

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Estudo eletroquímico do efeito de surfactantes
na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.**

Autora: Bárbara de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Estudo eletroquímico do efeito de surfactantes na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Autora: Bárbara de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2007
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

OL4e Oliveira, Bárbara de
 Estudo eletroquímico do efeito de surfactantes na
 eletrogeração de peróxido de hidrogênio / Bárbara de
 Oliveira. –Campinas, SP: [s.n.], 2007.

 Orientador: Rodnei Bertazzoli
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Água oxigenada. 2. Eletroquímica. 3. Reatores
 químicos. 4. Eletrodo de carbono. I. Bertazzoli, Rodnei.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Electrochemistry study of surfactants' effect in hydrogen
peroxide electrosynthesis

Palavras-chave em Inglês: Hydrogen peroxide, Oxygen reduction,
Electrosynthesis, surfactant

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Lauro Tatsuo Kubota e Célia Marina de Alvarenga Freire

Data da defesa: 26/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

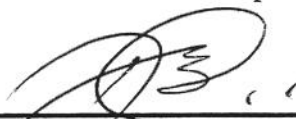
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Estudo eletroquímico do efeito de surfactantes
na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.**

Autora: Bárbara de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – FEM - DEMA



Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota
Universidade Estadual de Campinas – IQ - DQA



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas – FEM - DEMA

Campinas, 26 de fevereiro de 2007.

*Aos meus pais Lourdes e Luiz Paulo e as minhas irmãs
Anna Beatriz e Fabrícia por estarem ao meu lado em
todos os momentos...*

*...ao meu noivo Luis Henrique pelo amor, dedicação e
apoio incondicionais...*

...dedico.

Agradecimentos

A Deus por iluminar meu caminho durante esta trajetória e todos os dias de minha vida.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio sem limites. Aos meus tios, tias e primos que sempre me ajudaram durante minha formação.

Ao meu noivo, presente em todos os momentos de minha vida, por sempre me ajudar nos estudos com amor e extrema dedicação.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela oportunidade conferida e orientação durante a realização deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Lauro T. Kubota e Prof. Dr. Watson Loh do Instituto de Química da Unicamp por cederem seus laboratórios para a realização de algumas etapas deste trabalho.

À Universidade Estadual de Campinas e à Faculdade de Engenharia Mecânica.

Às amigas Rafaela e Renata pelo apoio e presença sempre constantes que nunca me deixaram desistir.

Aos amigos Andrea, Luciana, Paula, Tatiana, Valéria, Alexandre, Diogo, Edison, Ilton, Maurício e Maurício Melo, e pela amizade e companheirismo de todos os momentos.

Aos companheiros e ex-companheiros de laboratório.

*“O injusto arruína o próximo com a boca, mas os justos
se salvam pelo conhecimento que possuem.”*

Provérbios, 11, 9.

Resumo

OLIVEIRA, Bárbara, *Estudo Eletroquímico do Efeito de Surfactantes na Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 58 p. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho apresenta o estudo do comportamento dos surfactantes catiônicos cloreto de tricaprilmetilamônio (Aliquat[®] 336) e cloreto de metiltributilamônio (Aliquat[®] 175) na eletrossíntese de peróxido de hidrogênio.

Inicialmente, foram realizados experimentos de medida de tensão superficial pelo método do anel de du Noüy, com o objetivo de encontrar a concentração micelar crítica dos surfactantes. As medidas foram realizadas em solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, em pH 3,5, a 25 ± 1°C. Uma CMC de a 4,0 10⁻⁵ ± 1,0 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o tensoativo A336 e 3,2 10⁻² ± 1,0 10⁻² mol L⁻¹ para A175 foram consideradas.

Em seguida, foram feitas voltametrias de varreduras lineares em solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, em pH 3,5, a 25 ± 1°C em solução saturada de oxigênio para diferentes concentrações dos surfactantes com o uso de um eletrodo de carbono vítreo monolítico (CVM). A partir dos voltamogramas obtidos, foram comparadas as separações entre os patamares de redução do O₂ observados para as diferentes concentrações dos tensoativos. Também foram obtidos os gráficos de Levich, observando que o processo de redução é controlado por transporte de massa. A partir de relação linear destacada pelo gráfico de Levich, obtiveram-se os valores do coeficiente de difusão do oxigênio, que foram comparados com valores já obtidos na literatura. Os dados foram explorados acerca dos valores de CMC encontrados para os surfactantes.

Posteriormente, foi realizada a redução direta do O_2 à H_2O_2 em solução ácida na presença dos surfactantes em um reator eletroquímico de batelada com recirculação com catodo de carbono vítreo reticulado (CVR), sob diferentes concentrações dos tensoativos. Os experimentos foram conduzidos em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 3,5, a $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ em potencial constante a $-1,6 \text{ V vs. Pt}$. A vazão de oxigênio gasoso em solução foi mantida em 6 L min^{-1} durante todos os ensaios.

A máxima concentração de peróxido de hidrogênio gerado foi de $521,5 \text{ mg L}^{-1}$ para a concentração de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do surfactante A336 durante 2 horas de eletrólise, com um consumo energético de $3,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ e uma eficiência de corrente de 72 %. Já para o surfactante A175, sob as mesmas condições, o máximo de peróxido gerado foi de $471,0 \text{ mg L}^{-1}$ para a concentração de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do surfactante.

Palavras-chave: Peróxido de hidrogênio, redução do oxigênio, eletrossíntese, surfactante.

Abstract

OLIVEIRA, Bárbara, *Electrochemistry study of surfactants' effect in hydrogen peroxide electrosynthesis*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 58 p. Dissertação (Mestrado)

This work reports the study of the role of tricaprilmethylammonium chloride (Aliquat[®] 336) and methyltributhylammonium chloride (Aliquat[®] 175) in the electrosynthesis of hydrogen peroxide.

As a first step of the investigation, experiments of surface strength measurement were performed by using the du Nouy method, to determine of the surfactants' Critical Micelle Concentration (CMC). Concentrations ranging $4.0 \cdot 10^{-5} \pm 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and from $3.2 \cdot 10^{-2} \pm 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ for A336 and A175, respectively, were considered. Experiments were carried out in a K_2SO_4 , 0.1 mol L^{-1} solution, pH 3.5 and temperature of $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Then, linear sweep voltammetry technique was used to record i/E couples on vitreous carbon disc electrode in oxygen saturated $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ solution, pH 3.5, in a cell of three electrode. By the examination of the voltammograms for oxygen reduction were identified a dependence of the surfactant concentration. I/E values in the region of mass transfer control were organized in Levich plots, which through at the oxygen diffusion coefficients were calculated as a function of the surfactants concentration.

In a sequence of the investigation, the electrosynthesis of hydrogen peroxide was carried out in a flow electrochemical reactor in which the O_2 saturated solution was recirculated through

a reticulated vitreous carbon cathode. Different concentrations of surfactants were used. Potential selected for the runs was -1.6V vs. Pt and oxygen flow rate was 6 L min^{-1} .

In two hours of electrolysis, 521.5 mg L^{-1} of H_2O_2 was generated using $1,0\cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ of A336. Current efficiency was 72% and energy consumption was 3.5 kWh kg^{-1} of hydrogen peroxide. By using the same concentration of A175, hydrogen peroxide concentration was 471.0 mg L^{-1} .

Keywords: Hydrogen peroxide, oxygen reduction, electrosynthesis, surfactant.

Índice

Lista de figuras.....	xiii
Lista de tabelas.....	xvi
Nomenclatura	xviii

Capítulo 1

Introdução.....	1
1.1. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....	1
1.2. Características dos surfactantes estudados	4
1.2.1. Cloreto de tricaprilmtrimetilamônio: A336	6
1.2.2. Cloreto de tributilmtrimetilamônio: A175.....	7
1.3. Objetivos do trabalho	7

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	9
2.1. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....	9
2.2. O uso de surfactantes na eletrogeração de H ₂ O ₂	11

Capítulo 3

Materiais e Métodos	14
3.1 Medidas de tensão superficial	14
3.2 Ensaios voltamétricos preliminares	15
3.3 Ensaios de eletrogeração de peróxido de hidrogênio	17
3.3.1 Estrutura do reator eletroquímico.....	18

Capítulo 4

Resultados e Discussões.....	23
4.1. Determinação da concentração micelar crítica dos surfactantes.....	24
4.2. Estudo da redução de oxigênio sobre carbono vítreo monolítico para os diferentes surfactantes.....	29
4.3. Cálculo do coeficiente de difusão do O ₂	37
4.4. Otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reator eletroquímico.....	40
4.4.1 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....	40
4.4.2. Determinação das constantes aparentes de velocidade da reação em função da concentração dos surfactantes	45
4.4.3. Consumo energético e eficiência de corrente para o A336.....	48

Capítulo 5

Conclusões	50
------------------	----

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas	53
----------------------------------	----

Lista de figuras

Figura 1.1. Estrutura do A336.....	6
Figura 1.2. Estrutura do A175.....	7
Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula de um compartimento onde foram acomodados, além do eletrodo de trabalho de carbono vítreo monolítico, o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.	16
Figura 3.2. Visão expandida do reator.	19
Figura 3.3. Desenho ilustrativo da unidade experimental, destacando o reator eletroquímico (1), os reservatórios de PVC (2), as bombas (3) e os medidores de vazão (4). Observam-se também as válvulas reguladoras de vazão e do “by-pass”.....	22
Figura 4.1. Ilustrações conceituais de agregados de surfactante que são formados em solução. Os círculos representam as cabeças polares e as linhas são as pernas formadas por cadeias de hidrocarbonetos.....	25
Figuras 4.2. Esquematização da formação de micelas em solução aquosa.....	26
Figura 4.3. Variação da tensão superficial com a concentração de A336. Soluções preparadas em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Temperatura da solução: $25 \pm 1^\circ\text{C}$	27
Figura 4.4. Variação da tensão superficial com a concentração de A175. Soluções preparadas em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Temperatura da solução: $25 \pm 1^\circ\text{C}$	28
Figura 4.5. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do O_2 em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. (A) eletrólito suporte; (B) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; (C) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (D) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (E) $[A336] = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (F) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (G) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5, saturada com O_2 . Temperatura da solução: $25 \pm 1^\circ\text{C}$	30, 31

Figura 4.6. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do O ₂ em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação (A) eletrólito suporte; (B) [A175] = 1,0 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; (C) [A175] = 1,0 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; (D) [A175] = 1,0 10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; (E) [A175] = 1,0 10 ⁻² mol L ⁻¹ ; (F) [A175] = 2,4 10 ⁻² mol L ⁻¹ ; (G) [A175] = 1,0 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,5, saturada com O ₂ . Temperatura da solução: 25 ± 1 °C.	32, 33
Figura 4.7. Relação entre as correntes limite (a -0,95 V vs. ECS) para as diversas rotações do eletrodo nas diferentes concentrações do surfactante A336.	34
Figura 4.8. Relação entre as correntes limite (a -0,95 V vs. ECS) para as diversas rotações do eletrodo nas diferentes concentrações do surfactante A175.	35
Figura 4.9. Gráficos de Levich utilizando as correntes limite do primeiro patamar de redução das curvas da Figura 4.5.	36
Figura 4.10. Gráficos de Levich utilizando as correntes limite do primeiro patamar de redução das curvas da Figura 4.6.	36
Figura 4.11. Relação entre o coeficiente de difusão do oxigênio e a concentração do surfactante A336.	39
Figura 4.12. Relação entre o coeficiente de difusão do oxigênio e a concentração do surfactante A175.	39
Figura 4.13. (A) Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado. Solução: 3,5 L de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,5. Vazão de O ₂ a 6 L min ⁻¹ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 500 L h ⁻¹ . (B) Perfil de corrente durante a eletrólise a -1.6 V para a concentração de 1,0 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	41
Figura 4.14. (A) Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado. Solução: 3,5 L de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,5. Vazão de O ₂ a 6 L min ⁻¹ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 500 L h ⁻¹ . (B) Perfil de corrente durante a eletrólise a -1.6 V para a concentração de 1,0 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	42
Figura 4.15. Representação conceitual da redução eletroquímica do O ₂ catalisada pelo filme de surfactante formado na superfície do eletrodo devido à fase lamelar [18].	44
Figura 4.16. Representação conceitual da redução eletroquímica catalítica do O ₂ catalisada mediada pelas micelas presentes em solução. A fonte de elétrons é o eletrodo [18].	44

- Figura 4.17.** Comportamento da constante aparente de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k) em função da concentração de A336. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, pH 3,5. Vazão de O_2 a 6 L min⁻¹. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 500 L h⁻¹. Potencial aplicado: -1,6 V vs. Pt. 46
- Figura 4.18.** Comportamento da constante aparente de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k) em função da concentração de A336. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, pH 3,5. Vazão de O_2 a 6 L min⁻¹. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 500 L h⁻¹. Potencial aplicado: -1,6 V vs. Pt. 47
- Figura 4.19.** Gráfico de comportamento da eficiência de corrente e consumo energético em função da concentração de A336. Potencial aplicado: -1,6V vs. Pt. Solução: de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, pH 3,5. O_2 em 6 L min⁻¹. Temperatura da solução: 17 ± 1 °C. Potencial aplicado: -1,6 V vs. Pt. 49

Lista de tabelas

Tabela 4.1: Valores do coeficiente de difusão, D, para as diferentes concentrações do surfactante A336(A) e A175 (B).....	38
Tabela 4.2. Valores de H ₂ O ₂ eletrogerados em função das concentrações dos surfactantes A336 (A) e A175 (B) após 120 minutos de eletrólise.	43

Nomenclatura

A175 – cloreto de metiltributilamônio

A336 – cloreto de tricaprilmetilamônio

CE – Consumo energético (kWh kg^{-1})

CVM – carbono vítreo monolítico

CVR – carbono vítreo reticulado

C_{sat} – concentração de saturação do oxigênio (mg L^{-1})

D – coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

DSA – Anodo Dimensionalmente Estável (“Dimensionally Stable Anodes”)

EC – Eficiência de Corrente (%)

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EDR – Eletrodo Disco Rotatório

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

F – constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

I – corrente elétrica (mA)

i_L – corrente limite (mA)

i – densidade de corrente (mA cm^{-2})

k – constante aparente de transporte de massa (m s^{-1})

M_i – massa molar da espécie eletroativa envolvida na reação (g mol^{-1})

n – número de elétrons envolvidos na reação

Q – carga fornecida a um sistema durante certo período de tempo (A s)

SDS – dodecil sulfato de sódio

Triton[®] X 100 – polioxietileno (10) isooctilfenil éter

U – diferença de potencial (V)

Δm – massa de H_2O_2 produzida (kg)

ω - velocidade de rotação do EDR (s^{-1})

δ - espessura da camada de difusão (cm)

Capítulo 1

Introdução

1.1. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos principais agentes oxidantes utilizados em indústrias têxteis, de papel e de cosméticos para o tratamento dado em tecidos, papéis e produtos cosméticos como também no tratamento de seus efluentes industriais devido ao seu baixo custo e fácil manuseio [1].

O uso do peróxido de hidrogênio é bastante difundido, e a previsão de crescimento do mercado consumidor mundial é de 10% ao ano [2]. Neste contexto, a importância do peróxido de hidrogênio eletrogerado cresce à medida que a produção deste reagente *in situ* elimina os riscos e custos de transporte. É nesse sentido que a tecnologia eletroquímica vem oferecendo um meio para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reatores eletroquímicos que utilizam vários tipos de materiais para eletrodos e membranas [3, 4].

