



## Estudo da Eletrooxidação Anódica do Dimetil Ftalato Utilizando ADE

F. L. Souza<sup>a</sup>, D. W. Miwa<sup>b</sup>, E.M. Moreira<sup>c</sup>, A. J. Motheo<sup>d</sup>

a. Universidade de São Paulo, São Carlos, fersouza@iqsc.usp.br

b. Universidade de São Paulo, São Carlos, miwa@iqsc.usp.br

c. Universidade de São Paulo, São Carlos, moreira@iqsc.usp.br

d. Universidade de São Paulo, São Carlos, artur@iqsc.usp.br

### Resumo

Oxidação anódica de dimetil ftalato (DMP) é estudada em uma célula de fluxo de compartimento único utilizando um ânodo dimensionalmente estável de composição nominal Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, e cátodo de titânio, ambos de 14 cm<sup>2</sup> de área. 350 mL de solução contendo aproximadamente 161,81 mg L<sup>-1</sup> do composto (equivalente a 100 ppm de C) foram eletrolisadas a 25° C em um fluxo de 140 ml min<sup>-1</sup> a uma força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup>. Parâmetros como a composição do eletrólito (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); a concentração de Cl<sup>-</sup> (250 mg L<sup>-1</sup>-2500 mg L<sup>-1</sup>); a faixa de pH (2.00-8.00) e a densidade de corrente (20-120 mA cm<sup>-2</sup>) foram investigados, assim como os efeitos destes na eficiência de corrente e consumo energético. A maior remoção de DMP, COT e DQO é alcançada quando NaCl é utilizado como eletrólito suporte, pois neste caso tanto a oxidação por radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo quanto por espécies de Cloro ativo estão acontecendo. A oxidação ocorre mais facilmente em meio ácido alcançando um ótimo em pH 2.00. Variações na concentração de cloreto mostraram que baixas concentrações são suficientes para maiores remoções de DMP/COT, embora a remoção de DQO seja diretamente dependente da quantidade de cloreto. O aumento da densidade de corrente para altos valores, não favorece a oxidação do composto, uma vez que a reação de desprendimento de oxigênio é favorecida em relação à reação de desprendimento de cloro que ocorre paralelamente a oxidação de DMP, alcançando um máximo em 40 mA cm<sup>-2</sup>. O decaimento cinético segue uma reação de pseudo-primeira ordem com coeficientes maiores que 0,99. A velocidade de reação é maior quando se utiliza cloreto como eletrólito suporte, mas é inversamente proporcional ao aumento da concentração de cloro, da densidade de corrente e pH.

**Palavras-chave:** ftalatos, oxidação anódica, ânodos dimensionalmente estáveis.

### 1 Introdução

Devido ao excedente populacional e ao subsequente consumo desordenado de bens manufaturados, é visível a abrangência das atividades industriais por produtos que hoje são considerados essenciais, mas que trazem durante seu processo de produção, armazenagem e distribuição uma quantidade relevante de produtos químicos perigosos, nomeados por pesquisadores do mundo inteiro como contaminantes emergentes. Segundo a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2011) os compostos são referidos como contaminantes emergentes, pois o risco a saúde humana e ao ambiente associada a sua presença, assim como a frequência de ocorrência ou origem não são bem conhecidos. Estes

químicos de origem antropogênica vem sendo detectados em diferentes matrizes ambientais e embora a níveis traços, (nanogramas ou microgramas por litro) podem exceder os níveis de ingestão diária aceitável (IDA) para humanos. Pouco se conhece sobre estruturas, quantidades, toxicidade e permanência no ambiente, mas sabe-se que sua presença aumenta significativamente, e há indícios de efeitos adversos na saúde humana tal como uma possível desregulação endócrina.

