



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Oxidação dos herbicidas Diuron e Alaclor através de processos eletroquímicos
oxidativos avançados utilizando ânodos: Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Pt e BDD”.

Angelo Ricardo Fávaro Pipi

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências para
a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2014



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Oxidação dos herbicidas Diuron e Alaclor através de processos eletroquímicos
oxidativos avançados utilizando ânodos: Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Pt e BDD”.

Angelo Ricardo Fávaro Pipi

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências para
a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientadora: Prof. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade

RIBEIRÃO PRETO -SP

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Pipi, Angelo Ricardo Fávaro

Oxidação dos herbicidas Diuron e Alaclor através de processos eletroquímicos oxidativos avançados utilizando ânodos: Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Pt e BDD. Ribeirão Preto, 2014.

131 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: De Andrade, Adalgisa Rodrigues.

1. Herbicidas. 2. Processos eletroquímicos oxidativos avançados. 3. Ânodos dimensionalmente estáveis. 4. Tratamento de água.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe que enquanto viva sempre exaltava minha capacidade e força de vontade fazendo com que eu não desistisse dos meus sonhos. E minha querida irmã Elaine Fávaro Sabino por ter me apoiado durante esses 4 anos da forma mais presente, mesmo quando estava distante, verdadeira, sincera e carinhosa possível!

AGRADECIMENTOS

Bom, quatro anos se passaram e quantas pessoas extremamente especiais eu conheci durante esse período. Difícil lembrar de todas mas tentarei fazer isso nessas linhas que me cabem.

Primeiramente agradecer a Deus, que se fez presente em todos os momentos, que me deu forças para não desistir e que me capacitou de maneira fiel para realização deste trabalho.

A minha amada mãe, Elisa, que enquanto esteve presente soube me amar de forma incondicional. A sua falta durante este doutorado foi enorme, mas sei que do céu você intercedia junto a Deus para que tudo fosse realizado da melhor forma possível. Obrigado por ter me ensinado valores da vida que jamais esquecerei.

A minha querida irmã, Elaine, que esteve presente em todos os momentos da realização deste trabalho. Obrigado por ter me ouvido quando precisei desabafar, me feito rir quando queria chorar, por ter me motivado quando queria desistir e acima de tudo por estar sempre do meu lado nos momentos tristes e felizes.

A meu pai, minha irmã Viviane e meus amados sobrinhos, Kaian, Igor e Luana.

A minha querida orientadora Prof. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade pela orientação, paciência, dedicação, amizade e acima de tudo por ter acreditado em mim e me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química que de alguma forma contribuíram para meu crescimento como pessoa e profissional.

Aos meus queridos amigos de laboratório!! Ah... como esquecer dessas pessoas tão especiais. Minha amiga Layciane por toda paciência nas horas em que eu estava mais irritado e chato, por ser confiante, por se preocupar comigo e estar sempre ao meu lado, sei que esta amizade durará para sempre! Ao Sidney (Neto) e Rodrigo (Xyz) por todas as risadas, momentos de lazer e por me ajudarem tanto no laboratório e fora dele, sentirei muita falta de vocês amigos.

Minha querida amiga Fabiana Purgato, por toda ajuda concedida, pela preocupação e zelo por mim e poder sentir a Helena chutar a sua barriga foi muito especial! Franciane Pinheiro Cardoso que foi a primeira a me aguentar no laboratório quando cheguei perdido na USP, muito obrigado pela ajuda. Aos meus amigos Thiago dos Santos Almeida, Livia Martins da Palma, Laís Crepaldi, Paula Fenga, e todos os outros amigos que já não estão mais no laboratório mas que tive a alegria de conhecer, André Stoppa, Ana Carolina Aguiar, Carlos Vasques Pereira, Élen Rufino, Raquel Suda entre outros. Também gostaria de agradecer aos amigos que fiz de outros laboratórios e que hoje já são professores: Andréa Rodrigues Chaves, bem que você falava que eu iria terminar este doutorado, obrigado por tudo! Bruno J. G. Silva, obrigado pela paciência para me ensinar tudo sobre cromatografia e me socorrer quando o HPLC dava algum probleminha. Juliane Forti, obrigado pela amizade verdadeira, carinho, pelas palavras de incentivo e ajuda, sentirei saudades. Ana Paula Ramos obrigado pelos momentos de descontração e alegria.

Muchas gracias a mis amigos especiales de la UB (Universitat de Barcelona) Abdoulaye Thiam, Abdellatif El Ghenymy, Griselda Caballero, Nacho Sirés, Sergi Garcia, profesora Rosa y Concha y al profesor Enric Brillas por aceptarme en el laboratorio donde he aprendido muchas cosas fundamentales a mi formación profesional. Gracias por todo, jamás os olvidaré! Ni me olvidaré de Barcelona y Catalunya! E duas amigas brasileiras que tive a oportunidade de trabalhar lá em Barcelona: Aline Sales e Eliane Cavalcanti.

A todos os meus amigos de São José do Rio Preto (que são muitos), muito obrigado pelo carinho e preocupação comigo durante esses anos, vocês são família!

E aos meus amigos de Bebedouro, em especial a Fabrícia, Beia, Gabriela, Anderson e Tânia.

A todos os meus amigos de Ribeirão Preto, que durante esses quatro anos tive a sorte de conhecer, em especial a Marina Muniz e André Sousa, vocês são muito especiais pra mim e foram peças fundamentais para a conquista de mais esta etapa na minha vida.

A todos os funcionários da USP – Ribeirão Preto (secretárias, técnicos de laboratório, motoristas, setor de limpeza, zeladoria, biblioteca, etc.).

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pela bolsa de doutorado (Processo: 2010/08588-9) e bolsa BEPE de um ano na Universitat de Barcelona (Processo: 2012/00736-4) a mim concedida.

“O segredo da sabedoria, do poder
e do conhecimento é a humildade”.
(Ernest Hemingway)

RESUMO

A degradação do herbicida Diuron comercial (Nortox SA) foi realizada utilizando os ânodos $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($x = 0,3; 0,5$ e $0,7$). A investigação da degradação foi conduzida na presença e na ausência de cloreto. O estudo da remoção do herbicida em função da densidade de corrente na ausência de cloreto rendeu remoções de 41 e 49% de demanda química de oxigênio (DQO) e remoções de 10 e 14% de carbono orgânico total (COT) a 100 mA cm^{-2} , respectivamente. Mantendo-se o tempo de eletrólise constante (4 h), a composição do ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ foi determinada como a mais ativa para remoção do Diuron e seus subprodutos. Com a adição de cloreto, a taxa de degradação dobrou, e obteve-se 100% de remoção de DQO para o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

O herbicida Alaclor foi totalmente mineralizado por diferentes processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs), empregando célula eletroquímica em escala de bancada (100 mL) equipada com cátodo de difusão de ar capaz de eletrogerar H_2O_2 e ânodos de Pt e diamante dopado com boro (BDD). O melhor desempenho para o tratamento de 100 mL de solução Alaclor $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ durante 360 min, foi obtido por meio do processo fotoeletro-Fenton (FEF) empregando ânodo de BDD na presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} . De acordo com as análises de CG-MS, a etapa de degradação do Alaclor envolveu quatro vias diferentes de reação (desalquilação, ciclização, cisão da ligação R-N e hidroxilação), resultando em nove subprodutos que, em seguida, levaram ao surgimento de ácidos carboxílicos que foram detectados. Diferentes quantidades de íons nitrogenados (NH_4^+ e NO_3^-) e clorados (Cl^- , ClO_3^- e ClO_4^-) foram acumulados nas soluções finais da degradação, dependendo do ânodo e da corrente aplicada.

O herbicida Diuron ($0,185 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0), foi tratado também por diferentes PEOAs, como oxidação anódica com H_2O_2 eletrogerado (OA- H_2O_2), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton empregando luz UVA (FEF) ou FEF empregando luz solar (FEFS). Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica em escala de bancada (100 mL) e em seguida testes em uma planta pré-piloto (2,5 L). Nos experimentos com célula eletroquímica em escala de bancada, o tratamento FEF empregando ânodo de BDD foi o método mais potente, produzindo 93% de mineralização após 360 min a 100 mA cm^{-2} . Na planta de fluxo pré-piloto, o processo FEFS atingiu uma porcentagem de mineralização máxima de 70% a 100 mA cm^{-2} . Os ácidos oxálico e oxâmico foram detectados como os ácidos carboxílicos finais e íons amônio e cloreto também foram encontrados, onde o último íon foi parcialmente convertido em íons clorato e perclorato na superfície do ânodo de BDD.

ABSTRACT

Commercial herbicide Diuron solution (Nortox SA) was degraded using Ti/Ru_xTi_(1-x)O₂ and Ti/Ir_xTi_(1-x)O₂ (x = 0.3, 0.5, and 0.7) anodes. Degradation was investigated in the presence and in the absence of chloride. In the absence of chloride, herbicide removal yielded 41 and 49% COD (chemical oxygen demand) removal, and 10 and 14% TOC (total organic carbon) removal at 100 mA cm⁻², respectively. For a constant electrolysis time (4 h), Ti/Ru_{0.7}Ti_{0.3}O₂ anode composition removed Diuron and its byproduct the most actively. Addition of chloride doubled the removal ratio, and the Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode afforded 100% COD removal.

Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) quickly degraded and even totally mineralized the herbicide Alachlor in electrochemical cells equipped with a carbonaceous air-diffusion cathode that was able to electrogenerate H₂O₂ and with a Pt or boron-doped diamond (BDD) anode. The photoelectron-Fenton (PEF) process with BDD in the presence of 0.5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ performed the best in Alachlor solutions treatment (100 mL, 0.60 mmol L⁻¹, 360 min.). According to GC-MS analyses, Alachlor degradation involved four different reaction pathways (dealkylation, cyclization, R-N bond cleavage and hydroxylation), to give nine byproducts, including the detected carboxylic. Different amounts of nitrogenated (NH₄⁺ and NO₃⁻) and chlorinated (Cl⁻, ClO₃⁻ and ClO₄⁻) ions accumulated in the final solutions depending on the anode and the applied current.

The herbicide Diuron (0.185 mmol L⁻¹ and pH 3.0) was treated using different EAOPs like anodic oxidation with electrogenerated H₂O₂ (AO-H₂O₂), electro-Fenton (EF), UVA photoelectro-Fenton (PEF), and solar PEF (SPEF). Experiments were performed in 100 mL electrochemical cells, and in a 2.5 L pre-pilot flow plant. In the electrochemical cells, the PEF treatment with BDD was the most potent, yielding 93% mineralization after 360 min at 100 mA cm⁻². In the pre-pilot flow plant, the SPEF process furnished maximum mineralization of 70% at 100 mA cm⁻². Oxalic and oxamic acids were detected as final carboxylic acids. Ammonium and chloride ions were also released; the latter ion was partially converted into chlorate and perchlorate ions at the BDD surface.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	vi
I – INTRODUÇÃO	1
1. Pesticidas e herbicidas	1
2. Os pesticidas e a preocupação ambiental	2
3. Herbicida Diuron	2
4. Herbicida Alaclor	5
5. Métodos de tratamento:	7
5.1. Método de Separação	8
5.2. Método de Transformação	9
5.2.1. Método Clássico de oxidação química.	9
5.2.2. Método Biológico	11
5.2.3. Método de Incineração	12
5.2.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	12
5.2.4.1. POAs utilizando H ₂ O ₂	14
5.2.4.2. POAs utilizando O ₃	17
5.2.4.3. Fotocatálise.....	18
5.2.4.4. Processos de oxidação úmida.....	20
5.2.4.5. Tecnologias de Ultrassom	20
5.2.5. Processo Eletroquímico de Oxidação	21
5.2.5.1. Processo de oxidação anódica	23
5.2.5.2. Processo Eletroquímico de Oxidação Avançada (PEOA).....	27
II - OBJETIVO	32
III – MATERIAIS E MÉTODOS	33

1. Reagentes empregados	33
2. Preparação dos eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$	34
3. Preparação das soluções precursoras	34
4. Padronização das resinas precursoras por gravimetria	36
5. Pré-tratamento dos suportes de titânio utilizados na preparação dos eletrodos de $Ti/Ru_xTi_{(1-x)}O_2$ e $Ti/Ir_xTi_{(1-x)}O_2$	36
6. Deposição da camada de óxidos sobre o suporte metálico de titânio e preparação do eletrodo de trabalho	37
7. Caracterização morfológica e composicional	39
8. Estudos de caracterização eletroquímica e condicionamento dos eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$	39
9. Caracterização química da degradação do Diuron comercial por oxidação anódica empregando ADEs	40
9.1. Demanda química de oxigênio (DQO)	41
9.2. Carbono orgânico total (COT)	41
9.3. Cromatografia	42
9.4. Espectrofotometria (UV-vis)	43
10. Célula eletroquímica e planta pré-piloto empregada no tratamento do herbicida Alaclor e Diuron nos processos de OA, EF, FEF e FEFS	43
11. Cátodos e ânodos empregados nos processos de OA, EF, FEF e FEFS	46
12. Montagem da célula eletroquímica empregada nos estudos de degradação do Alaclor e Diuron nos sistemas de OA, EF, FEF	48
13. Planta pré-piloto empregada nos estudos de degradação do herbicida Diuron no sistema OA, EF e FEFS	49
14. Parâmetros utilizados para avaliar a oxidação dos contaminantes	50
14.1. Carbono Orgânico Total (COT)	50
14.2. Cálculo da eficiência de corrente de mineralização (ECM)	50
14.3. Determinação de H_2O_2 eletro gerado por complexação com Ti(IV)	51

14.4. Análises de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS).....	52
14.5. Análises de cromatografia em fase reversa e de exclusão iônica	53
14.6. Análises de cromatografia iônica.....	54
14.7. Análises dos íons NO_3^- e NH_4^+	55
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
1. Estudos da degradação do Diuron comercial empregando ADEs.....	56
1.1. Estudos da estrutura e morfologia dos eletrodos $\text{Ti}/\text{M}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$	56
1.1.1. Estudos de espectroscopia dispersivas de Raios-X (EDX)	56
1.1.2. Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
1.2. Condicionamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho.....	60
1.3. Caracterização eletroquímica dos ADEs	61
1.4. Estudo da degradação de uma solução de Diuron comercial:	64
1.4.1. Estudos variando a densidade de corrente:.....	64
1.4.2. Estudos das diferentes composições dos eletrodos	66
1.4.3. Estudos da formação de possíveis subprodutos após eletrólise:.....	67
1.5. Estudo da degradação do Diuron na presença de cloreto:	69
1.5.1. Estudos da degradação da solução de Diuron comercial na presença de cloreto nos eletrodos de $\text{Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ e $\text{Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$:.....	71
1.5.2. Estudos da formação de possíveis subprodutos após eletrólise na presença de cloreto:.....	73
1.6. Estudo do gasto energético do processo eletroquímico	78
2. Estudos da degradação do Alacor (95% de pureza) empregando PEOAs em escala de bancada.....	79
2.1. Cinética de degradação do Alaclor	80
2.2. Estudos da mineralização do Alacor.....	85
2.3. Rota de degradação proposta para o herbicida Alaclor	92

2.4. Estudos dos possíveis ácidos carboxílicos formados como produtos intermediário da degradação do herbicida Alaclor	94
2.5. Estudos dos íons inorgânicos formados após eletrólise do herbicida Alaclor	96
3. Estudos da degradação do Diuron (98% de pureza) empregando PEOAs em escala de bancada e planta pré-piloto	98
3.1. Estudos da degradação de Diuron em escala de bancada	99
3.2. Estudos de mineralização do Diuron na planta pré-piloto	101
3.3. Estudos da cinética de degradação do Diuron e a formação de ácidos carboxílicos e íons inorgânicos	105
V - CONCLUSÃO	112
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.- Composição dos eletrodos utilizados nos estudos eletroquímicos na oxidação do herbicida.....	34
Tabela 2 – Concentração final das resinas precursoras.....	36
Tabela 3 - Massa teórica e experimental de cada composição eletródica.....	38
Tabela 4 - Composição nominal e experimental dos recobrimentos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$ preparados por MPP.....	57
Tabela 5 - Carga anódica voltamétrica para cada composição eletródica.	63
Tabela 6 – Análise do estudo cromatográfico para os eletrodos $Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O_2$ e $Ti/Ir_{0,21}Ti_{0,79}O_2$ nas diferentes densidades de corrente aplicada nas eletrólise de Diuron (50 ppm).....	77
Tabela 7 - Porcentagem de remoção do COT, eficiência de corrente de mineralização e consumo de energia por unidade do COT determinado após 240 minutos de degradação de 2,5 L de uma solução de Diuron $0,185\text{ mmol L}^{-1}$, eletrólito suporte $0,05\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH 3,0, por diferentes PEOAs.....	104
Tabela 8 – Tabela dos valores de remoção do COT para os dois herbicidas estudado neste trabalho em diferentes processos com densidade de corrente fixa em 100 mA.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do herbicida Diuron.	3
Figura 2 – Rota de degradação do herbicida Diuron de acordo com a literatura.....	4
Figura 3 - Estrutura molecular do herbicida Alaclor.	5
Figura 4 - Rota de degradação do herbicida Alaclor de acordo com Katsumata et al.	7
Figura 5 – Esquema representativo da fotoativação do semicondutor.....	19
Figura 6 - Esquema representando a eletrólise direta. (adaptado da referência 73).....	22
Figura 7 - Esquema representando a eletrólise indireta (adaptado da referência 73).....	22
Figura 8 – Esquema generalizado da conversão eletroquímica, combustão eletroquímica dos compostos orgânicos com desprendimento de oxigênio simultâneo: descarga de água e formação de radical hidroxila e transição de O a partir do $\cdot\text{OH}$ para a estrutura do ânodo de óxido.....	26
Figura 9 - Modelo da placa de titânio usada como suporte dos eletrodos.	37
Figura 10 - Representação final do eletrodo de trabalho.	39
Figura 11 - Representação da célula eletroquímica empregada para os ânodos $\text{Ti}/\text{M}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$	40
Figura 12 – Imagem da célula eletroquímica utilizada nas eletrólises para os processos de OA, EF, FEF e FEFS.	44
Figura 13 - Esquema representando a planta pré-piloto empregada para o processo FEFS. (1) compartimento de filtro-prensa da célula eletroquímica (esquematizado na Figura 10) (2) potenciostato, (3) foto reator solar, (4) reservatório, (5) bomba peristáltica, (6) medidor de fluxo, (7) trocadores de calor.	45
Figura 14 – Representação esquemática do compartimento de filtro prensa da célula eletroquímica.	45
Figura 15 – Esquema representativo do cátodo de carbono-PTFE usado em escala de bancada.	47
Figura 16 - Representação da célula eletroquímica empregando como ânodo, um eletrodo de BDD ou Pt e como cátodo um eletrodo de carbono-PTFE de difusão de ar.	48
Figura 17 - Micrografia do filme das seguintes composições experimentais: (A) $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ (C) $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,49}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_2$ – ampliação 1000 vezes.....	59
Figura 18 - Micrografia do filme das seguintes composições experimentais: (A) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_2$ (C) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,60}\text{Ti}_{0,40}\text{O}_2$ – ampliação 1000 vezes.	60

Figura 19 - Voltamogramas cíclico da composição $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (—) antes e (---) depois da realização do condicionamento eletroquímico ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ hora}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (Na_2SO_4 , pH 3, $\mu = 1,5$)).	61
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos em função da composição anódica dos eletrodos de óxido de rutênio ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3)).	62
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos em função da composição anódica dos eletrodos de óxido de irídio ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3)).	63
Figura 22 - Porcentagem de degradação (DQO e COT) em função da densidade de corrente (25, 50 e 100 mA cm^{-2}) em solução Diuron comercial 50 ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$))	65
Figura 23 - Porcentagem de degradação de DQO e COT em função das diferentes composições de eletrodos $\text{Ti/M}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ em solução Diuron 50 ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) $I = 100 \text{ mA cm}^{-2}$).	67
Figura 24 - (a) Espectros de UV-vis da solução Diuron comercial 50 ppm antes e após 4 horas de eletrólise, (b) cromatograma da solução de Diuron 50 ppm antes e após 4 horas de eletrólise. (solução Diuron 50ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$), $I = 100 \text{ mA cm}^{-2}$).	68
Figura 25 - Porcentagem de degradação de DQO e COT em função da densidade de corrente (25, 50 e 100 mA cm^{-2}) para os eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ em solução Diuron 50 ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) e $\text{NaCl } 1000 \text{ mg L}^{-1}$).	72
Figura 26 - Cromatogramas antes e depois de 4 horas de eletrólise da solução Diuron comercial 50 ppm aplicando diferentes densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm^{-2}) para o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ em solução Diuron 50 ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) e $\text{NaCl } 1000 \text{ mg L}^{-1}$).	74
Figura 27 - Cromatogramas antes e depois de 4 horas de eletrólise da solução Diuron comercial 50 ppm aplicando diferentes densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm^{-2}) para o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ em solução Diuron 50 ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) e $\text{NaCl } 1000 \text{ mg L}^{-1}$).	75
Figura 28 - Espectros na região do UV-vis antes e após 4 horas de eletrólise da solução Diuron comercial 50 ppm: (a) $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (b) $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) e $\text{NaCl } 1000 \text{ mg L}^{-1}$ e $I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$).	78
Figura 29 - (a) Cinética de degradação de 100 mL de solução Alaclor $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a pH 3,0 empregando ânodo de Pt e densidade de corrente de 100 mA nos métodos: (○) Oxidação anódica com eletrogeração de H_2O_2 (OA- H_2O_2), (□) eletro-Fenton	

(EF) e (Δ) fotoeletro-Fenton (FEF). (b) Análise cinética dos dados acima, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para o Alaclor.82

Figura 30 - Cinética de degradação de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 empregando ânodo de BDD (a) 100 mA e (b) 300 mA. Métodos: (\circ) Oxidação anódica com eletrogeração de H₂O₂ (OA-H₂O₂), (\square) eletro-Fenton (EF) e (Δ) fotoeletro-Fenton (FEF). Os gráficos inseridos mostram a análise correspondente a cada processo, assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem para o herbicida.84

Figura 31 - (a) decaimento do COT e (b) eficiência de corrente da mineralização versus o tempo de eletrólise para a degradação de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 usando ânodo de Pt e densidade de corrente 100 mA. Método: (\circ) AO-H₂O₂, (\square) EF e (Δ) FEF.86

Figura 32 - (a) decaimento de COT em função do tempo de eletrólise e (b) remoção de COT e (c) eficiência de corrente de mineralização versus a carga específica consumida para o tratamento de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 utilizando ânodo de BDD. Método: (\circ , \bullet) OA-H₂O₂, (\square , \blacksquare) EF e (Δ , \blacktriangle) FEF. Densidades de corrente aplicada: (\circ , \square , Δ) 100 mA e (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) 300 mA.88

Figura 33 – Efeito da concentração do substrato em (a) remoção de COT e (b) eficiência de corrente de mineralização com o tempo de eletrólise para o processos FEF de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 utilizando ânodo de BDD a 100 mA e 25 °C. Concentração inicial de Alaclor: (∇) 0,18 mmol L⁻¹, (\diamond) 0,36 mmol L⁻¹ and (Δ) 0,60 mmol L⁻¹.90

Figura 34 - Decaimento de COT de 100 mL de solução de Alaclor em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ de eletrólito suporte com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ a pH 3.0 utilizando ânodo de BDD a 100 mA e 25 °C por meio de um processo de EF fotoassistido. Primeiramente o tratamento EF foi aplicado durante 150 minutos, seguido por exposição apenas de luz UVA 6 W até 360 min.91

Figura 35 – Sequência de reação proposta para a degradação inicial do herbicida Alaclor em meio aquoso ácido por PEOAs. Os produtos de oxidação foram detectados por GC-MS.93

Figura 36 – Evolução da concentração do ácido (a) oxálico e (b) oxâmico durante os estudos de degradação 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 utilizando ânodo de BDD a 100 mA e 25 °C. Método: (\circ) OA-H₂O₂, (\square) EF e (Δ) FEF.96

Figura 37 – Concentração dos íons clorado formados durante o processo FEF versus o tempo de degradação de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L ⁻¹ em 0,05 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a pH 3,0, densidade de corrente 100 mA e 25 °C. Usando ânodo de Pt: (■) íon Cl ⁻ . Usando ânodo de BDD:(■) íon Cl ⁻ , (■) íon ClO ₃ ⁻ , (■) íon ClO ₄ ⁻ e (■) a soma de todos os íons clorado.	98
Figura 38 – Diminuição do COT versus tempo de eletrólises para o tratamento de 100 mL de 0,185 mmol L ⁻¹ de solução de Diuron em 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ a pH 3.0 e temperatura de 25 °C. Método: (○,●) OA-H ₂ O ₂ (□,■) EF e (△,▲) FEF. Empregando ânodos de (a) Pt e (b) BDD. Densidade de corrente: 33.3 mA cm ⁻² (○,□,△) e 100 mA cm ⁻² (●, ■, ▲).	101
Figura 39 - (a) remoção de COT, (b) eficiência de corrente de mineralização e (c) consumo de energia por unidade de COT versus tempo de eletrólise para o tratamento de 2,5 L de solução Diuron 0,185 mmol L ⁻¹ em 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ a pH 3.0 e temperatura de 25 °C usando uma planta pré-piloto contendo um único compartimento empregando ânodo de BDD e cátodo de difusão de ar a 100 mA cm ⁻² e vazão de 200 L h ⁻¹ . Método: (○) OA-H ₂ O ₂ , (□) EF e (◇) FEFS.	103
Figura 40 – Concentração de Diuron versus tempo de eletrólise nas mesmas condições descritas na Figura 39. (a) (○) processo de OA-H ₂ O ₂ e (b), (□) processo EF e (◇) FEFS. Gráficos inseridos mostram as análises de cinética assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para o Diuron.	106
Figura 41 – Evolução da concentração de (a) ácido oxálico e (b) ácido oxâmico detectados durante os processos (○) OA-H ₂ O ₂ , (□) EF and (◇) FEFS de 2.5 L de solução Diuron 0,185 mmol L ⁻¹ sobre as mesmas condições experimentais da Figura 39.	108
Figura 42 – Concentração dos íons clorados formados versus o tempo de eletrólise, onde (●) íons Cl ⁻ , (◆) íons ClO ₃ ⁻ e (▼) íons ClO ₄ ⁻ detectados durante processos FEFS na planta pré-piloto com 2,5 L de solução Diuron 0,185 mmol L ⁻¹ e sobre as mesmas condições experimentais da Figura 39.	109

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

DQO	demanda química de oxigênio
DBO	demanda biológica de oxigênio
COT	carbono orgânico total
PEOA	processo eletroquímico oxidativo avançado
BDD	boron doped diamond
FEF	fotoeletro-Fenton
EF	eletro-Fenton
FEFS	fotoeletro-Fenton solar
OA-H ₂ O ₂	oxidação anódica com H ₂ O ₂ eletrogerado
UV	ultravioleta
BV	banda de valência
BC	banda de condução
ADE	ânodos dimensionalmente estáveis
DSA [®]	dimensionally stable anodes
POA	processo oxidativos avançado
ECS	eletrodo de calomelano saturado
RDH	reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	reação de desprendimento de oxigênio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
EDX	espectroscopia dispersiva de Raios-X
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
PTFE	politetrafluoretileno
ECM	eficiência de corrente de mineralização
CG-MS	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

I – INTRODUÇÃO

1. Pesticidas e herbicidas:

Com o grande crescimento populacional, para atender à necessidade da produção de alimentos, há tempos tem sido necessária a utilização de pesticidas na agricultura. Atualmente é difícil imaginar a produção de alimentos sem o uso de pesticidas, pois tais produtos melhoram e aumentam a produtividade agrícola, podendo, eventualmente, diminuir os preços dos alimentos e da mão-de-obra.