Em processos eletrolíticos, o peróxido de hidrogênio, cujo potencial padrão de formação é de 1,78 V vs. EPH [5], pode ser produzido por uma reação catódica empregando-se o oxigênio como principal reagente. A redução do oxigênio, em meio aquoso, para peróxido de hidrogênio ocorre pela troca de dois elétrons, segundo a **Equação 1.1** descrita abaixo:



Contudo, se o oxigênio é reduzido em um processo de quatro elétrons, forma-se água como produto final, ou seja,



Em meio básico, a reação é descrita como:



As reações (1.1) e (1.3) é que expressam as etapas de interesse no processo de redução do oxigênio. No entanto, a redução do oxigênio é um sistema complexo, uma vez que a reação global envolve a transferência de quatro elétrons, na qual o produto final é a água. Pelo menos quatorze rotas diferentes podem ser encontradas na literatura e 53 mecanismos diferentes podem ser considerados [6]. Sob determinadas condições, a reação pode parar no peróxido de hidrogênio, mas para isso, a reação deve ocorrer em determinados catodos como os de mercúrio, ouro e carbono. Em catodos de mercúrio, o oxigênio é reduzido em duas etapas bem definidas separadas por até 1 V [7]. Em eletrodos de carbono, essa separação é de 400 mV vs. ECS [8]. Apesar da separação ser mais acentuada utilizando-se um catodo de mercúrio, por razões de conveniência ambiental, são utilizados os catodos de carbono vítreo.

No entanto, a baixa solubilidade do oxigênio em soluções aquosas é um fator limitante, fazendo com que a reação de redução seja controlada por difusão com baixos valores de corrente limite. Esta dificuldade, pode ser contornada utilizando-se eletrodos tridimensionais que possuem altas áreas disponíveis para que a reação ocorra ao mesmo tempo em que permitem velocidades mais altas de transferência de massa [9-13].

O branqueamento/clareamento da polpa de celulose é um exemplo de aplicação industrial da redução direta de O_2 à peróxido de hidrogênio. O processo ocorre em solução de 2 mol L^{-1} de NaOH, produzindo peróxido em uma concentração de 1,0 - 1,5 mol L^{-1} . Algumas pesquisas têm

buscado otimizar a eletrorredução direta do O_2 à H_2O_2 em condições mais amenas com a possibilidade de usar uma solução com pH neutro ou ácido [14].

Recentemente, foram propostos dois métodos para a eletrorredução de O_2 à H_2O_2 em valores de pH menores que 13. Uma delas é a redução do O_2 em solução trifásica, com 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 acidificada com ácido acético glacial (pH 0,9 - 3)/tributilfosfato/ O_2 , mediada por 2-etil-9,10-antraquinona [14-15]. A outra, é a redução do O_2 mediada por um surfactante catiônico em um sistema de duas fases: a solução aquosa do eletrólito (pH 0,9 - 11,5) e o oxigênio gasoso [16]. No primeiro método, a emulsão formada foi usada para a geração do peróxido de hidrogênio em um reator eletroquímico do tipo fluxo transversal, com um eletrodo tridimensional de tecido de carbono. A reação de redução do oxigênio foi mediada pelo derivado da antraquinona, usado como catalisador do processo. Operando o reator com uma densidade de corrente de 3000 A m^{-2} , a eficiência foi de 84%. Todavia, o consumo energético do processo mediado é alto, de 16 - 18 $\text{kWh kg}^{-1} H_2O_2$ [14].

Em relação ao segundo método, o uso do surfactante catiônico em um sistema de duas fases (líquida/gasosa) foi estudada na presença de um sal de amônio quaternário de cadeia longa, o cloreto de tricaprilmetilamônio ($CH_3(C_8H_{17})_3N^+Cl^-$, de nome comercial Aliquat[®] 336, abreviado como A336), no eletrólito aquoso, aumentando o valor da constante heterogênea de velocidade de redução do oxigênio sobre o carbono vítreo em uma faixa de pH de 0,9 ($0,1 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$) a 11,5 ($0,1 \text{ mol L}^{-1} Na_2CO_3$). Esse efeito é atribuído ao aumento do pH na superfície catódica na presença de íons amônio adsorvidos e, níveis de concentração da ordem de mili mols (mM) de A336 melhora a velocidade da eletrossíntese de H_2O_2 e a eficiência de corrente [16].

Os surfactantes são moléculas anfifílicas que possuem tanto a função hidrofílica (cabeça polar) quanto a hidrofóbica (cadeia apolar) [17-18]. Quando em solução, as moléculas de surfactante juntam-se de modo a formarem agregados de tamanhos específicos, denominadas micelas. As micelas são agregados dinâmicos de moléculas anfifílicas que possuem propriedades únicas. Elas são compostas por monômeros anfifílicos que se agregam de maneira bem definida acima de uma concentração característica conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Esses agregados promovem uma variedade de microambientes, em termos de polaridade, em que

a cauda hidrofóbica coalesce para fornecer um interior não-polar e as cabeças de grupos polares que mantêm a interface entre a fase aquosa e a parte hidrofóbica dentro da micela. Essa característica de sua arquitetura resulta, possivelmente, na mais importante vantagem das micelas: sua habilidade de solubilizar moléculas insolúveis em água. Tal fato é importante para entender as possíveis respostas eletroquímicas observadas a fim de se verificar as maneiras de interação do surfactante que promovem o aumento da solubilização [19].

Sob esse aspecto, os surfactantes têm se mostrado eficientes no aumento da biodegradação de contaminantes quando a concentração de surfactante está acima da concentração micelar crítica (CMC). O surfactante catiônico cloreto de cetilmetilamônio (CTAC) se mostrou capaz de catalisar a oxidação eletroquímica do ácido 1,3,7,9-tetrametilurico, promovendo um meio favorável de transferência de elétrons [20].

Dentro dessa perspectiva, este projeto visou otimizar a produção de peróxido de hidrogênio em reator de fluxo transversal na presença dos surfactantes A336 e A175 em pH ácido, operando em condições de potencial constante em parâmetros já anteriormente definidos [21].

1.2. Características dos surfactantes estudados

Tensoativos (*surface active agent*) são caracterizados por possuírem uma superfície ativa devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: água-ar, óleo-água ou sólido-líquido. O termo “interface” indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo “superfície” indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre, medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada [22].

São frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela [22].

Industrialmente, os tensoativos têm sido usados como adesivos, flocculantes, espumantes, emulsificantes e penetrantes [23]. As propriedades mais importantes num tensoativo em processos industriais incluem o aumento da solubilidade de compostos pouco solúveis em água, redução da tensão superficial, molhabilidade e produção de espuma. E ainda, no processo de tingimento nas indústrias têxteis necessita da adição de uma substância que diminua a tensão superficial (no caso, um tensoativo) das soluções dos corantes, facilitando a interação destes com o tecido a ser tinto, e aumentando a umectação das fibras.

As moléculas tensoativas possuem duas propriedades fundamentais, as moléculas saem da solução para se posicionar nas interfaces (ex. ar/líquido, líquido/líquido) com orientação específica conhecida como adsorção e formam agregados orientados, conhecidos como micelas. A formação dessas em solução é que conferirá as propriedades de detergência e solubilização. Em baixas concentrações, as moléculas de tensoativo se apresentam na forma de monômeros, conforme a concentração de tensoativo aumenta, atingi-se a concentração micelar crítica (CMC), os monômeros vão saturando a interface e depois acumulam na solução.

Os surfactantes selecionados neste estudo fazem parte de uma classe denominada sal de amônio quaternário. Os cátions quaternários de amônio são íons poliatômicos carregados positivamente e com a estrutura NR_4^+ , sendo R qualquer radical alquila. Ao contrário do próprio íon amônio NH_4^+ e dos cátions amônio primário, secundário e terciário, os cátions quaternários de amônio ficam carregados eletricamente permanentemente, qualquer que seja o pH do meio. Os cátions quaternários de amônio são sintetizados através da alquilação completa da amônia ou outras aminas.

As principais aplicações dos sais de amônio são como desinfetantes, amaciantes de tecido, agentes antiestáticos (ex.: em xampus) e catalisadores de transferência de fase. Nos amaciantes de roupa líquidos, são geralmente usados os sais de cloreto (exemplos: cloreto de cetil dimetil amônio) ou os de sulfato de metila.

1.2.1. Cloreto de tricaprilmtrimetilamônio: A336

O cloreto de tricaprilmtrimetilamônio é um sal de amônio que possui 25 átomos de carbono e massa molar de $404,17 \text{ g mol}^{-1}$, conforme representado na **Figura 1.1**.

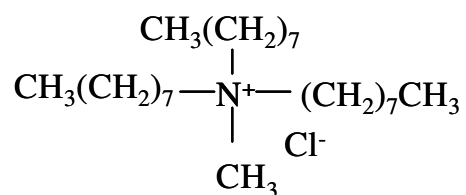


Figura 1.1. Estrutura do A336.

É um líquido viscoso de baixa densidade, $0,880 \text{ g cm}^{-3}$; apresenta uma coloração amarelada e forte odor de amônia. É higroscópico, possui um alto ponto de ebulição ($225 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixo ponto de fusão ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$); é solúvel em benzeno, clorofórmio e álcool isopropílico e muito pouco solúvel em água, [24]. Quando em água pura, sua CMC, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, é de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [16].

Suas principais aplicações consistem na construção de membranas de troca iônica em eletrodos íon seletivos [25] e catalisador de transferência de fase [26].

1.2.2. Cloreto de tributimetilamônio: A175

O cloreto de tributimetilamônio é um sal de amônio que possui 13 átomos de carbono e massa molar de $235,84 \text{ g mol}^{-1}$, conforme representado na **Figura 1.2**.

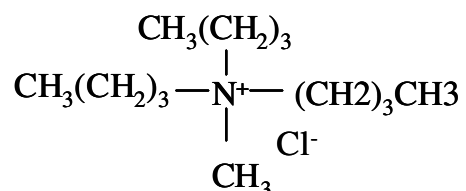


Figura 1.2. Estrutura do A175.

É um líquido pouco viscoso de densidade equivalente a $0,960 \text{ g cm}^{-3}$; apresenta uma coloração amarelo claro e fraco odor de amônia. Possui um ponto de ebulição de $67 \text{ }^\circ\text{C}$ e é completamente miscível em água, segundo os dados do fabricante [27]. Dados sobre o valor de sua CMC em água pura não são encontrados na literatura. Sua principal aplicação é como catalisador de transferência de fase.

1.3. Objetivos do trabalho

Tendo em vista o vasto campo de aplicação e diversidade do uso do peróxido de hidrogênio, este trabalho teve por objetivo o estudo de um aspecto da eletrogeração do peróxido a partir de oxigênio gasoso ainda pouco explorada: o uso de surfactantes para aumentar a velocidade de geração do peróxido.

Para tanto, foram realizados ensaios de voltametria de varredura linear com o objetivo de identificar a influência da concentração do surfactante no potencial de redução do O_2 , nos valores da densidade de corrente limite e no coeficiente de difusão do O_2 .

As concentrações dos surfactantes estudadas encontraram-se abaixo e acima da concentração micelar crítica previamente determinadas, variando-se em escala decimal.

O desenvolvimento do trabalho será executado em três etapas: 1) determinação da concentração micelar crítica dos surfactantes; 2) ensaios voltamétricos de bancada utilizando eletrodo de carbono vítreo monolítico, e 3) ensaios de eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reator eletroquímico com catodo de carbono vítreo reticulado.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio

O estudo da eletrogeração do peróxido de hidrogênio a partir da redução do oxigênio em células eletroquímicas teve grande destaque no final da década de 1970 até o início dos anos 1980. Durante este período, as pesquisas estavam voltadas para a geração e acúmulo do peróxido de hidrogênio, sem a preocupação de sua aplicação imediata. Tal preocupação só ocorreu em meados da década de 1990, período em que iniciou uma crescente procura de tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes e águas contaminadas.

OLOMAN e WATKINSON, em 1979 [28], desenvolveram o primeiro reator eletroquímico de leito particulado, com catodo de grafite separado do anodo por uma membrana porosa, para eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Neste reator, obtiveram uma concentração de peróxido de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte com uma eficiência de corrente de 60%, uma densidade de corrente de 120 mA cm^{-2} e voltagem da célula de 1,8 V vs. EPH.

Em estudos posteriores, OLOMAN [29] verificou que, com o aumento do fornecimento de gás em valores acima de $0,5 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ocorria um aumento na eficiência do processo, uma vez que o aumento na vazão do oxigênio conduz a um aumento da velocidade de transferência para a superfície do eletrodo, levando a uma maior eficiência devida à diminuição da voltagem da célula.

Foi em uma célula de leito particulado de dois compartimentos que DAVISON e colaboradores [30], verificaram o desempenho de catodos de partículas de grafite e carbono vítreo reticulado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos em uma solução de NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ mostraram-se bastante significativos quando usados potenciais mais positivos que $-0,7 \text{ V vs. ECS}$ e uma eficiência de corrente próxima de 100%, mas para valores de potencial mais negativos, a eficiência cai significativamente. Sob as mesmas condições, o eletrodo de carbono vítreo reticulado apresentou um comportamento semelhante para valores de potencial acima de $-0,7 \text{ V vs. ECS}$. Todavia, em potenciais mais negativos, a concentração de H_2O_2 foi maior que a obtida com eletrodo de grafite.

Em 1990, OLOMAN e KALU [31] relataram a síntese simultânea de H_2O_2 e clorato de sódio em um reator eletroquímico de fluxo transversal. O peróxido foi obtido pela redução do oxigênio sobre um tecido de grafite em solução de NaOH ($0,5 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) e clorato, da reação entre o ácido hipocloroso e o hipoclorito gerados anodicamente em um anodo tipo DSA[®]. A eficiência de corrente do processo variou de 20% a 86% ($0,69 - 0,80 \text{ mol L}^{-1}$) para H_2O_2 e de 51% a 81% para o clorato.

Eletrodos de grafite, tridimensionais [12, 13, 32, 33] ou planos [34,35] e os eletrodos de difusão gasosa [9-11, 36-40] estão sendo usados para redução do oxigênio a H_2O_2 em quantidades suficientes para o uso em tratamento de efluentes, em condições brandas de pH e densidade de corrente.

O H_2O_2 é um dos reagentes não-seletivos mais populares para a oxidação de poluentes orgânicos a dióxido de carbono. É considerado ambientalmente correto por não gerar resíduos químicos associados a outros oxidantes químicos [39]. Por esse motivo, em passado recente uma

grande quantidade de artigos já demonstravam que a eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio pode ser um excelente meio para o tratamento de efluentes orgânicos.

2.2. O uso de surfactantes na eletrogeração de H_2O_2

A eletrogeração de O_2 à H_2O_2 em solução básica ($0,1 - 2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH) tem sido extensivamente estudada, principalmente para suprir a necessidade da indústria papelreira (2-4 % (m/m) de peróxido em aproximadamente 1 a 3 % (m/m) de NaOH). Esta relação elevada de peso de NaOH/ H_2O_2 , adicionada à agressividade do eletrólito são os maiores inconvenientes da comercialização da tecnologia de eletrorredução direta do oxigênio [41].