Ftalatos são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. Estruturalmente, consistem de um anel benzênico ligado a dois grupos éster. São produtos químicos, líquidos, incolores e inodoros, mais amplamente utilizados nas industriais desde a década de 40. Eles são utilizados principalmente como plastificantes, para difundir a flexibilidade, a funcionalidade e a durabilidade de polímeros, mas eles também podem ser encontrados em produtos como colas, cosméticos, tintas de emulsão, pisos vinílicos, corantes, biocidas, tintas industriais, lubrificantes, retardantes de chama, modificadores de impacto, cargas e estabilizantes. Os ftalatos devido a sua natureza fluídica podem se difundir pelos materiais nos quais são adicionados, sendo conseqüentemente lixiviados ao meio levando à sua ubíqua presença em diversas amostras ambientais, seja no ambiente aquático tais como resíduos industriais de unidades de transformação, na eliminação de lixiviados de produtos finais, nos efluentes de esgoto doméstico e industrial, e de resíduos de lavagem de veículos. Ou no ambiente terrestre incluindo a atmosfera, lamas, solos, aterros sanitários, e plantas de tratamento (Staples, C. A et al.).

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) classificaram três ftalatos: DEHP; BBP e DBP como poluentes prioritários por serem agentes de desregulação endócrina e outros seis: DMP, DEP, DPrP, DPP, DHP e DNOP indicados como suspeitos. Desta forma, torna-se necessário a busca por tecnologias que sejam eficientes, versáteis, de fácil automação, de baixo custo e, principalmente ambientalmente seguras, para a descontaminação dos sistemas afetados.

A tecnologia eletroquímica vindo sendo cada vez mais estudada, por apresentar entre as diversas características, facilidade de automação e operação, ampla aplicabilidade a diversos tipos de compostos, a não utilização de produtos químicos perigosos e tóxicos, sendo assim ambientalmente segura. Além da elevada atividade catalítica de seus materiais eletródicos, boa estabilidade frente à corrosão e estabilidade mecânica principalmente quando se utiliza de eletrodos tipo ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) (Trasati, S. 2000).

## 2 Metodologia

### 2.1 Químicos

Dimetil ftalato grau analítico (99%) CAS#117-81-7, adquirido pela Sigma-Aldrich. Sulfato de sódio anidro (99,7%), sulfato de prata (99,0%) e sulfato de mercúrio (99,6%) adquiridos pela J.T Baker; Cloreto de sódio (99%) e ácido oxálico (99,5%) adquiridos pela Synth e Biftalato de potássio (99,5%) da Spectrum. Todas as substâncias são de grau analítico e utilizadas sem purificação prévia. As soluções foram preparadas com água ultra pura a partir do sistema Millipore Milli-Q com resistividade nominal  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a 25° C. Todas as concentrações dos diferentes sais utilizados, foram feitas de modo a manter a força iônica constante ( $\mu=0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ) em todos os experimentos. O pH foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (Synth 97,0%) ou ácido sulfúrico (Quemis 95-98%) ambos de grau analítico. A fase móvel utilizada nas análises cromatográficas foi preparada pela dissolução de acetonitrila grau HPLC adquirida pela Sima-Aldrich na composição ACT:H2O 50:50 v/v.

## 2.2 Célula eletroquímica

Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de compartimento único com volumes de 350 cm<sup>3</sup> de uma solução de DMP (161,8 mg L<sup>-1</sup>) que corresponde a 100 ppm de carbono, em um reservatório de 500 cm<sup>3</sup> de capacidade, sob agitação e fluxo constantes em condições galvanostáticas e concentrações de sais apropriadas mantendo a força iônica constante ( $\mu=0,15$  mol L<sup>-1</sup>), durante 1 hora. A temperatura foi mantida constante (25°C) através de um banho termostático modelo RTE-221 Neslab Instrument. As alíquotas foram retiradas em intervalos pré-determinados durante o experimento e submetidos a análise. O eletrodo de trabalho escolhido foi um ADE de composição nominal Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> de fabricação comercial adquirida pela De Nora, Brasil. A área geométrica disponível para a eletrólise é 14 cm<sup>2</sup>. O contra eletrodo utilizado foi uma chapa de titânio de 14 cm<sup>2</sup>, previamente lavado com água e sabão, desengorduramento com solução de ácido oxálico (conc) a quente, seguido por lavagem com água quente e ambiente em abundância. Todos os potenciais são referentes ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