Denominam-se pesticidas todas as substâncias de origem natural ou sintética utilizadas no controle e/ou na eliminação ou diminuição de pragas (insetos, ervas daninhas, etc.), as quais acarretam prejuízos na produção de alimentos, ou transferem enfermidades aos seres humanos e a outros organismos ¹. Dentre os pesticidas, os inseticidas, herbicidas e fungicidas estão classificados entre as mais perigosas substâncias tóxicas ². Os pesticidas são os principais contaminantes utilizados na agricultura ³.

Herbicidas são substâncias químicas que possuem a finalidade de controlar ou matar plantas daninhas que se desenvolvem juntamente com a cultura desejada ¹. Os herbicidas representam o maior grupo de substâncias químicas usadas como agentes protetores das plantas ⁴, são frequentemente empregados para matar ervas daninha sem causar prejuízo à vegetação desejável, por exemplo, para eliminar fumo em folhas largas de gramados sem matar a grama. O uso agrícola de herbicidas substituiu a ação humana e mecânica de capina em países desenvolvidos, tendo reduzido enormemente o número de pessoas empregadas na agricultura. Os herbicidas são também utilizados para eliminar plantas indesejáveis das margens de estradas e ferrovias e para marcar corretamente as linhas das trilhas, e às vezes, para desfolhar regiões inteiras ⁵. O uso de herbicidas no mundo aumentou dramaticamente durante as últimas duas décadas e conseqüentemente levou a um aumento da preocupação sobre o destino dessas substâncias no meio ambiente devido à sua relativa baixa taxa de decomposição ⁶.

Apesar do benefício decorrente da utilização de herbicidas, pesticidas e fertilizantes para o aumento na produtividade agrícola, o problema de contaminação por defensivos tem

preocupado as autoridades, sobretudo pelo fato de que estas ocorrem pela ingestão gradual desses produtos que contaminam a água, o solo e os alimentos. Estes produtos agrícolas podem sofrer processos de bioacumulação em diferentes níveis tróficos, como por ex., acumulando-se na gordura de peixes e crustáceos ou ainda em aves e outros animais terrestres, como no leite das vacas que utilizam a água de córregos e rios contaminados e, principalmente, em organismos do topo da cadeia trófica na qual o homem está inserido ⁷.

2. Os pesticidas e a preocupação ambiental:

No cenário atual, os recursos hídricos estão cada vez mais escassos e tanto a população quanto o consumo estão aumentando. A quantificação e a degradação de compostos orgânicos tóxicos, tais como pesticidas, corantes, medicamentos, detergentes e muitos outros compostos que possuem alta toxicidade, mesmo em concentrações muito pequenas, estão cada vez mais sendo objetos de pesquisa no Brasil e no exterior ^{8,9,10}.

O impacto ambiental crescente em todo o planeta vem gerando o despertar de muitos cientistas na busca de alternativas para uma diminuição dos efeitos nocivos ao meio ambiente, seja ele no solo, no ar, na fauna ou na flora. Uma grande preocupação é a contaminação do lençol freático, o qual recebe uma grande parte do dejetos destes materiais orgânicos, prejudicando assim não só as espécies aquáticas, mas também o consumo humano e animal.

3. Herbicida Diuron

O herbicida Diuron ([3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil ureia]) pertence à classe de herbicidas das halogenofeniluréias, é quimicamente estável ¹¹ e tem sido usado mundialmente por mais de 45 anos. ¹². Diuron é considerado como altamente tóxico persistente e substância prioritária pela UE (União Europeia, 2001) ¹³. É utilizado amplamente na agricultura e é também usado em muitas partes do mundo como herbicida de amplo espectro em áreas urbanas e industriais ¹⁴. O Diuron mata as plantas pelo bloqueio do transporte de elétrons do

fotossistema II, inibindo a fotossíntese ¹⁵. A seguir é representada a estrutura molecular do Diuron:

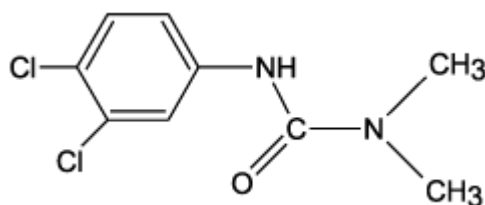


Figura 1 – Estrutura molecular do herbicida Diuron.

O Diuron pode contaminar a superfície da água por escoamento de águas utilizadas em agricultura e efluentes gerados pelo manuseio de plantas contaminadas pelo herbicida. Devido a sua alta persistência (de um mês a um ano), a contaminação de águas subterrâneas por Diuron é um sério problema ¹².

O Diuron combina o fato de ser facilmente dissipado e possuir uma degradação lenta no meio ambiente. A sua baixa tendência de se absorver no solo combinada com sua relativa capacidade de solubilizar em água é uma boa explicação para este ser um potencial contaminante de águas profundas e próximas à superfície como observado em vários experimentos de campo ¹⁴. A biodegradação é descrita como o mecanismo primário para a sua dissipação em solos e águas, e períodos de meia-vida que variam de semanas a anos, foram medidos e extrapolados para resultados de experimentos de laboratório com diferentes solos e águas ¹⁴.

O Diuron já foi detectado em lagos, rios, águas marinhas, sedimentos e em chuvas coletadas de sítios urbanos e rurais. Este herbicida é geralmente encontrado em concentrações traço (de nanogramas por litro a microgramas por litro), porém concentrações maiores já foram encontradas, por exemplo, em águas drenadas de solos agrícolas. Além do próprio Diuron, principais metabólitos (3,4-dicloroanilina, N-(3,4-diclorofenil)ureia e N-(3,4-diclorofenil)-N-metilureia) também são encontrados em águas naturais. Esses metabólitos têm sido relatados como muito mais nocivos para organismos vivo que o próprio Diuron ¹⁴.

Muitos estudos sobre a degradação do Diuron têm sido realizados. Maldonado et al. ¹⁶ estudaram a degradação de diversos pesticidas comparando os processos entre TiO₂, Fenton e foto-Fenton solar em planta piloto. O processo foto-Fenton mostrou-se mais rápido quando comparado com a utilização de TiO₂, sendo portanto o processo mais apropriado para o estudo de degradação dos pesticidas estudados. A reação de Fenton apresenta uma mineralização considerável do Diuron, no entanto, só após a radiação obteve-se 90% de mineralização.

Shankar et al. ¹⁷ estudaram a fotodegradação induzida por $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ de herbicidas da classe das fenilureias, entre eles o Diuron. Esses autores mostraram a eficiência da fotodegradação usando radiação da luz solar e que a velocidade de degradação sofre influência do indutor e da concentração do substrato analisado. Oxidação fotoquímica ¹⁸ onde autores estudaram a fotodegradação de diversos herbicidas da classe das fenilureias (linuron, clorotoluron, Diuron e isoproturon) por radiação UV e radiação UV combinado com peróxido de hidrogênio, a sequência da taxa de foto-decomposição foi: linuron > clorotoluron > Diuron > isoproturon. Feng et al. ¹² estudaram a degradação do Diuron em solução aquosa por descarga de separação dielétrica, propondo os seguintes passos de degradação:

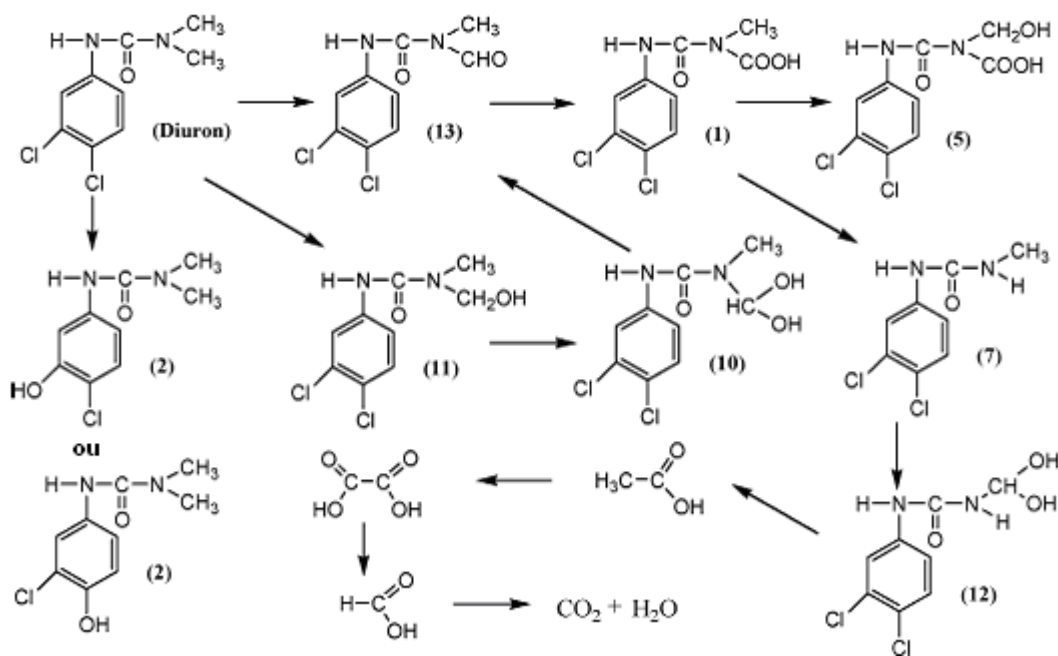


Figura 2 – Rota de degradação do herbicida Diuron de acordo com a literatura ¹².

Recentes artigos encontrados na literatura relatam estudos de degradação do herbicida Diuron através de processos biológicos ¹⁹, foto-Fenton combinado com tratamento biológico ²⁰ e fotocatalítico ²¹. Através dos estudos de degradação fotocatalítica do Diuron, o grau de mineralização deste herbicida foi de 97% depois de 8 horas de irradiação de UV ²¹. Através dos estudos combinando tratamento foto-Fenton biológico de uma indústria canavieira, foi possível obter mineralização de 79,8% do herbicida em águas residuárias preparada e 82,5% de mineralização nas amostras de água residuária da indústria ²⁰.

Polcaro et. al ²², relatam estudos de degradação de Diuron e dicloroanilina através de processo eletroquímico empregando eletrodos de boro dopado com diamante. Durante o

processo de degradação do Diuron, sabe-se que há formação de metabólitos que podem ter efeitos mais tóxicos que o próprio Diuron, a 3,4-dicloroanilina representa um desses metabólitos. Em todas as condições experimentais examinadas neste trabalho, os reagentes foram completamente mineralizados e não foi observada a passivação da superfície do eletrodo. A concentração inicial de Diuron nos estudos foi de $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de eletrólito suporte tampão fosfato $\text{pH} = 7$. As análises de HPLC e cromatografia iônica revelaram que a reação envolve a clivagem do anel aromático e a formação de quantidades estequiométricas de cloreto e íons amônio. Dependendo das condições experimentais, ácidos orgânicos de cadeia curta também foram identificados como produtos intermediários.

4. Herbicida Alaclor

O Alaclor (2-cloro-2,6-dietil-N-metoximetilacetamida) pertence à classe química das cloroacetamidas. É um herbicida comum em agricultura. Causa câncer em animais de laboratório e sua mutagenicidade tem sido demonstrada e é considerado substância prioritária pela UE (União Européia) ². Em adição, Alaclor tem efeitos tóxicos e genotóxicos ²³. Sua aplicação em monoculturas como milho, soja e amendoim, tem crescido nos últimos anos, principalmente quando associado a outros herbicidas sistêmicos. O herbicida Alaclor apresenta-se na forma de cristais incolores amarelados; seu ponto de ebulição é da ordem de 100°C à pressão de $0,02 \text{ mmHg}$, subindo rapidamente para 135°C à pressão de $0,3 \text{ mmHg}$. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. É um herbicida sistêmico e seletivo utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas de folhas largas. Embora seu modo de ação seja um pouco conhecido, acredita-se que sua ação herbicida esteja centrada na inibição da síntese proteica das plantas ²⁴. A estrutura molecular do Alaclor é representada a seguir:

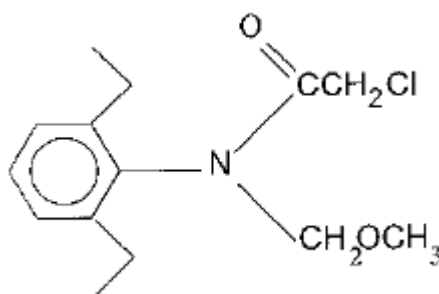


Figura 3 - Estrutura molecular do herbicida Alaclor.

Os herbicidas pertencentes a essa classe de compostos são na sua maioria ácidos, o que confere às suas moléculas um caráter aniônico. Em condições normais de aplicação, sofrem degradação no solo formando vários metabólitos. A lixiviação constitui um dos principais processos de dissipação dos herbicidas no solo, exercendo influência direta sobre o controle das plantas daninhas, a persistência e o risco de contaminação ambiental.

Os riscos de contaminação de rios e águas subterrâneas pelo Alaclor, através de processos de lixiviação, dependem de vários fatores que incluem variáveis como a taxa de aplicação, condições climáticas, propriedades do solo e teor de matéria orgânica. Outro importante aspecto com relação a este composto é sua baixa pressão de vapor, o que lhe confere uma volatilização limitada ²⁴.

Uma variedade de efetivas técnicas de tratamento de efluentes contendo Alaclor estão disponíveis. Entre elas, os processos oxidativos avançados se tornaram os mais extensivamente usados para este herbicida, onde o mesmo não consegue ser tratado por técnicas convencionais devido a sua alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade ²³. Lapertot et al. ² estudaram a degradação de uma mistura de pesticidas (Alaclor, atrazina, clorfenvinfós, Diuron e isoproturon) por um processo foto-Fenton biológico integrado, o trabalho mostra a melhor maneira de se acoplar a técnica de foto-Fenton com o tratamento biológico. Considerando os sistemas acoplados, foi demonstrado que as soluções pré-tratadas com apenas 1 g L⁻¹ de H₂O₂ (tempo de irradiação, t 30W = 0,6 horas) exibiu degradações com valores de remoção de COT maiores que 80%. Zhu et al. ²⁵ estudaram a oxidação do Alaclor empregando íons ferrato (FeO₄⁻²) como pré-tratamento para converter o herbicida em intermediários mais facilmente biodegradáveis, seguido de oxidação biológica desses intermediários formando biomassa e água. Os resultados foram avaliados através da remoção de Alaclor e remoção de DQO. Embora Alaclor, sob condições otimizadas (Alaclor 40 mg L⁻¹ e pH 7,0), tenha sido totalmente eliminado após 10 minutos de tratamento sua mineralização completa não pode ser conseguida apenas por oxidação empregando somente íons ferrato. Carlson et al. ²⁶ estudaram a hidrólise ácida e básica do Alaclor, o estudo investigou sistematicamente como a estrutura de nove cloroacetamidas afeta a reatividade quando em soluções NaOH (2 N), HCl (2 N), ou HCl (2 N) a 25 ou 85 °C. Os resultados revelam que as diferenças sutis na estrutura das cloroacetamidas (notavelmente o tipo de (alcoxi)alquil substituinte) pode influenciar drasticamente a reatividade e o mecanismo de reação. Maldonado et al. ¹⁶ estudaram a degradação fotocatalítica do Diuron e outros pesticidas usando TiO₂, Fenton e foto-Fenton em uma planta piloto utilizando radiação solar. Análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas afim de estudar a

mineralização. O desaparecimento do composto primário e da liberação dos íons inorgânicos são discutidos em função do tempo de tratamento. O tratamento foto Fenton mostrou ser mais rápido quando comparado ao processo empregando TiO_2 sendo mais adequado para o tratamento destes compostos bem como suas misturas.

Katsumata et al. ⁴ estudaram a degradação do Alaclor através de um processo foto-Fenton em solução de íons citrato, em que um mecanismo de degradação foi proposto, sendo mostrado a seguir:

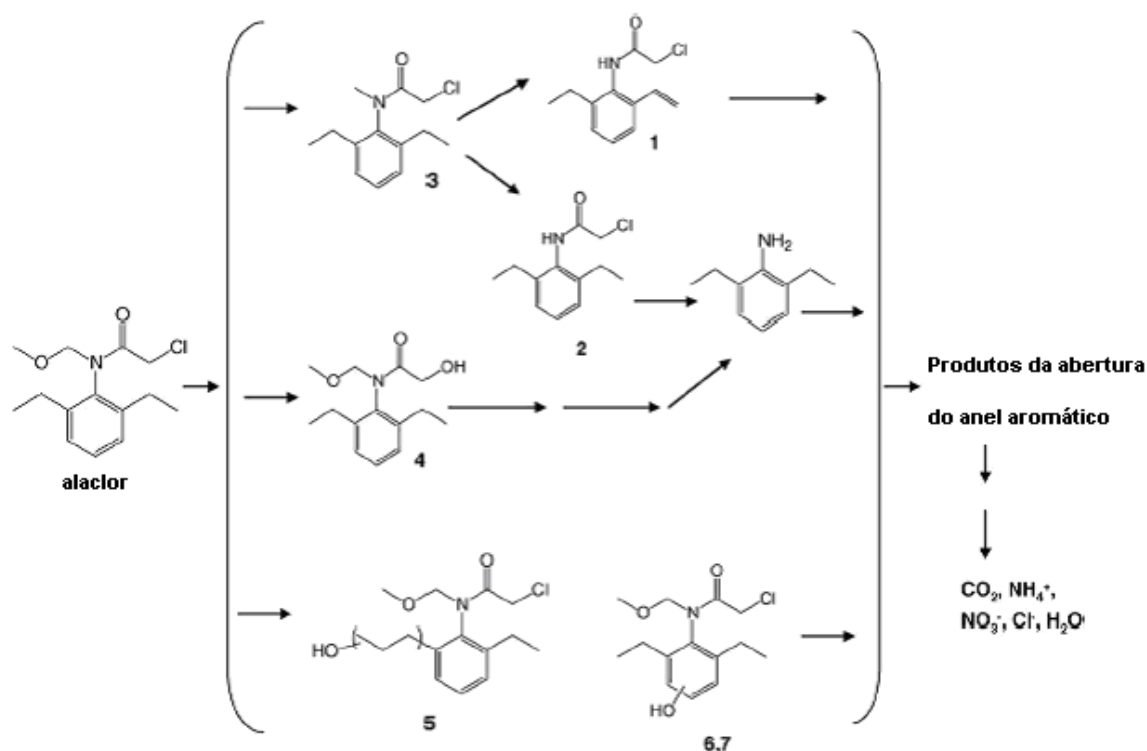


Figura 4 - Rota de degradação do herbicida Alaclor de acordo com Katsumata et al. ⁴.

5. Métodos de tratamento:

O aumento do volume de efluentes contendo poluentes não biodegradáveis despejados no meio ambiente e a escassez de água potável em nível mundial, demanda o desenvolvimento de melhores (eficientes), limpas e seguras tecnologias de descontaminação ¹⁶.

Devido a grande preocupação da falta de recursos hídricos e o efeito negativo do descarte dos efluentes residuais para o meio ambiente, a necessidade do desenvolvimento e aplicação de tecnologias de tratamento de águas, que possibilite a reutilização desses efluentes em condições seguras para a Humanidade, torna-se de fundamental importância para o futuro do Planeta.

Os métodos e processos utilizados no tratamento de águas naturais ou residuais tem como objetivo principal alcançar a mineralização completa dos contaminantes orgânicos em meio aquoso (ou seja, a conversão total de matéria orgânica em CO₂, H₂O e íons inorgânicos) ou chegar a subprodutos facilmente degradáveis, através da aplicação de métodos oxidativos potente, mas sem esquecer-se de otimizar processos para torná-los economicamente viáveis.

O tratamento (separação e/ou degradação) de moléculas orgânicas persistentes no meio ambiente pode ser classificado basicamente em dois métodos: método de separação e método de transformação.

5.1. Método de Separação

Este método consiste em utilizar métodos físicos, sem alterar a composição química do contaminante. Ele promove a separação do contaminante e sua posterior recuperação ou utilização do mesmo. É um método amplamente utilizado como pré-tratamento de resíduos apresentando na sua implementação baixo custo.

Dentre os diversos métodos de separação, podemos citar alguns: método utilizando diferentes tipos de membranas para a remoção de poluentes ²⁷; método de destilação ²⁸; coagulação ²⁹; floculação e sedimentação ³⁰; adsorção em carbono ativado ³¹; extração líquido-líquido ou líquido-sólido ³² e método de arraste com ar (air stripping) ³³.

5.2. Método de Transformação

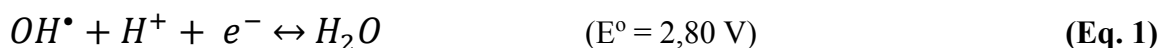
Esses métodos são capazes não só de separar e transferir o contaminante de lugar, mas também transformá-lo, podendo chegar a sua total mineralização. Dentre os processos de tratamento que poderiam ser incluídos nesse tópico, podemos citar os processos convencionais de transformação: destacando o processo convencional de oxidação química, os processos biológicos de tratamento, método de incineração, bem como os processos oxidativos avançados (POA) e os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) (oxidação anódica, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton).

5.2.1. Método Clássico de oxidação química.

Este método utiliza de oxidantes químicos fortes para que através de reações química consiga-se eliminar a carga orgânica presente na água a ser tratada. Este método é bastante utilizado quando as concentrações a serem tratadas são baixas, pois em grandes volumes e altas concentrações este método perde um pouco o interesse devido ao grande gasto com reagentes necessários para eliminar a matéria orgânica poluente, tornando-o um método de alto custo.

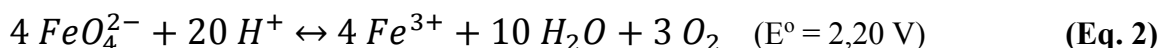
Dentre os diversos oxidantes químicos utilizados para este tipo de tratamento, alguns são mais importantes:

- Radical Hidroxila:



É um dos agentes oxidantes químico de maior poder de oxidação, com um potencial padrão de redução de 2,80 V, sendo inferior apenas para o flúor que tem potencial padrão de redução de 3,03 V. Porém, este radical apresenta baixa difusão em meio aquoso e pode ser destruído por inibidores presentes na água como carbonatos e bicarbonatos ³⁴.

- Íon ferrato:



O íon ferrato, tem despertado grande interesse no ramo das baterias recarregáveis de alta densidade energética, como também para a destruição de contaminantes do meio ambiente. Lee et al. ³⁵ reportam a geração eletroquímica do íon ferrato em meio ácido empregando para isso eletrodo de BDD. Com esses estudos, torna-se viável a aplicação desse íon para o tratamento de resíduos devido ao seu alto potencial (2,20 V). Além do seu elevado poder oxidante, este íon possui ainda uma grande capacidade de coagulação através da formação de hidróxido de ferro (III).

Relatos da literatura mostram o íon ferrato sendo empregado na desinfecção de águas, tratando microrganismos com baixas doses de Fe (VI) que apresenta excelentes capacidades desinfetantes ³⁶ e a aplicação de ferrato apresentando habilidade para oxidar desreguladores endócrinos fenólicos e grupos fenóis ³⁷.

- Ozônio:



O ozônio também apresenta um poder de oxidação alto, na ordem de 2,07 V, não tão alto quanto os radicais hidroxila, mas bastante alto em vista dos outros oxidantes. Porém, este agente oxidante apresenta algumas limitações como: ser extremamente tóxico e de difícil manipulação quando ministrado em grandes quantidades. Além disso, o ozônio possui baixa solubilidade em água que diminui a probabilidade de contato entre esta molécula e o contaminante orgânico, diminuindo muito sua capacidade degradativa. Derco et al. ³⁸, estudaram a mineralização de cinco pesticidas organoclorados através do método de ozonização, com 30 minutos de tratamento mediante aplicação de ozônio, resultados significantes de remoção destes compostos foram reportados.

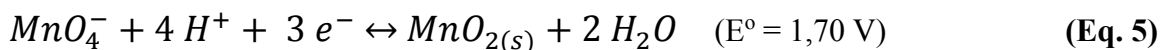
- Peróxido de hidrogênio:



O peróxido de hidrogênio apresenta muitas vantagens como: apresentar um potencial de oxidação relativamente alto (1,78 V); ser ambientalmente favorável, pois sua decomposição

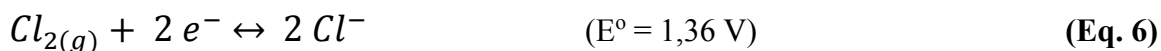
gera água e oxigênio; e pode ser combinado com outros catalisadores sendo capaz de gerar radicais hidroxila (processo Fenton).

- Íon permanganato:



Com um potencial de oxidação de 1,70 V, o permanganato consegue ainda ser um oxidante mais potente que o cloro, por exemplo. Tem a vantagem de ser fácil de manipular e estável em uma faixa de pH ampla. Porém, o seu custo é relativamente alto e deixa um sólido (MnO_2) como produto de sua reação. Recentes estudos encontrados na literatura utilizam permanganato para tratamento de resíduos. Yang et al.³⁹, estudaram o uso deste íon na oxidação simultânea de fenol e bisfenol A em diferentes faixas de pH, nas faixas de pH mais baixo houve uma rapidez na oxidação destes compostos devido à formação de óxido de manganês proveniente da oxidação do permanganato.