Adicionalmente à eletrossíntese de H_2O_2 em soluções básicas concentradas, há uma grande necessidade de um processo eletroquímico que produza concentrações maiores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 em variados eletrólitos, como o Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e H_2SO_4 . Tais processos eletroquímicos permitiriam uma maior flexibilidade de uso de manufatura e manipulação do peróxido em comparação com a tecnologia existente. A redução de 2 elétrons do O_2 para produzir concentrações acima de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 com uma boa eficiência de corrente, valores menores de pH, mostra-se desafiadora para a eletroquímica fundamental e aplicada [16].

As primeiras tentativas para alcançar tais objetivos foram realizadas pelo grupo do Dr. Collin Oloman, conforme artigos já citados [14, 15]. Na solução trifásica: eletrólito suporte aquoso/fase orgânica/oxigênio, onde a solução aquosa era composta de tributilfosfato com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de tetrabutilamônio, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ do surfactante cloreto de tricaprilmetilamônio e $0,1-0,2 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrocatalisador.

Em uma primeira etapa, as características físico-químicas da emulsão eletrolítica e dos aspectos cinéticos da reação foram estudados. Além disso, experimentos de eletrossíntese por batelada foram desenvolvidos empregando catodos de carbono vítreo reticulado operando com

uma densidade de corrente superficial de 500-800 A m⁻². Durante 10 horas de eletrólise a concentração de peróxido de hidrogênio obtida variou na faixa de 0,53 – 0,61 mol L⁻¹, em solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (pH 0,9) e 2,0 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ (acidificada a pH 3). As correspondentes eficiências de corrente foram de 46 % e 68 %, respectivamente. Em um estudo comparativo, na ausência do íon amônio quaternário a concentração de H₂O₂ obtida foi quatro vezes menor do que na presença do íon em fase orgânica.

Em seguida, avaliou-se a eletrogeração de peróxido de hidrogênio num mesmo sistema trifásico, porém agora usando um reator eletroquímico em fluxo, com anólito e católito separados. Dois tipos de material de eletrodo foram testados como catodo, o grafite e o carbono vítreo reticulado. Sob as mesmas condições, fase aquosa 1,0 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, fase orgânica de tributilfosfato com 0,2 mol L⁻¹ do mediador e 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamônio (eletrólito suporte), além do surfactante. O catodo de carbono alcançou valores mais altos de eficiência de corrente e capacidade de transferência de massa quando comparado com o catodo de carbono vítreo reticulado.

Estudos semelhantes, também conduzidos por GYENGE e OLOMAN [16], deram prosseguimento às pesquisas com surfactantes catiônicos na promoção da eletroredução do oxigênio a peróxido de hidrogênio. Assim, foram e estão sendo estudadas a redução do O₂ mediada por um surfactante.

Esses autores propuseram uma redução utilizando um surfactante catiônico em um sistema de duas fases: a solução aquosa do eletrólito (pH 0,9 - 11,5) e o oxigênio gasoso. O uso do surfactante catiônico em um sistema de duas fases (líquida/gasosa) foi estudada na presença de um sal de amônio de cadeia longa, o cloreto de tricaprilmetilamônio, A336, como relatado anteriormente.

Em trabalho mais recente [4], também estudaram o efeito dos surfactantes Aliquat336[®], SDS e Triton[®] X-100 na eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reator eletroquímico de batelada com recirculação com catodo de carbono vítreo reticulado. As concentrações dos surfactantes encontraram-se acima de 3 mmol L⁻¹. Chegaram à conclusão de que o processo

depende de quatro variáveis: densidade de corrente, a carga líquida, pressão e a concentração do surfactante catiônico A336, que foi o objeto de estudo, uma vez que o A336 mostrou ter melhorado a cinética de redução do O_2 .

Assim, chegaram a uma concentração de peróxido de 400 $mmol L^{-1}$ em uma solução apH 9,6 (0,5 $mol L^{-1}$ Na_2CO_3 e 0,5 $mol L^{-1}$ $NaHCO_3$). Uma eficiência de corrente de 84 % e uma densidade de 4650 $A m^{-2}$. Na solução foram adicionados 3 $mmol L^{-1}$ A336, 200 kPa de pressão, as cargas do líquido e do oxigênio em 1,7 $kg m^{-2} s^{-1}$ e 0,27 $kg m^{-2} s^{-1}$, respectivamente. Em condições idênticas, mas na ausência do surfactante, foram obtidas uma eficiência de corrente de 63 % e uma concentração de H_2O_2 de 300 $mmol L^{-1}$.

KWAN e CHU [42] mostraram que a degradação do herbicida ácido-2,4-difenilacético, pela geração “in situ” de peróxido de hidrogênio é aumentada na presença dos surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS), polioxietileno (20) sorbitol monooleato (Tween 80) e o polioxietileno (23) lauril álcool, Brij 35, mostrando que a eficiência de degradação é cinco vezes maior quando utilizado o Brij 35 e luz ultravioleta do que quando utilizada só UV.

Um estudo realizado por MENEK e TOPÇU [43] a respeito da influência dos surfactantes, foi na oxidação do corante resorcinol por peróxido de hidrogênio juntamente com a adição do surfactante catiônico cloreto de cetilpiridina, CPC. Comprovaram que a taxa de oxidação é acelerada na presença do CPC quando a concentração deste encontra-se próxima à concentração micelar crítica.

Se por um lado o uso do peróxido de hidrogênio permite a obtenção de excelentes resultados, por outro a eficiência de oxidação pode ser significativamente aumentada na presença de surfactantes, na qual sua eficiência depende de suas diferentes estruturas que, por sua vez, irão interferir nas características das micelas formadas em solução [42].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A influência do surfactante na eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi estudada em três etapas. Na primeira etapa, foram realizadas medidas de tensão superficial para verificar em qual concentração encontrava-se a concentração micelar crítica dos surfactantes a serem explorados. Na segunda, foram realizados ensaios voltamétricos de bancada onde se verificou a influência dos surfactantes no potencial de redução do oxigênio sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo monolítico, na corrente limite e coeficientes de difusão. E finalmente, os testes foram realizados em um reator eletroquímico em escala piloto para eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

3.1 Medidas de tensão superficial

Inicialmente, foram feitas medidas de tensão superficial dos respectivos surfactantes a serem utilizados, a fim de se encontrar o valor de concentração micelar crítica (CMC) do surfactante.

As medidas foram realizadas utilizando-se um tensiômetro modelo Sigma (SKV Instruments) e método do anel (liga de platina/irídio) de du Noüy. Neste método o anel é lentamente elevado até que haja o rompimento da película que é formada na superfície da solução. A força necessária para este rompimento é que permite o cálculo da tensão superficial da solução de surfactante [44]. As medidas foram realizadas em uma solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 3,5 a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2 Ensaios voltamétricos preliminares

Testes voltamétricos iniciais foram realizados a fim de estudar a influência dos surfactantes catiônicos cloreto de tricaprilmetilamônio (Aliquat[®] 336, Cognis) e cloreto de tributilmetilamônio (Aliquat[®] 175, Cognis) na cinética da reação de redução do oxigênio em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (ECIBRA), pH 3,5, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sobre a superfície de um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico (área $\sim 0,12 \text{ cm}^2$). Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e não foram feitas purificações prévias. A determinação de pH foi feita empregando-se um eletrodo de vidro combinado, acoplado a um medidor de pH digital modelo Orion 720A.

O estudo da reação de redução do oxigênio foi realizado sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo monolítico para determinação dos potenciais onde ocorrem as reações catódicas representadas pelas **Equações 1.1 e 1.3**.

Os ensaios foram precedidos de um polimento da superfície do eletrodo, em feltros impregnados de Al_2O_3 de $1 \mu\text{m}$ e $0,3 \mu\text{m}$, com a finalidade de homogeneizar a superfície do material e retirar qualquer traço de sujeira e imperfeição.

Os experimentos foram realizados empregando-se um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab. Utilizou-se uma célula eletrolítica de um compartimento em um sistema de três eletrodos: o eletrodo de platina como contra-eletródo com área anódica efetiva de 49,5 cm², um eletrodo de carbono vítreo monolítico (CVM) como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência de calomelano em KCl saturado e um borbulhador de oxigênio, conforme a **Figura 3.1**. Para saturar o sistema com O₂ empregou-se um borbulhador sinterizado de 12 mm de diâmetro como dispersor.

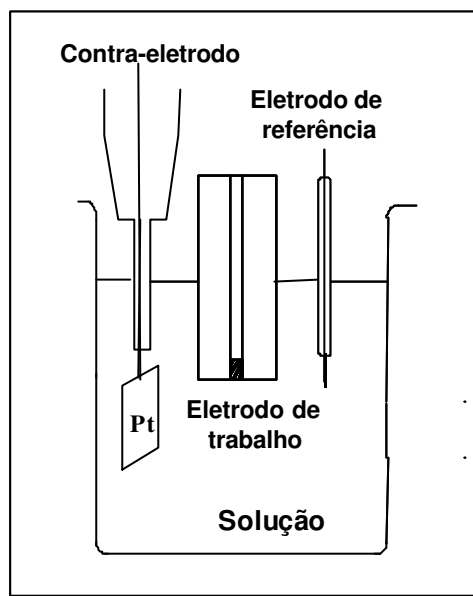


Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula de um compartimento onde foram acomodados, além do eletrodo de trabalho de carbono vítreo monolítico, o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra-eletródo de platina.

Os voltamogramas foram obtidos a partir de uma varredura linear de potencial a uma velocidade de 5 mV s⁻¹, para uma faixa de potencial entre 0,0 e -1,8 V vs. ECS para as seguintes rotações do eletrodo de trabalho: 0, 400, 900, 1600, 2500, 3600 e 4000 rpm.

3.3 Ensaios de eletrogeração de peróxido de hidrogênio

Os ensaios de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foram realizados em um reator eletroquímico em escala piloto tipo filtro prensa de fluxo transversal, para soluções de diferentes concentrações dos surfactantes A336 e A175. A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi feita utilizando um titulador potenciométrico automático da Metrohm modelo 702SM e solução padronizada de permanganato de potássio 0,002 mol L⁻¹.

Todas as soluções foram preparadas com água destilada, e apresentavam uma condutividade inicial de aproximadamente 20 mS cm⁻¹. Estas soluções eram previamente preparadas em um béquer com agitação constante até a homogeneização completa. Em seguida, ajustava-se o pH do compartimento do cátólito em pH 3,5 e do anólito em pH 12 com uma solução de H₂SO₄ e NaOH respectivamente, e borbulhava-se oxigênio até atingir a saturação, aproximadamente 20 minutos. A concentração de saturação era de 25 mg L⁻¹, em concordância com resultados anteriores [8]. A partir desse ponto, iniciaram-se os experimentos a potencial constante. O volume do cátólito e anólito utilizados nos ensaios foi de 3,5 L cada.

A vazão de gás foi mantida em 6 L min⁻¹ para todos os ensaios. Também foi utilizado um sistema de refrigeração do cátólito e anólito, composto por um banho ultratermostato a 17 °C.

As eletrólises foram realizadas a potencial constante foram realizados empregando-se um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT20 da Autolab acoplado a um “booster” modelo BSTR10A.

3.3.1 Estrutura do reator eletroquímico

O reator eletroquímico anteriormente construído [21] na configuração de fluxo transversal, onde o sentido do fluxo do eletrólito é transversal ao fluxo de corrente. Era composto por um conjunto de placas de polipropileno e mantas de borracha, intercaladas, na forma de um filtro prensa, com dimensões de 135 mm de largura e 310 mm de altura e espessura variável formando dois compartimentos anódicos e um catódico, separados por membranas catiônicas Nafion[®] N424, como mostrado na **Figura 3.2**.

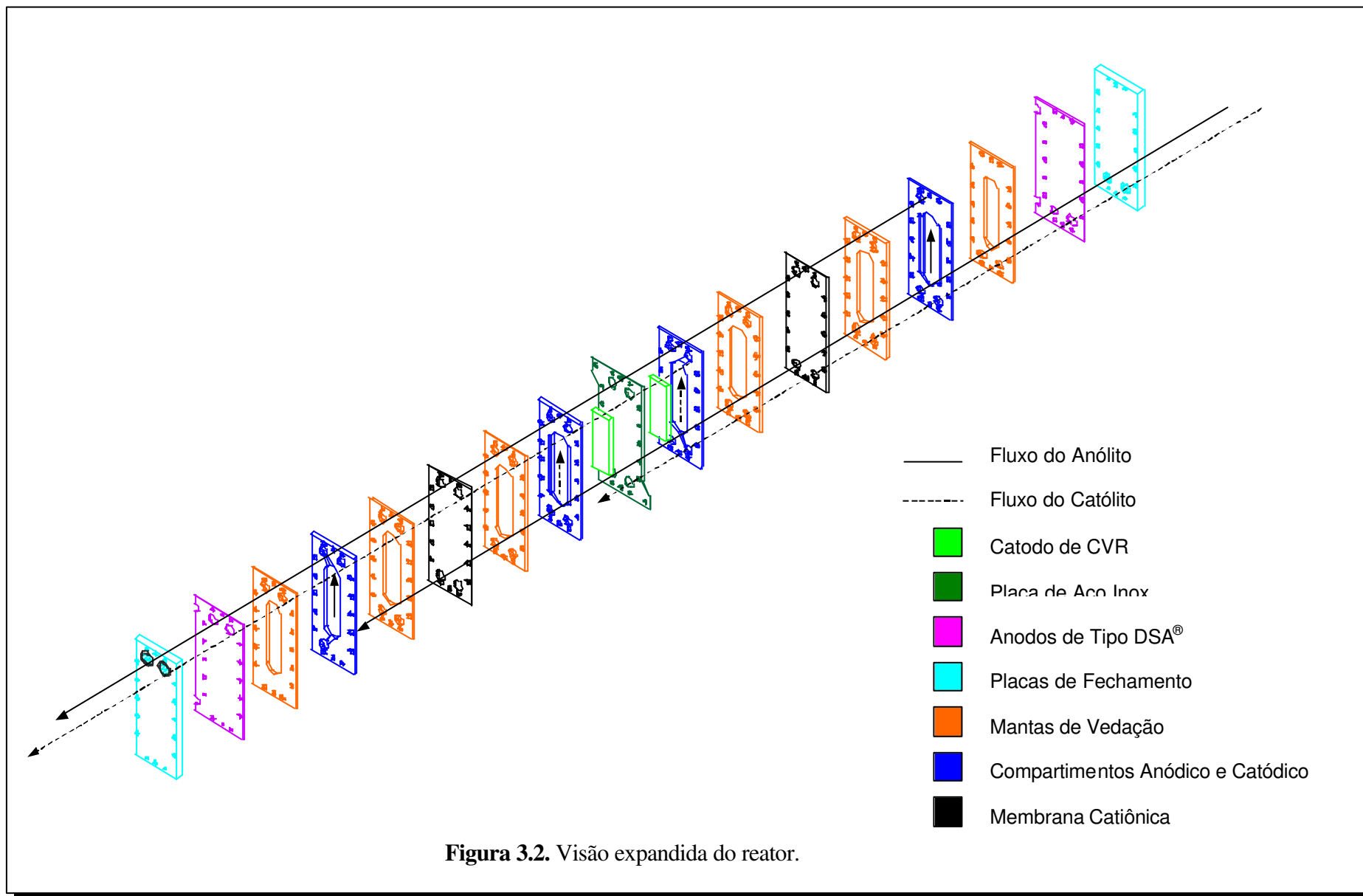


Figura 3.2. Visão expandida do reator.