## 2.3 Análises

O pH foi medido com um pHmetro modelo 8010 da Qualxtron. Para controle da densidade de corrente foi utilizado uma fonte modelo MPL-3303 da Ininipa. As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas em um aparelho modelo TOC – VCPH Total Organic Analyser da Shimadzu e determinado através da técnica de Oxidação Catalítica à Alta Temperatura (OCAT). Nesta técnica, o COT foi calculado através da diferença entre carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI). As análises de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas em um reator-digestor (COD Reactor Hach), pelo método do refluxo fechado e as absorvâncias em 600 nm registradas em um espectrofotômetro da marca Hach DR 2800. As taxas de decaimento da concentração do analito foram calculadas através da relação entre área do pico e concentração obtida pela curva analítica na faixa de 1 a 200 mg L<sup>-1</sup> construída por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um cromatógrafo da SHIMADZU modelo LC-10ADVP, com detector UV ( $\lambda = 274$  nm) Shimadzu SPD-10A VP, ligados em série, e coluna de fase reversa (LC-18 Kromasil®), fase móvel constituída de acetonitrila e água (50:50) sob fluxo de 1 ml min<sup>-1</sup>.

## 3. Resultados

### 3.1 Efeito do Eletrólito

Eletrólises galvanostáticas de 161,8 mg L<sup>-1</sup> de DMP (correspondente a 100 mg L<sup>-1</sup> de Carbono) foram realizadas durante 1 hora em pH=2,00 a 20 mA cm<sup>2</sup> na presença dos sais: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl, mantendo a força iônica constante a 0,15 mol L<sup>-1</sup>. A Fig. 1 apresenta o decaimento da concentração com o tempo de eletrólise para os dois eletrólitos estudados. Como pode ser observado, maiores remoções tanto de DMP quanto COT foram alcançadas em 1 hora na presença de NaCl. Isto se deve ao fato do processo de oxidação poder ser realizado de duas formas: pelo processo de oxidação direta no ânodo e oxidação indireta. Na oxidação direta, existe transferência de elétrons do eletrodo para o composto a ser oxidado, sendo necessário para isto tanto alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio quanto estabilidade á corrosão. Ou oxidação indireta, em que espécies altamente oxidantes tais como Cl<sup>•</sup>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etc são gerados eletroquimicamente e reagem homoganeamente com o material orgânico. A reação direta de compostos orgânicos (Comninellis, 1991), pode ocorrer em três passos principais por meio de um mecanismo no qual a primeira etapa é a oxidação de moléculas de água sobre a superfície do eletrodo (MOx) de acordo com a equação 1:



Os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio presente no ânodo oxidado, com possível transição do  $\cdot\text{OH}$  para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior de acordo com a equação 2:



O óxido superior formado tem a capacidade de oxidar compostos orgânicos (R) sem promover total mineralização (equação 3):



Também é possível que os radicais hidroxilas eletrogerados oxidem diretamente os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água, como indicado na equação 4:



De acordo com este mecanismo, variando o material do eletrodo, é possível obter espécies oxidantes diferentes e modificar a forma de oxidação. Eletrodos nos quais ocorrem oxidação de compostos orgânicos sem mineralizá-los totalmente são chamados de eletrodos ativos para o desprendimento de oxigênio, tal como o eletrodo Ti/TiRuO<sub>2</sub>. Eletrodos onde não ocorrem transições, atuando apenas como poços de elétrons, são chamados de não-ativos, apresentando alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de O<sub>2</sub>, um exemplo é o Ti/PbO<sub>2</sub>.