- Cloro:



Por seu preço não muito elevado, o cloro vem sendo amplamente utilizado como tratamento de águas residuais e de consumo, porém o seu uso para tratamento apresenta a preocupação com a formação de compostos organoclorados que são compostos tóxicos. Tian et al.⁴⁰, estudaram a aplicação de cloro na degradação do pesticida metiocarbe, definindo as reações ocorridas. Observou-se que após a cloração, a toxicidade da solução reativa aumentou, levantando com isso a preocupação com a segurança da água potável que é tratada com cloro na presença de metiocarbe.

5.2.2. Método Biológico

O tratamento biológico é o método mais utilizado para o tratamento de resíduos, já que possui um baixo custo, ele ocorre através da ação de alguns microrganismos capazes de se alimentar de contaminantes biodegradáveis. Porém, alguns problemas são apresentados:

- A cinética de degradação neste método é lenta;

- Sua ação é limitada a compostos de baixa toxicidade e a concentrações baixas de contaminantes;
- Contaminantes orgânicos de alta toxicidade, como pesticidas e fármacos, não podem ser eliminados completamente, e até mesmo podem inibir estes processos e matar culturas bacterianas.

5.2.3. Método de Incineração

A incineração é um processo de engenharia que emprega decomposição térmica por oxidação térmica a uma temperatura elevada (normalmente de 900 ° C ou superior) para destruir a fração orgânica dos resíduos e reduzir o volume. Nota-se, portanto alguns problemas que envolvem a prática desse método ⁴¹:

- Gasto energético elevado para atingir altas temperaturas capazes de destruir a matéria orgânica;
- Emissão de gases perigosos e metais pesados para a atmosfera durante o tratamento, dependendo da matéria orgânica a ser tratada.

5.2.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados foi definido por Glaze et al. ⁴² em 1987 da seguinte maneira: “*Advanced oxidation process are defined as those which involve the generation of hydroxyl radicals in sufficient quantity to affect water purification.*” Ou seja, por esta definição são considerados processos oxidativos avançados todos os processos que levam a formação de radicais hidroxila em quantidades suficientes capazes de afetar a purificação da água.

Os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser usados para descontaminação de água contendo diferentes poluentes orgânicos. Pera-Titus et al. ⁴³ apresentaram uma importante revisão que aborda estudos da degradação de clorofenóis empregando diferentes POAs. Outro

artigo importante discute os processos oxidativos avançados na purificação e recuperação de águas, abordando o tema de uma maneira mais abrangente, mostrando a importância dos diferentes meios reativos empregados nestes processos ⁴⁴. Embora existam diferentes meios reativos, todos eles são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são capazes de oxidar e mineralizar as moléculas orgânicas, resultando em CO_2 e íons inorgânicos ⁴⁵.

Os POAs apresentam certas características fundamentais para ser empregado no tratamento de águas ⁴⁴:

- São métodos bastante eficazes quando aplicado a baixas concentrações de compostos aromáticos;
- São capazes de conseguir a conversão total dos contaminantes em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, mostrando ter uma reatividade não seletiva que minimiza a acumulação de intermediários provenientes da degradação da matéria orgânica.

Os radicais hidroxila atuam de maneira não seletiva sobre os compostos orgânicos, e podem fazer três tipos de ataque inicial:

- 1) Atração de um átomo de hidrogênio por parte do radical hidroxila, formando uma molécula de água;
- 2) Adição eletrofílica do radical hidroxila a uma dupla ligação (ou seja, hidroxilação);
- 3) Transferência eletrônica.

Dentre os compostos aromáticos, os que apresentam grupos ativadores (grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ na extremidade), reagem mais rapidamente que com os que apresentam grupos desativadores (grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ na extremidade). Os substituintes ativadores orientam a entrada do radical hidroxila na posição orto e para, enquanto que os substituintes desativadores são orientados para a posição meta. Os mecanismos de reação dos radicais hidroxila com os compostos aromáticos foram descritos na presença e ausência de oxigênio ⁴⁶. Os ataques sucessivos dos radicais hidroxila sobre o anel causam uma ruptura ou abertura do anel aromático, com isso, compostos alifáticos insaturados como os ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos (ácido fumárico, ácido maleico, etc.) são liberados. Há na literatura muitos dados cinéticos para reações de ordem entre os radicais hidroxila e alguns substratos orgânicos (ácido benzóico, ácido salicílico, ácido oxálico, etc.) ³⁴.

Existem diversos processos dentro dos POAs para obtenção de radicais hidroxila, dentre eles: POAs utilizando H_2O_2 , POAs utilizando O_3 , fotocatalise, processos de oxidação úmida, técnicas de ultrassom, entre outras.

5.2.4.1. POAs utilizando H_2O_2

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , é conhecido como um oxidante químico eficiente aplicado em diversos processos de descontaminação. A produção e obtenção deste oxidante foi desenvolvido cronologicamente primeiro com base em processos inorgânicos (com a oxidação anódica de ácido sulfúrico ou bisulfatos) ⁴⁷, em seguida com processo eletroquímico (com a produção de H_2O_2 pela redução catódica de oxigênio dissolvido) ⁴⁸ e finalmente os processos orgânicos de auto-oxidação (atualmente o processo mais consolidado na escala industrial, onde ocorre a oxidação catalítica da antraquinona para obtenção do peróxido de hidrogênio) ⁴⁹. O H_2O_2 por si só, não chega a ser um oxidante muito forte para sozinho conseguir resultados satisfatórios de remoção de compostos orgânicos tóxicos na maioria dos casos. Com isso, reações combinando peróxido de hidrogênio com luz UV e certos sais de metais são utilizados para conseguir resultados mais satisfatórios ⁵⁰.

- Reação de Fenton com peróxido de hidrogênio (H_2O_2/Fe^{2+}):

A reação de Fenton com peróxido de hidrogênio é uma reação extremamente importante tanto para os POAs quanto para os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) que serão abordados mas a frente. Esta reação se dá através da mistura de peróxido de hidrogênio com um sal de Fe^{2+} ou de outros catalisadores (Ti^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+}) em meio ácido. Estabelece-se o pH 2,8 a 3,0 como um pH efetivo para a catálise de ferro, pois nesse pH, as espécies de Fe^{2+} em solução apresentam uma quantidade maior frente aos íons Fe(III) hidratados, capazes de decompor o peróxido de hidrogênio diminuindo a eficiência do processo.

A reação de Fenton é baseada na transferência eletrônica entre o peróxido de hidrogênio e o catalisador homogêneo ⁵¹ de acordo com a equação química abaixo:

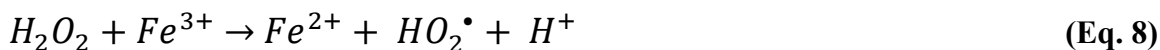


A formação de radicais hidroxila durante as reações de Fenton estão provadas quimicamente, incluindo técnicas espectroscópicas ⁵².

Como já abordado, exige-se um controle bastante disciplinar em relação ao pH da solução tratada para a reação de Fenton, isso porque:

- 1) se o pH é demasiado baixo (pH < 2,5), os prótons tem um efeito sequestrador de radicais hidroxila capazes de inibir a reação (de acordo com a reação abaixo):
- 2) Em pH > 4, haverá menos espécies de Fe²⁺ em solução e Fe(III) estará na forma de [Fe (OH)]²⁺.

As reações de Fenton só atingem sua eficácia quando conseguem regenerar as espécies de Fe²⁺ a partir das espécies de Fe³⁺. Portanto, uma reação bastante importante dentro do processo Fenton é quando temos as espécies de Fe³⁺ reagindo com o peróxido de hidrogênio formando espécies de Fe²⁺ e radicais hidroperoxil, HO₂[•], um oxidante de poder de oxidação menor que os grupos hidroxila ⁵³.



Outras reações possíveis no processo Fenton com peróxido de hidrogênio podem ser representadas. Em ausência de substrato orgânico, o radical hidroxila pode oxidar o íon Fe²⁺ (equação 9) ou o próprio H₂O₂ (equação 10), e o radical hidroperoxil pode gerar mais radicais hidroxila (equação 11 e 12) ^{53,54}.



Mas se o meio aquoso é ácido, entre pH 2,0 e 6,0 (já que em pH alcalino pode-se formar precipitado de hidróxido de ferro III), e contém um contaminante orgânico RH, o radical hidroxila entra em ação e tem a capacidade de oxidar esse contaminante desidrogenando-o (equação 13).



Os processos de desidrogenação, hidroxilação e transferência eletrônica fazem com que os contaminantes orgânicos sejam transformados em CO₂, H₂O e íons inorgânicos. A capacidade oxidativa destas reações se confirmam com o tratamento de muitos compostos orgânicos, como fenol, clorofenóis, corantes e herbicidas^{55,56}.

- Reação de foto-Fenton com peróxido de hidrogênio (H₂O₂/Fe²⁺/UV):

As reações de Fenton com peróxido de hidrogênio se tornam ainda mais interessantes quando irradiada com luz UV (180-400nm), neste caso, os radicais hidroxila também são gerados pela reação de Fenton, porém com a vantagem de não acumular íons [(Fe(OH))²⁺], formados de acordo com a equação 7, um problema que causa uma diminuição na velocidade do processo. Essa vantagem é dada graças ao emprego da luz UV que tem a capacidade de reagir com este íons. Com isso, radicais hidroxila são formadas aumentando a eficiência de degradação do processo, de acordo com a equação 14:



Outra vantagem que pode ocorrer nesses processos com radiação de luz UV é que o peróxido de hidrogênio pode sofrer reações fotolíticas capazes de gerar ainda mais radicais hidroxila ou outros oxidantes mais fracos, de acordo com as equações 15 e 16:



A capacidade oxidativa desse processo vem sendo aplicada até nos dias de hoje, confirmando sua utilidade e eficiência. Estudos de degradação de fármacos e herbicidas utilizando o processo de foto-Fenton podem ser encontrados na literatura^{50,57}.

5.2.4.2. POAs utilizando O₃

O ozônio apresenta elevado potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), sendo um bom candidato para a oxidação de matéria orgânica, apresenta ainda a qualidade de não formar produtos de decomposição tóxicos ao longo do tratamento. Sendo assim, este oxidante torna-se bastante interessante para ser empregado nos processos oxidativos avançados.

Há duas vias de reação quando ozônio entra em contato com a matéria orgânica: a via direta e indireta. Na via direta, quando em pH baixo, o ozônio é seletivo, e reage apenas com compostos que apresentem determinados grupos funcionais: substituições eletrofílicas aromáticas quando em meio aquoso e substituição eletrofílica quando em meio orgânico. Na via indireta, em pH elevado e na presença de espécies com cátion de metais de transição, o ozônio tem a capacidade de se decompor e formar radicais hidroxila que reagem de maneira não seletiva com os contaminantes ⁵⁸.

Através da via indireta de reação, onde há formação de radical hidroxila, a reação global traçada mostra que para cada três moléculas de ozônio, duas moléculas de radical hidroxila são produzidas, de acordo com a equação abaixo:



Como acontece nos métodos que empregam peróxido de hidrogênio nos POAs, o mesmo ocorre para o emprego de ozônio onde a radiação de luz UV e adição de catalisadores também são utilizados ⁵⁸.

- Reação de ozonização com radiação de luz UV (O₃/UV):

Mais uma vez o principal oxidante formado nesta reação é o radical hidroxila, e sua via de formação é através da radiação de luz UV liberando fótons de energia capazes de fotolisar o ozônio. Há dois caminhos possíveis para que isso ocorra: em função do comprimento de onda, se $\lambda < 300 \text{ nm}$, a fotólise de O₃ é favorecida (equação 18) e em seguida ocorre a fotodissociação do H₂O₂ (equação 19), e em $\lambda \geq 300 \text{ nm}$, os radicais hidroxila são produzidos de acordo com

equação 20 ⁵⁹:



- Reação de ozonização com adição de catalisadores (O_3/H_2O_2 , O_3/Fe^{2+} , $O_3/Fe^{2+}/UV$):

É bastante interessante, e vem sendo muito empregado, a mistura ou soma de técnicas a fim de melhorar e minimizar problemas durante o tratamento de águas. Nesta seção, têm-se o ozônio empregado junto com o peróxido de hidrogênio, radiação de luz UV e ainda o emprego de catalisadores homogêneos (como Fe^{2+} ou Fe^{3+} , sais de Cu^{2+} , entre outros) e catalisadores heterogêneos como a alumina ^{60,61}. Skoumal et al. ⁶² estudaram a degradação de paracetamol empregando o método de ozonização isolado, com aplicação de catalisadores de Fe^{2+} e Cu^{2+} e radiação de luz UVA. Os resultados mostram que para o tratamento aplicando apenas o método de ozonização isolado, a degradação foi pouco pronunciada devido a formação de subprodutos recalcitrantes como os ácidos carboxílicos. Porém, para os métodos utilizando os catalisadores e luz UVA, a taxa de degradação alcançada foi de 83%.

5.2.4.3. Fotocatálise

Este método é um dos métodos mais estudados dentro dos processos oxidativos avançados, são importantes por ter a capacidade de produzir radicais hidroxila por métodos mais suaves e os semicondutores empregados são economicamente viáveis e efetivos. São muitos os semicondutores empregados na fotocatálise, dentre eles, existem os semicondutores

metálicos (TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO) e os semicondutores calcogênicos (ZnS , ZnSe , CdTe , CdSe , CdS) porém, o semicondutor TiO_2 , é sem dúvida o mais empregado, pois o mesmo apresenta diversas vantagens como: ser fotoestável, na maioria das condições se comporta de maneira insolúvel, economicamente viável e fácil de ser encontrado. O TiO_2 tem como energia de banda proibida 3,2 eV, onde os fótons tem energia suficiente para ultrapassar essa energia de banda proibida e promover a excitação fotônica do catalisador ⁶³.

As reações fotocatalíticas que ocorrem no semicondutor se dá da seguinte maneira, (Figura 5): os elétrons da banda de valência (BV) de uma partícula irradiada se excita e vai para banda de condução (BC), gerando um buraco (h^+) na BV e um elétron (e^-) na BC. O buraco formado na banda de valência pode reagir com moléculas de água adsorvida na superfície da partícula, esta é oxidada e forma radicais hidroxila. Já o elétron na banda de condução pode reduzir o oxigênio adsorvido e formar radicais superóxido, que poderão formar radicais hidroxila em última análise ⁶⁴.

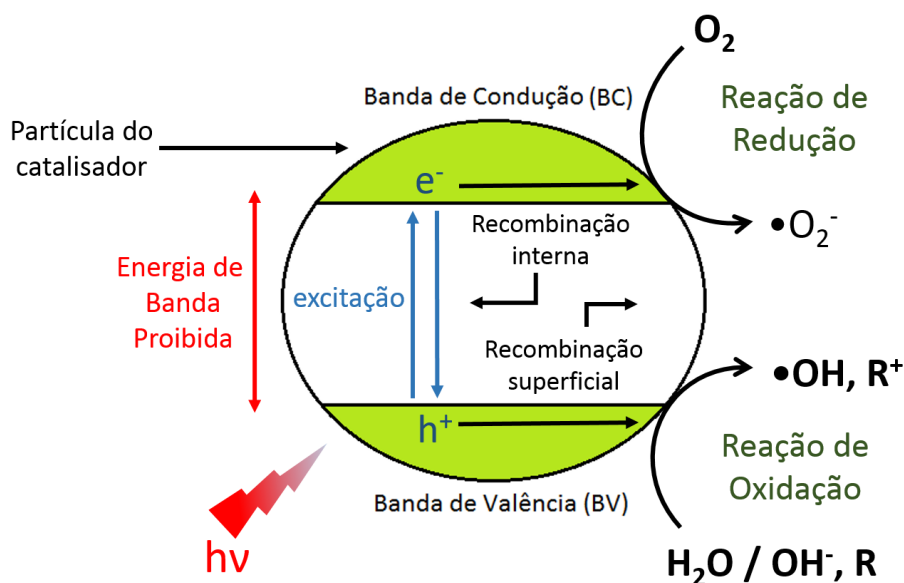


Figura 5 – Esquema representativo da fotoativação do semicondutor

Estudos mostram que este processo tem grande capacidade de degradação de compostos orgânicos como os fenóis ⁶⁵ alguns tipos de pesticidas ⁶⁶ e corantes ⁶⁷, além de efluentes de indústria de curtume ⁶⁸ e vinhaça de indústria sucroalcooleira ⁶⁹.

5.2.4.4. Processos de oxidação úmida

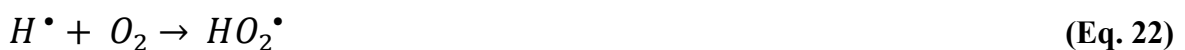
Como todos os outros processos, o objetivo principal é obter radicais hidroxila como agente oxidante. Nos processos de oxidação úmida, as soluções contaminadas a serem tratadas são basicamente colocadas em um reator com uma mistura de ar e oxigênio puro sob pressão e temperatura elevadas, a agitação é extremamente vigorosa, já que o objetivo do processo é promover a oxidação por meio da transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida.

Esses processos apresentam diferentes tecnologias, dependendo da forma como o agente de oxidação usado e as condições de operação (temperatura e pressão) que variam, isso em função da presença e ausência de catalisador ⁷⁰.

5.2.4.5. Tecnologias de Ultrassom

Essa técnica também tem como objetivo a obtenção de radicais hidroxila. Ela pode ser explicada basicamente por dois efeitos principais: a matéria sofre mecanismos de pirólise devido a aplicação de altas temperaturas e pressão e os radicais hidroxila são gerados a partir da oxidação de vapor de água (equação 21).

Quando há oxigênio no interior das microbolhas formada, este pode reagir e formar radicais hidroperóxil (equação 22), ou O₂ pode sofrer termólise (equação 23) gerando átomos excitados que podem reagir com água e formar mais radicais hidroxila (equação 24) ⁷¹.



5.2.5. Processo Eletroquímico de Oxidação

A oxidação eletroquímica utilizando diversos tipos de materiais, tais como: ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), BDD ou Pt vem sendo utilizado com grande ênfase como técnica alternativa para o tratamento de efluentes orgânicos e inorgânicos. A utilização de processos eletroquímicos para a degradação de poluentes orgânicos apresenta várias vantagens frente aos métodos convencionais, das quais destacamos ⁷²:

- Utilização de um reagente simples e não poluente que é o elétron;
- Uso de catalisadores como revestimento dos eletrodos de óxidos, o que evita problemas de separação dos catalisadores para o meio reacional;
- Formação de várias espécies reativas na superfície do eletrodo (O_3 , $\cdot OH$, H_2O_2 , O_2 etc);
- Condições de trabalho não são agressivas e poucos agentes químicos envolvidos;
- Trabalha sob baixas temperatura e pressões, melhorando assim a eficiência energética do sistema.

De acordo com Brillas et al.⁷³, os métodos eletroquímico, buscando a eliminação de contaminantes presentes na água, podem ser realizados de duas maneiras:

- Método de eletrólise direta: onde a transferência de elétrons ocorre entre o eletrodo e o contaminante. O contaminante reage na superfície do eletrodo com o $OH\cdot$ adsorvido no eletrodo produzido pela oxidação da água, de acordo como o esquema abaixo.

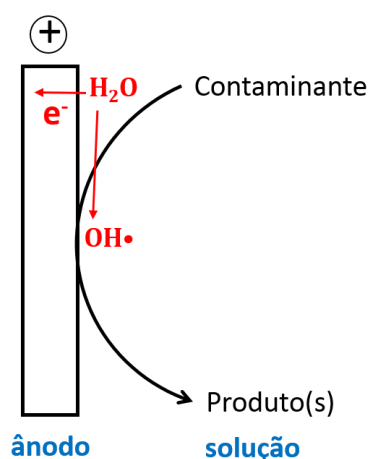


Figura 6 - Esquema representando a eletrólise direta. (adaptado da referência 73)

- Método de eletrólise indireta: os contaminantes reagem na solução com um reagente eletro gerado irreversivelmente (B^+) produzido a partir da oxidação do reagente B inativo no ânodo, como ilustrado pelo esquema apresentado a seguir.

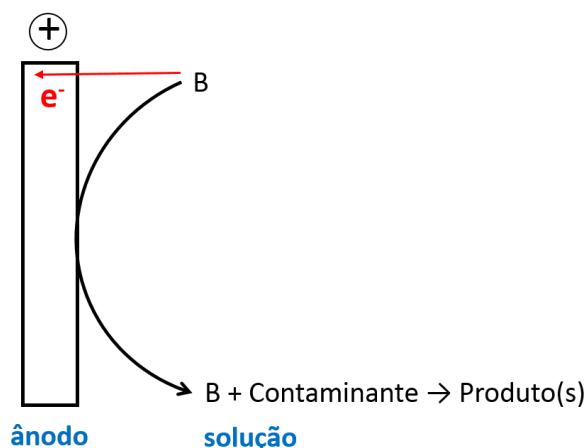


Figura 7 - Esquema representando a eletrólise indireta (adaptado da referência 73)

No entanto, há uma outra vertente defendida por outros autores que apenas a transferência de elétrons que ocorre entre o contaminante e o eletrodo é classificada como oxidação direta.

Existem diversos métodos bastante conhecidos dentro dos processos eletroquímicos, dentre eles podemos citar: eletrodeposição, processos de membranas por gradiente de concentração, processos de membranas por gradiente elétrico (eletrodialise), métodos de separação de fases bastante conhecido e aplicado no tratamento de contaminantes em água (eletroflotação, eletrofloculação e eletrocoagulação) e a oxidação anódica, processo

eletroquímico mais empregado no tratamento de contaminantes em água e será discutido no tópico a seguir ^{74,75}.

5.2.5.1. Processo de oxidação anódica

Muitos estudos empregando o processo de oxidação anódica foram realizados na área de tratamento de resíduos em água ⁷⁶⁻⁷⁸. Este processo se baseia no emprego de ânodos de elevado sobrepotencial de oxigênio, com formação, a partir da oxidação da água, de radicais hidroxila adsorvidos na superfície desses eletrodos. A eletrogeração desses radicais hidroxila podem ser realizadas em meio ácido ou neutro onde esses radicais são gerados através da oxidação direta da água a oxigênio na superfície do eletrodo, mostrado de acordo com as reações 25 e 26 abaixo:



E em pH básico, os radicais hidroxila são formados a partir do íon hidróxido (reação 27).



Como há a possibilidade de se utilizar diversos materiais eletródicos para aplicação do método de oxidação anódica, é importante ressaltar a diferença de aplicação desses eletrodos e compreender melhor seu funcionamento frente ao tratamento de contaminantes em água.

Dentre os diversos ânodos possíveis de serem utilizados no processo de oxidação anódica, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), que foram utilizados nos estudos da remoção dos herbicidas Alaclor e Diuron neste trabalho, é um exemplo. Descobertos por Beer (1966) ⁷⁹, consistem de uma base metálica revestida por óxidos de metais nobres, tais como RuO₂, SnO₂, Co₃O₄ e IrO₂. Sua preparação normalmente é feita por decomposição térmica de sais precursores depositados em um suporte de material inerte (Ti, Ta, Nb) ⁸⁰.

A preparação dos ADEs pode ser feita por diferentes métodos. O método mais utilizado, conhecido como método tradicional, consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos, normalmente na forma de cloretos ⁸¹. Um segundo método, utilizado mais recentemente, é a metodologia da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP). Neste método forma-se uma resina polimérica que prende os átomos metálicos fazendo com que a estequiometria e o tamanho das partículas obtidas sejam controlados ⁸².

Muitos estudos realizados, inclusive em nosso laboratório, investigam os eletrodos recobertos por óxidos de metais na aplicação para decomposição de resíduos orgânicos no meio ambiente. Os estudos mostram que esses eletrodos têm excelentes propriedades catalíticas, mecânicas, resistência à corrosão, estabilidade dimensional, grande área eletroquimicamente ativa, baixo custo de manutenção e consumo de energia ^{81,83,84}. A utilização de ADEs na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos permite ainda que se faça eletrólises auxiliadas por fotocatalise heterogênea, isso quando a superfície do eletrodo apresenta fotoatividade ⁶⁷.

Em comparação com os materiais tradicionais tais como o grafite, os ADEs têm a vantagem de apresentarem alto desempenho na indústria de cloro-soda. Com o desenvolvimento da tecnologia desses materiais, estes passaram a serem incluídos em diversas aplicações de engenharia eletroquímica, eletrocloração, tratamento de água, eletrosíntese, proteção catódica entre outras ⁸⁵⁻⁸⁹.

A seleção de materiais anódicos é um problema crítico em vários processos eletroquímicos nas indústrias. Eletrodos do tipo ADE feitos com o metal titânio cobertos com um catalisador metálico são, nos dias de hoje, amplamente usados como ânodos.

Óxidos metálicos contendo RuO_2 e IrO_2 têm sido vastamente utilizados na eletroquímica ambiental devido à sua resistência mecânica, relativo baixo custo, e sucesso em grande escala na indústria eletroquímica de cloro-soda ⁹⁰. Além destas características, a alta estabilidade e atividade catalítica dos ADEs baseados em RuO_2 e IrO_2 ⁹¹, fazem deles frequentemente a melhor escolha para aplicações como: eletrólise da água ⁹² produção de cloro ⁹³, síntese orgânica ⁹⁴ redução de oxigênio ⁹⁵.

Os eletrodos recobertos por RuO_2 apresentam alta estocagem de carga, além de grande capacidade de transporte em ambos os sítios ativos, internos e externos ⁹⁶. Desta forma, filmes a base de RuO_2 possuem grande corrente capacitiva acoplada com uma corrente faradáica. Tal propriedade desse material possibilita também o uso desse óxido como ânodo em capacitores eletroquímico (super capacitores) ⁹⁷. Associado ao óxido de rutênio, o TiO_2 atua como modulador promovendo excelente estabilidade mecânica ao material ^{81,90}.

Óxidos a base de irídio preparados por decomposição térmica são um dos materiais mais promissores da eletro-metalurgia ⁹⁸. Além disso, acrescenta-se que o IrO₂ fornece uma melhor dispersão em eletrodos contendo platina, além de diminuir o efeito de envenenamento por CO em células a combustível a metanol ⁹⁹. O IrO₂ é utilizado também como material eletro-crômico em dispositivos eletro-crômicos devido à sua rápida cinética de transferência de carga ¹⁰⁰. Trabalhos apontam também o IrO₂ como uma matriz condutora para biocélula a combustível de glicose ¹⁰¹.