Como eletrodo de referência utilizou-se um fio de platina, com 15,0 cm de comprimento e 1,0 mm de diâmetro, posicionado próximo ao catodo de carbono vítreo reticulado. O catodo, formado por um bloco de CVR de 80 ppi com dimensões de 50 mm x 150 mm x 10 mm, de área específica ($A_e = 55,8 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$) e volume de $22,5 \text{ cm}^3$, encontra-se alojado na placa central. Este se destaca pela sua alta porosidade, alta área superficial específica e pela ação promotora de turbulência. Já os anodos de titânio revestido ($\text{Ti}/55\text{Ta}_2\text{O}_5 - 45\text{IrO}_2$), conhecidos como eletrodos DSA[®] (Dimensionally Stable Anodes), fornecidos pela De Nora do Brasil Ltda, com dimensões de 135 mm x 310 mm x 1,5 mm e área anódica ativa de 150 cm^2 , encontram-se situados nas extremidades do reator, seguidos pelas placas de fechamento, como mostrado na **Figura 3.2**.

Com o intuito de aumentar a eficiência do transporte de massa dentro do reator, foram introduzidos próximos à superfície do catodo promotores de turbulência confeccionados em material plástico. Isto porque a presença destes promotores de turbulência ocasiona, com a passagem do fluido pela malha expandida, a formação de redemoinhos. Este efeito gera um aumento na densidade de corrente do processo sob condições de fluxo laminar devido, provavelmente, a uma melhora do transporte de massa da espécie eletroativa a ser reduzida. Levando em consideração os resultados obtidos anteriormente [3] numa avaliação sobre o emprego de promotores de turbulência junto a um catodo tridimensional no processo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio, utilizou-se um promotor de turbulência de polipropileno com as seguintes propriedades geométricas (diagonal menor - D_C , diagonal longa - D_L , abertura curta - A_C e abertura longa - A_L): $D_C = 0,80 \text{ cm}$; $D_L = 0,85 \text{ cm}$; $A_L = 0,63 \text{ cm}$ e $A_C = 0,58 \text{ cm}$.

Além da ação promotora de turbulência da malha expandida situada entre o carbono vítreo reticulado e a membrana, ela também foi empregada para auxiliar na sustentação da membrana, para evitar atrito desta com a superfície irregular do catodo e o filme de óxido sobre a placa de titânio do anodo. Esta precaução permite um aumento da vida útil das membranas e conseqüentemente uma diminuição dos custos de manutenção do reator.

A vedação do reator foi obtida empregando-se uma manta de borracha de 2 mm de espessura. Parafusos de aço-inox dispostos ao redor do reator permitiram o seu fechamento e garantiram uma boa vedação. A distância obtida entre os eletrodos foi de 13 mm de cada lado.

O reator eletroquímico foi acoplado a um sistema de recirculação que é composto por duas bombas magnéticas, em polipropileno, de 1/6 hp. cada, dois reservatórios de PVC de 5 litros cada, dois medidores de vazão do tipo “flow rate indicator” - Totalizer, quatro válvulas, sendo duas delas reguladoras das vazões impostas ao compartimento catódico e anódico, e as outras duas do sistema “by-pass”, como ilustrado na **Figura 3.3**, além das conexões hidráulicas interligando o sistema.

A fim de se evitar o aquecimento da solução durante o processamento, foram projetadas e confeccionadas duas serpentinas de aço-inox para a refrigeração do católito e anólito. Estas foram inseridas dentro dos reservatórios do sistema de recirculação ao qual o reator é acoplado. O sistema de refrigeração é composto por um banho ultratermostato da Nova Ética, por onde circula uma solução de refrigeração de monoetilenoglicol a 0,5 %.

O oxigênio utilizado nos experimentos era comercial e seu borbulhamento na solução foi feito por um dispersor de formato cilíndrico, com 7 mm de diâmetro externo, situado na parte inferior do reservatório do católito. A vazão de gás era controlada por uma válvula agulha e medida por um rotâmetro. Esta vazão foi mantida em 6 L min^{-1} em todos os experimentos.

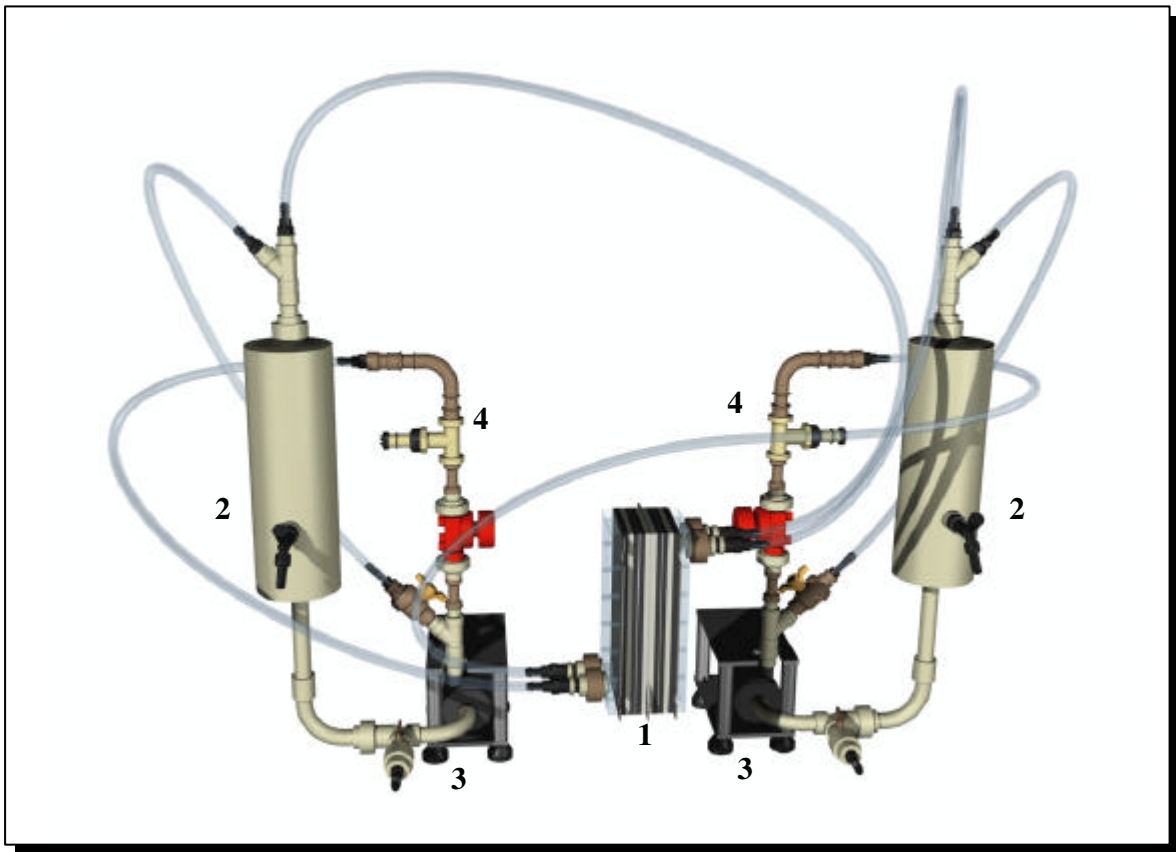


Figura 3.3. Desenho ilustrativo da unidade experimental, destacando o reator eletroquímico (1), os reservatórios de PVC (2), as bombas (3) e os medidores de vazão (4). Observam-se também as válvulas reguladoras de vazão e do “by-pass”.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, dividido nas seguintes fases:

- 4.1. Determinação da concentração micelar crítica, CMC, dos surfactantes;
- 4.2. Estudo da redução de oxigênio sobre carbono vítreo monolítico nas diferentes concentrações dos surfactantes;
- 4.3. Cálculo do coeficiente de difusão do O_2 ;
- 4.4. Otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reator eletroquímico - escala piloto.

4.1. Determinação da concentração micelar crítica dos surfactantes

Uma característica comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados organizados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas, e a concentração onde se inicia a sua formação é chamada de concentração micelar crítica (CMC), que é uma propriedade intrínseca e característica de cada surfactante. A formação dessas micelas depende do meio aquoso em que o surfactante está dissolvido, uma vez que as micelas são sensíveis às pequenas mudanças da força iônica da solução [45].

A **Figura 4.1.** mostra os desenhos conceituais de agregados de surfactante que são formados em solução.

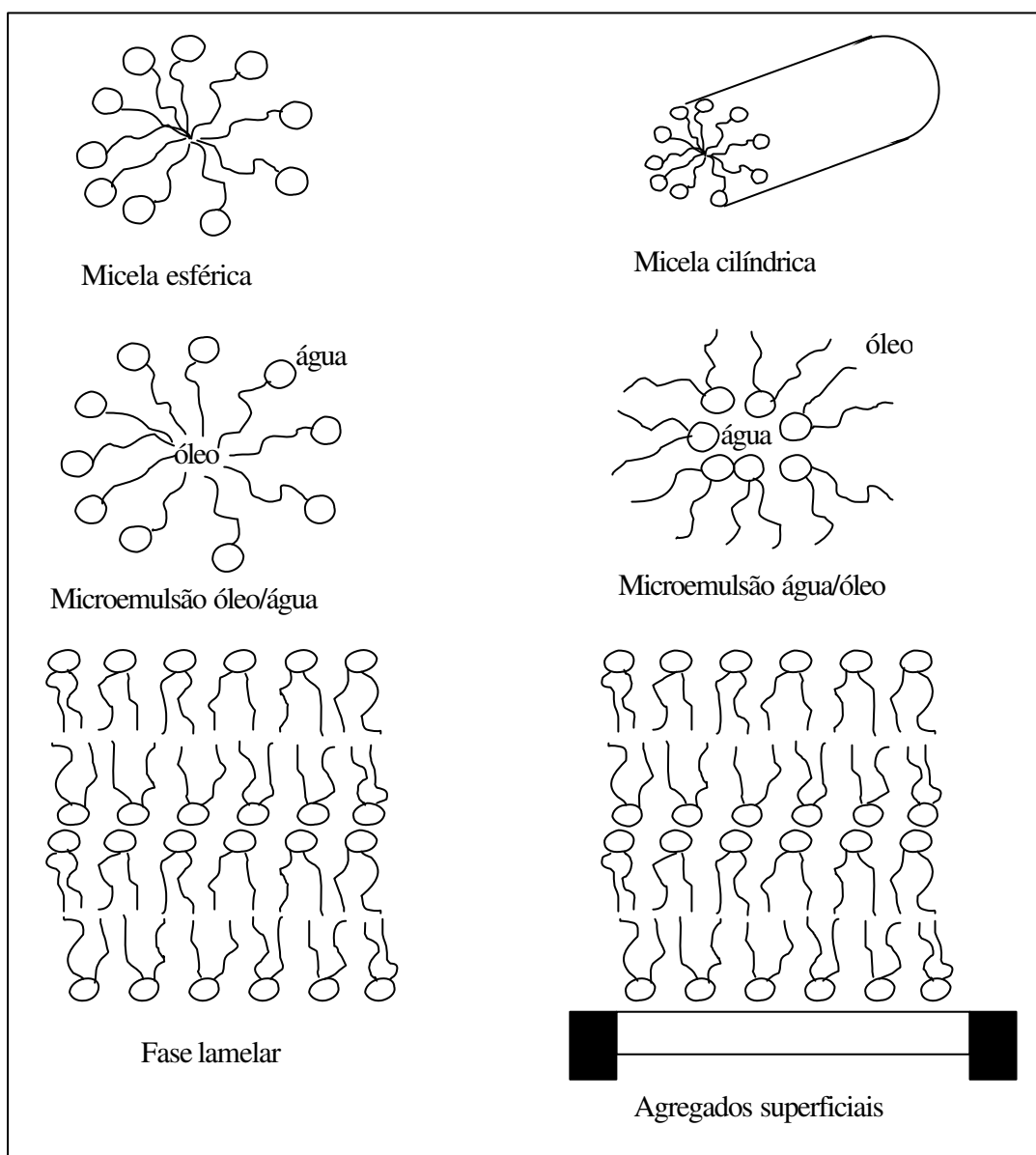
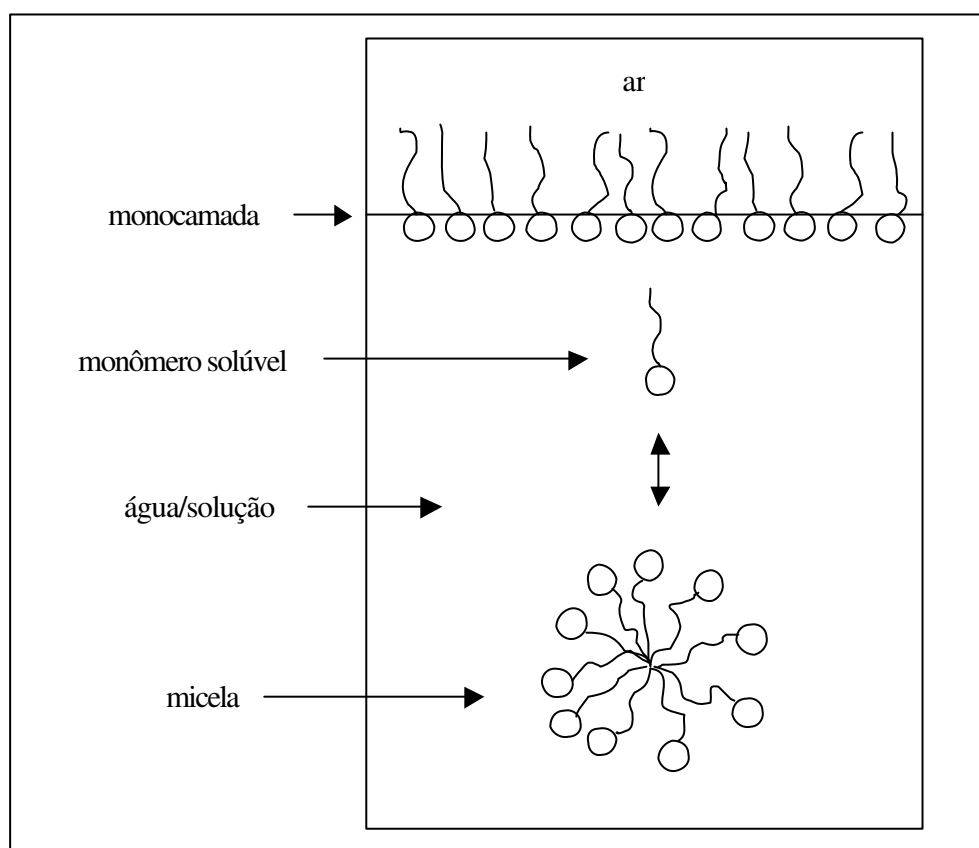


Figura 4.1. Ilustrações conceituais de agregados de surfactante que são formados em solução. Os círculos representam as cabeças polares e as linhas são as pernas formadas por cadeias de hidrocarbonetos.