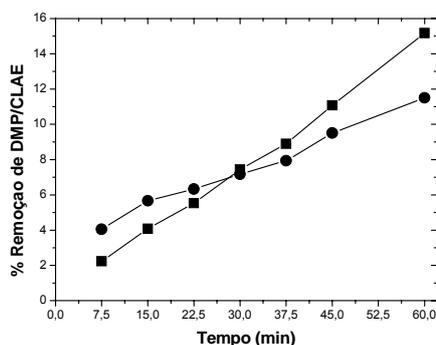
A oxidação eletroquímica indireta ocorre quando espécies catalíticas de alto poder oxidante são geradas in situ. O NaCl é um sal frequentemente empregado no tratamento de efluentes aquosos como eletrólito suporte devido a formação de gás Cl<sub>2</sub> e conseqüentemente espécies como OCl<sup>-</sup> e/ou HOCl<sup>-</sup> (Malpass, 2006). A eletrossíntese do cloro ocorre através da eletrólise de NaCl aquoso como indicado nas equações 5 e 6:



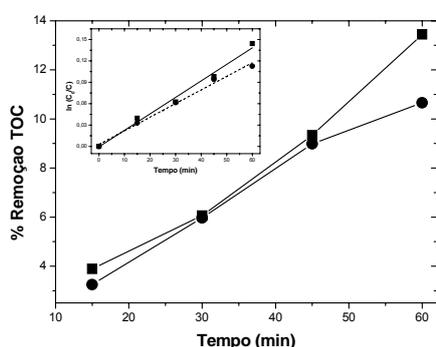
Na produção de hipoclorito, utiliza-se de células sem separação, onde o cloro gerado no ânodo reage com o hidróxido formado no cátodo (equação 7):



Conseqüentemente o Cl<sub>2</sub> e o ClO<sup>-</sup> reagem oxidando a substância orgânica na solução, resultando num mecanismo de oxidação indireta, contrário ao sulfato que é um eletrólito suporte inerte nas condições de eletrólise estudada e por isso, nenhuma espécie oxidante é formada a partir dele. Como pode ser visto nas Figs. 1 e 2, a degradação e a mineralização de DMP ocorre mais facilmente na presença de Cl<sup>-</sup>, pois neste caso tanto a oxidação direta quanto indireta está ocorrendo.



**Fig. 1:** Porcentagem de remoção de DMP/CLAE em função do tempo de eletrólise com eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>2</sup> de 350 ml de solução de DMP em pH 2,00, força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> a 25°C. (-■-) 0,1376 mol L<sup>-1</sup> NaCl; (-●-) 0,0550 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;



**Fig. 2:** Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise com eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>-2</sup> de 350 ml de solução de DMP em pH 2,00, força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> a 25°C. (-■-) 0,1376 mol L<sup>-1</sup> NaCl; (-●-) 0,0550 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; O quadro inserido mostra a análise cinética para o experimento correspondente a cada sal assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem.

Uma outra forma de avaliar o tratamento eletroquímico é calcular a eficiência de corrente e o consumo energético. A eficiência de corrente (EC) que é a fração da corrente utilizada para que a reação de interesse ocorra (Rajeshwar et al., 1997) é calculada a partir dos valores de COT de acordo com a equação 8:

$$EC = 2,7 FV [ ( COT_0 - COT_t ) ] / 8 I t \quad \text{Equação 8}$$

em que o valor 2,7 corresponde à razão entre as massas molares de do oxigênio molecular (32 g mol<sup>-1</sup>) e do átomo de carbono (12 g mol<sup>-1</sup>). O COT<sub>0</sub> e o COT<sub>t</sub> são o COT (g L<sup>-1</sup>) nos tempos 0 e t (s), respectivamente. F é a constante de Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>), V é o volume de solução (L), I é a corrente aplicada (A) e t é o tempo (h).

O cálculo do consumo energético (CE) é calculado em kWh m<sup>-3</sup> de acordo com a equação 9:

$$CE = U I t / 1000 V \quad \text{Equação 9}$$

em que U é o potencial médio da célula durante a eletrólise (V), I é a corrente aplicada (A), t é tempo de eletrólise (h) e V é o volume de amostra (m<sup>3</sup>).