Nos últimos 20 anos, grande atenção vem sendo dada à utilização de diamante dopado com boro (BDD) como material anódico para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos refratários e/ou potencialmente tóxicos. Contrário aos materiais anódicos convencionais que apresentam limitações como a rápida perda de atividade, liberação de íons tóxicos, tempo de vida limitado e a impossibilidade de resultar na completa oxidação de compostos orgânicos, o BDD é um material com características excepcionais. O diamante possui muitas propriedades tecnologicamente interessantes como extrema dureza, alta condutividade térmica, alta mobilidade de elétrons e lacunas, transparência óptica, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa fricção, elevada velocidade de propagação do som, compatibilidade biológica e é quimicamente inerte. Embora apresente elevada resistência elétrica, a dopagem com boro lhe confere condutividade elétrica significativa, tornando-o adequado para aplicações eletroquímicas ^{74,102-104}.

Comninellis ¹⁰⁵ propôs duas principais aplicações de como ocorre o tratamento eletroquímico em um processo de oxidação anódica, mostrado de acordo com a Figura 8:

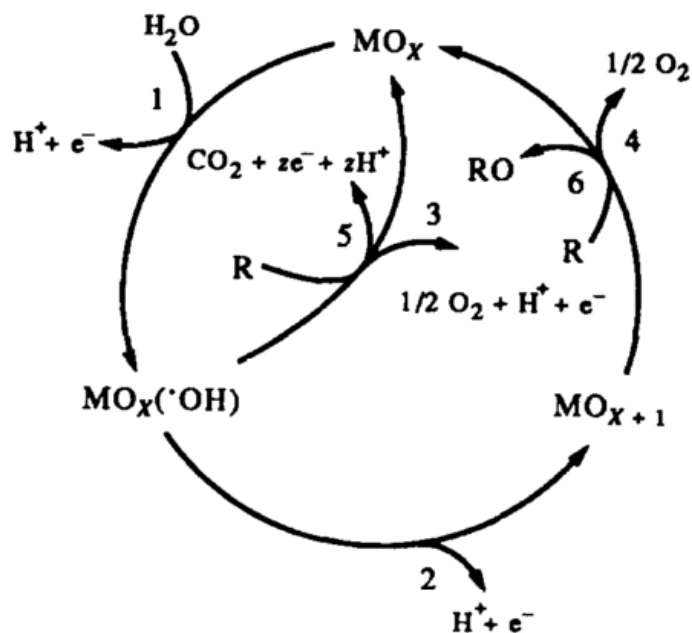


Figura 8 – Esquema generalizado da conversão eletroquímica [6], combustão eletroquímica [5] dos compostos orgânicos com desprendimento de oxigênio simultâneo [3 e 4]: [1] descarga de água e formação de radical hidroxila e [2] transição de O a partir do $\cdot\text{OH}$ para a estrutura do ânodo de óxido ¹⁰⁵.

- Conversão eletroquímica: onde o tratamento eletroquímico é apenas capaz de transformar os compostos não biodegradáveis (como compostos com anéis aromático) para compostos biodegradáveis (geralmente estruturas de peso molecular menor como ácidos carboxílicos, capazes de serem tratados em um processo biológico) antes de serem levado a um tratamento biológico. Neste caso, os radicais hidroxila formados estão quimiosorvidos na superfície do eletrodo, ou seja, o oxigênio é preferentemente transferido para a rede do óxido metálico diminuindo a efetividade dos radicais hidroxila frente a oxidação dos compostos orgânicos. Os materiais eletródicos como Pt, Ti/IrO₂ e Ti/RuO₂ favorecem a conversão eletroquímica com baixa eficiência de densidade de corrente ¹⁰⁵.
- Combustão eletroquímica: capaz de promover a mineralização completa dos compostos orgânicos, levando-os a CO₂, H₂O e íons inorgânicos. Neste caso, os radicais hidroxila formados estão fisiosorvidos na superfície do eletrodo, apresentando uma maior reatividade para com os contaminantes orgânicos. Ânodos como SnO₂ e BDD são exemplos de eletrodos com alta eficiência de

corrente e atividade eletrocatalítica capazes de promover a combustão eletroquímica ¹⁰⁵.

Estudos da degradação do herbicida Diuron empregando diversos processos oxidativos foram realizados e serão mostrados neste trabalho. Um dos processos utilizados foi a oxidação anódica, utilizando ânodos de Pt, Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂ e BDD. Os ânodos de Pt, Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂ não apresentaram uma capacidade de degradação elevada para o contaminante orgânico estudado, não conseguindo promover sua total mineralização, formando diversos compostos intermediários no final do processo que necessitaria de muito tempo até que toda a matéria orgânica fosse eliminada. Já na oxidação anódica empregando ânodos de BDD, os resultados de mineralização são muito mais rápidos e efetivos, uma das explicações para tal eficiência é o elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, em torno de 2,3 V vs EPH, um valor aproximadamente 1V mais elevado que o potencial padrão de desprendimento de oxigênio (1,23 V vs EPH). Esse eletrodo apresenta uma produção alta de radicais hidroxila favorecendo a degradação de compostos orgânicos ¹⁰⁶.

5.2.5.2. Processo Eletroquímico de Oxidação Avançada (PEOA)

É uma tecnologia capaz de gerar oxidante forte através da eletrólise de uma solução de um determinado sal. O contaminante é eliminado da solução através da oxidação do mesmo por radicais hidroxila formado, bem como oxidantes gerados eletroquimicamente, como por exemplo o peróxido de hidrogênio. Dentre os diversos processos eletroquímicos oxidativos avançados empregados no tratamento de compostos orgânicos, neste trabalho foram selecionados os métodos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton aplicando luz UVA e luz solar, tais processos foram empregados para o tratamento dos dois herbicidas estudados neste trabalho (Diuron e Alaclor).

a) Métodos eletro-Fenton (EF):

O peróxido de hidrogênio é considerado uma substância química "verde" porque produz gás oxigênio e água como subprodutos, embora possa ser um pouco perigoso devido seu caráter oxidante. Entre suas aplicações podemos citar: uso no branqueamento da celulose, papel e têxteis, limpeza de circuitos eletrônicos, como desinfetante em aplicações médicas e industriais e no tratamento de água contaminada. No entanto, a remediação direta de água contaminada com H_2O_2 é limitada pelo seu baixo poder de oxidação (ataques de um pequeno grupo de compostos: sulfetos, cianetos, cloro e certos compostos orgânicos como aldeídos, ácidos fórmicos e alguns compostos orgânicos com grupos nitro). Por esta razão, H_2O_2 é comumente ativado em efluentes ácidos com íons Fe^{2+} empregado como catalisador (reagente de Fenton) na geração de radical hidroxila ($\bullet OH$) como oxidante de compostos orgânicos (método de Fenton tradicional) ¹⁰⁷. A principal desvantagem desta técnica é o rápido consumo do reagente de Fenton durante a mineralização dos contaminantes orgânicos. Este problema pode ser resolvido por um processo eletroquímico oxidativo avançado como eletro-Fenton (EF), onde H_2O_2 é gerado eletroquimicamente no cátodo da célula a partir da redução de O_2 ^{56,108-111}. As principais vantagens deste método de eletro-oxidação indireta são:

- A produção de H_2O_2 in situ, evita etapas perigosas tais como seu transporte e armazenamento;
- A alta taxa de degradação de poluentes orgânicos em comparação com o método Fenton tradicional. Isto ocorre devido à regeneração constante de Fe^{+2} no cátodo.
- A viabilidade de uma mineralização global do poluente orgânico com custos relativamente baixos se os parâmetros operacionais são otimizados.

No entanto, as seguintes desvantagens são enfatizadas:

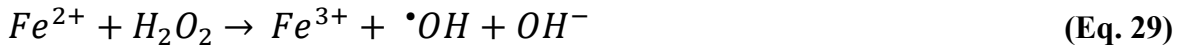
- Limitação da aplicação à água contaminada ácida, geralmente em uma faixa de pH de 2 a 4;
- O uso de grandes quantidades de produtos químicos para acidificar as soluções do efluente antes da descontaminação e/ou para neutralizar soluções tratadas após a mineralização.

Geração homogênea do radical hidroxila:

A produção e estabilidade do peróxido de hidrogênio sobre a superfície do cátodo ocorrem mediante a equação 28 e depende da configuração da célula, o cátodo usado e as condições operacionais ¹¹².



O tratamento de águas contaminadas pelo método EF envolve a geração contínua de H₂O₂, que pode ser por O₂ injetado na solução ou aplicando O₂ puro ou ar à solução via eletrodo de difusão gasosa. Uma pequena quantidade de Fe²⁺ é então adicionado à solução contaminante, de pH ácido, para produzir Fe³⁺ e [•]OH de acordo com a reação Fenton clássica (equação 29):



Esta reação é propagada pelo comportamento catalítico do sistema Fe²⁺/Fe³⁺. Onde Fe²⁺ é continuamente regenerado pela redução do Fe³⁺ no cátodo (equação 30), pelo meio eletrolítico quando Fe³⁺ reage com o H₂O₂ eletrogerado (equação 31), também através do radical HO₂[•] (equação 32) e/ou por intermediários orgânicos radicalares como mostrado na equação 33 ¹¹³.



Em células eletrolíticas de um único compartimento, o teor de matéria orgânica na água contaminada pode sofrer oxidações simultâneas com radicais [•]OH_(ads) heterogêneo produzido na superfície do ânodo a partir da oxidação da água (equação 34):



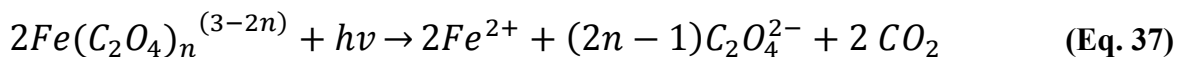
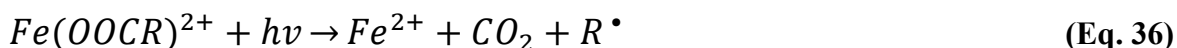
e com os [•]OH homogêneos formado no meio a partir da reação de Fenton (equação 29), favorecendo a degradação do contaminante ⁵⁶.

b) Método fotoeletro-Fenton (FEF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS):

Os métodos fotoeletro-Fenton, com aplicação de luz artificial UVA e fotoeletro-Fenton solar, método assistido por luz solar, foram concebidos e amplamente desenvolvidos pelo grupo do prof. Dr. Brillas ^{56; 114}. Estes processos envolvem o tratamento da solução contaminada sob condições EF, juntamente com a irradiação simultânea com UVA (FEF) ou luz solar (FEFS) para acelerar a taxa de mineralização dos produtos orgânicos. Os radicais hidroxila oxidantes são produzidos a partir da reação de Fenton (Eq. 29), enquanto que a acumulação indesejável de produtos refratário de íons Fe(III), capaz de desacelerar o tratamento, consegue ser evitado pela fotólise redutora de $[Fe(OH)]^{2+}$ produzindo ainda mais radicais hidroxila:



A radiação também pode promover a fotólise de alguns intermediários de oxidação (ácidos carboxílicos) ou seus complexos de Fe(III) através da fotodescarboxilação (Equação 36), e como no caso do ácido oxálico ($n = 1, 2$ e 3) de acordo com a Equação 37:



A utilização do método FEF favorece enormemente a velocidade de mineralização do processo pela geração de $\cdot OH$ (via equação 29), e é um método conveniente devido à baixa toxicidade de produtos e subprodutos formados neste processo ¹¹⁵. A vantagem de utilizar a luz solar é que esta é uma fonte de energia limpa, renovável e gratuita de luz UVA.

A cerca de 15 anos, o grupo do prof. Dr. Brillas vem desenvolvendo pesquisas na área de tratamento de águas contaminadas aplicando os métodos EF, FEF e FEFS. Durante esses anos, estudaram a degradação de diversos resíduos, drogas como o paracetamol ¹¹⁶, ácido clofíbrico ¹¹⁷, ibuprofeno ¹¹⁸ e flumequina ¹¹⁹, bem como o herbicida cianazina¹²⁰, utilizando uma célula eletroquímica com agitador magnético e controle termostático. Ânodos de Pt ou BDD e um cátodo de carbono-PTFE de difusão de gás, todos com 3 cm² de área, foram utilizados nos experimentos. O cátodo foi alimentado com O₂ ou ar para a produção de H₂O₂ contínua. Na EF, FEF e FEFS, 0,5 mM de Fe²⁺ foi adicionado como catalisador. Uma lâmpada UVA 6 W de $\lambda_{max} = 360$ nm foi aplicada no processo FEF, enquanto que o processo de FEFS foi feito sob irradiação solar direta, com uma intensidade média de UV de 31 W m⁻².

Tendo em vista a superioridade do método FEFS em relação ao FEF o grupo do Brillas estendeu o estudo para plantas pré-piloto com o objetivo de ampliar os estudos à escala industrial. O tratamento FEFS de orgânicos foi primeiramente ampliado para uma planta de fluxo de recirculação de 2,5 L, com uma célula BDD/difusão-O₂ acoplado a um foto reator solar plano ¹²¹⁻¹²⁴.

II - OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar os processos eletroquímicos de oxidação avançada: oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton aplicando luz UVA (FEF) e luz solar (FEFS), no tratamento de dois herbicidas (Diuron e Alaclor) comparando-os em função da sua eficiência de degradação, eficiência de corrente aplicada e consumo energético. Os estudos também foram realizados com diversos materiais anódicos, dentre eles: Platina (Pt), ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]) e boro dopado com diamante (BDD) e nos estudos de eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, utilizou-se o cátodo de difusão de ar. Efeitos do material anódico, da densidade de corrente, da concentração dos herbicidas, formação de ácidos carboxílicos, íons inorgânicos e a proposição das possíveis rotas de degradação com formação dos subprodutos foram investigados neste trabalho.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

1. Reagentes empregados

Na primeira parte do trabalho, para os estudos da degradação do herbicida Diuron com eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$ ($M = Ru$ e Ir), foi utilizado Diuron comercial, gentilmente fornecido pela empresa Nortox SA, no preparado das soluções que foram submetidas aos estudos eletroquímicos. Para tal, a solução eletrolítica empregada foi realizada utilizando Na_2SO_4 com e sem adição de $NaCl$, a força iônica foi mantida ($\mu = 1,5$) constante. H_2SO_4 e $NaOH$ foram usados para ajustar o pH das soluções ($pH = 3$). Com exceção do herbicida comercial fornecido pela indústria, todos os outros reagentes foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. Soluções foram preparadas com água de alta pureza a partir de um sistema Millipore Milli-Q, o controle do pH foi realizado empregando um eletrodo de pH acoplado a um medidor de pH Qualxtron modelo 8010.

Na segunda parte, para os estudos de degradação do herbicida Alaclor empregando os processos eletroquímicos oxidativos avançados: oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton com aplicação de luz UVA (FEF), utilizou-se Alaclor (95% de pureza) de grau técnico fornecido gentilmente por Aragonesas Agro SA, sulfato de sódio anidro foi utilizado como eletrólito suporte, e hepta sulfato ferroso (Merck ou Fluka) usado como fonte de catalisador Fe^{2+} nos processos EF e FEF, ambos de grau analítico. Ácido Oxálico, oxâmico, acético e cloroacético foram de grau analítico (Merck). As soluções foram preparadas com água de alta pureza obtido a partir de um sistema Milli-Q Millipore com resistividade $> 18 m\Omega cm$ a $25 ^\circ C$. O pH inicial da solução foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico de grau analítico (Merck). Os solventes orgânicos e sais inorgânicos entre outros produtos químicos utilizados para a preparação das curvas de calibração em cromatografia iônica, cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa foram de grau analítico da Merck, Panreac e Sigma-Aldrich.

Na terceira etapa, para os estudos de OA, EF, FEF e FEFS na célula eletroquímica e na planta pré-piloto, utilizou-se Diuron ($< 98\%$ de pureza) da Sigma-Aldrich, todos os outros reagentes empregado foram os mesmos utilizados na segunda parte do tratamento do Alaclor. As soluções também foram preparadas com água de alta pureza quando realizadas na célula

eletroquímica na escala de bancada, ao passo que as soluções tratadas na planta pré-piloto foram preparadas com água deionizada. O pH inicial da solução também foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico de grau analítico da Merck.

2. Preparação dos eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$

Os eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$ onde (M = Ru e Ir) foram preparados pela metodologia da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP) denominada como método Pechini⁸². A Tabela 1 apresenta as diferentes composições dos eletrodos ($Ti/Ru_xTi_{(1-x)}O_2$ e $Ti/Ir_xTi_{(1-x)}O_2$) que foram preparados para a oxidação anódica do Diuron comercial (Nortox SA).

Tabela 1.- Composição dos eletrodos utilizados nos estudos eletroquímicos na oxidação do herbicida.

Composição eletródica nominal	Metodologia de preparação	Temperatura de Calcinação (°C)
$Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	MPP	450
$Ti/Ru_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	MPP	450
$Ti/Ru_{0,7}Ti_{0,3}O_2$	MPP	450
$Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	MPP	450
$Ti/Ir_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	MPP	450
$Ti/Ir_{0,7}Ti_{0,3}O_2$	MPP	450

3. Preparação das soluções precursoras

- Solução precursora de irídio:

Para preparar a solução de irídio, ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ – Merck) e etilenoglicol ($C_2H_6O_2$ – Mallinckrodt) foram utilizados na razão 50:50 em massa. Em um béquer 1,200 g de

cloreto de irídio(III) (Acros) foi adicionado em ácido clorídrico (Vetec) no volume de 1:1 em aquecimento e agitação. Em seguida adicionou-se 13 gotas de H_2O_2 30% a fim de oxidar Ir^{3+} a Ir^{4+} facilitando a solubilização do sal. Em outro béquer, ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol a 65°C sob agitação. Em seguida, a temperatura foi elevada a 90°C e nesse ponto foi adicionada a solução de cloreto de irídio preparada anteriormente. A razão molar entre irídio e ácido cítrico foi de 1:3. A temperatura foi mantida sob aquecimento rigorosamente controlada para que não excedesse 95°C para eliminação total do HCl. Ao final deste processo foi obtida a solução precursora de irídio de cor marrom esverdeada ¹²⁵.

- Solução precursora de rutênio:

Para preparar a solução de rutênio, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Merck) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – Mallinckrodt) foram utilizados na razão 50:50 em massa. Preparou-se também um solução de cloreto de rutênio(III) hidratado (Sigma-Aldrich) de concentração $0,164 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em HCl (Vetec) 1:1. Em outro béquer, ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol a 65°C sob agitação. Em seguida, a temperatura foi elevada a 90°C e nesse ponto foi adicionada a solução de cloreto de rutênio preparada anteriormente a fim de se obter a proporção de 1,0 mol de rutênio para cada 3,0 mols de ácido cítrico. A temperatura foi mantida sob aquecimento rigorosamente controlada para que não excedesse 95°C para eliminação total do HCl. Ao final deste processo foi obtida a solução precursora de rutênio de cor avermelhada ^{125; 126}.

- Solução precursora de titânio:

Para preparar a solução de titânio, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Merck) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – Mallinckrodt) foram utilizados na razão 1:4 em mol. Em um béquer, dissolve-se todo o ácido cítrico em metade do volume de etilenoglicol a 65°C (solução A). Em seguida a temperatura foi elevada e mantida a 80°C . Em outro béquer foram misturados, em temperatura ambiente, o restante do etilenoglicol, o isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ – Acros) e HNO_3 concentrado (solução B). O isopropóxido de titânio foi utilizado em quantidade suficiente para obter a proporção de 1,0 mol de titânio para 4,0 mols de ácido cítrico. A razão molar entre HNO_3 e Ti foi de 3,5:1. Posterior, a solução B também foi aquecida até 80°C e foi adicionada a solução A. A temperatura foi mantida sob aquecimento rigorosamente controlada para que não excedesse 85°C . Ao final deste processo foi obtida a solução precursora de titânio de cor

levemente amarelada ^{125,126}.

4. Padronização das resinas precursoras por gravimetria

A padronização das resinas precursoras de titânio, irídio e rutênio foram realizados, em triplicata, por gravimetria. O procedimento foi realizado da seguinte forma: 1,0 g da resina analisada foi pesado em um cadinho e submetido à calcinação ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 4 horas. Em seguida, o cadinho contendo o produto da calcinação foi deixado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Por fim, ele foi pesado até obtenção de massa constante e as concentrações das soluções precursoras foram determinadas ¹²⁵. As resinas preparadas e padronizadas foram estocadas em frasco de vidro revestido com papel alumínio a fim de evitar possível decomposição de seus componentes na presença de luz. A Tabela 2 apresenta a concentração final encontrada das resinas precursoras após a padronização por gravimetria.

Tabela 2 – Concentração final das resinas precursoras.

Resina	Concentração (mol / g de resina)
Titânio	$4,94 \times 10^{-4}$
Rutênio	$2,25 \times 10^{-4}$
Irídio	$4,02 \times 10^{-4}$

5. Pré-tratamento dos suportes de titânio utilizados na preparação dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$

A Figura 9 apresenta a placa de titânio utilizada como suporte para a deposição dos óxidos preparados através das resinas. Esta placa que é utilizada como eletrodos, possuem um suporte com área de 1 cm^2 onde os filmes de óxidos foram depositados dos dois lados. Estes eletrodos foram utilizados para a caracterização eletroquímica das diversas composições.

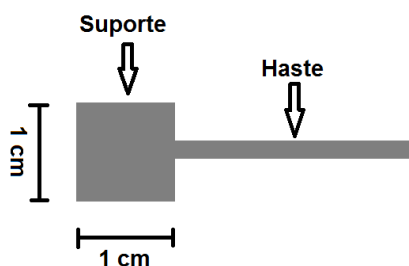


Figura 9 - Modelo da placa de titânio usada como suporte dos eletrodos.

Os suportes de titânio foram submetidos ao seguinte pré-tratamento:

- 1) Jateamento com granalha de aço: este procedimento tem como objetivo aumentar a rugosidade do suporte de titânio possibilitando uma melhor aderência do filme de óxido.
- 2) Imersão em água deionizada em ebulição durante 30 minutos: essa etapa tem como objetivo remover impurezas presente no titânio.
- 3) Imersão em isopranel no sonificador por 30 minutos: essa etapa permite eliminar as impurezas orgânicas.
- 4) Imersão em solução de HCl 20% em ebulição por 5 minutos: o objetivo desta etapa é remover os metais do processo de jateamento.
- 5) Imersão em solução de ácido oxálico 10% em ebulição por 20 minutos: tem como objetivo remover a fina camada de TiO_2 que se forma sobre o titânio metálico.

6. Deposição da camada de óxidos sobre o suporte metálico de titânio e preparação do eletrodo de trabalho

A massa dos óxidos metálicos depositada sobre o suporte de titânio foi calculada a fim de obter um filme de espessura nominal de $2 \mu m$. O cálculo da massa foi realizado através da seguinte equação ¹²⁷:

$$m = e \times A \times \sum_{i=1}^n (X_i \times \rho_i) \quad \text{(Eq. 38)}$$

onde **m** é a massa de óxido a ser depositada; **e** é a espessura do filme; **A** é a área do suporte na qual será depositada o óxido; **X_i** é a fração molar do óxido **i**, **ρ_i** é a densidade do óxido **i**; **n** é o número de óxidos constituintes.

Partindo das soluções precursoras previamente preparadas e padronizadas de titânio, irídio e rutênio, misturas precursoras dessas três resinas foram preparadas levando-se em

consideração suas respectivas frações molares a fim de se obter as diferentes composições.

A mistura precursora, depois de preparada, foi pincelada sobre o suporte de titânio previamente tratado. Depois do suporte já pincelado, foi levado à estufa por 5 minutos a 120-130°C para que ocorra a polimerização da mistura precursora na superfície do suporte. Em seguida, o suporte é levado a mufla e calcinado a 450°C sob fluxo de oxigênio de 5 L min⁻¹ por 5 minutos. Essas etapas são repetidas diversas vezes a fim de se obter a massa de óxido estimada através dos cálculos já mencionados acima. Depois da massa estabelecida, o eletrodo foi calcinado nas mesmas condições de temperatura e fluxo de oxigênio supracitado por 1 hora. A Tabela 3 apresenta os valores da massa teórica a ser depositada no suporte de titânio e a massa experimental adquirida para cada composição eletródica. Todas as composições foram preparadas em triplicada.

Tabela 3 - Massa teórica e experimental de cada composição eletródica.

Eletrodo composição nominal	Massa teórica (mg)	Massa Experimental MÉDIA (mg)
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	2,22	2,39 ± 0,15
Ti/Ru _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	2,46	2,53 ± 0,02
Ti/Ru _{0,7} Ti _{0,3} O ₂	2,71	2,74 ± 0,00
Ti/Ir _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	2,85	3,06 ± 0,05
Ti/Ir _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	3,50	3,58 ± 0,10
Ti/Ir _{0,7} Ti _{0,3} O ₂	4,16	4,22± 0,06

Depois da fina camada ativa de óxido já depositado no suporte de titânio inicia-se a montagem dos eletrodos. A princípio, a haste do suporte de titânio foi lixada para remover a camada de óxido de titânio que se formou durante o processo de calcinação. Em seguida, faz-se um contato elétrico entre a haste do suporte de titânio até o fio de cobre na extremidade do eletrodo que tem a função de promover o contato elétrico do eletrodo com o potenciostato. Este contato foi realizado através de um fio de cobre fino devidamente soldado na haste do suporte de titânio e no fio de cobre da extremidade do eletrodo. Esse sistema foi colocado num tubo de vidro borossilicato. Por fim, as extremidades do tubo foram vedadas com cola de silicone e foi esquematizado de acordo com a Figura 10.

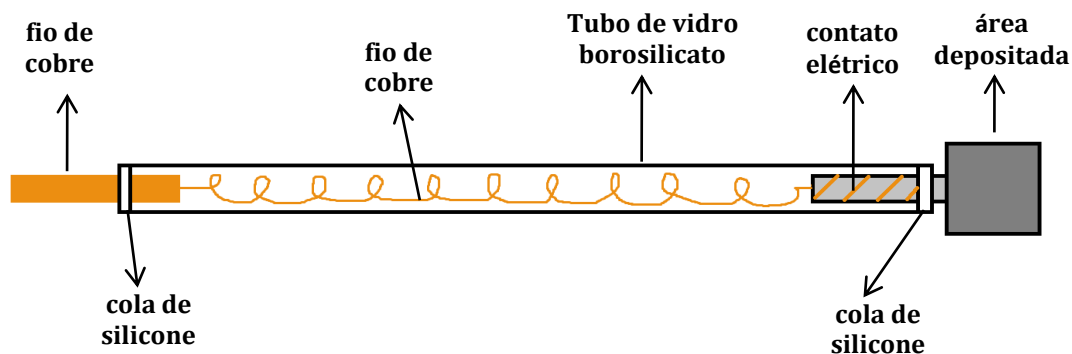


Figura 10 - Representação final do eletrodo de trabalho.