Em soluções muito diluídas, o surfactante dissolvido existe na forma de monômeros, mas quando esta concentração excede a certo mínimo, a qual é chamada de concentração micelar crítica (CMC), esses monômeros se associam espontaneamente para formar agregados. O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físicoquímicas da

solução em função da concentração do tensoativo como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade (só para tensoativos iônicos) As micelas não são estáticas, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico [22]. Observe a **Figura 4.2** na qual está representada a formação de micelas em solução aquosa.



Figuras 4.2. Esquemática da formação de micelas em solução aquosa.

O termo “micela” é utilizado para associações de dimensão coloidal, que estão em equilíbrio dinâmico com o monômero que as formam. Como a concentração de surfactante aumenta acima da CMC, a adição de novos monômeros resulta na formação de novas micelas, todavia, a concentração do monômero remanescente permanece constante e aproximadamente igual à CMC [44].

Cada micela é composta por um certo número de moléculas de tensoativo, denominado número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar. O termo

“micela normal” é utilizado para se referir a agregados de tensoativos em meio aquoso, o qual é apresentado na **Figura 4.2**. A estrutura da micela normal formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar [22].

Conhecendo-se essas características das micelas, determinou-se então, o valor da CMC do A336 e A175 nas condições em que seriam realizadas as eletrólises no reator. Desta forma, determinou-se a curva da variação da tensão superficial com a concentração dos tensoativos. Os perfis do decaimento da tensão superficial estão ilustrados nas **Figuras 4.3.** e **4.4.**

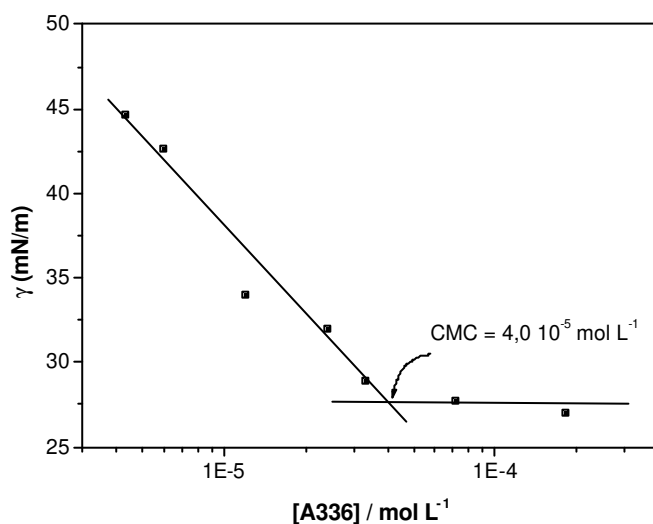


Figura 4.3. Variação da tensão superficial com a concentração de A336. Soluções preparadas em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Temperatura da solução: $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

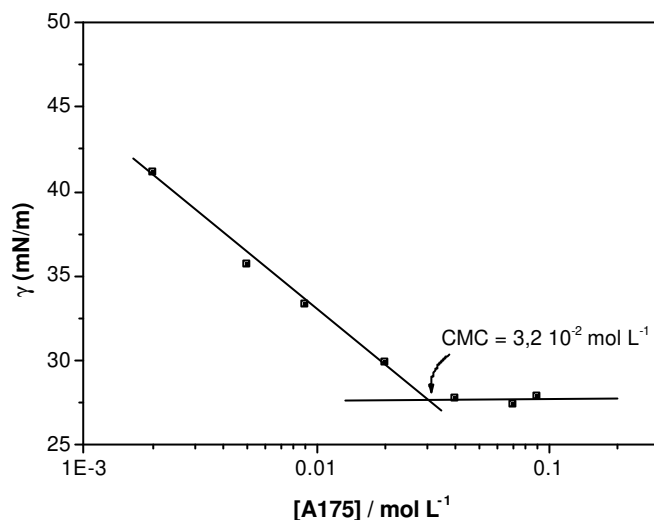


Figura 4.4. Variação da tensão superficial com a concentração de A175. Soluções preparadas em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Temperatura da solução: $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

As **Figuras 4.3** e **4.4** mostram como uma substância tensoativa diminui a tensão superficial da solução eletrolítica de $72,20 \pm 0,02 \text{ mN m}^{-1}$, para valores abaixo de 30 mN m^{-1} em ambas situações. A descontinuidade na curva é identificada como sendo a CMC. De acordo com as Figuras, observa-se que à medida que a concentração dos tensoativos aumentam, ocorre uma redução crescente nos valores da tensão superficial, até que esta se estabiliza, indicando a formação de micelas resultante da agregação dos monômeros anfífilicos.

Apesar da incerteza resultante do processo de medida, assim como a presença de impurezas no próprio surfactante utilizado, o valor da CMC pode ser considerado de $4,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o tensoativo A336 e $3,2 \cdot 10^{-2} \pm 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para A175.

4.2. Estudo da redução de oxigênio sobre carbono vítreo monolítico para os diferentes surfactantes

Foram realizadas voltametrias de varreduras lineares para se determinar a faixa de potencial em que há redução do oxigênio na superfície do carbono e qual o melhor potencial para a formação do peróxido de hidrogênio. Foi possível verificar também qual a distância em volts que separa a reação do peróxido de hidrogênio e sua posterior redução para água.

Estes ensaios foram realizados nos eletrodos de disco rotatório de CVM em 130 ml de solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de diferentes concentrações dos surfactantes em estudo, em pH 3,5, saturado com O_2 e temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O potencial foi varrido de 0,0 a -1,8 V *vs.* ECS, a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Uma vez saturada a solução, o borbulhamento foi mantido durante as voltametrias.

Na **Figura 4.5** e **Figura 4.6** são mostradas as curvas de potencial-corrente para várias velocidades de rotação do eletrodo de CVM, para concentrações crescentes de A336 ($1,0 \cdot 10^{-7}$; $1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,0 \cdot 10^{-5}$; $4,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$ e $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do A175 ($1,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$; $2,4 \cdot 10^{-2}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente. Nota-se que as curvas apresentam dois patamares relativos às reações de formação do peróxido a partir do oxigênio e de decomposição do peróxido gerando água, representados pelas **Equações 1.1** e **1.2**.

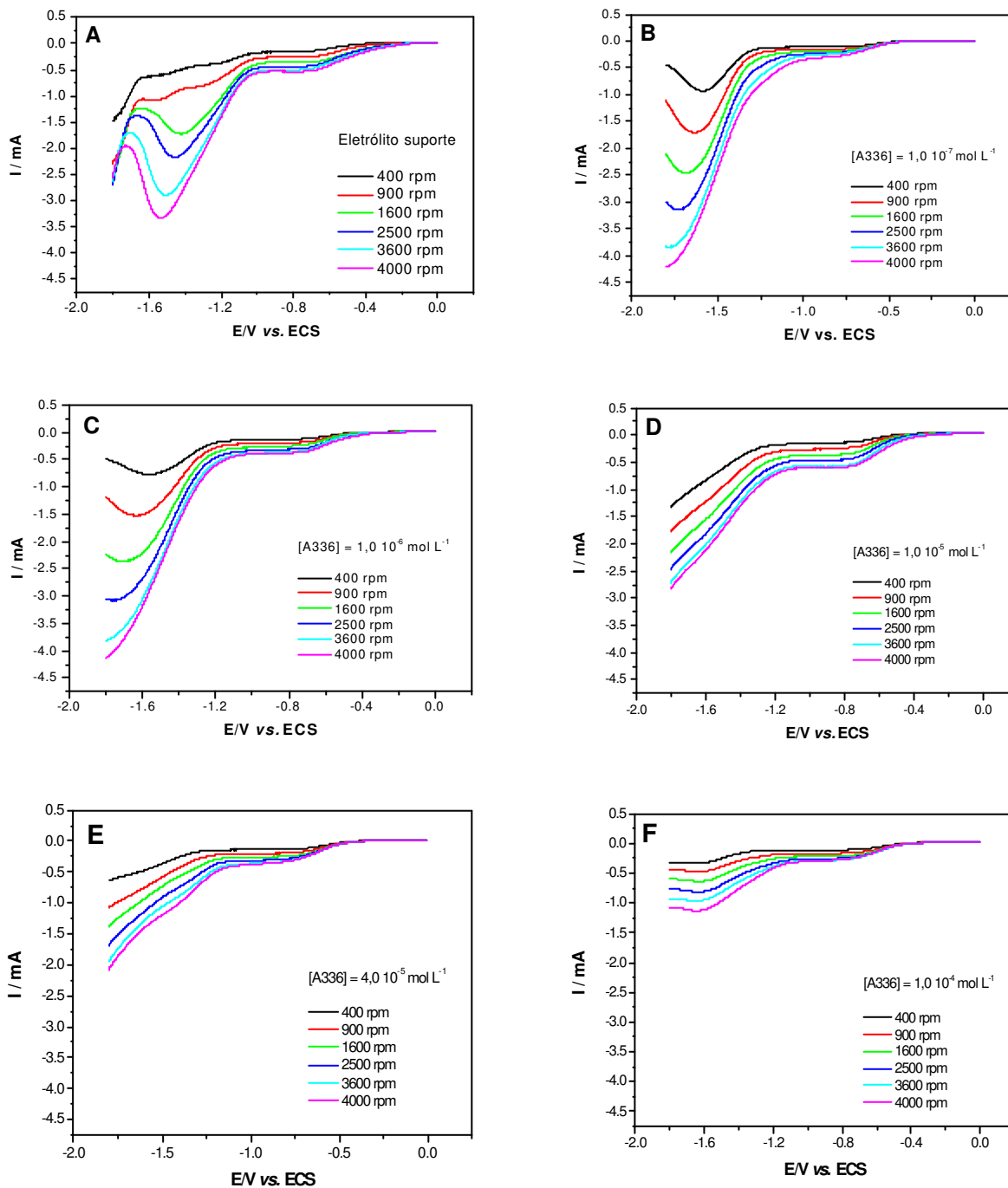


Figura 4.5. Continua.

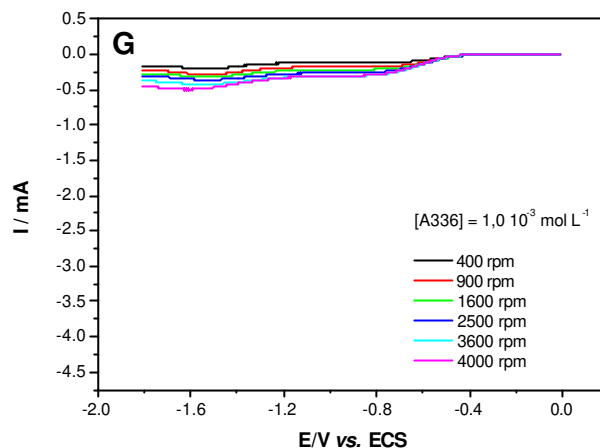


Figura 4.5. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do O_2 em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. (A) eletrólito suporte; (B) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; (C) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (D) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (E) $[A336] = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (F) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (G) $[A336] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5, saturada com O_2 . Temperatura da solução: $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Com o aumento da velocidade de rotação observa-se um aumento nos valores de corrente e a presença de patamares mais bem definidos, comportamento característico de um processo controlado por transporte de massa [8]. Outro fator importante, observado nos voltamogramas, é que a separação entre as duas etapas de redução do oxigênio é de 700 mV, o que viabiliza a utilização deste substrato para a produção do peróxido de hidrogênio. A separação entre as etapas para uma solução sem surfactante foi de aproximadamente 400 mV (**Figura 4.5 A**), mostrando que o surfactante A336 aumenta essa separação entre os picos de redução do oxigênio para a segunda etapa, caracterizada pela formação de água, o que reforça a sua viabilidade de utilização no processo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

A **Figura 4.6** abaixo mostra o comportamento do surfactante A175 nos experimentos de voltametria linear sobre CVM.

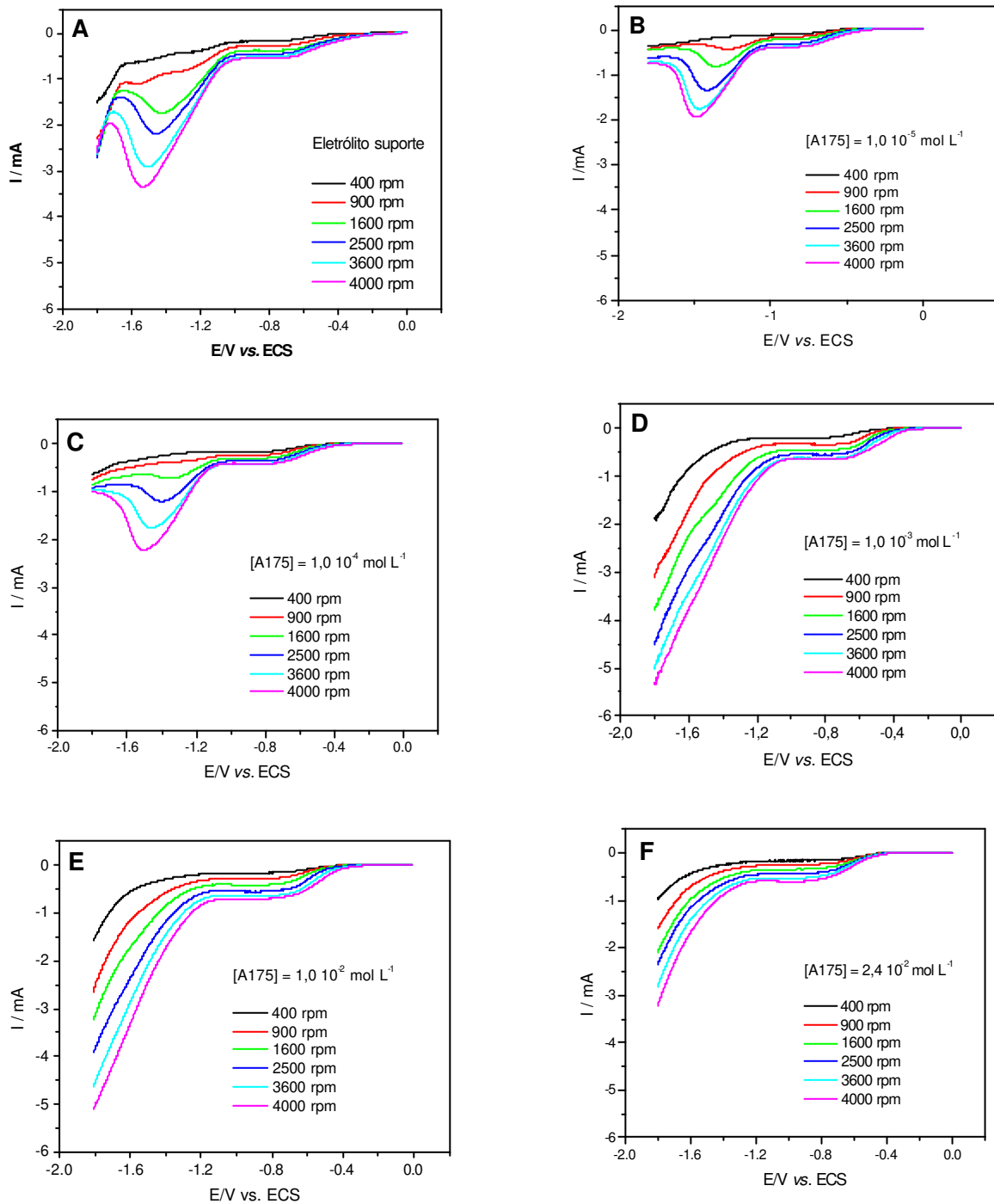


Figura 4.6. Continua.