As constantes de velocidade para a remoção de COT e concentração foram calculadas de acordo com a equação:

$$\ln (\text{COT}/\text{COT}_0) = - k_{\text{TOC}} t$$

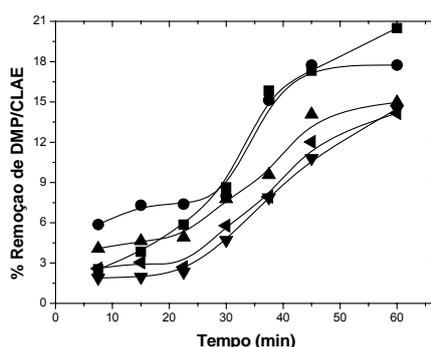
Equação 10

em que COT é o valor de o valor de carbono orgânico final,  $\text{COT}_0$  é o valor inicial e  $t$  é o tempo de eletrólise.

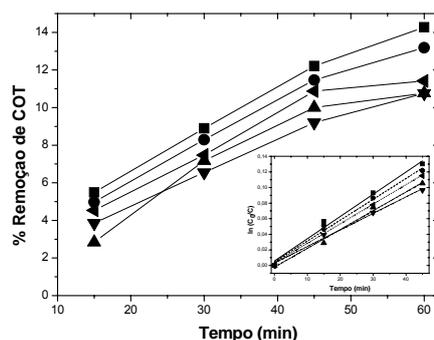
A vantagem em se utilizar  $\text{Cl}^-$  além de maior remoção de DMP é o menor potencial de célula de operação (4,5 V), levando a um menor consumo energético (3,63 kWh  $\text{m}^3$ ) quando comparado a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (4,21 kWh  $\text{m}^3$ ). A eficiência do processo chega a 14,97 % na presença de  $\text{Cl}^-$  e 11,45 para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A remoção de COT segue uma cinética de pseudo-primeira ordem com coeficientes de correlação maiores de 0,98. Os valores de  $k$  obtidos foram de  $2,31 \cdot 10^{-3}$  e  $1,91 \cdot 10^{-3}$  na presença e na ausência de cloreto respectivamente, isto mostra que um remoção mais rápida de COT é alcançada na presença de cloreto refletindo a contribuição das reações de eletroxidação direta e indireta.

## 2.2 Efeito da concentração de Cloreto.

Considerando os resultados acima, optou-se por se investigar o efeito da concentração de  $\text{Cl}^-$  na remoção de DMP/COT. Foram realizadas eletrólises de 161,8  $\text{mg L}^{-1}$  de DMP (correspondente a 100  $\text{mg L}^{-1}$  de COT) durante 1 hora em  $\text{pH}=2,00$  a 20  $\text{mA cm}^{-2}$  mantendo a força iônica constante (0,15  $\text{mol L}^{-1}$ ). Observa-se nas Figs. 3 e 4 que há uma diminuição da remoção de DMP e COT em função da concentração de  $\text{Cl}^-$ , isso pode se dá pela diminuição do potencial anódico que passa de 3,07 para 2,76 além da maior formação de espécies recalcitrantes tais como os organoclorados. Em altas concentrações, as espécies de cloro ativo, não estão atuando na degradação de DMP e o mecanismo de reação direta mediada por radicais hidroxilas são predominantes. Já na presença de 250  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  há uma maior remoção tanto de DMP quanto COT, inclusive quando comparado na ausência do mesmo, ou seja, tanto a reação direta quanto a indireta estão ocorrendo. Sendo assim, optou-se por trabalhar na presença de 250  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , que como pode ser verificado na tabela I, apresentou além da maior remoção de COT, a maior eficiência do processo (15,17%). A reação segue uma cinética de pseudo primeira ordem com coeficientes de 0,98. Observa-se também um aumento gradual da remoção de demanda química de oxigênio (DQO) com o aumento da concentração de cloreto. Isto se deve ao fato de que espécies mais oxidadas e recalcitrantes são formadas durante a eletrólise.



**Fig. 3:** Porcentagem de remoção de DMP/CLAE em função do tempo de eletrólise com eletrodo  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  a 20  $\text{mA cm}^{-2}$  de 350 ml de solução de DMP em  $\text{pH}$  2,00, força iônica 0,15  $\text{mol L}^{-1}$  a 25°C. (■) 250  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ; (●) 750  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ; (▲) 1250  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ; (◄) 1750  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ; (▼) 2500  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ .



**Fig. 4:** Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise com eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>-2</sup> de 350 ml de solução de DMP em pH 2,00, força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> a 25°C. (-■-) 250 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>; mol L<sup>-1</sup>; (-●-) 750 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>; (-◄-) 1250 mg L<sup>-1</sup>; (-▲-) 1750 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>; (-▼-) 2500 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>. O quadro inserido mostra a análise cinética para o experimento correspondente a cada concentração de Cl<sup>-</sup> assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem.

Tabela I: Eficiência de corrente na remoção eletroquímica de carbono orgânico total da solução de DMP após 1 hora de eletrólise a 20 mA cm<sup>-2</sup> com o eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> na presença de diferentes concentrações de Cl<sup>-</sup>.

Conc / Cl <sup>-</sup>	EC / %	CE / kWh m <sup>-3</sup>	k <sub>COT</sub> / s <sup>-1</sup>	% Remoção DQO
250	15,17	4,10	0,003	38,50
750	13,81	4,16	0,002	44,79
1250	11,05	4,14	0,002	44,00
1750	11,54	4,28	0,002	49,50
2500	11,99	4,16	0,002	61,29

EC= Eficiência de corrente; CE= Consumo energético; k= constante de velocidade; DQO= Demanda química de oxigênio

### 2.3 Efeito do pH

Eletrólises galvanostáticas de 161,8 mg L<sup>-1</sup> de DMP (correspondente a 100 mg L<sup>-1</sup> de COT) foram realizadas durante 1 hora em pH=2; 4; 6; 8 e 10; a 20 mA cm<sup>-2</sup> na presença de 250 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> mantendo a força iônica constante a 0,15 mol L<sup>-1</sup>. É sabido que do ponto de vista termodinâmico, a eletrólise de soluções aquosas contendo cloreto deveria favorecer o desprendimento de oxigênio em relação ao desprendimento de cloro que apresenta um potencial de reação (E°=1,36) superior ao do oxigênio (E°= 1,23). Porém, na prática a RDCl é favorecida quanto menor for o pH da solução. Estudos comprovam que acima de pH 4, o conteúdo de O<sub>2</sub> torna-se inaceitável na produção de cloro, diminuindo seu desprendimento devido as reações secundárias. Quando Cl<sub>2</sub> é adicionado á água, ele reage segundo a equação 11:

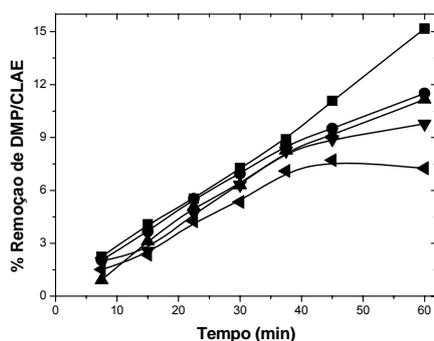


HOCl é um ácido fraco tal que as concentrações relativas do ácido e sua base conjugada (OCl<sup>-</sup>) são fortemente dependentes do pH (Oliveira, F.H. et al., 2007) e segue o seguinte equilíbrio (equação 12):

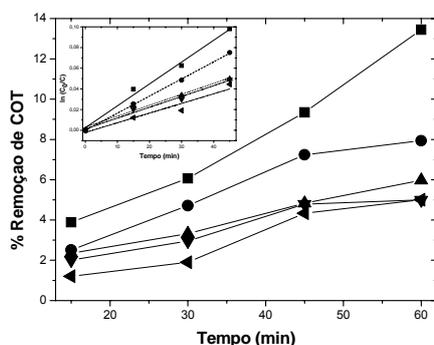


Em menores pH's, há maior porcentagem de HOCl; em maiores pH's, o OCl<sup>-</sup> será a espécie predominante. De acordo com a equação 2, mais que 99% do cloro livre é HOCl até pH 5 e similarmente mais que 99% é OCl<sup>-</sup> em pH 10 ( Feng, Y. et al., 2007). Ambos os compostos possuem ação oxidante, porém, o ácido hipocloroso é mais eficiente do que o hipoclorito na destruição de moléculas orgânicas, como