7. Caracterização morfológica e composicional

A caracterização da morfologia da superfície do eletrodo, bem como sua microestrutura e composição do filme de óxido depositado foram analisadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) em microscópio eletrônico Leica-Zeiss modelo LEO 440 TEM acoplado a um detector modelo Oxford 7060. No estudo por EDX as análises foram executadas em ampliação de 300x e para os estudos de MEV as amostras foram ampliadas em 1000x.

8. Estudos de caracterização eletroquímica e condicionamento dos eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$

Os estudos de caracterização eletroquímica dos ADEs em diferentes composições preparados conforme descrito acima foram realizados em um potenciostato/galvanostato Eco Chemie modelo AUTOLAB (PGSTAT30). Foi utilizada uma célula eletroquímica de compartimentos divididos, empregando como eletrodo de trabalho os eletrodos $Ti/Ru_xTi_{(1-x)}O_2$ e $Ti/Ir_xTi_{(1-x)}O_2$, como eletrodo auxiliar empregou-se dois eletrodos de fios de platina platinizado e como referência eletrodo de calomelano saturado (ECS). Cada eletrólise foi feita com 4 horas de duração. A célula eletroquímica esta ilustrada de acordo com a Figura 11.

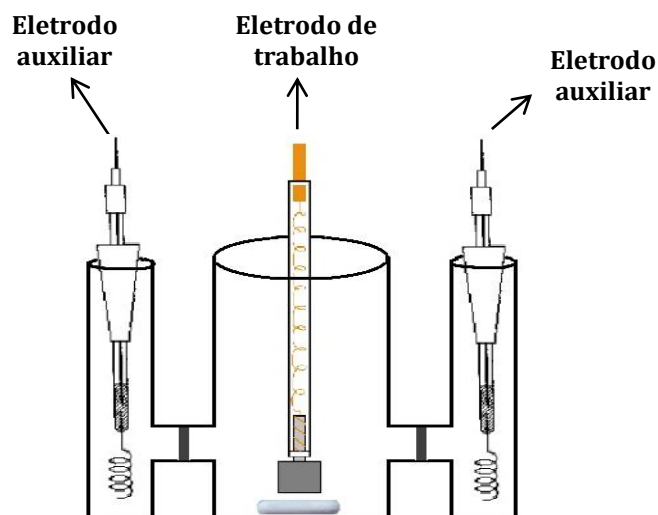


Figura 11 - Representação da célula eletroquímica empregada para os ânodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$.

Para os estudos de caracterização e condicionamento dos eletrodos $Ti/Ru_xTi_{(1-x)}O_2$ e $Ti/Ir_xTi_{(1-x)}O_2$, em uma primeira etapa, verificou-se se os eletrodos apresentavam-se estáveis durante o registro de vários voltamogramas cíclicos. Para isso, voltamogramas cíclicos foram registrados após 50 ciclos com velocidade de varredura de 50mV s^{-1} , em solução de Na_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$, pH 3 e intervalo de potencial compreendido entre 0,2 a 1,2 V vs ECS. Normalmente, nesse intervalo de potencial, situado antes do início da reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, (limite catódico) e da reação de desprendimento de oxigênio, RDO, (limite anódico), apenas o carregamento da dupla camada e as transições redoxes superficiais dos óxidos ativos é observado⁸⁰. Esta determinação consiste em fazer vários voltamogramas cíclicos (≈ 50 ciclos) e acompanhar a evolução das cargas anódicas e catódicas. Na segunda etapa, realizou-se o condicionamento dos eletrodos aplicando uma corrente contínua de 50 mA cm^{-2} em solução Na_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ por 1 hora para todos os eletrodos investigados a fim de simular as condições de eletrólise. Esta etapa se torna interessante para verificar a estabilidade dos eletrodos e garantir que a área eletroquimicamente ativa dos mesmos seja mantida sem qualquer variação durante as eletrólises.

9. Caracterização química da degradação do Diuron comercial por oxidação anódica empregando ADEs

9.1. Demanda química de oxigênio (DQO)

As análises de DQO foram realizadas de acordo com o método colorimétrico de refluxo fechado. Neste método, os íons dicromato oxidam todo o material orgânico presente na amostra, resultando na alteração do estado de oxidação do Cr(VI) para Cr(III). Estas duas espécies absorvem na região visível do espectro, onde o Cr(VI) absorve mais fortemente em um comprimento de onda de 400 nm enquanto que o Cr(III) absorve mais fortemente em 600nm. Para valores de DQO entre 100 e 900 mg O₂ L⁻¹, um aumento na região de 600 nm é observado para quantificar o material orgânico, para valores inferiores a 100 mg O₂ L⁻¹ são determinados pela diminuição da banda de absorção do espectro do íon Cr(VI) em 400 nm.

Na parte experimental, foi realizado primeiramente a digestão da amostra em um reator da marca Hach por 1 hora adicionando quantidades apropriadas das soluções ácidas e digestoras. Após o resfriamento da solução já digerida, a quantidade de material orgânico em cada amostra foi avaliado por um espectrofotômetro modelo Hach DR 2800 onde o aumento das bandas de absorção em 600 nm foi observado. A quantificação da DQO foi realizada por meio de uma curva de calibração feita com o padrão analítico hidrogenoftalato de potássio (Merck).

A solução digestora utilizada no processo de digestão foi feita através da dissolução de 10,2 g de K₂Cr₂O₇ (Merck) previamente seco em estufa (150 °C) por 2 horas em 500 mL de água. Em seguida, adicionou-se 167 mL de H₂SO₄ e 33,3 g de HgSO₄ (Merck) diluindo para um volume total de 1 L. A solução foi preparada pela dissolução de Ag₂SO₄ (Merck) em H₂SO₄ na proporção 5,5 g Ag₂SO₄:1 Kg H₂SO₄.

9.2. Carbono orgânico total (COT)

Todos os estudos realizados buscam a obtenção da total mineralização dos herbicidas (conversão da matéria orgânica contaminada em CO₂, água e íons inorgânicos) e esta mineralização pode ser associada a diminuição da quantidade de carbono orgânico total analisada na solução durante os diferentes processos oxidativos utilizados. As medidas de COT são mais adequadas que as medidas da demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda

biológica de oxigênio (DBO), porque mostra uma expressão direta para o conteúdo de carbono dissolvido na solução.

O equipamento utilizado para as análises do COT neste trabalho foi um Shimadzu modelo TOC-VCPN, a técnica utilizada para quantificar o carbono orgânico total das amostras analisadas foi a técnica de oxidação catalítica à alta temperatura, o método utilizado nesta técnica foi o método de carbono orgânico não purgável. A técnica baseia-se na combustão de amostras (em torno de 2 mL) em presença de um catalisador de platina depositado em pequenas bolas de alumínio que fica armazenado em um tubo de quartzo. A temperatura de combustão no tubo de quartzo onde se encontra o catalisador era de 680 °C. Para o método proposto, têm-se primeiramente a acidificação da amostra a aproximadamente $\text{pH} = 2,0$ através de uma solução de ácido fosfórico ou clorídrico. Em seguida, a amostra é purgada com O_2 ou N_2 ultra puro, processo que elimina possível carbono inorgânico presente na amostra orgânica. A amostra é então levada a câmara de combustão (tubo de quartzo que contém os catalisadores de platina a 680 °C) onde ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos em CO_2 , água e íons inorgânicos. Em seguida, o CO_2 passa por um desumidificador chegando ao detector de infravermelho que gerará um pico e o processador de dados calculará sua área, que é proporcional a concentração de carbono ^{128,129}.

A quantificação do COT foi feita por meio de uma curva de calibração realizada através de soluções do sal padrão de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ – Merck) previamente seco em uma estufa por 1 hora (110 °C), em seguida acidificou-se as soluções com uma gota de ácido sulfúrico para evitar contaminação de CO_2 da atmosfera. A partir dos valores do desvio padrão e o coeficiente de variância encontrado, o equipamento elimina automaticamente valores anormais e realiza uma medida adicional para corrigir estes erros quando preciso.

9.3. Cromatografia

Esta técnica é amplamente utilizada e bastante popular pois apresenta diversas vantagens como sua alta sensibilidade, adequação para separar de espécies não voláteis ou termolábeis e necessita de pouco volume de amostras para análise (na faixa de microlitro (μL)).

O cromatógrafo funciona basicamente através de injetor, capaz de introduzir a amostra líquida (em torno de 20 μL de amostra), uma bomba capaz de impulsionar a fase móvel a altas

pressões, uma coluna preenchida com uma fase estacionária, geralmente silicatos, que retém por mais ou menos tempo os diferentes compostos derivados da amostra, dependendo da interação dos compostos com a fase estacionária e também da fase móvel utilizada. Em seguida, os compostos que vão sendo separados na coluna passam por um detector que examina continuamente o material eluído, gerando sinal quando da passagem de substâncias. Dentre os detectores, o mais utilizado é o de absorção fotométrico, espectrofotométrico ou espectrofotométrico com arranjo de diodos. Após detectado os compostos pelo detector os dados são tratados pelo software e mostrados através de curvas de intensidade versus tempo de eluição.

Neste trabalho, as análises de CLAE foram realizadas através dos aparatos da Shimadzu contendo detector UV-vis. Os produtos foram separados empregando-se uma coluna C-18 Shim-pack CLC-ODS, a fase móvel utilizada foi uma solução de acetronitrila:água (1:1, v/v) e um fluxo contínuo de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$. Esta técnica foi realizada a fim de encontrar os possíveis subprodutos formado após a eletrólise dos herbicidas estudados.

9.4. Espectrofotometria (UV-vis)

A detecção espectrofotométrica do Diuron comercial (UV-vis) foi realizada no comprimento de onda de 254 nm, utilizando um espectrômetro Varian modelo Cary 50 Conc. Todos os resultados foram realizados com medidas em triplicata.

10. Célula eletroquímica e planta pré-piloto empregada no tratamento do herbicida Alaclor e Diuron nos processos de OA, EF, FEF e FEFS.

Para os processos eletroquímicos oxidativos avançados: oxidação anódica (AO), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton com aplicação de luz UVA (FEF) e luz solar (FEFS), as eletrólises foram conduzidas em uma célula eletroquímica aberta, cilíndrica, não dividida e termostaticada, agitada com uma barra magnética e com capacidade de 100 ml de solução total. Esta célula eletroquímica está representada de acordo com a Figura 12.



Figura 12 – Imagem da célula eletroquímica utilizada nas eletrólises para os processos de OA, EF, FEF e FEFS.

Para o tratamento de OA, EF e FEFS, foi utilizado uma planta de fluxo de recirculação com capacidade de 2,5 L, com uma célula de filtro prensa contendo ânodo de BDD e cátodo de difusão de gás. Esta célula foi acoplado a um foto reator solar, uma caixa de policarbonato de 600 ml de volume irradiado, construída com tubos de quartzo devidamente conectados e suportados por cima de um espelho formando uma inclinação de 30° em relação à horizontal. A Figura 13 e a Figura 14 ilustram através de esquemas a planta pré-piloto empregada nesses experimentos bem como a representação esquemática do compartimento filtro prensa da célula eletroquímica, respectivamente.

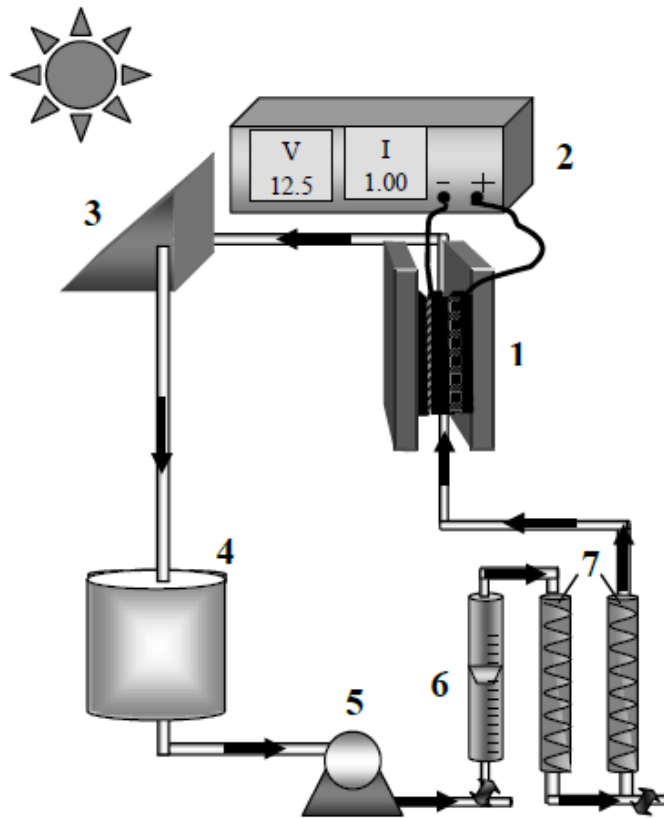


Figura 13 - Esquema representando a planta pré-piloto empregada para o processo FEFS. (1) compartimento de filtro-prensa da célula eletroquímica (esquemático na Figura 10) (2) potenciostato, (3) foto reator solar, (4) reservatório, (5) bomba peristáltica, (6) medidor de fluxo, (7) trocadores de calor.

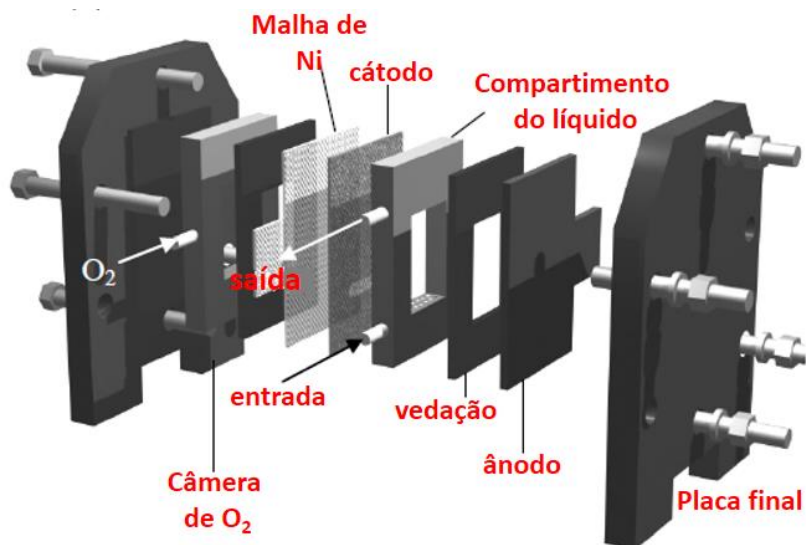


Figura 14 – Representação esquemática do compartimento de filtro prensa da célula eletroquímica.

11. Cátodos e ânodos empregados nos processos de OA, EF, FEF e FEFS

Para estas eletrólises, utilizou-se dois tipos de ânodos e apenas um cátodo:

Ânodo de BDD:

O ânodo de BDD utilizado nesses experimentos foi fornecido pela empresa Swiss Center of Electronic and Microtechnology Ltd. (CSEM). Para os experimentos realizados na célula eletroquímica não dividida com 100 mL de volume, a área aparente do eletrodo foi de 3 cm² e 2 µm de espessura depositado sobre um condutor de cristal p-Si do tipo (1 0 0), com 100 ppm de boro. Já para os experimentos realizados na planta pré-piloto de 2,5 L de volume total, o mesmo eletrodo foi empregado porém sua área aparente era de 20 cm². Após cada experimento executado, o ânodo era lavado apenas com água milli-Q, porém após um certo tempo de uso, se detectada a perda de atividade do mesmo ou quando utiliza-se o eletrodo pela primeira vez, faz-se uma polarização anódica: eletrólise a 100 mA em meio de eletrólito suporte H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ por 30 minutos. Este procedimento permite modificar a superfície hidrofóbica do eletrodo para uma superfície hidrofílica.

Ânodo de platina (Pt):

O ânodo de platina utilizado foi fornecido pela SEMPSA Joyería Platería, s.a., este metal era utilizado na forma de uma pequena chapa de Pt com 99,99% de pureza e de mesma área eletroativa que a do BDD (3cm²). Após cada experimento realizado, o eletrodo foi lavado com água milli-Q.

Cátodo de carbono-PTFE de difusão de ar:

Este eletrodo foi desenvolvido em 1994 pela equipe do Prof. Dr. Brillas que patenteou neste mesmo ano o cátodo de carbono-PTFE de difusão de oxigênio para a produção de H₂O₂¹³⁰. O cátodo de carbono-PTFE de difusão de oxigênio foi empregado para todos os processos eletroquímicos oxidativos avançados estudados (OA, EF, FEF e FEFS) tanto para célula eletroquímica em escala de bancada (100 mL) quanto para a planta pré-piloto (2,5 L).

Para aplicação deste cátodo na célula eletroquímica em escala de bancada, o mesmo foi confeccionado basicamente através de um tubo de polipropileno vazado onde na sua extremidade inferior coloca-se o tecido de carbono PTFE fornecido pela empresa E-TEK Inc.

de formato circular com diâmetro de aproximadamente 3 cm. Por cima deste tecido colocou-se uma malha de Ni-Cr também de 3 cm de diâmetro que funciona como um coletor de corrente a fim de dar contato elétrico. Em seguida, um tubo de vidro foi colocado por dentro do tubo de polipropileno para propiciar a passagem do fluxo de oxigênio (12 mL min^{-1}), o excesso de O_2 foi eliminado na parte superior do tubo. Um fio de Ni-Cr transpassa o interior do tubo que vai da sua extremidade até sua base onde o fio fica em contato com a malha de Ni-Cr. A parte externa do tecido de carbono é a parte ativa e fica em contato com a solução a ser tratada. A tampa inferior do tubo de polipropileno é uma tampa rosca, fácil de ser removida caso haja necessidade de reparar o mesmo. A Figura 15 apresenta um esquema representativo da montagem deste cátodo.

Para os experimentos realizados na planta pré-piloto com capacidade de 2,5 L, este mesmo cátodo foi empregado. A área do tecido de carbono foi de 20 cm^2 , o fluxo de O_2 em torno de 20 mL min^{-1} . Esta placa foi montada junto do eletrodo e outras vedações dando um formato de sanduíche, ilustrado de acordo com a Figura 14.

A limpeza do eletrodo foi realizada com água milli-Q e para os processos EF e FEF utilizando sais de ferro, o eletrodo foi lavado também com solução $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}_{\text{conc}}$ (v/v). Em todos os casos após a lavagem, o eletrodo foi seco aplicando-se uma corrente de ar quente.

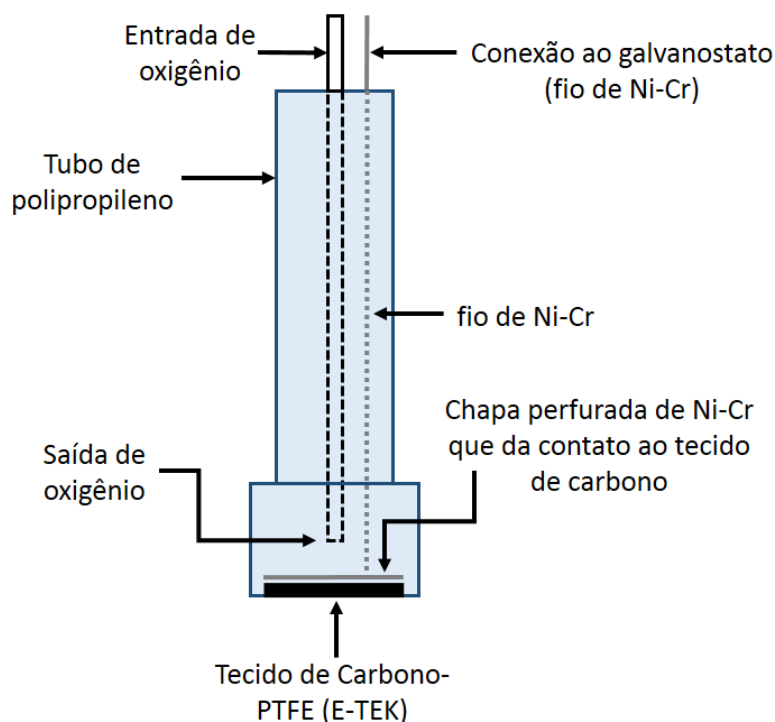


Figura 15 – Esquema representativo do cátodo de carbono-PTFE usado em escala de bancada.

12. Montagem da célula eletroquímica empregada nos estudos de degradação do Alaclor e Diuron nos sistemas de OA, EF, FEF

Os experimentos foram realizados, de acordo com a Figura 16, que mostra o esquema da célula eletroquímica já montada com o ânodo e o cátodo, as densidades de corrente aplicadas durante os processos eletroquímicos empregados foram de 100, 200 e 300 mA cm⁻², através de um potenciostato-galvanostato da Amel modelo 2053, a voltagem foi continuamente medida por um multímetro Demestres, modelo DM 605.

As soluções foram preparadas com água de elevada pureza obtida a partir de um sistema Milli-Q da Millipore, o seu pH foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico de grau analítico da Merck, determinado por um equipamento Crison 2000 medidor de pH.

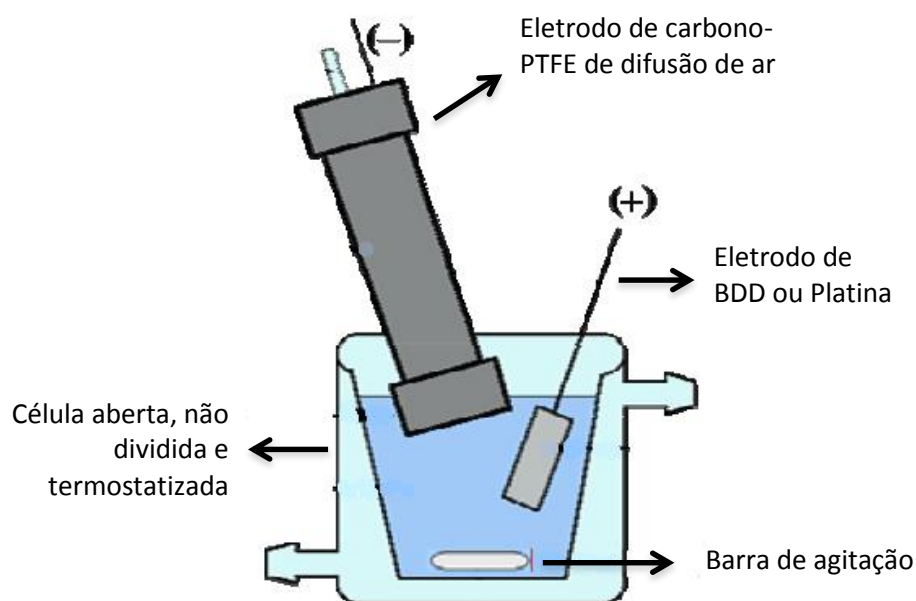


Figura 16 - Representação da célula eletroquímica empregando como ânodo, um eletrodo de BDD ou Pt e como cátodo um eletrodo de carbono-PTFE de difusão de ar.

Para os processos de tratamento OA, EF, FEF e FEFS, utilizou-se soluções contendo 0,05 M de Na₂SO₄ como eletrólito suporte, o pH foi ajustado a 3,0 com solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e a temperatura foi controlada a 35 °C. Nos processos EF, FEF e FEFS, além das condições já descritas, utilizou-se 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ como catalisador. De acordo com a literatura, estas foram as melhores condições experimentais encontradas também para a

degradação de outros compostos aromáticos utilizando esta mesma célula eletroquímica 56,109,110

Nos processos de fotoeletro-Fenton a solução foi irradiada com luz UVA de $\lambda_{\max} = 360$ nm que foi emitida por uma lâmpada fluorescente de 6 W, tubo azul escuro (luz negra) da marca Philips. A incidência dessa luz na célula eletroquímica fornece uma energia de fotoionização à solução de $140 \mu\text{W cm}^{-2}$. A lâmpada foi colocada cerca de 4cm acima da célula eletroquímica.

13. Planta pré-piloto empregada nos estudos de degradação do herbicida Diuron no sistema OA, EF e FEFS

Os experimentos foram realizados em uma planta pré-piloto com capacidade de 2,5 L de soluções de Diuron, um esquema representativo da planta utilizada está representada na Figura 13. A célula eletrolítica, representada na Figura 14, foi um reator de um só compartimento de filtro-prensa com um ânodo de BDD e um cátodo de difusão de O_2 , este cátodo foi alimentado com O_2 puro a uma pressão de 8,6 kPa a fim de produzir continuamente H_2O_2 . A separação entre os dois eletrodos era de 1 cm e a área da superfície de contato dos eletrodos com o efluente era de 20 cm^2 . A solução foi introduzida no reservatório e passava constantemente pela célula eletrolítica por meio de uma bomba peristáltica. A temperatura foi controlada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com a ajuda de dois permutadores de calor, a taxa de fluxo foi ajustada para 200 L h^{-1} por um medidor de fluxo.

Tratamentos comparativos (OA, EF e FEFS) foram realizados variando as densidades de correntes (50, 100 e 150 mA cm^{-2}), a solução de eletrólito suporte utilizada foi Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0, ajustado com solução concentrada de H_2SO_4 . Nos dois métodos (EF e FEFS), $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} foi adicionado à solução de partida como catalisador. A corrente foi fornecida por uma fonte de alimentação Agilent 6552A CC, que foi ligado a um voltímetro a fim de detectar a tensão aplicada na célula. Para o processo FEFS, os experimentos foram realizados em dias ensolarados e claros durante o verão de 2013, em Barcelona, Espanha (longitude: 418.210 N , latitude: 28100 E).

14. Parâmetros utilizados para avaliar a oxidação dos contaminantes

14.1. Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de carbono orgânico total nesta etapa do trabalho foram realizadas de acordo com o item 3.9.2 já descrito.