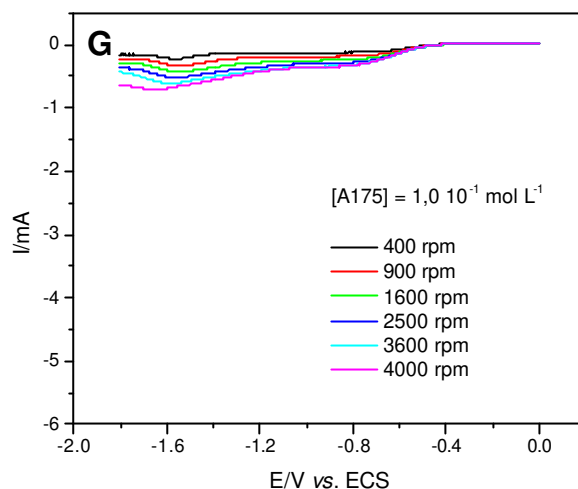


Figura 4.6. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do O_2 em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. (A) eletrólito suporte; (B) $[A175] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (C) $[A175] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (D) $[A175] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (E) $[A175] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (F) $[A175] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (G) $[A175] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5, saturada com O_2 . Temperatura da solução: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Também são observados patamares mais definidos conforme ocorre um aumento da velocidade de rotação do eletrodo. Todavia, diferentemente do observado para o A336 (700 mV), a separação entre as duas etapas de redução varia de 300 mV e 400 mV. Assim, o surfactante A175 não altera a distância entre as duas etapas de redução.

Observando-se a **Figura 4.5** e **Figura 4.6**, fica clara a limitação do processo de redução pela velocidade de difusão do O_2 na solução. O aumento da velocidade de rotação, com a conseqüente redução na espessura da camada de difusão, melhora o transporte da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo, aumentando a corrente limite.

Com o intuito de se verificar a influência do surfactante no processo de redução do O_2 , construiu-se um gráfico que relaciona as correntes limite, a $-0,95 \text{ V}$ extraídas da **Figura 4.5** (A,

B, C, D, E, F, G, com as concentrações de A336 para as diferentes rotações do eletrodo. Os dados são ilustrados na **Figura 4.7**.

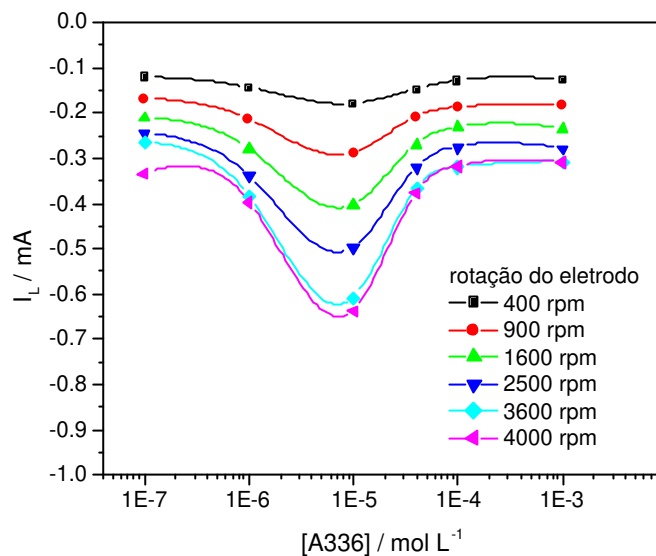


Figura 4.7. Relação entre as correntes limite (a -0,95 V vs. ECS) para as diversas rotações do eletrodo nas diferentes concentrações do surfactante A336.

Neste gráfico, observa-se que, independentemente da velocidade de rotação do eletrodo, ocorre uma melhora significativa nos valores de corrente para a concentração de A336 em torno de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, no entanto, com o aumento dessa velocidade, o aumento torna-se mais expressivo.

O gráfico da **Figura 4.8** abaixo, ilustra o comportamento das correntes limite com as concentrações de A175 para as diferentes rotações do eletrodo.

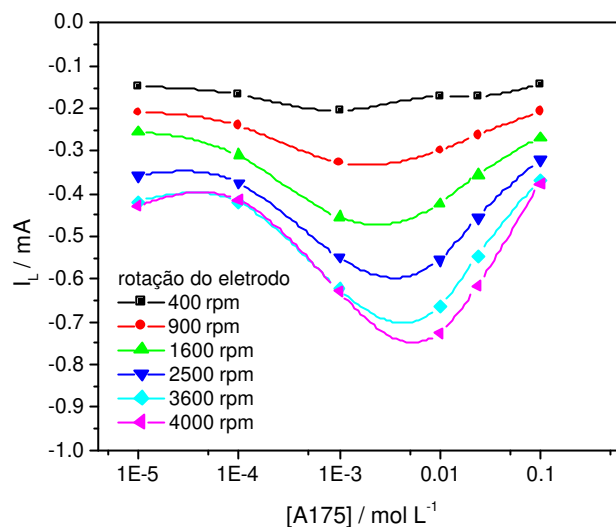


Figura 4.8. Relação entre as correntes limite (a $-0,95\text{ V vs. ECS}$) para as diversas rotações do eletrodo nas diferentes concentrações do surfactante A175.

Um mesmo comportamento é observado para o A175, onde há uma melhora significativa nos valores de corrente para a concentração em torno de $1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$, justamente a região da sua CMC.

Em ambos os casos, este aumento está justamente na região da CMC dos surfactantes, ficando em evidência a sua atuação positiva no processo eletrolítico estudado.

Uma ferramenta importante na análise de processos controlados por transporte de massa, é a análise dos gráficos de Levich, obtidos a partir das informações retiradas dos gráficos apresentados na **Figura 4.5** e **Figura 4.6**, para o A336 e A175, respectivamente. A relação linear obtida entre a corrente limite e a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo certifica o controle por transporte de massa. A **Figura 4.9** e **Figura 4.10** mostram o gráfico de Levich para o A336 e A175, respectivamente.

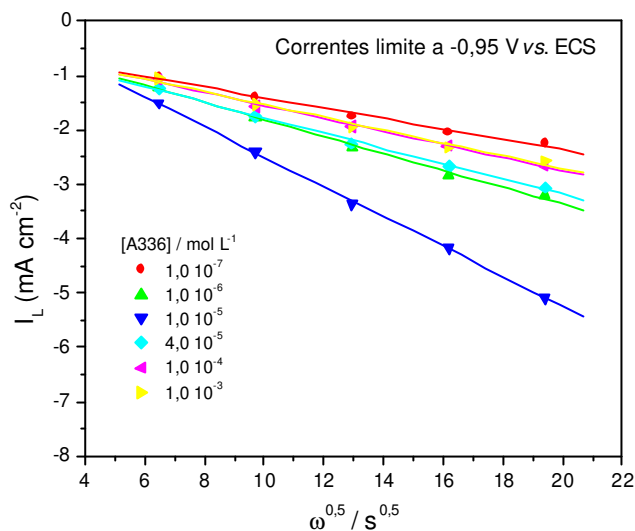


Figura 4.9. Gráficos de Levich utilizando as correntes limite do primeiro patamar de redução das curvas da **Figura 4.5**.

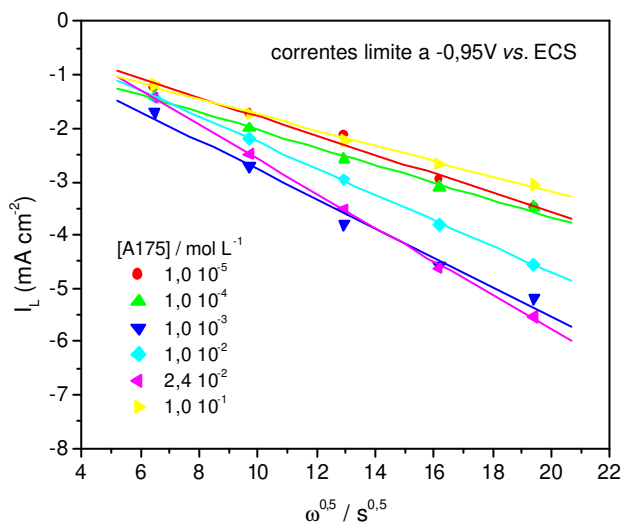


Figura 4.10. Gráficos de Levich utilizando as correntes limite do primeiro patamar de redução das curvas da **Figura 4.6**.

Como o esperado, as curvas de ambas as **Figuras 4.9** e **4.10** mostram que o processo é limitado por transporte de massa. Uma vez que, a formação do peróxido de hidrogênio é

controlada pela velocidade com a qual a espécie eletroativa chega à superfície do eletrodo onde ocorre a redução. Os maiores valores de corrente limite estão localizadas onde a rotação do eletrodo é maior. No entanto, este comportamento não é observado para concentrações crescentes dos surfactantes. A tendência de aumento da inclinação das curvas é revertida a partir de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de A336 e de $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de A175

4.3. Cálculo do coeficiente de difusão do O₂

Outro fator importante a ser analisado é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa. Este dado pode ser obtido através da relação linear entre as correntes limites do primeiro processo das **Figuras 4.5** e **4.6** organizadas nos gráficos de Levich, **Figura 4.9** e **4.10**, fornecem os coeficientes angulares, s , que estão relacionados com o coeficiente de difusão do O₂ para a superfície do catodo, de acordo com a **Equação 4.1**:

$$s = 0,62nFD^{0,67}v^{-0,17}C_{sat} \quad (4.1)$$

onde, n é o número de elétrons trocados na reação, no caso, 2; v é a viscosidade cinemática do eletrólito, 10^{-5} cm² s⁻¹, F é a constante de Faraday e C_{sat} é a concentração de saturação de O₂ na superfície do eletrodo, 25 mg L⁻¹, ou $7,35 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Assim, para as diferentes concentrações de surfactante estudadas obtiveram-se os valores dos coeficientes de difusão para o O₂ mostrados na **Tabela 4.1 (A)** e **(B)**.

Tabela 4.1: Valores do coeficiente de difusão, D, para as diferentes concentrações do surfactante A336 (A) e A175 (B):

Tabela 4.1 (A)		Tabela 4.1 (B)	
$[A336] / mol L^{-1}$	$D 10^{-6} / cm^2 s^{-1}$	$[A175] / mol L^{-1}$	$D 10^{-6} / cm^2 s^{-1}$
$1,0 10^{-7}$	1,93	$1,0 10^{-5}$	4,79
$1,0 10^{-6}$	3,96	$1,0 10^{-4}$	4,27
$1,0 10^{-5}$	9,27	$1,0 10^{-3}$	9,16
$4,0 10^{-5}$	3,42	$1,0 10^{-2}$	11,64
$1,0 10^{-4}$	2,69	$2,4 10^{-2}$	7,69
$1,0 10^{-3}$	2,61	$1,0 10^{-1}$	3,56

Os dados da **Tabela 4.1 (A)** e **(B)** mostram que os valores de D encontrados, tanto para o A336 como para o A175 são muito superiores ao já encontrado, $7,05 10^{-7} cm^2 s^{-1}$ na solução de $0,5 mol L^{-1}$ de sulfato de sódio, pH 10 [3,8] para o mesmo processo.

Quando os dados são organizados em um gráfico, **Figura 4.11** e **4.12** pode-se perceber claramente a influência do surfactante nos valores do coeficiente de difusão do oxigênio.

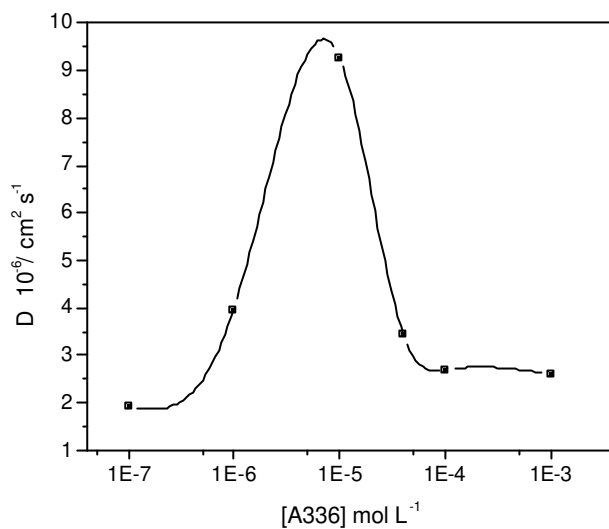


Figura 4.11. Relação entre o coeficiente de difusão do oxigênio e a concentração do surfactante A336.

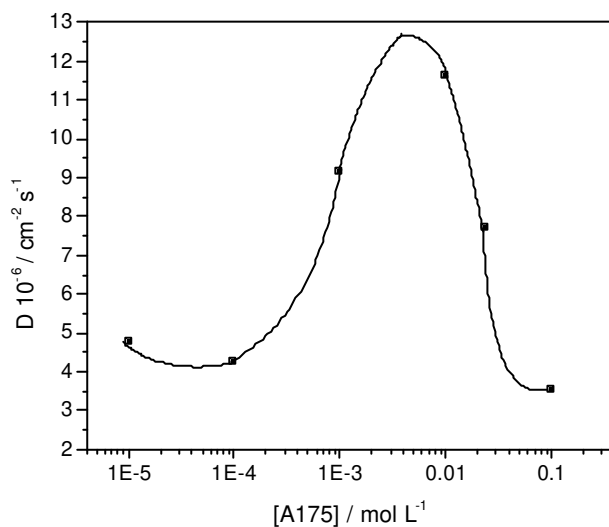


Figura 4.12. Relação entre o coeficiente de difusão do oxigênio e a concentração do surfactante A175.

A **Figura 4.11** mostra, claramente, que a concentração ótima de A336 a ser utilizada está em torno de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ A336. Já para o A175, esta concentração encontra-se em $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, mas, novamente, é importante salientar que ambas as concentrações estão na região da

CMC de cada um dos surfactantes. Assim, pode-se concluir que o surfactante atua, de fato, no transporte do oxigênio gasoso dissolvido em solução para a superfície do catodo, diminuindo a tensão superficial da interface sólido (eletrodo) / líquido (solução), favorecendo a difusão do O₂ dissolvido em solução até a superfície do eletrodo.

4.4. Otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reator eletroquímico

4.4.1 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio

O reator eletroquímico utilizado foi anteriormente construído e seus parâmetros determinados [21]. Sua composição e dimensões estão descritas na seção **3.3.1 - Estrutura do reator eletroquímico** deste texto.

Assim, as configurações utilizadas na realização dos experimentos foram:

- Volume do católito e anólito: 3,5 L;
- Temperatura da solução: 17 ± 1 °C;
- Vazão do fluido: 500 L h^{-1} ;
- Vazão de oxigênio: 6 L min^{-1}
- Potencial: -1,6 V vs. Pt

Assim como nos testes de bancada, a eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi estudada para as diferentes concentrações dos surfactantes A336 e A175. Os experimentos

tiveram uma duração de 2 horas e as amostras de peróxido de hidrogênio em solução foram analisadas a cada 15 minutos.