pode ser verificado nas Figs. 5 e 6. Além disso, análises de DQO também mostram remoções de 36,24% em pH 2,00 decrescendo com o aumento deste chegando a alcançar 7,81 em pH 10,00. A eficiência energética e a velocidade da reação decaíram proporcionalmente ao aumento do pH. Sendo assim, o melhor pH na oxidação anódica de DMP nestas condições foi 2,00.



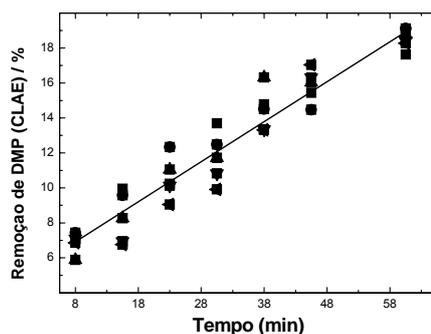
**Fig. 5:** Porcentagem de remoção de DMP/CLAE em função do tempo de eletrólise com eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>-2</sup> de 350 ml de solução de DMP em 250 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>, força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> a 25°C. (-■-) pH = 2,00; (-●-) pH = 4,00; (-▲-) pH = 6,00; (-▼-) pH = 8,00; (-◄-) pH 10,00.



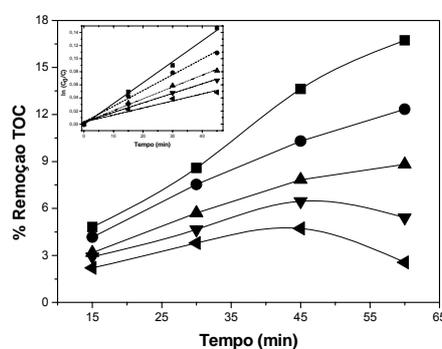
**Fig. 6:** Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise com eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>-2</sup> de 350 ml de solução de DMP em 250 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>, força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> a 25°C. (-■-) pH = 2,00; (-●-) pH = 4,00; (-▲-) pH = 6,00; (-▼-) pH = 8,00; (-◄-) pH 10,00.

#### 2.4 Efeito da densidade de corrente

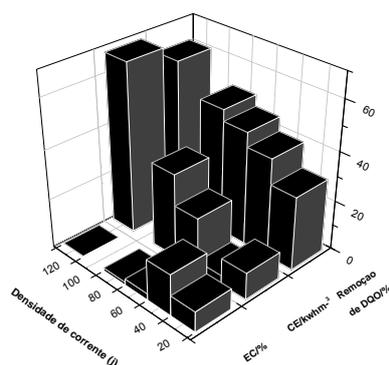
A fim de verificar o efeito do aumento da densidade de corrente na formação das espécies oxidantes e a subsequente oxidação de DMP, foram realizadas eletrólises de 161,8 mg L<sup>-1</sup> de DMP (correspondente a 100 mg L<sup>-1</sup> de COT) durante 1 hora em pH=2,00 a 20, 40, 60, 80, e 120 mA cm<sup>-2</sup> mantendo a força iônica constante em 0,15 mol L<sup>-1</sup> na presença de Cl<sup>-</sup>. Observa-se na Fig. 7 que com o aumento da densidade de corrente não há diferença significativa na remoção de DMP permanecendo praticamente constante até 120 mA cm<sup>-2</sup>. Na Fig. 8 observa-se que de 20 para 40 mA cm<sup>-2</sup> há um aumento da remoção de COT e a partir deste valor de densidade de corrente ocorre uma diminuição. Isso acontece, porque em densidades maiores que 40 mA cm<sup>-2</sup> há o favorecimento da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) em relação á reação de desprendimento de Cloro (RDCI). Além deste fator, possivelmente os subprodutos formados pela oxidação parcial de DMP durante a eletrólise competem com o mesmo pelas reações de oxidação. Estes subprodutos formados são de difícil mineralização, como pode ser observado pela baixa remoção de COT.