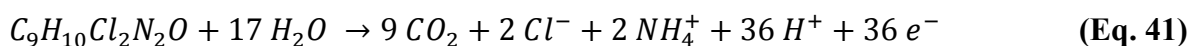
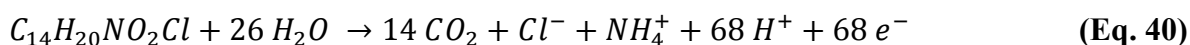
14.2. Cálculo da eficiência de corrente de mineralização (ECM)

A eficiência de corrente de mineralização é calculada com relação entre a quantidade de composto que foi mineralizado e a que poderia mineralizar (encontrada teoricamente). A partir dos valores obtidos através das análises do COT pode-se calcular a ECM de acordo com a seguinte equação ¹²⁴:

$$ECM = \left[\frac{n F V_s \Delta(COT)_{exp}}{4,32 \times 10^7 m I t} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 39})$$

onde **F** é a constante de Faraday (96,487 C mol⁻¹), **V_s** é o volume da solução (L), **Δ(COT)_{exp}** corresponde aos valores de COT experimental a um determinado tempo, **4,32 x 10⁷** é referente ao fator de conversão (3,600 s h⁻¹ x 12,000 mg mol⁻¹) e **m** é o número de átomos de carbono presentes na estrutura do Diuron ou Alaclor, **n** é o número de elétrons consumido por cada molécula de Diuron ou Alaclor após sua total mineralização, **I** corrente aplicada (A), **t** é o tempo de eletrolise.

Para conseguir encontrar o valor de n para o herbicida Alaclor e Diuron, a reação da mineralização total desses herbicidas são apresentadas, respectivamente, a seguir:

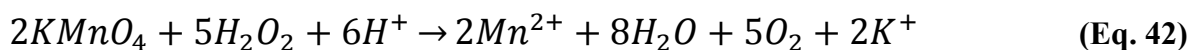


14.3. Determinação de H₂O₂ eletro gerado por complexação com Ti(IV)

Como já explicado anteriormente, o cátodo de difusão de ar tem a capacidade de eletrogerar peróxido de hidrogênio através da redução de oxigênio. Para confirmar essa produção e determinar a quantidade de H₂O₂ gerado, a determinação de peróxido de hidrogênio por complexação com Ti(IV) foi realizada e pode ser explicada em dois passos:

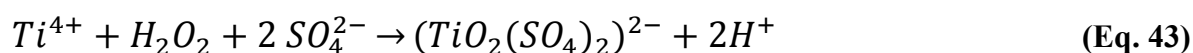
1) Determinação permanganométrica da concentração de H₂O₂:

Para determinação do peróxido de hidrogênio utilizou-se titulação permanganométrica. A permanganometria é o método titulométrico de óxido-redução mais importante, e usa o permanganato de potássio, um forte oxidante, como titulante. Este método dispensa o uso de indicadores porque a coloração violeta intensa do íon permanganato indica o ponto final da titulação. Em geral, as titulações permanganométricas são realizadas em meio ácido, para facilitar a oxidação da substância em análise. A desvantagem da permanganometria é que o permanganato de potássio não possui características de padrão primário por sua tendência a passar para espécies MnO₂, além de sofrer auto-decomposição quando exposto à luz. Utiliza-se portanto como padrão primário o oxalato de sódio que foi seco em estufa com temperatura de 105-110 °C por duas horas e colocado em dessecador. Em seguida adicionou-se 100 mL de água em aproximadamente 0,13g de oxalato de sódio, acidificou-se a solução com ácido sulfúrico e a solução foi aquecida a 55 °C. Titulou-se com a solução de KMnO₄, até que uma coloração levemente violeta fosse observada, indicando o ponto final da titulação e padronização do permanganato de potássio. Para a determinação da concentração do peróxido de hidrogênio, preparou-se 7 amostras de soluções de H₂O₂ numa faixa de concentração de 0 a 100 mmol L⁻¹ e determinou-se sua concentração real por permanganometria, para isso, titulou-se a solução de peróxido com a solução de permanganato de potássio posteriormente padronizada até que apresentasse coloração levemente violeta, indicando o ponto final da titulação. A equação 42 mostra a reação ocorrida nesta etapa:



2) Calibração e medida espectrofotométrica com Ti(IV):

Após a determinação da concentração dos padrões de H₂O₂ (etapa 1), inicia-se o processo da reta de calibração espectrofotométrica a partir das leituras de absorbância dos padrões de peróxido de hidrogênio da etapa 1. Na presença de H₂O₂, íons sulfatos e em meio ácido, o Ti(IV) reage com o peróxido de hidrogênio e forma um complexo de cor amarelo alaranjado com absorção máxima em $\lambda = 408$ nm. A equação 43 mostra a reação envolvida nesta etapa:



A solução reativa de Ti(IV) é transparente e foi preparada por uma solução de TiO(SO₄) sólido em meio de H₂SO₄, com concentração molar final em torno de 20 mmol L⁻¹.

Sendo assim, as medidas de concentração de peróxido de hidrogênio realizada durante as eletrólises foram através de espectrometria, a partir da medida de absorbância da solução. A determinação espectrofotométrica se torna mais viável que a permanganométrica por ser mais rápida e a exatidão das medidas aumenta, já que os agente redutores, como os íons de Fe²⁺, presentes nas soluções eletrolíticas analisadas podem interferir na determinação permanganométrica.

14.4. Análises de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)

Esta técnica foi empregada para determinar os possíveis subprodutos encontrados em algumas das soluções tratadas do herbicida. É uma técnica bastante utilizada pois proporciona uma maior sensibilidade na separação e quantificação de compostos orgânicos evitando a sobreposição de dois compostos, alta capacidade de efetuar a identificação estrutural, graças ao grande número de informação do composto dado pelos espectros de massa e possui a possibilidade de utilizar uma biblioteca de espectros que facilita a identificação dos compostos desconhecidos.

Para aplicação desta técnica neste trabalho, utilizou-se um cromatógrafo a gás Agilent

Technologies 6890N Network com injetor série 7683B acoplado a um espectrômetro de massa inerte 5975. Aplicou-se o modelo de ionização química de impacto eletrônico (EI a 70 eV). Dois tipos de colunas cromatográficas foram utilizadas: uma coluna Apolar da marca Teknokroma Sapiens X5MS e outra Polar da marca HP INNOWax, ambas com dimensões de 0,25 µm, 30 m × 0,25 mm. A rampa de temperatura foi de: 36 ° C durante 1 minuto, 5 °C min⁻¹ até 320 ° C e tempo de espera de 10 min. As temperaturas de entrada, detector e da linha de transferência foi de 250, 230 e 300 ° C, respectivamente. As análises foram realizadas por injeção splitless (0,7 min).

Com o intuito de identificar os possíveis intermediários da reação de degradação do Alaclor, os componentes orgânicos de todo o volume da eletrólise (isto é, 100 ml) de cada ensaio, foram extraídos com diclorometano (CH₂Cl₂) em triplicata de 25 ml cada (extração líquido-líquido). A solução orgânica resultante foi então seca com Na₂SO₄ anidro e em seguida filtrada onde o volume final foi concentrado até cerca de 1 mL em um rotaevaporador. Os espectros de massa foram identificados com a ajuda de uma biblioteca NIST05 MS do software do equipamento.

14.5. Análises de cromatografia em fase reversa e de exclusão iônica

A fim de identificar e quantificar os compostos neste trabalho, duas técnicas de CLAE foram empregadas: a cromatografia em fase reversa utilizada para os estudos de cinética de degradação dos herbicidas e cromatografia de exclusão de íons para acompanhar a evolução dos ácidos carboxílicos gerados no decorrer do tratamento empregado.

- Cromatografia em fase reversa:

Para os estudos de cinética de degradação dos herbicidas, empregou-se a CLAE em fase reversa onde nesta técnica a fase estacionária é mais apolar que a fase móvel, de maneira que os solutos mais polares vão eluir mais rapidamente.

A degradação dos herbicidas em função do tempo de eletrólise foi realizada por CLAE em fase reversa usando um cromatógrafo líquido LC Waters 600 equipado com uma coluna C-

18 Waters Spherisorb ODS2 5 μm , de 150 mm x 4,6 mm, a 35 ° C acoplado a um detector de foto diodo Waters 996 em $\lambda = 225$ e 265 nm para o Alaclor e 249 nm para o Diuron e controlado pelo programa Millennium-32. A eluição foi realizada isocraticamente utilizando como fase móvel acetonitrila/água com 50:50 de mistura (v / v) a 0,7 mL min⁻¹ para o Alaclor e 0,5 mL min⁻¹ para o Diuron. O Alaclor foi detectado no tempo de retenção (tr = 5,7 min) e o Diuron (tr = 3,7 min).

- Cromatografia de exclusão iônica:

A cromatografia de exclusão iônica é uma boa alternativa para análise de ácidos carboxílicos pois sabe-se que esses ácidos são difíceis de avaliar com outras técnicas cromatográficas, tendo em vista que são compostos muito polares, de baixo peso molecular e com pouca possibilidade de fragmentação iônica.

Ácidos carboxílicos gerados durante as eletrólises de Alaclor e Diuron, foram detectados por CLAE de exclusão de íons utilizando o mesmo cromatógrafo líquido utilizado na de fase reversa, equipado com uma coluna 87H Bio-Rad Aminex HPX 300 mm x 7,8 mm, a 35 °C e a configuração do detector de matriz com comprimento de onda de 210 nm. A eluição isocrática onde a fase móvel foi uma solução de H₂SO₄ 4 mmol L⁻¹, o fluxo empregado foi de 0,6 mL min⁻¹.

Para o herbicida Alaclor, picos bem isolado foram encontrados para o ácido oxálico (tr = 7,0 min) e oxâmico (tr = 9,6 min), enquanto que acético e cloroacético apresentou dois picos parcialmente sobrepostos em tr = 14,7-14,9 min. E ácidos oxálico e oxâmico foram encontrados para o herbicida Diuron.

14.6. Análises de cromatografia iônica

A cromatografia iônica ou também chamada de cromatografia de troca iônica, refere-se a métodos modernos e eficientes de separação e determinação de íons com base em resinas trocadoras de íons. A afinidade dos íons presente na amostra versus o sentido de direção da troca dependem do raio e da carga, esses são fatores que determinam a seletividade da coluna. Os pontos ativos mais comuns nas resinas trocadoras de cátions são os grupos ácido sulfúrico

(ácido forte) e ácido carboxílico (ácido fraco) e nas resinas trocadoras de ânions são as aminas quaternárias (base forte) e as primárias (base fraca). Uma limitação encontrada para este método é a elevada concentração de eletrólito requerida para eluir os analitos em tempo razoável. Conseqüentemente, a condutividade da fase móvel tende a mascarar os analitos, reduzindo a sensibilidade do detector.

As concentrações dos ânions cloreto, clorato e perclorato (Cl^- , ClO_3^- e ClO_4^-) encontrados neste trabalho foi avaliada por meio de um cromatógrafo iônico Shimadzu 10 Avp LC equipado com uma coluna Shim-Pack IC-A1S, 100 mm x 4,6 mm, a 40 ° C e acoplado a um detector de condutividade Shimadzu CDD. Uma solução contendo 2,4 mmol L⁻¹ de tris(hidroximetil)aminometano e 2,6 mmol L⁻¹ de ácido ftálico foi empregado como fase móvel e foi eluída a um fluxo de 1,5 mL min⁻¹.

14.7. Análises dos íons NO_3^- e NH_4^+

A concentração do ânion NO_3^- acumulada no final dos eletrólise foi obtida por cromatografia iônica através de um cromatógrafo líquido Kontron LC (modelo 465) equipado com uma coluna de troca aniônica Waters IC-PAK Anions, de 150 mm x 4,6 mm, a 35 ° C e acoplada a um detector de condutividade Waters 432. Uma solução contendo ácido bórico, gluconato de sódio, tetraborato de sódio, acetonitrila, butanol e glicerina foi eluída a um fluxo de 2,0 mL min⁻¹ como a fase móvel. Já a concentração do cátion NH_4^+ acumulado após as eletrólises foi determinado por um sistema de injeção em fluxo Alpkem (modelo solução do fluxo de IV) para análise colorimétrica baseada na reação azul indofenol. Todas as amostras foram injetadas em pelo menos duas vezes, de modo que os resultados apresentados foram a média dos valores obtidos.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Estudos da degradação do Diuron comercial empregando ADEs

Nesta primeira etapa das discussões, serão apresentados os resultados referentes a primeira parte do trabalho onde foi estudado a degradação do herbicida Diuron comercial (Nortox SA) pelo método de oxidação anódica empregando os ânodos dimensionalmente estáveis $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$ onde $M = Ru$ e Ir . Ao todo foram seis ADEs de diferentes composições preparados.

1.1. Estudos da estrutura e morfologia dos eletrodos

$Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$

1.1.1. Estudos de espectroscopia dispersivas de raio X (EDX)

As análises globais de EDX foram realizadas a fim de determinar as composições químicas experimentais dos filmes de óxido.

A Tabela 4 apresenta os resultados das porcentagens nominais e experimentais referente às análises de EDX dos filmes de óxido investigados. Estes valores de composição foram utilizados para nomear os diferentes tipos de eletrodos confeccionados e estudados na primeira parte do trabalho (degradação do Diuron comercial empregando ADEs).

Tabela 4 - Composição nominal e experimental dos recobrimentos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$ preparados por MPP.

Porcentagem atômica nominal e experimental dos eletrodos confeccionados	
nominal (experimental)	nominal (experimental)
Ru : Ti	Ir : Ti
30 (18): 70 (82)	30 (21): 70 (79)
50 (29): 50 (71)	50 (40): 50 (60)
70 (49): 30 (51)	70 (60): 30 (40)

É possível observar que os valores nominais e experimentais para o eletrodo de composição de óxido de irídio se apresentam com valores próximos comprovando que o método de Pechinni é viável para preparação dos eletrodos de ânodos dimensionalmente estáveis ¹²⁶. Já para os eletrodos com composição de óxido de rutênio houve uma maior discrepância entre os valores nominais e experimentais. Esses valores, em torno de 20%, podem ser provenientes de erros experimentais durante a etapa de preparação da resina e/ou solução estoque de rutênio uma vez que é conhecido que o método de Pechini fornece valores aproximados de composição nominal e experimental ¹²⁶. Mesmo não tendo obtidos os valores nominais, não inviabiliza os estudos realizados, uma vez que se pretende encontrar um quadro amplo do comportamento de degradação do herbicida Diuron comercial frente a variação da concentração do material catalítico. Assim sendo, a variação dos eletrodos de óxido de Ir e Ru de 20 a 50 % permitirá estabelecer este parâmetro. A partir deste ponto, serão empregados os valores experimentais para designar a composição dos eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$.

1.1.2. Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para determinar a morfologia da superfície dos eletrodos, pois conhecer as características físicas e químicas dos eletrodos é fundamental para que se possa estabelecer uma correlação entre as características de recobrimento e sua atividade eletrocatalítica para a reação de interesse.

Os filmes recém preparados depositados sobre titânio metálico pelo método MPP foram caracterizados por MEV, com ampliação de 1000x.

Na Figura 17 são apresentadas as micrografias dos filmes dos seguintes eletrodos: (A) $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ru}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ (C) $\text{Ti/Ru}_{0,49}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_2$, é possível observar que a morfologia superficial dos óxidos formados está diretamente relacionada com a composição dos eletrodos. O filme contendo 18% atômico de Ru (A) apresenta uma superfície mais lisa (menos rugosa), mas com a morfologia típica de barro-rachado, com rachaduras e trincas ¹³¹, ¹³². Observa-se ainda que com o aumento da quantidade atômica de Ru (29% e 49%) (B e C) a superfície apresenta-se mais rugosa e porosa porém com um número menor de rachaduras ou fendas sendo esta morfologia característica de filmes finos preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos ¹²⁶.

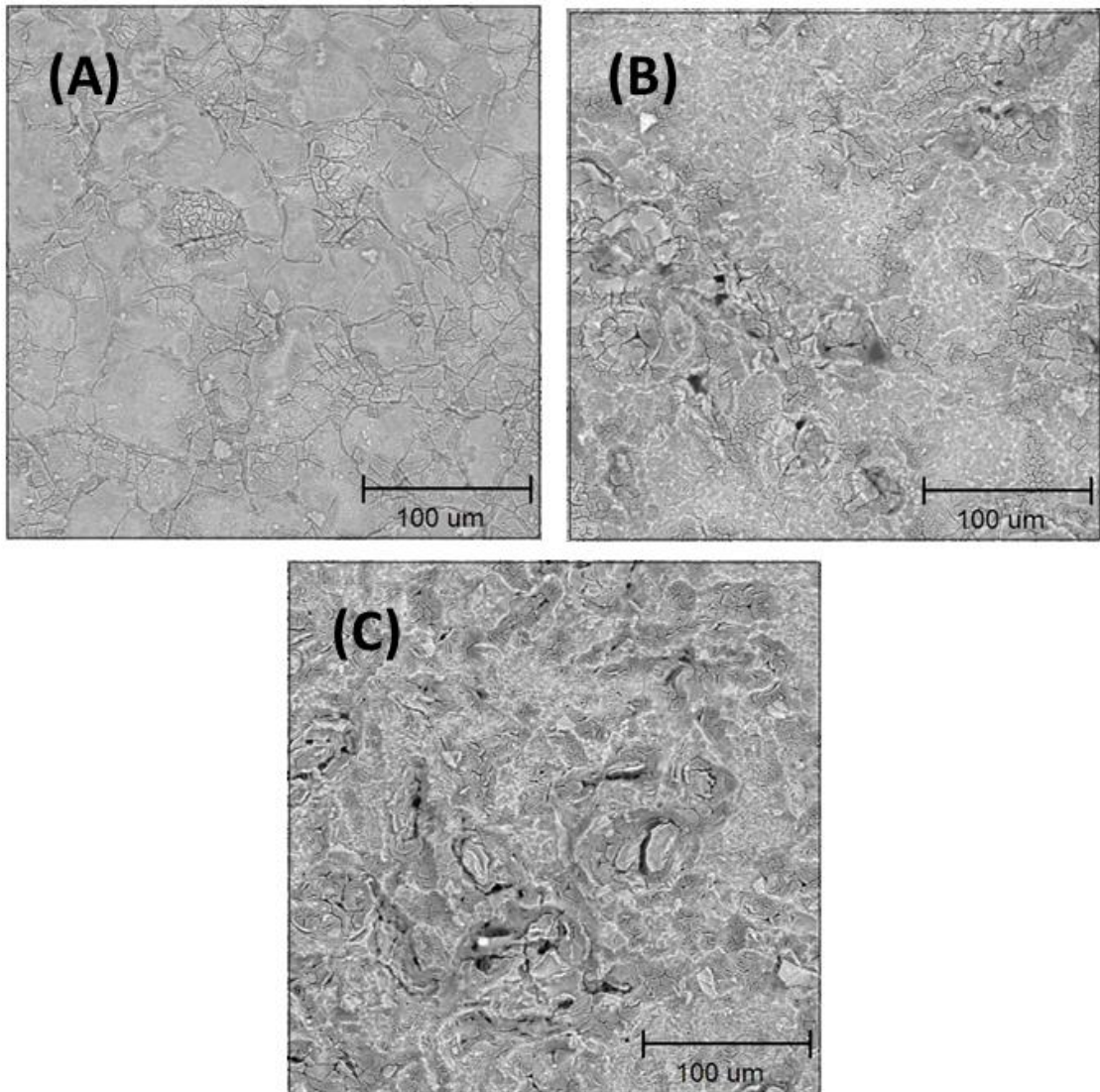


Figura 17 - Micrografia do filme das seguintes composições experimentais: (A) $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ru}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ (C) $\text{Ti/Ru}_{0,49}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_2$ – ampliação 1000 vezes.

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias dos filmes dos seguintes eletrodos: $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti/Ir}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_2$ (C) $\text{Ti/Ir}_{0,60}\text{Ti}_{0,40}\text{O}_2$, é possível observar que a morfologia superficial dos eletrodos com composição de óxido de irídio apresentam-se mais rugosas e porosas que a dos eletrodos com composição de óxido de rutênio. Com o aumento da porcentagem atômica de óxido de irídio observa-se também um aumento da porosidade da superfície mostrando que o óxido de irídio influencia na porosidade da superfície morfológica do eletrodo.

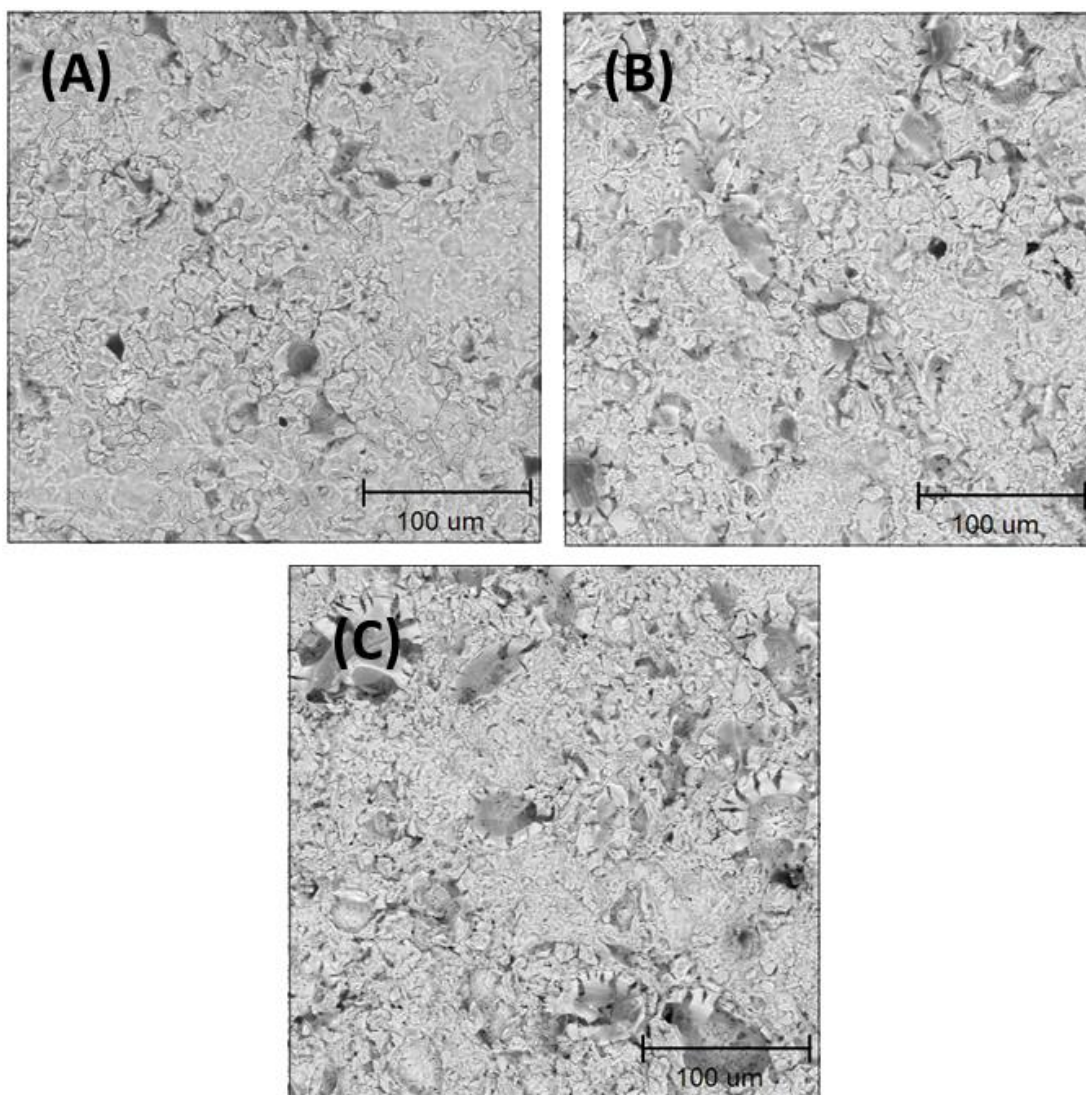


Figura 18 - Micrografia do filme das seguintes composições experimentais: (A) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ (B) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_2$ (C) $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,60}\text{Ti}_{0,40}\text{O}_2$ – ampliação 1000 vezes.

1.2. Condicionamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho

A Figura 19 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de composição $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ antes e depois do condicionamento eletroquímico. Observou-se que durante o condicionamento eletroquímico acelerado ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ hora}$) há uma intensa liberação de oxigênio proporcionado pela alta densidade de corrente aplicada. Este procedimento é responsável tanto pelo aumento do número de defeitos causado na microestrutura devido à erosão mecânica que é provocada pelo intenso desprendimento de oxigênio como também pela

hidratação dos sítios ativos mais internos da camada de óxido. É possível observar através dos voltamogramas cíclicos um aumento da corrente antes e após o condicionamento, indicando um aumento significativo na área eletroquimicamente ativa dos ânodos (Figura 19). Observa-se também um grande deslocamento do início da reação de desprendimento de oxigênio, indicando que o material fica mais ativo para a RDO com a aplicação da corrente como consequência do aumento da rugosidade e porosidade dos mesmos. Esses resultados foram similares para todas as outras composições dos eletrodos $\text{Ti}/\text{M}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ estudados.

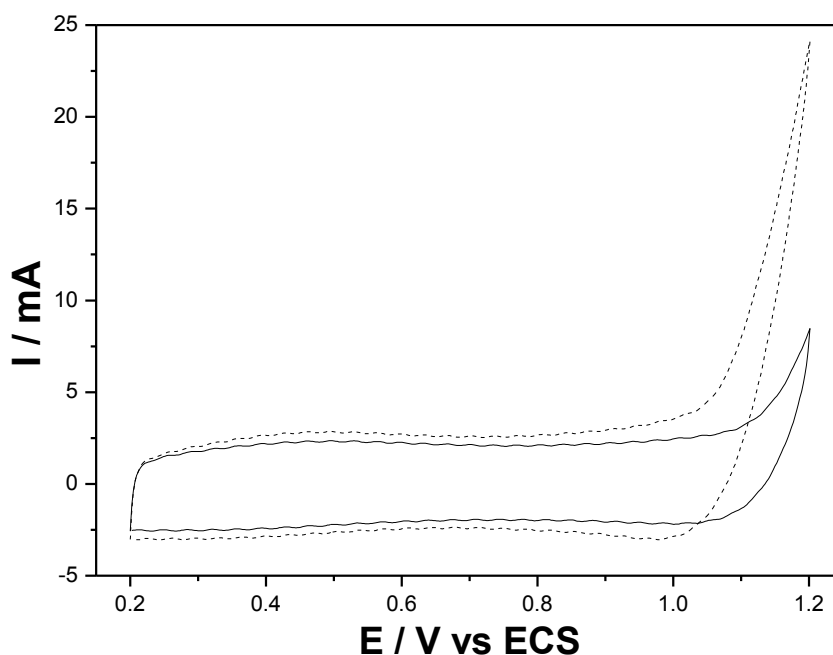


Figura 19 - Voltamogramas cíclico do eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ em solução (—) antes e (---) depois da realização do condicionamento eletroquímico ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2} / 1 \text{ hora}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{pH } 3, \mu = 1,5)$).