As curvas da **Figura 4.13** mostram que ocorre um aumento linear da concentração de peróxido em solução durante o tempo para o surfactante A336.

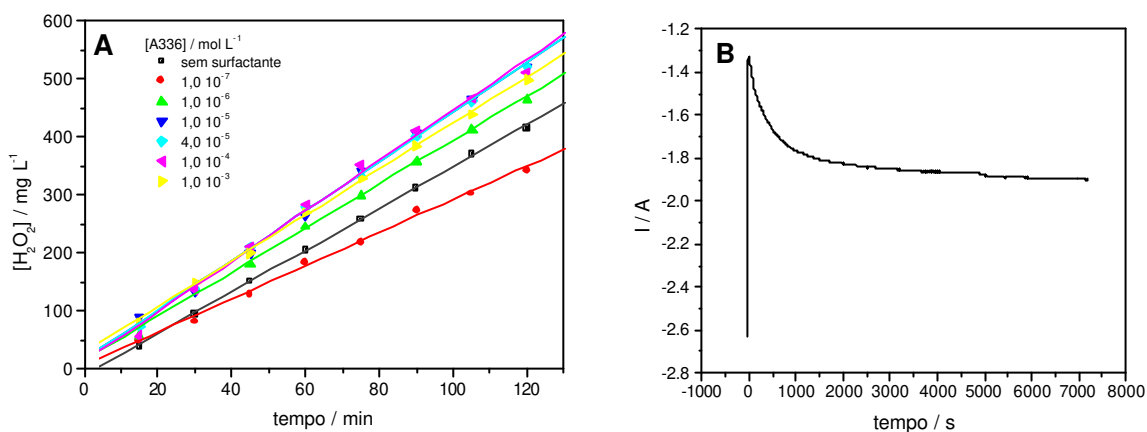


Figura 4.13. (A) Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Vazão de O_2 a 6 L min^{-1} . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidade linear do fluido: 500 L h^{-1} .

(B) Perfil de corrente durante a eletrólise a $-1,6 \text{ V}$ para a concentração de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Como se pode observar, os perfis das curvas dependem da concentração do surfactante em solução. Além disso, as inclinações das curvas aumentam até a concentração de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se aproximadamente constante na faixa compreendida entre $1,0 \cdot 10^{-5}$ e $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, caindo para valores menores, mostrando, desta forma, a influência da concentração do surfactante no desempenho do reator na eletrossíntese do peróxido de hidrogênio.

Da mesma forma, foram obtidas curvas da concentração de peróxido durante o tempo para o surfactante A175. As curvas estão ilustradas na **Figura 4.14**.

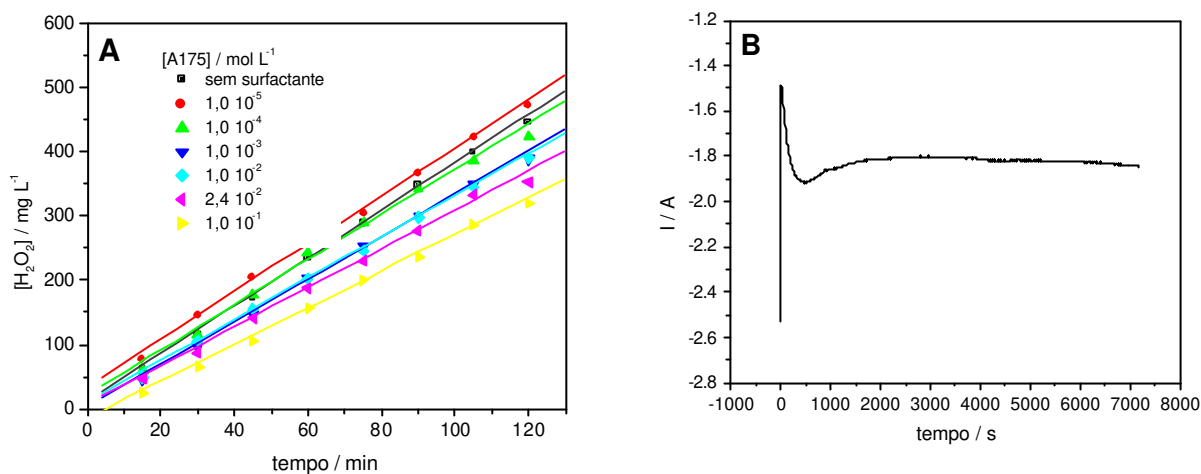


Figura 4.14. (A) Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Vazão de O_2 a 6 L min^{-1} . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidade linear do fluido: 500 L h^{-1} .

(B) Perfil de corrente durante a eletrólise a $-1,6 \text{ V}$ para a concentração de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Diferentemente do comportamento observado para o tensoativo A336, onde as maiores concentrações de H_2O_2 eletrogerados estavam na região da CMC do surfactante, compreendida entre $3,0 \cdot 10^{-5}$ a $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, as maiores concentrações de peróxido alcançadas com o uso do tensoativo A175, estão onde as suas concentrações são menores, ou seja, abaixo de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, lembrando que sua CMC esta compreendida entre $2,0 \cdot 10^{-2}$ e $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Conclui-se, a partir desses dados, que a influência do A175 não está relacionada a sua CMC, enquanto que para o A336 essa influência é bastante significativa.

Os máximos de H_2O_2 eletrogerados em função das concentrações dos surfactantes estão organizados na **Tabela 4.2 (A) e (B)**.

Tabela 4.2. Valores de H_2O_2 eletrogerados em função das concentrações dos surfactantes **A336 (A)** e **A175 (B)** após 120 minutos de eletrólise.

Tabela 4.2 (A)		Tabela 4.2 (B)	
$[A336] / mol L^{-1}$	$[H_2O_2] / mg L^{-1}$	$[A175] / mol L^{-1}$	$[H_2O_2] / mg L^{-1}$
0	415,5	0	445,8
$1,0 \cdot 10^{-7}$	341,5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	471,0
$1,0 \cdot 10^{-6}$	465,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	423,9
$1,0 \cdot 10^{-5}$	521,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	388,6
$4,0 \cdot 10^{-5}$	521,5	$1,0 \cdot 10^{-2}$	390,3
$1,0 \cdot 10^{-4}$	511,2	$2,4 \cdot 10^{-2}$	353,3
$1,0 \cdot 10^{-3}$	499,6	$1,0 \cdot 10^{-1}$	391,6

Através da Tabela, a visualização dos dados torna mais evidente a atuação dos surfactantes. Observa-se que um máximo de H_2O_2 obtido para o A336, foi da ordem de 521,5 mg L^{-1} na região da CMC, já para o tensoativo A175, na região da CMC, o valor obtido máximo foi de 390 mg L^{-1} (ambos destacados em negrito), enquanto que o máximo produzido foi de 471 mg L^{-1} para a menor concentração deste tensoativo. Assim, o comportamento do A175 observado nos voltamogramas e nos parâmetros obtidos não é reproduzido quanto à eletrogeração de peróxido, enquanto que para o A336, o comportamento esperado é verificado durante as eletrólises.

O mecanismo da redução do oxigênio dissolvido para peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo pode ser elucidado conforme a **Figura 4.15**.

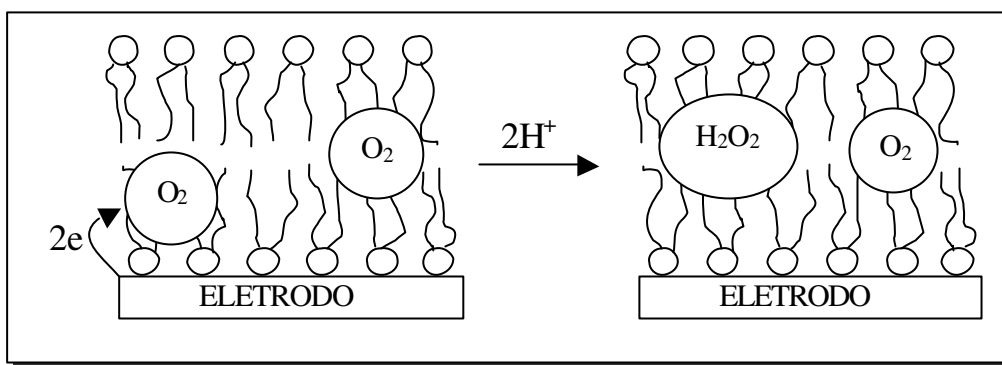


Figura 4.15. Representação conceitual da redução eletroquímica do O_2 catalisada pelo filme de surfactante formado na superfície do eletrodo devido à fase lamelar [18].

Além do mecanismo de redução ocorrido na superfície do eletrodo elucidado na Figura acima, a reação de formação de H_2O_2 também pode ocorrer no interior das micelas presentes em solução, porém, situadas na superfície do eletrodo, conforme ilustrado na **Figura 4.16**.

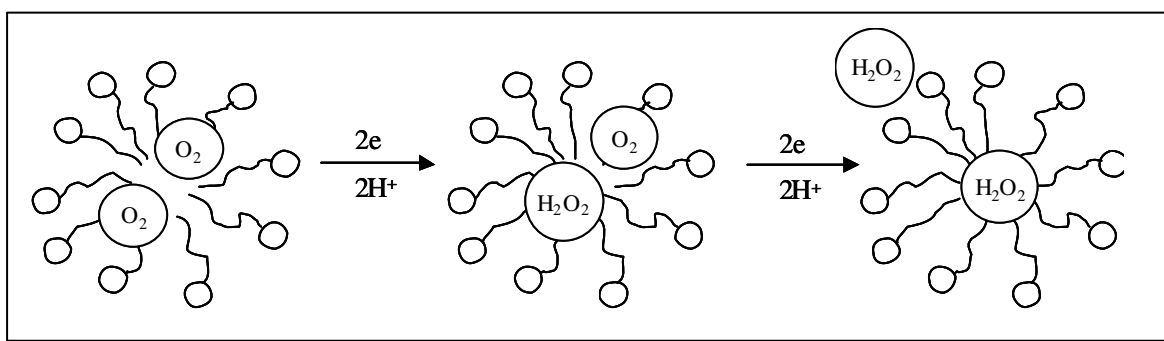


Figura 4.16. Representação conceitual da redução eletroquímica catalítica do O_2 catalisada mediada pelas micelas presentes em solução. A fonte de elétrons é o eletrodo [18].

4.4.2. Determinação das constantes aparentes de velocidade da reação em função da concentração dos surfactantes

Observa-se nas curvas da **Figura 4.13** e **Figura 4.14** que o crescimento da concentração de peróxido de hidrogênio segue uma cinética definida, de pseudo ordem zero, de onde é possível extrair uma constante aparente de velocidade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (k). O balanço de massa pode ser descrito como:

$$\frac{dC(t)}{dt} = k \quad (4.2)$$

de onde, integrando-se entre limites adequados, obtém-se:

$$C(t) = C(0) + kt \quad (4.3)$$

A **Figura 4.17** e **Figura 4.18** mostram os valores de k obtidos nas várias eletrólises como função da concentração do A336 e A175, respectivamente.

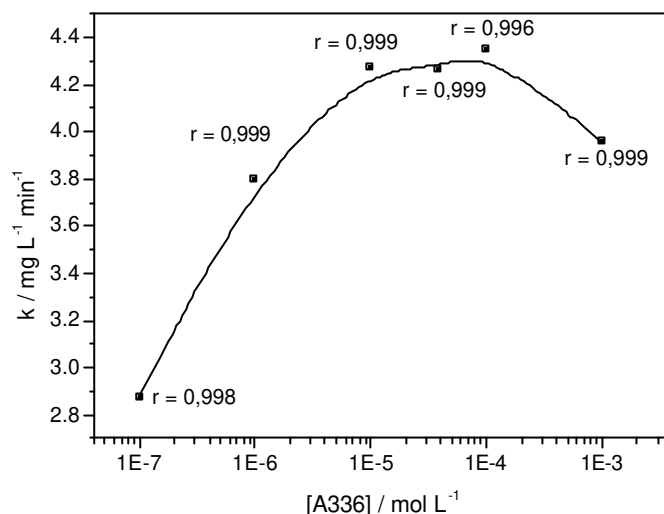


Figura 4.17. Comportamento da constante aparente de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k) em função da concentração de A336. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. Vazão de O_2 a 6 L min^{-1} . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidade linear do fluido: 500 L h^{-1} . Potencial aplicado: $-1,6 \text{ V vs. Pt}$.

Observa-se que valores crescentes de k são obtidos até a concentração de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, região de concentração onde está localizada a sua CMC. Após este valor, ocorre um decréscimo dos valores de k .

Embora o A336 já tenha sido testado em processos de redução do oxigênio conforme relatado na literatura, os experimentos relatados por GYENGE e OLOMAN [14-16] não puderam se beneficiar da capacidade que o A336 tem de catalisar o processo de produção de peróxido de hidrogênio. As concentrações utilizadas encontravam-se acima da CMC, na ordem de mili mols, enquanto que neste trabalho, está na ordem de 10^{-5} mols.

No entanto, em seu trabalho, observou que com altas concentrações de surfactante, acima da CMC, considerada por ele como $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, há uma redução nos valores de corrente limite. É importante salientar que este valor de CMC é um valor calculado empiricamente para água pura, mas seus experimentos foram conduzidos em soluções eletrolíticas de H_2SO_4 e Na_2SO_4 , ambas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, como relatado por GARCIA e SANZ-MEDEL [44], em

soluções eletrolíticas, os valores da CMC tendem a diminuir, uma vez que as micelas são sensíveis à cargas iônicas. Portanto, este valor de CMC em água pura não poderia ser considerado.

A **Figura 4.18** ilustra o comportamento das constantes aparentes de velocidade em função da concentração do A175.

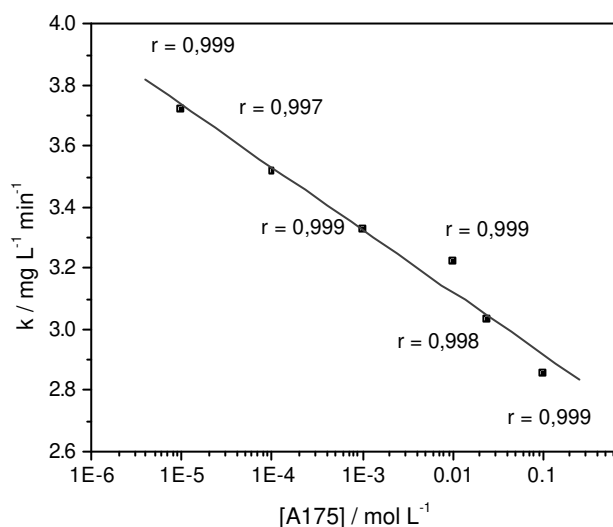


Figura 4.18. Comportamento da constante aparente de velocidade de formação de peróxido de hidrogênio (k) em função da concentração de A336. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, pH 3,5. Vazão de O_2 a 6 L min⁻¹. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 500 L h⁻¹. Potencial aplicado: -1,6 V vs. Pt.

Já para o A175, ocorre um decaimento linear nos valores de k , não fazendo nenhuma correspondência aos parâmetros definidos pelos dados extraídos dos voltamogramas, assim, pode-se dizer, que a influência do A175 na eletrogeração de peróxido de hidrogênio é negativa, uma vez que sua formação é diminuída significativamente conforme a adição do surfactante.