**Fig. 7:** Porcentagem de remoção de DMP/CLAE em função do tempo de eletrólise de 350 ml de solução de DMP com eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  na presença de 250 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Cl}^-$ , em pH 2,00; força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> e a 25°C. (■-) 20, (●-) 40, (▲-) 60, (▼-) 80 e (◄-) 120 mA cm<sup>-2</sup>



**Fig. 8:** Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise de 350 ml de solução de DMP com eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  na presença de 250 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Cl}^-$ , em pH 2,00; força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> e a 25°C. (■-) 40, (●-) 20, (▲-) 60, (▼-) 80 e (◄-) 120 mA cm<sup>-2</sup>. O quadro inserido mostra a análise cinética para o experimento correspondente a cada densidade de corrente assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem.



**Fig. 9:** Remoções de DQO, eficiências de corrente (EC) e consumo energético (CE) calculadas a partir de COT em função da densidade de corrente, após 1 hora de eletrólise de 350 ml de solução de DMP com eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  na presença de 250 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Cl}^-$ , em pH 2,00; força iônica 0,15 mol L<sup>-1</sup> e a 25°C.

A Fig.9 comprova que a densidade de corrente de 40 mA cm<sup>2</sup> é a mais apropriada para estudos de degradação de DMP, pois apresentou a maior a EC e

conseqüentemente o menor CE. A cinética de reação é de pseudo-primeira ordem com coeficientes de correlação maiores que 0,99, apresentando também a maior constante de velocidade para a remoção de COT ( $0,003 \text{ min}^{-1}$ ). Pode-se observar ainda que a maior remoção de DQO se dá para maiores  $j$ , devido a grande quantidade de cloro ativo eletrogerado que por sua vez promove a oxidação dos compostos orgânicos. De forma contrária, a remoção de COT diminui porque possivelmente ocorre geração de espécies em estados de oxidação bastante elevados, como compostos organoalogenados, persistentes à oxidação.

### 3 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a degradação de DMP ocorre por meio dos mecanismos direto e indireto. A concentração de cloreto e a densidade de corrente influenciaram no tratamento eletroquímico, atingindo maiores remoções de DQO em maiores concentrações de cloreto e  $j$ , embora o contrário ocorra para remoção de DMP, TOC e eficiência do processo. O pH ótimo foi atingido em 2,00 quando se observa maiores remoções de COT, DQO, DMP, maior EC e menor CE.

### 4 Referências

Comninellis, C.; 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochemical Acta*, v.39, 1857-1862.

Contaminants of Emerging Concern. <http://waters.epa.gov/scitech/cec/> acessado em 24/01/2011.

Feng, Y.; Smith, D. W.; Bolton, J.R.; 2007. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCL and OCl<sup>-</sup>) with 254 nm ultraviolet light. *Journal of Environmental Engineering Science*, v.6, 277-284.

Giam, C. S.; Atlas, E.; Powers, M. A.; Leonard-Jr.; 1984. J. E. Phthalic acid esters. In: Hutzinger O. *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 67-142.

Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Machado, S. A. S.; Olivi, P.; Motheo, A. J.; 2006. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA<sup>®</sup> electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 565-572.

Oliveira, F. H.; Osugi, M. E.; Paschoal, F. M. M.; Profeti, D.; Olivi, P.; Zanoni, M. V. B.; 2007. Electrochemical oxidation of na acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn<sub>(1-x)</sub>IrO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of applied Electrochemistry*, v.37, 583-592.

Rajeshwar, K.; Ibanez J.G. *Environmental Electrochemistry - Fundamentals and Application in Pollution Abatement*. San Diego: Academic Press, 1997.

Staples, C. A.; Peterson, D. R.; Parkerton, T.F.; Adams, W. J.; 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* vol. 35, 667-749.

Trasatti, S.; 2000. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA<sup>®</sup>. *Electrochimica Acta*. 45, 2377-2385.