1.3. Caracterização eletroquímica dos ADEs

Para os estudos de caracterização eletroquímica dos eletrodos $\text{Ti}/\text{M}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica que é muito aplicada para caracterizar superfícies eletródicas através de reações redox envolvendo transferência de elétrons e cargas capacitivas. As curvas voltamétricas geralmente são registradas em um intervalo de potencial onde é possível observar as transições redox, limitando-se aos potenciais de desprendimento de hidrogênio e oxigênio

A Figura 20 apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo óxido de rutênio em sua estrutura com as seguintes composições eletródicas: $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,49}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0. É possível observar através dos voltamogramas que a RDO é antecipada com o aumento do conteúdo de RuO_2 na composição. Observa-se na região pseudocapacitiva (0,5 a 0,8 V vs ECS) um aumento da corrente atribuído as transições redox do estado sólido Ru(III)/Ru(IV) . Trabalhos na literatura, utilizando RuO_2 como material eletroativo, mostram um pico largo situado na mesma região ⁸⁶:

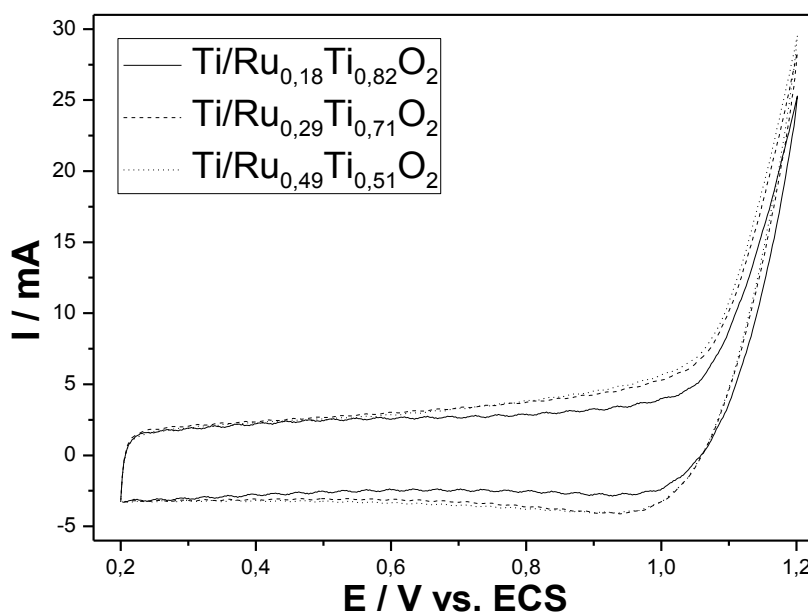


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos em função da composição anódica dos eletrodos de óxido de rutênio ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3)).

A Figura 21 apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo óxido de irídio em sua estrutura com as seguintes composições eletródicas: $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ir}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_{0,60}\text{Ti}_{0,40}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. Observou-se também para estes voltamogramas um deslocamento da reação de desprendimento de oxigênio para valores mais positivos com o aumento do conteúdo de IrO_2 na composição. Há um aumento na corrente e o surgimento de um pico largo em torno de 0,9 V vs. ECS que pode ser atribuído a transição redox Ir(III)/Ir(IV) ¹³⁵ no sentido anódico de varredura e à transição Ir(IV)/Ir(III) no sentido catódico.

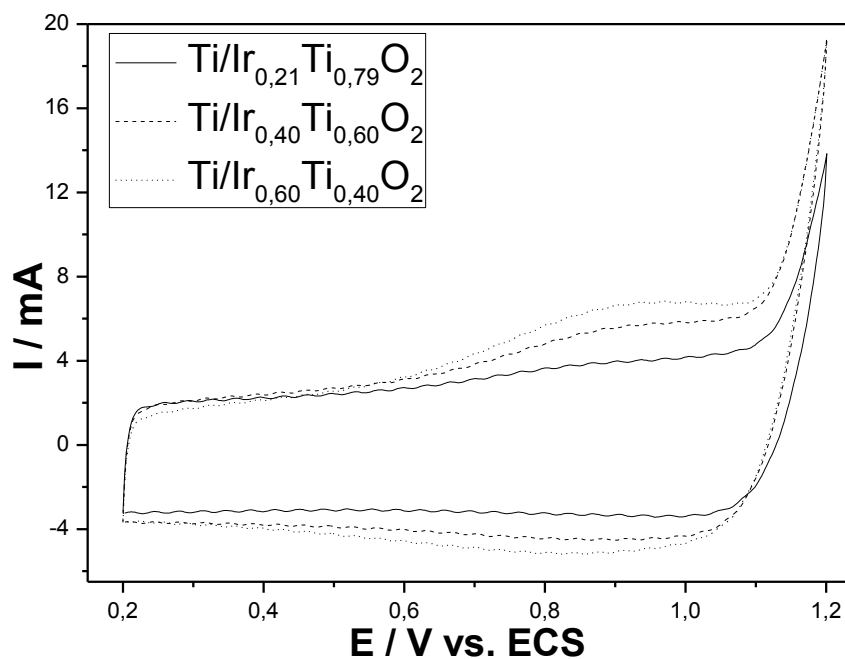


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos em função da composição anódica dos eletrodos de óxido de irídio ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3)).

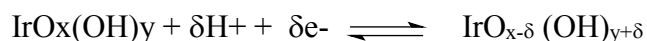
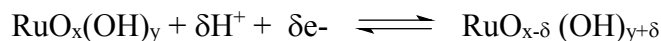
No intervalo de potencial estudado entre 0,2 e 1,0 V vs. ECS, são observadas as transições superficiais do estado sólido e o carregamento da dupla camada. Integrando-se a curva voltamétrica obtém-se a carga anódica voltamétrica, q_a , a qual é um parâmetro representativo do número de sítios ativos, ou seja, da área eletroquimicamente ativa do eletrodo¹³⁶. Os valores da carga anódica voltamétrica estão apresentados de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Carga anódica voltamétrica para cada composição eletródica.

Eletrodo	Carga anódica
	q_a (C)
Ti/Ru _{0,18} Ti _{0,82} O ₂	0,104
Ti/Ru _{0,29} Ti _{0,71} O ₂	0,126
Ti/Ru _{0,49} Ti _{0,51} O ₂	0,141
Ti/Ir _{0,21} Ti _{0,79} O ₂	0,844
Ti/Ir _{0,40} Ti _{0,60} O ₂	0,931
Ti/Ir _{0,60} Ti _{0,40} O ₂	0,982

Para os eletrodos de óxidos a carga observada através da voltametria cíclica está

associada ao número de sítios ativos de RuO₂ e IrO₂ que estão em contato com a solução, e é representada através dos seguintes processos ^{136,137}.



A importância em se quantificar os valores de q_a para os diferentes materiais eletródicos, deve-se a suposição que estes sítios ativos, provavelmente, irão agir como sítios catalíticos durante as reações anódicas de interesse ^{138; 139}. De acordo com a Tabela 1 acima, é possível observar um valor de carga anódica voltamétrica menor para os eletrodos a base de óxido de rutênio que para os eletrodos a base de óxido de irídio, estes resultados estão coerentes com a literatura ⁹⁴. Foi possível observar ainda através destes dados que há um aumento da carga anódica com o aumento do óxido catalítico (rutênio e irídio) na composição eletródica, aumentando assim o número de sítios ativos do eletrodo e conseqüentemente sua área eletroquimicamente ativa.

1.4. Estudo da degradação de uma solução de Diuron comercial:

1.4.1. Estudos variando a densidade de corrente:

A Figura 22 apresenta as porcentagens de remoção de matéria orgânica (DQO e COT) após 4 horas de eletrólise com solução Diuron comercial (Nortox SA) 50 ppm, eletrólito suporte Na₂SO₄ (pH = 3,0 e $\mu = 1,5$), em função da densidade de corrente aplicada que foi variada em 25, 50 e 100 mA cm⁻² utilizando eletrodo de composição Ti/Ru_{0,29}Ti_{0,71}O₂. De acordo com os resultados apresentados, é possível observar que não existe grande influência da densidade de corrente na remoção de matéria orgânica. De fato, a porcentagem de remoção de DQO variou somente de 41% a 49%, enquanto que para o COT a porcentagem de remoção foi de 10% a 14%, respectivamente para valores de densidade de corrente entre 25 e 100 mA cm⁻². Baseado neste comportamento de degradação, duas situações podem ser claramente delineadas. Em primeiro lugar, a satisfatória remoção de COT/DQO indica pouca habilidade da técnica

eletroquímica em termos da remoção da matéria orgânica. Em segundo lugar, a densidade de corrente aplicada parece limitar o alcance da elevada porcentagem de remoção do Diuron comercial sob as condições experimentais estudadas. Isto ocorre provavelmente porque em correntes maiores aumenta-se a reação de desprendimento de oxigênio e com isso temos uma competição do desprendimento de oxigênio que está sendo formado concomitante à formação dos radicais hidroxila, inibindo a eficiência de degradação em altas correntes ¹⁴⁰.

O mecanismo para esta reação envolve a descarga da molécula de água na superfície do óxido (Equação 44). Dependendo das características do material do ânodo, o desprendimento de oxigênio pode ocorrer por duas vias diferentes: oxidação do radical hidroxila fracamente adsorvido (Equação 45), ou pela formação do óxido superior seguido pelo desprendimento de oxigênio (Equações 46 e 47) ¹⁴¹.

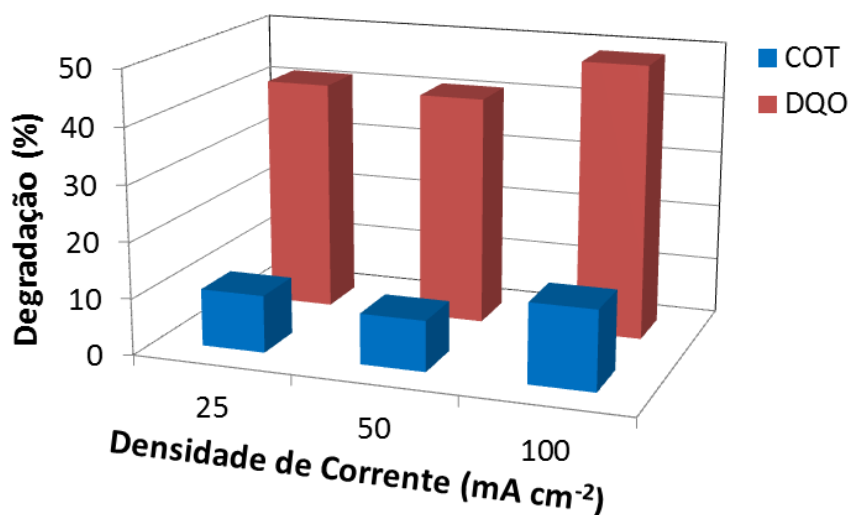


Figura 22 - Porcentagem de degradação (DQO e COT) em função da densidade de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²) em solução Diuron comercial 50 ppm (Na₂SO₄ (pH = 3 e μ = 1,5)).

1.4.2. Estudos das diferentes composições dos eletrodos

A Figura 23 apresenta estudos sobre o percentual de remoção de matéria orgânica em função da variação das composições dos eletrodos $TiM_xTi_{(1-x)}O_2$. De acordo com os resultados, observou-se que os eletrodos contendo óxido de rutênio em sua composição apresentaram-se mais eficientes para a remoção do Diuron comercial em comparação com os eletrodos de óxido de irídio. Os valores de porcentagem de remoção para as composições dos eletrodos de óxido de rutênio estudado, não variam em grande proporção, apresentando variações na porcentagem de remoção do COT de 14% para a composição $Ti/Ru_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e 25% para a composição $Ti/Ru_{0,49}Ti_{0,51}O_2$ e uma variação no valores da DQO de 48% para a composição $Ti/Ru_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e 58% para a composição $Ti/Ru_{0,49}Ti_{0,51}O_2$. Em relação as 3 composições dos eletrodo de óxido de irídio, a composição que mostrou maior percentual de degradação para ambas as análises (COT e DQO) foi a composição $Ti/Ir_{0,21}Ti_{0,79}O_2$, com valores de aproximadamente 18% de degradação para a análise do COT e 38% na análise da DQO.

Estudos da eletrooxidação do herbicida glifosato em diferentes DSA[®] foram realizados pelo grupo de pesquisa do nosso laboratório¹⁴². A eletrólise foi realizada em diferentes composições de eletrodos, dentre eles, composição similar que foi utilizado neste trabalho ($Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O_2$). Os parâmetros experimentais utilizados (tempo e eletrólito suporte) foram os mesmos, porém a densidade de corrente aplicada foi de 50 mA cm^{-2} , os valores da porcentagem de remoção de glifosato foi em torno de 25% e remoção de COT em torno de 15%, portanto, se comparados os valores de remoção de Diuron apresentados neste trabalho, pode-se observa que os valores de remoção da matéria orgânica e remoção do COT foram maiores neste trabalho, respectivamente, 52% e 18%.

Entre as composições de eletrodo de óxido de rutênio estudados, a composição $Ru_{0,18}Ti_{0,82}O_2$ foi escolhida para continuar os estudos de eletrólise na aplicação de diferentes parâmetros experimentais. De acordo com os resultados supracitados, esta composição apresentou valores de degradação da matéria orgânica satisfatória (~50%) e apresenta em sua composição menores quantidades do rutênio (18%) em relação aos demais, portanto, um eletrodo de menor custo tendo em vista que o rutênio é um elemento de alto custo.

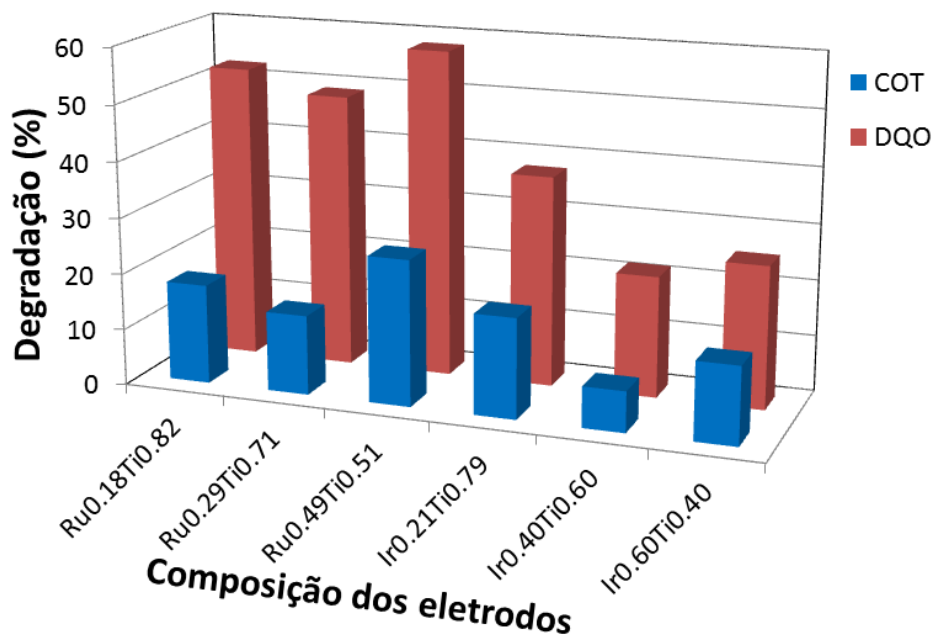


Figura 23 - Porcentagem de degradação de DQO e COT em função das diferentes composições de eletrodos $Ti/M_xTi_{(1-x)}O_2$ em solução Diuron 50 ppm (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) $I = 100 \text{ mA cm}^{-2}$).

1.4.3. Estudos da formação de possíveis subprodutos após eletrólise:

Na Figura 24 (a), são apresentados os espectros UV-Vis das soluções de Diuron 50 ppm em eletrólito suporte Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) antes e após a realização de 4 horas de eletrólise ($I = 100 \text{ mA cm}^{-2}$). Após a eletrólise foi observado uma ligeira diminuição na região do ultravioleta do espectro (254 nm), acompanhado de um ligeiro aumento a 288 nm. Estas características sugerem a degradação parcial do Diuron e a formação de novos subprodutos.

A Figura 24 (b) mostra o cromatograma da solução de 50 ppm de Diuron (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$)) antes e após 4 horas de eletrólise a 100 mA cm^{-2} . Antes da eletrólise apenas o pico do Diuron ($t_R = 17,6 \text{ min.}$) é observado. Após as 4 horas de eletrólise, um comportamento mais complexo foi obtido. Observou-se uma diminuição de aproximadamente 42 % deste pico, quando comparado com o pico antes da eletrólise, indicando a oxidação parcial do Diuron. Além disso, quatro outros novos picos são observados respectivamente em 6,3; 7,4; 9,3 e 12,5 minutos de eluição, independente do eletrodo investigado. Estes novos picos podem ser

diretamente relacionado com os subprodutos de oxidação do herbicida ¹². Os dados cromatográficos confirmam os resultados apresentados na Figura 22 e Figura 23, indicando que nem todo o Diuron degradado é levado a CO₂ e que 25 % do herbicida foi convertido em produtos intermediários formado após 4 horas de eletrólise.

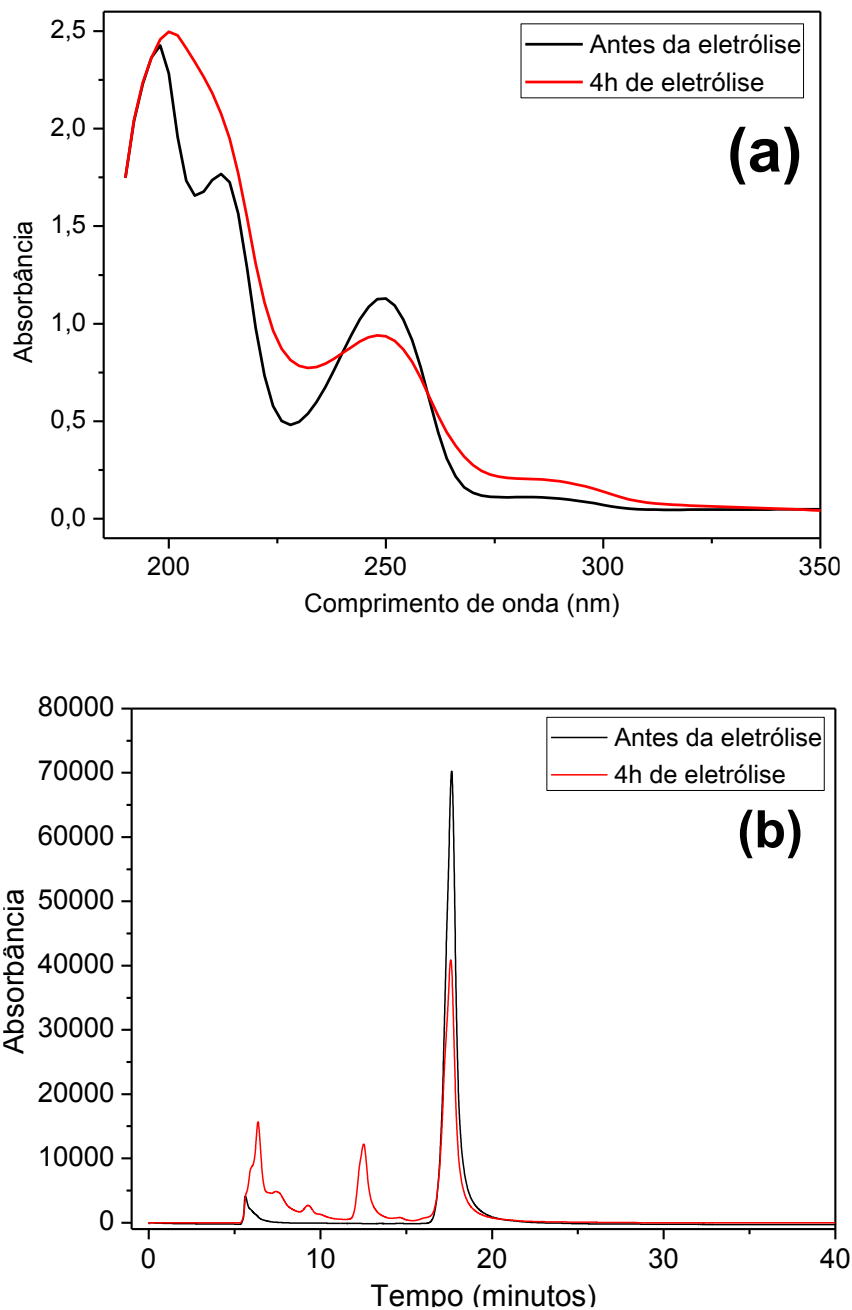


Figura 24 - (a) Espectros de UV-vis da solução Diuron comercial 50 ppm antes e após 4 horas de eletrólise, (b) cromatograma da solução de Diuron 50 ppm antes e após 4 horas de eletrólise. (solução Diuron 50ppm (Na₂SO₄ (pH = 3 e μ = 1,5), I = 100 mA cm⁻²).

Os resultados das eletrólises demonstraram que a taxa de mineralização depende da composição do óxido, obteve-se maior degradação de Diuron para os eletrodos a base de óxido de rutênio comparado aos de óxido de irídio. Porém, análises de CLAE evidenciam que a degradação ou a quebra da estrutura do herbicida Diuron não depende da composição do material do eletrodo, porque para todos os eletrodos estudados, houve uma diminuição de aproximadamente 40% na quantidade de Diuron, independente da composição eletródica.

Considerando o desempenho semelhante dos eletrodos em relação à degradação do Diuron, os eletrodos com composição de $Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O_2$ e $Ti/Ir_{0,21}Ti_{0,79}O_2$ foram selecionados para a avaliação do efeito da introdução de cloreto sobre a taxa de degradação do Diuron. Estas composições foram escolhidas por conta da menor quantidade de Ru e Ir empregue durante a preparação dos eletrodos, a fim de torná-los economicamente mais viáveis visando aplicações futuras em larga escala.

1.5. Estudo da degradação do Diuron na presença de cloreto:

De acordo com a literatura, sabe-se que NaCl é um sal usado no tratamento de efluentes aquosos e como eletrólito suporte devido à formação de espécies cloro ativas (gás Cl_2 e outras espécies, como OCl^- e / ou $HOCl$), que são poderosos agentes oxidantes. Os eletrodos de óxido, como ânodos DSA[®] são muito ativos na formação de gás Cl_2 e, portanto, muito usado em indústrias cloro-soda¹⁴³.

A reação de formação do gás Cl_2 no ânodo e as reações subsequentes de Cl_2 com OH^- formado no cátodo utilizando-se uma célula sem separação onde o cloro gerado no ânodo reage com o hidróxido formado no cátodo resultando na formação de hipoclorito (ClO^-), pode ser mostrado de acordo com as equações 48 e 49 :



Ao contrário do eletrólito de sulfato que apresenta um comportamento inerte quando utiliza-se eletrodos de DSA na eletrólise, NaCl quando utilizado, produz espécies oxidativas capazes de oxidar a matéria orgânica em solução¹⁴⁴. Porém o uso de cloro para oxidar

compostos orgânicos tem sido bastante discutido devido a possibilidade de formação de produtos organoclorados, podendo se formar produtos mais tóxicos que o matéria orgânica inicial. Cominellis e Nerini ¹⁴⁵, estudaram a oxidação de fenol na presença de cloreto em eletrodos de DSA[®], e eles verificaram a formação de compostos organoclorados no início da eletrólise, porém, estas foram re-oxidadas pelos próprios reagentes formados. Isso mostra a eficiência do processo eletroquímico com adição de cloreto, onde há o controle da formação de agentes oxidantes fortes “in situ” melhorando a eficiência do processo frente a oxidação química direta com hipoclorito.

Alguns dados de grande importância para se entender a formação desses novos agentes oxidantes quando em presença de NaCl, é que a reação de desprendimento de cloro é cineticamente favorecida sobre a reação de desprendimento de oxigênio quanto menor for o pH da solução ¹⁴⁶. Em meio ácido as reações eletródicas cloro/hipoclorito são descritas da seguinte maneira:



Reações secundárias ocorrem durante a eletrólise em presença de cloreto podendo inibir o desprendimento de cloro, inibindo assim a eficiência do processo. Em altos valores de pH e soluções diluídas de cloreto, o cloro pode reagir com o oxigênio formando ácido hipocloroso dificultando o desprendimento de cloro de acordo com a seguinte reação:



Com isso, a eficiência do desprendimento de cloro depende da concentração e da composição do eletrólito, temperatura, densidade de corrente aplicada e natureza do eletrodo

¹⁴⁶.

1.5.1. Estudos da degradação da solução de Diuron comercial na presença de cloreto nos eletrodos de $\text{Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ e $\text{Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$:

De acordo com a Figura 25, há um aumento nos valores de degradação de Diuron (DQO e COT) na presença de NaCl quando comparado com sua ausência. A Figura 25 mostra a eletrólise realizada em dois eletrodos ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$) aplicando diferentes densidade de corrente (25, 50 e 100 mA cm^{-2}). No eletrodo de óxido de rutênio encontra-se valores de porcentagem de degradação de 55% para as análises do COT e 100% para as análises da DQO em densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , esses valores indicam que em baixa densidade de corrente obtemos alta taxa de degradação de Diuron quando comparado com os valores encontrados nos estudos na ausência de cloreto (Figura 22).

Para o eletrodo de óxido de irídio a melhor taxa de degradação encontrada também foi em densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , com cerca de 35% de degradação segundo as análises do COT e 92% de acordo com as análises da DQO. Portanto, as melhores taxas de mineralização de Diuron comercial encontrada, em ambos os eletrodos, foi aplicando baixas densidades de corrente. Isso comprova que mesmo a baixa densidade de corrente, os eletrodos são capazes de gerar uma quantidade suficiente de espécies oxidantes responsáveis por uma melhor remoção da matéria orgânica.

A comparação dos dois materiais avaliados evidencia que os eletrodos à base de Ru são mais eficientes para a mineralização de Diuron comercial em relação aos eletrodos a base de Ir. Isso indica que, além de apresentar um desempenho mais elevado na ausência de cloreto, o eletrodo baseado em RuO_2 é mais ativo para a reação de desprendimento de cloro, gerando mais espécies ativas durante a eletrólise ¹⁴⁷.