4.4.3. Consumo energético e eficiência de corrente para o A336

O comportamento da eficiência catódica e consumo energético em relação às concentrações do surfactante A336 foram avaliados e ilustrados na **Figura 4.19**. A eficiência catódica (EC) foi obtida pela razão entre a quantidade de carga utilizada para a produção de peróxido de hidrogênio e a carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo determinado, podendo ser calculada pela expressão:

$$EC = \frac{100nF\Delta m}{M_i I \Delta t} \quad (4.4)$$

Sendo:

- Δm a massa de peróxido de hidrogênio produzida (g) nos 3,5 litros de solução;
- I a corrente elétrica aplicada ao sistema (A);
- M_i a massa molar da espécie envolvida (34 g mol^{-1} , neste caso);
- Δt o tempo no qual a corrente é aplicada ao sistema (s);
- EC a eficiência de corrente (%).
- O produto de $I \cdot \Delta t$ é a carga elétrica (C).

A eficiência catódica foi calculada a partir da **Equação 4.5** ao passo que o consumo energético obteve-se pela razão entre a quantidade de energia fornecida ao sistema num intervalo de tempo, e a quantidade de massa de peróxido de hidrogênio produzida neste período, segundo a expressão abaixo:

$$CE = \frac{UQ}{1000 \Delta m} \quad (4.5)$$

Sendo:

- U a diferença de potencial da célula medido durante o experimento (V);
- Q a quantidade de carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo (A s);
- Δm a massa de peróxido de hidrogênio produzida (kg);
- CE o consumo energético (kWh kg^{-1}).

Os dados obtidos para consumo energético e eficiência de corrente estão ilustrados na **Figura 4.19** abaixo.

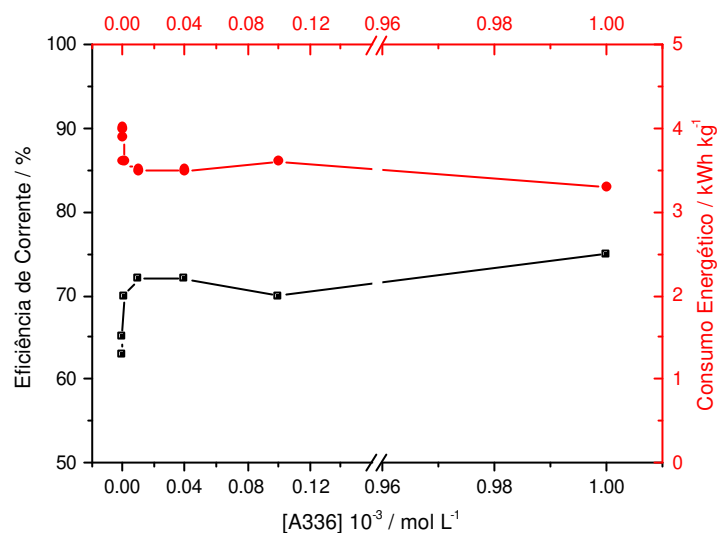


Figura 4.19. Gráfico de comportamento da eficiência de corrente e consumo energético em função da concentração de A336. Potencial aplicado: $-1,6\text{V vs. Pt.}$ Solução: de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,5. O_2 em 6 L min^{-1} . Temperatura da solução: $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Potencial aplicado: $-1,6 \text{ V vs. Pt.}$

No caso estudado, registraram-se baixos valores de consumo energético com um máximo de $4,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ e um mínimo de $3,3 \text{ kWh kg}^{-1}$, podendo ser considerada uma variação muito pequena. A eficiência de corrente esteve entre 63 a 75 %, valores considerados ótimos.

Considerando a tabela de preços da Companhia Paulista de Força e Luz do mês de janeiro de 2007, no qual o valor do kWh, na classificação comercial/industrial, é de R\$ 0,29499 [46], têm-se um custo de R\$ 1,03 por quilograma de peróxido produzido utilizando-se o surfactante A336 na região de sua CMC, ou seja, na concentração compreendida entre $3,0 \cdot 10^{-5}$ a $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ que obteve uma eficiência catódica de 72 %. O baixo custo da eletrogeração de H_2O_2 em meio de A336 torna o processo viável para a aplicação deste processo na degradação de efluentes orgânicos em solução ácida.

Capítulo 5

Conclusões

Diante dos dados apresentados, observou-se que o efeito do surfactante na redução do Q está relacionado à concentração a ser utilizada, estando esta na região da concentração micelar crítica, para o A336.

Os valores de CMC obtidos experimentalmente foram conclusivos para se decidir em quais concentrações dos surfactantes se trabalhar, bem como para a interpretação dos dados obtidos. Apesar da incerteza resultante do processo de medida, assim como a presença de impurezas no próprio surfactante utilizado, o valor da CMC foi considerado de $4,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o tensoativo A336 e $3,2 \cdot 10^{-2} \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ para A175. Ambos foram determinados em solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 3,5, e temperatura de 25 ± 1 °C.

As voltametrias lineares mostraram que o processo de redução é controlado pelo transporte de massa do oxigênio dissolvido à superfície do eletrodo e dependem da concentração dos surfactantes.

Outro fator importante, observado nos voltamogramas, é que a separação entre as duas etapas de redução do oxigênio é de 700 mV, mas somente para o A336, enquanto que para o A175, essa separação esteve entre 300 a 400 mV. Também foi observado que o aumento da

velocidade de rotação do eletrodo levou a um aumento significativo nos valores de corrente limite devido ao melhoramento do transporte da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo

Verificou-se que a melhora dos valores de corrente limite está intimamente relacionada à concentração do surfactante, atingindo seu máximo na região da CMC para ambos. A linearidade apresentada pelos gráficos de Levich, certificou o controle por transporte de massa que ocorre neste processo.

Também foram obtidos os valores do coeficiente de difusão do O_2 para as diferentes concentrações dos surfactantes. Assim, foi obtido valor de $9,27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando utilizado o A336 e $11,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o A175, superando ao já encontrado para o mesmo processo.

Os ensaios de eletrogeração de peróxido de hidrogênio mostraram-se efetivo e dependente da concentração do surfactante utilizado. Obtendo um máximo de $521,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 para as concentrações de $1,0 \cdot 10^{-5}$ e $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de A336, justamente a região de sua CMC. Todavia, para o A175, o máximo registrado foi de $471,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 para a menor concentração do tensoativo e um valor de $353,25 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 em sua CMC, mostrando que a utilização deste não é tão viável quando utilizado o A336.

Na cinética de ordem zero, os coeficientes aparentes de velocidade de reação mostraram que os maiores valores para o processo que utilizou o A336 estão localizados na região de sua CMC, formando um gráfico que lembra uma parábola com a concavidade para baixo, apresentando um ponto de máximo, enquanto que para o A175 ocorre um decaimento linear conforme cresce a concentração do tensoativo na faixa de concentração estudada.

Os valores de consumo energético avaliados mostraram-se baixos, apresentando um máximo de $4,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ e um mínimo de $3,3 \text{ kWh kg}^{-1}$. A eficiência de corrente esteve entre 63 a 75 %, valores considerados ótimos.

Quando considerado o preço de mercado do kWh, obteve-se um custo de R\$ 1,03 por quilograma de peróxido produzido quando utilizado o surfactante A336 na região de sua CMC, ou seja, na concentração compreendida em $4,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

O baixo custo da eletrogeração de H_2O_2 em meio de A336 torna o processo viável para a aplicação deste processo na degradação de efluentes orgânicos em solução ácida. O processo pode ser efetivado quando acoplado ao reagente de Fenton ou com a incidência de luz UV. O processo pode ser considerado promissor para a aplicação em grande escala devido ao seu baixo custo.

Referências Bibliográficas

- [1] Menek, N.; Eren, E. and Topçu S.; "Kinetic investigation of an azo dye oxidation by hydrogen peroxide in aqueous surfactant solution"; *Dyes Pigments*, **2006**; 68 (2-3); p. 205-210.
- [2] Reish, M.S., "High demand, low price hurt hydrogen-peroxide producers", *Chem. & Eng. News*, **1995**, 73, p. 15 e 16.
- [3] Ragnini, C.A. R.; "Desenvolvimento e Otimização de reatores com eletrodos tridimensionais para eletrogeração de H₂O₂", *Tese (Doutorado)*, Unicamp, **2001**.
- [4] Gyenge, E. L.; Oloman, C. W.; "The surfactant-promoted electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide - Reactor engineering aspects"; *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152 (3), p. D42 - D53.
- [5] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; "Photochemical processes for water-treatment"; *Chemical Review*, **1993**, 9 (3), p. 671-698.
- [6] Bockris, J. O'M; Srinivasan, S.; "Fuel Cells: their electrochemistry"; Mc Graw-Hills, **1969**, p. 437.
- [7] Southapton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood, **1990**, p. 243.

- [8] Ragnini, C. A. R.; Di Iglia, R.; Bertazzoli, R. "Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio"; *Quim. Nova*, **2001**, *24*(2), p. 252–256.
- [9] Brillas, E.; Bastida, R. M.; Llosa, E.; Casado, C.; "Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste-water treatment using a carbon-PTFE o-2-fed cathode"; *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142* (6), p. 1733-1741.
- [10] Brillas, E.; Mur, E.; Casado, J.; "Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O-2-fed cathode"; *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143* (3), p. L49-L53.
- [11] Brillas, E.; Saudela, R.; Casado, J.; "Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode"; *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144* (7), p. 2374-2379.
- [12] Alvarez-Gallegos, A.; Pletcher, D.; "The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions"; *Electrochim. Acta*, **1998**, *44* (5), p. 853-861.
- [13] Alvarez-Gallegos, A.; Pletcher, D.; "The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents"; *Electrochim. Acta*, **1999**, *44* (14), p. 2483-2492.
- [14] Gyenge, E. L.; Oloman, C. W.; "Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system. Part I: Emulsion structure, electrode kinetics and batch electrolysis", *J. Appl. Electrochem.*, **2003**, *33*, p. 655-663.
- [15] Gyenge, E. L.; Oloman, C. W.; "Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system. Part II: Experiments in flow-by fixed-bed electrochemical cells with three-phase flow", *J. Appl. Electrochem.*, **2003**, *33*, p. 665-674.

- [16] Gyenge, E. L.; Oloman, C. W.; "Influence of surfactants on the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide in acid and alkaline electrolytes", *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, p. 233-243.
- [17] Kwan, C. Y.; Chu, W.; "Reaction mechanism of photoreduction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in surfactant micelles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, p. 1645-1651.
- [18] Rusling, J. F.; "Controlling electrochemical catalysis with surfactant microstructures", *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 75-81.
- [19] McIntire, G. L.; "Electrochemistry in micelles"; *Am. Lab.*, **1986**, *18 (173)*, p. 173-180.
- [20] Goyal, R. N.; Jain, N.; Gupta, P.; "Electrochemical studies of 1,3,7,9-tetramethyluric acid in aqueous and micellar media", *Colloid Surf.*, **1999**, *44(6)*, p. 239-247.
- [21] Badellino, C.; "Controle Eletroquímico de Herbicida em Soluções Aquosas: Estudo da Degradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético"; *Dissertação (Mestrado)*, Unicamp, **2006**.
- [22] Maniasso, N.; "Ambientes micelares em química analítica", *Quim. Nova*, **2000**, *24(1)*, p.87-93
- .
- [23] Nitschke, M.; Pastore, G. M.; "Biosurfactantes: propriedades e aplicações"; *Quim. Nova*, **2002**, *25(5)*, p. 772-776.
- [24] Catalog of Organics and Fine Chemicals; Acros Organics; **2002/03**, p.60.
- [25] Kubota, L. T.; Fernandes, J. C. B.; Rover, L. Jr.; Oliveira, G. N.; "Determination of acetylsalicylic acid by FIA-potentiometric system in drugs after on-line hydrolysis", *Talanta*, **1999**, *50*, p. 661-667.

[26] Lucchesi, A. M; Marzorati, L.; “Catálise de transferência de fase”, *Quim. Nova*, **2000**, *23*(5), p. 641-652.

[27] <http://www.cognis.com> – Último acesso em 04/01/2007.

[28] Oloman, C.; Watkinson, A. P.; “Hydrogen-peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors”; *J. Appl. Electrochem.*, **1979**, *9*(1), p. 117-123.

[29] Oloman, C.; “Trickle bed electrochemical reactors”; *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*(11), p. 1885-1892.

[30] Davison, J. B.; Kacsir, J. M.; Peecelanders, P. J.; Jasinski, R.; “A voltammetric investigation of oxygen reduction in a trickle bed cell using graphite chip and RCV cathodes”; *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*(7), 1497-1501.

[31] Kalu, E. E.; Oloman, C.; “Simultaneous electrosynthesis of alkaline hydrogen-peroxide and sodium-chlorate”; *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, *20*, p. 932-940.

[32] De Leon, C. P.; Pletcher, D.; “Removal of formaldehyde From Aqueous-Solutions Via Oxygen Reduction using a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell”; *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, *25*(4), p. 307-314.

[33] Elmaleh, S.; Drogui, P.; Rumeau, M.; Bernard, C.; Rambaud; “A. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection”; *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, p. 877-882.

[34] Do, J-S.; Chen, C-P.; “*In situ* oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide”; *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(6), p. 1632-1637.

- [35] Do, J-S.; Chen, C-P.; “*In situ* oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites”; *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, *24*(9), p. 936-942.
- [36] Brillas, E.; Mur, E.; Sauleda, R.; Sanches, L.; “Aniline mineralization by AOPs: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes”; *Appl. Cat. B-Environmental*, **1998**, *16*(1), p. 31-42.
- [37] Brillas, E.; Banos, M. A.; Camps, S.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; “Catalytic effect of Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode”; *N. J. Chem.*, **2004**, *28*(2), p. 314-322.
- [38] Brillas, E.; Cabot, P. L.; Rodríguez, R. A.; Arias, C.; Garrido, J. A.; Oliver, R.; “Degradation of the herbicide 2,4-DP by catalyzed ozonation using the $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$ system”; *Appl. Cat. B-Environmental*, **2004**, *51*(2), p. 117-127.
- [39] Da Pozzo, A.; Di Palma, L.; Merli, C.; Petrucci, E.; “An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide”; *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, *35*(4), p. 413-419.
- [40] Harrington, T.; Pletcher, D. “The removal of low levels of organics from aqueous solution using Fe^{2+} and hydrogen peroxide formed *in situ* at gas diffusion electrodes”; *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*(8), p. 2983-2989.
- [41] Foller, P.C.; Bombard, R.; “Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen”; *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, *25*(7), p.613-627.
- [42] Kwan, C. Y.; Chu, W.; "Reaction mechanism of photoreduction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in surfactant micelles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, p. 1645-1651.

[43] Menek, N.; Eren, E. and Topçu S.; "Kinetic investigation of an azo dye oxidation by hydrogen peroxide in aqueous surfactant solution"; *Dyes Pigments*, **2006**, 68 (2-3), p. 205-210.

[44] Shaw, J. D.; "Introdução à química dos colóides e superfícies", Ed. E. Blucher, **1975**, p. 53-58.

[45] Diaz Garcia, A. E.; Sanz-Medel, A.; "Dye-surfactant interactions: a review", *Talanta*, **1986**, 33(3), p. 255-264.

[46] www.cpf1.com.br – Último acesso em 12/01/2007.