI\\_M\\_June%202008.pdf](http://www.epa.gov/hpvis/hazchar/Category_Fatty%20Nitrogen%20Derived%20Cationics_HC_INTERI_M_June%202008.pdf) (acessado em dezembro de 2014).
- 6 - [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/consumer\\_safety/docs/sccs\\_o\\_012.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_012.pdf) (acessado em dezembro 2014).
- 7 - Segneanu, A. E.; Orbeci, C.; Lazau, C.; Sfirloaga, P.; Vlazan, P.; Bandas, C.; Grozescu, I. Waste Water Treatment Methods, Water Treatment, Dr. Elshorbagy, W. (Ed.), ISBN: 978-953-51-0928-0, 2013 - InTech, DOI: 10.5772/53755. Available from: <http://www.intechopen.com/books/water-treatment/waste-water-treatment-methods>
- 8 - Garcia-Segura, S.; Keller, J.; Brillas, E.; Radjenovic, J. • Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 283, p. 551-557, 2013.
- 9 - Rodrigo, M. A.; Canizares P.; Sanchez-Carretero A.; Saez C. Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment. Catalysis Today, v. 151, n. 1-2, p. 173-177, 2010.
- 5 - Souza, F.L. Tese de doutorado: Processos eletro-oxidativos aplicados à degradação de dimetilftalato. Universidade de São Paulo, 2013.
- 11 - Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification. v. 38, p. 11-41, 2004.
- 12 - Anglada, A. ;Urtiaga, A.; Ortiz, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v. 84, p. 1747-1755, 2009.
- 13 - Kapalka, A.; Fóti, G.; Comminellis, C. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry. v. 38, p. 7-16, 2008.
- 14 - Swain, G. M.; Ramesham, R. The electrochemistry Activity of Boron-Doped polycrystalline Diamond thin film electrodes. Analytical Chemistry. v. 65, p. 345-351, 1993.

- 15 – Chen, X.; Chen G.; Gao F.; Yue P.L. High-Performance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation. *Environmental Science & Technology*. v. 37, p. 5021-5026, 2003.
- 16 - <http://www.waterdiam.com/en/products/electrodes> (acessado em dezembro de 2014)
- 17 - a) <http://www.neocoat.ch/en/technology/diamond-coatings>;  
b) <http://www.neocoat.ch/en/technology/cvd-technologies> (ambas acessadas em dezembro de 2014)
- 18 - Active Standard ASTM D1252, Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water.
- 19 - Terol, A.; Gómez-Mingot, M.; Maestre, S.E.; Prats, S.; Luis Todolí, J.; Paredes, E. Simple and rapid analytical method for the simultaneous determination of cetrimonium chloride and alkyl alcohols in hair conditioners, *International Journal of Cosmetic Science*, v. 32, n. 1, p. 65-72, 2010.
- 20 - Louhichi, B.; Ahmadi, M.F.; Bensalah, N.; Gadri, A.; Rodrigo, M.A. Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, n. 2-3, p. 430-437, 2008.
- 21 – Sissom, L.E.; Pitts, D. R., Fenômenos de Transporte, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.