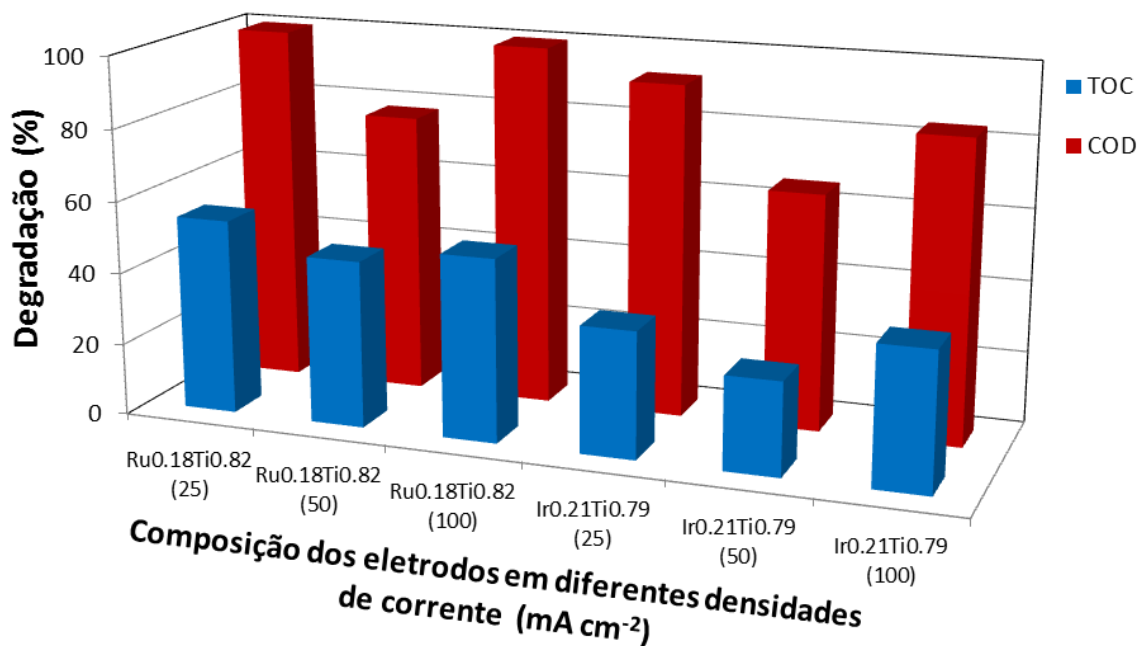


Figura 25 - Porcentagem de degradação de DQO e COT em função da densidade de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²) para os eletrodos de Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O₂ e Ti/Ir_{0,21}Ti_{0,79}O₂ em solução Diuron 50 ppm (Na₂SO₄ (pH = 3 e μ = 1,5) e NaCl 1000 mg L⁻¹).

Esses resultados que apresentam melhor porcentagem de degradação da matéria orgânica quando se adiciona NaCl em meio de eletrólito suporte são concordantes com a literatura ^{125; 142; 144; 147; 148}. Estudos da oxidação eletroquímica do pesticida atrazina foram realizados utilizando eletrodos de DSA[®], a composição do eletrodo empregado foi Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O₂ e a melhor taxa de degradação encontrado foi em meio de NaCl empregado como eletrólito suporte. Os estudos mostraram que baixas concentrações de NaCl são suficientes para remover a Atrazina em solução e estudos da densidade de corrente aplicada revelam que 60 mA cm⁻² foi a densidade de corrente mais eficiente na remoção da porcentagem do COT. A porcentagem de remoção de Atrazina foi de 100% em NaCl 0,10M e 33,2% de remoção do COT ¹⁴⁴. Já nos resultados apresentados neste trabalho, para a mesma composição de eletrodo (Ru_{0,18}Ti_{0,82}O₂) encontrou-se 100% de remoção de Diuron e 55% de degradação para as análises do COT, indicando que a degradação nessas condições foi mais efetiva para a remoção de Diuron que de Atrazina.

1.5.2. Estudos da formação de possíveis subprodutos após eletrólise na presença de cloreto:

Análises de CLAE das amostras antes e após 4 horas de eletrólise foram investigadas a fim de determinar os possíveis subprodutos da degradação do herbicida Diuron comercial na presença de cloreto. De acordo com as Figura 26 e Figura 27, antes da eletrólise apenas o pico do Diuron é observado, após 4 horas de eletrólise o pico do Diuron desaparece e outros picos são observados, este desaparecimento indica que o Diuron está sendo degradado, porém parte é totalmente oxidada a CO_2 (evidenciado pela diminuição acentuada de COT e DQO) e outra parte, formando subprodutos. De acordo com a Figura 26, para a composição do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$, foi encontrada cerca de 50% de degradação na análise do COT, indicando que 50% do Diuron é levado a CO_2 e os outros 50% foram parcialmente oxidados, formando subprodutos que são observados nos cromatogramas da Figura 26. O mesmo acontece para o eletrodo com composição de óxido de irídio apresentados nos cromatogramas da Figura 27. O comportamento da oxidação para o eletrodo de óxido de irídio é próximo ao eletrodo de rutênio quando observamos o desaparecimento do pico de Diuron após as 4 horas de eletrólise, o que difere é que para o eletrodo de irídio há uma maior quantidade de subprodutos formados.

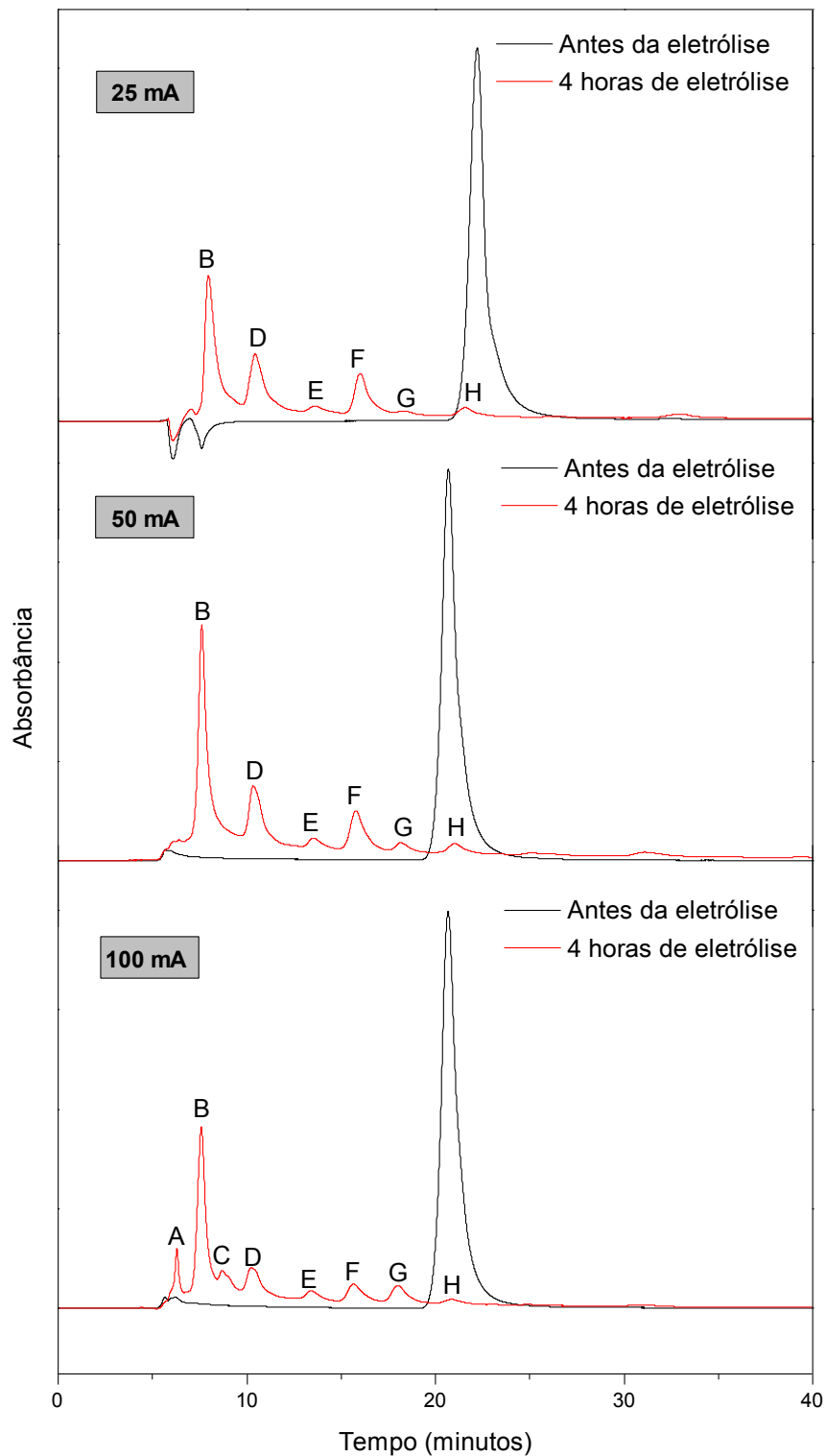


Figura 26 - Cromatogramas antes e depois de 4 horas de eletrólise da solução Diuron comercial 50 ppm aplicando diferentes densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²) para o eletrodo Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O₂ em solução Diuron 50 ppm (Na₂SO₄ (pH = 3 e μ = 1,5) e NaCl 1000 mg L⁻¹).

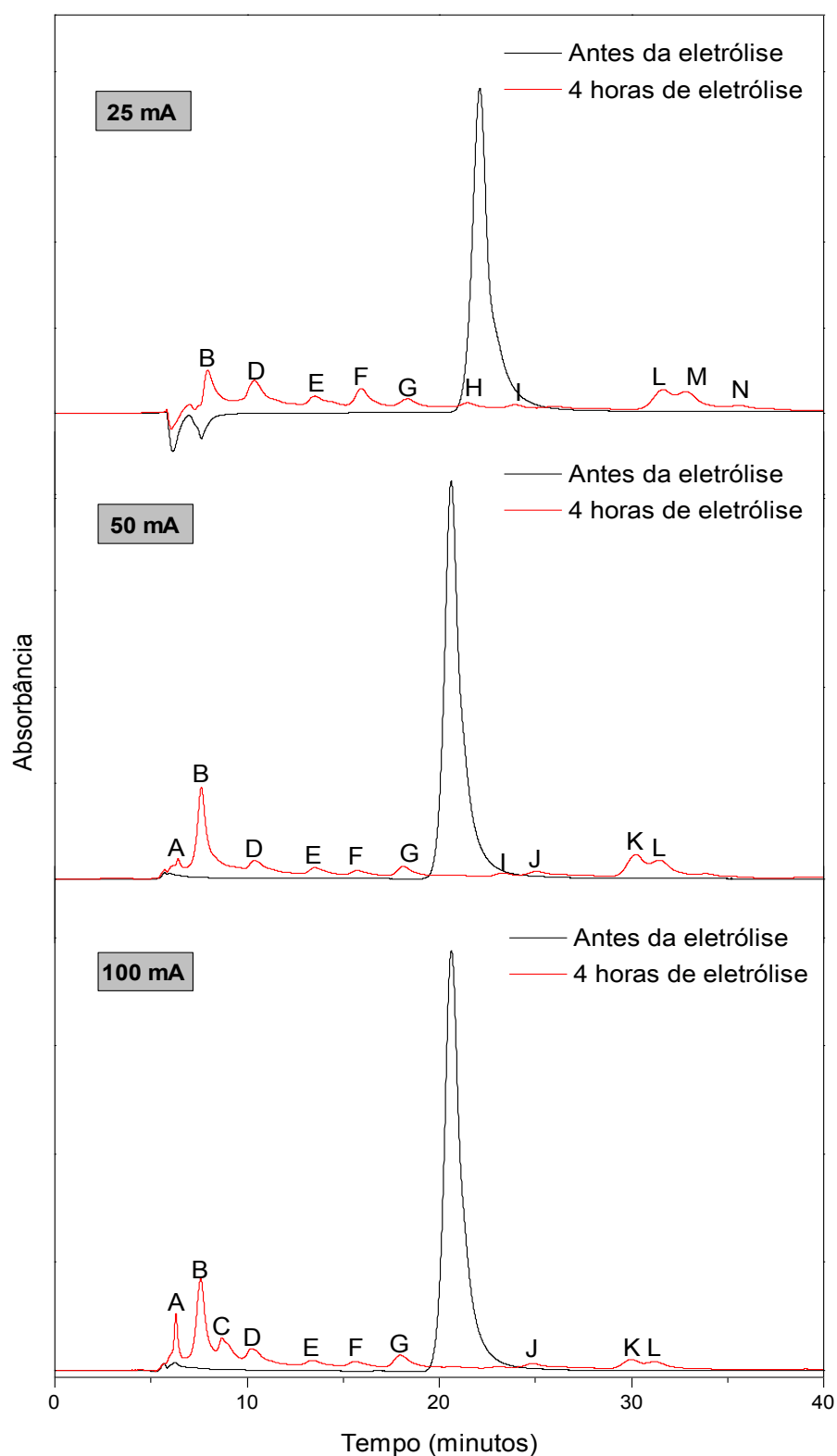


Figura 27 - Cromatogramas antes e depois de 4 horas de eletrólise da solução Diuron comercial 50 ppm aplicando diferentes densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²) para o eletrodo Ti/Ir_{0,21}Ti_{0,79}O₂ em solução Diuron 50 ppm (Na₂SO₄ (pH = 3 e μ = 1,5) e NaCl 1000 mg L⁻¹).

Para elucidar os picos encontrados no estudo cromatográfico para a composição dos eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ e entender o comportamento dos possíveis subprodutos encontrados em ambas as composições após 4 horas de eletrólise, dados sobre tempo de retenção dos subprodutos para cada densidade de corrente empregada são apresentados na Tabela 6. De acordo com os resultados apresentados para a composição do eletrodo de óxido de rutênio, nas eletrólises realizadas em densidade de corrente de 25 e 50 mA cm^{-2} , os subprodutos formados (B, D, E, F, G e H) são idênticos, isto é, apresentam mesmo tempo de retenção. Já em 100 mA cm^{-2} dois novos picos (A e C) foram observados, respectivamente, em 6,3 e 8,7 minutos. Portanto, na eletrólise realizada com alta taxa de densidade de corrente novos subprodutos foram encontrados. Quando se realizou eletrólises com eletrodo de óxido de irídio, observa-se comportamento similar, isto é, em altas densidades de corrente, novamente os subprodutos A e C são observados. Além destes, uma série grande de novos produtos (I, J, K, L, M, N), todos com altos tempos de retenção, foram observados. Este fato confirma os resultados prévios das análises de DQO e COT que mostraram que a oxidação em eletrodo de óxido de irídio era mais branda e, portanto, passível de formar mais subprodutos.

Tabela 6 – Análise do estudo cromatográfico para os eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$ nas diferentes densidades de corrente aplicada nas eletrólises de Diuron (50 ppm)

Pico	Tempo de retenção (min)			Tempo de retenção (min)		
	(Ti/Ru _{0,18} Ti _{0,82} O ₂)			(Ti/Ir _{0,21} Ti _{0,79} O ₂)		
	25 mA	50 mA	100 mA	25 mA	50 mA	100 mA
A	---	---	6,3	---	6,4	6,3
B	7,9	7,7	7,6	7,9	7,4	7,6
C	---	---	8,7	---	---	8,7
D	10,4	10,3	10,3	10,4	10,4	10,3
E	13,6	13,6	13,5	13,6	13,5	13,5
F	16,0	15,8	15,7	16,0	15,7	15,7
G	18,4	18,2	18,1	18,3	18,2	18,1
H	21,6	21,2	21,0	21,6	---	---
I	---	---	---	24,0	23,3	---
J	---	---	---	---	25,1	25
K	---	---	---	---	30,3	30,2
L	---	---	---	31,6	31,5	31,4
M	---	---	---	32,8	---	---
N	---	---	---	35,6	---	---

A Figura 28 apresenta os espectros de UV-vis da solução de Diuron 50 ppm Na_2SO_4 como eletrólito suporte com adição de cloreto 1000 ppm ($\text{pH} = 3$ e $\mu = 1,5$) antes e depois das 4 horas de eletrólise com densidade de corrente aplicada em 25 mA cm^{-2} e, em duas composições de eletrodos: (a) $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (b) $\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$. O pico, antes da eletrólise, encontrado em ambos os espectros (a e b) na região do UV-Vis com comprimento de onda em 249 nm corresponde ao herbicida Diuron. Após 4 horas de eletrólise observa-se o desaparecimento deste pico, indicando a remoção de moléculas de Diuron em ambos os espectros (a e b) e confirmando os resultados cromatográficos. No eletrodo de composição de óxido de irídio (espectro b), um pico intenso em 297 nm é observado após as 4 horas de eletrólise, indicando que após a quebra da molécula de Diuron, novos subprodutos são formados. Este pico aparece em menor intensidade para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$ (espectro a). Os espectros de UV-Vis são concordantes com o apresentado na literatura onde se realizou

estudos de fotodegradação do Diuron em solução aquosa pela irradiação UV na ausência e presença de H_2O_2 ¹⁴⁹.

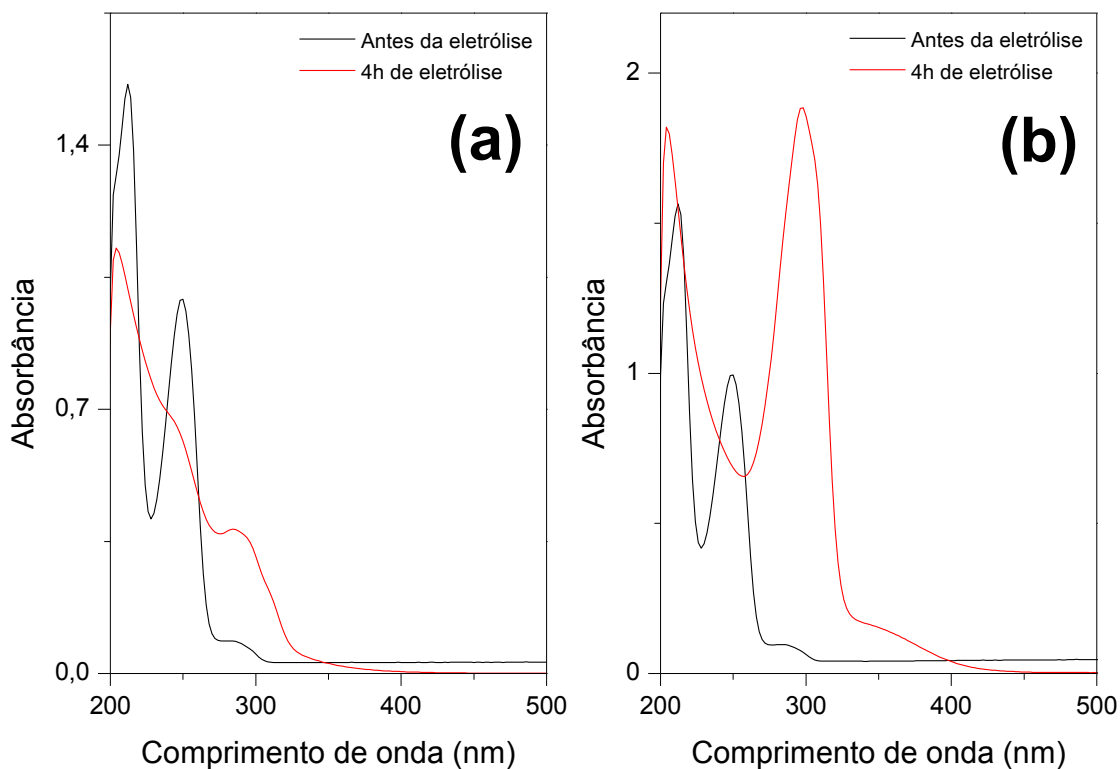


Figura 28 - Espectros na região do UV-vis antes e após 4 horas de eletrólise da solução Diuron comercial 50 ppm: (a) $Ti/Ru_{0,18}Ti_{0,82}O_2$ (b) $Ti/Ir_{0,21}Ti_{0,79}O_2$ (Na_2SO_4 (pH = 3 e $\mu = 1,5$) e NaCl 1000 mg L^{-1} e $I = 25\text{ mA cm}^{-2}$).

1.6. Estudo do gasto energético do processo eletroquímico

Uma maneira fácil de obter mais informações sobre a eficiência de cada material testado e sua condição de eletrólise é determinar o custo de energia consumida durante os diferentes experimentos. O custo energético é definido como a energia utilizada para a oxidar toda a matéria orgânica ou o quanto conseguiu ser degradado. O custo energético é calculado considerando os valores de COT das águas residuais antes e após a eletrólise. O custo energético foi calculado usando a equação proposta por Martínez-Huitle e Brillas ¹⁵⁰:

$$\text{Custo energético (kWh g}^{-1}\text{COT)} = \frac{V I t}{\Delta(\text{COT})_{\text{exp}} V_s} \quad (\text{Eq. 56})$$

onde V é o potencial médio da célula (V), I é a corrente aplicada (A), t é o tempo durante cada processo aplicado (h), V_s é o volume total da solução tratada (L), e $\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}$ é a diminuição do COT durante o tratamento (g L^{-1}).

O custo energético do eletrodo de óxido de rutênio ($\text{Ti/Ru}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_2$) a 100 mA cm^{-2} foi de 18,9 e $6,8 \text{ kWh mg}^{-1}$ de COT na ausência e na presença de cloreto, respectivamente, com um aumento de duas vezes na remoção percentual dos valores. O mesmo ocorreu para o eletrodo de óxido de irídio ($\text{Ti/Ir}_{0,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_2$) com 18,5 e $9,0 \text{ kWh mg}^{-1}$ de COT na ausência e na presença de cloreto. Estes valores confirmam que a eletrólise na presença de cloreto é bem mais eficiente.

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada, não há nenhuma investigação sobre a degradação eletroquímica de Diuron empregando ânodos DSA[®]. Muitos trabalhos sobre a cinética de degradação química do Diuron têm indicado que 33% da degradação deste composto pode ser obtido sob a alta temperatura e condições extremas de pH^{151,152}. Outros processos de degradação comumente investigados são Fenton, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. Nestas condições, a degradação total do Diuron foi obtida em meio altamente oxidante (eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton)^{21,153-155}. Uma característica interessante foi relatado por Polcaro et al²², que utilizaram ânodo de diamante dopado com boro sob densidades de corrente de 15 mA cm^{-2} e 51 mA cm^{-2} e obteve uma remoção completa do herbicida Diuron. Estes autores afirmaram que não foi encontrado nenhum produto intermediário.

2. Estudos da degradação do Alacor (95% de pureza) empregando PEOAs em escala de bancada

Nesta segunda etapa deste trabalho, será apresentado os resultados referente aos estudos de degradação do Alaclor (95% de pureza) empregando os processos eletroquímicos oxidativos avançados: oxidação anódica com H_2O_2 eletrogerado(OA- H_2O_2), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton aplicando luz UVA (FEF), para isso, ânodos de Pt e BDD foram utilizados e o cátodo de difusão de O_2 para a eletrogeração constante de H_2O_2 . A célula eletroquímica utilizada nesses processos foi de 100mL de volume total e temperatura controlada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1. Cinética de degradação do Alaclor

Inicialmente, foram realizadas análises de cinética de degradação do Alaclor. Os dois grupos etil da molécula do Alaclor exerce um efeito doador de elétrons o que, a *priori*, implicaria em uma degradação mais rápida. No entanto, os N-substituintes causam um impedimento estérico, portanto, os sítios de fenil podem ser, na verdade, menos propensos a hidroxilação. O resultado destes dois efeitos opostos, foram investigados utilizando uma célula eletroquímica não dividida com volume de 100 mL, a concentração da solução de partida do Alaclor foi de 0,60 mmol L⁻¹, como eletrólito suporte utilizou-se 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0. Empregando Pt como ânodo e eletrodo de difusão de ar como cátodo, a corrente aplicada foi de 100 mA e a temperatura controlada a 25 °C. Os POEAs estudados foram oxidação anódica com produção de H₂O₂ (AO-H₂O₂), eletro-Fenton utilizando 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ como catalisador (EF) e fotoeletro-Fenton utilizando 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ como catalisador e aplicou-se luz UVA de comprimento de onda $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ e 6 W (FEF). O tempo de eletrólise empregado foi de 6 horas de tratamento.

A Figura 29 (a) mostra a diminuição da concentração do herbicida Alaclor nos três métodos. O método de OA com ânodo de Pt na presença de H₂O₂ eletrogerado foi ineficaz para atingir a total destruição do herbicida após 360 min uma vez que 20 % do Alaclor ainda permanecia na solução final. O uso de uma célula eletrolítica não dividida permite a degradação simultânea do poluente orgânico por transferência de elétrons, espécies Pt([•]OH) são formadas e também outras espécies de oxigênio ativas, como H₂O₂ ou HO₂[•]⁵⁶, mas o poder de oxidação de todos estes agentes é insuficiente para assegurar a destruição completa do Alaclor. Em contrapartida, estudos de eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF), realizados na presença de 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺, capaz de gerar H₂O₂ eletroquimicamente no cátodo de difusão gasosa, conduziu ao desaparecimento total de Alaclor após 360 e 60 minutos, respectivamente. No processo EF, o herbicida além de sofrer o ataque de Pt([•]OH), também sofre o ataque das espécies [•]OH homogênea produzidas pelo sistema de reação Fenton entre o H₂O₂ eletrogerado e o Fe²⁺ adicionado. Pode-se deduzir, então, que a espécie heterogênea Pt([•]OH) é um oxidante fraco em comparação com a espécie homogênea [•]OH devido a duas razões principais: (i) é quimissorvido na superfície do ânodo, ou seja, fortemente adsorvido e dificilmente disponível para reagir com as moléculas orgânicas, e (ii) as limitações de transporte de massa se tornam significativas, porque o radical está confinado à proximidade do ânodo, portanto, há uma necessidade de que

as moléculas orgânicas, de todo o volume da solução, cheguem até o ânodo. Ambas as desvantagens são superadas pela geração de espécies homogêneas ($\cdot\text{OH}$), que estão prontamente disponíveis para reagir em todo o volume da célula eletroquímica. A degradação mais rápida do herbicida Alaclor, observado em FEF, pode ser explicada pela ação de fótons UVA através da reação de foto-Fenton. Ensaio preliminares mostraram que a concentração do herbicida permanece inalterada quando somente a luz UVA é aplicada, portanto, pode-se sugerir que a produção adicional de espécies $\cdot\text{OH}$ e a regeneração contínua de catalisador Fe^{2+} são também responsáveis por essa degradação mais rápida ⁵⁶. A Figura 29 (b) mostra a análise cinética de três curvas de degradação, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para o Alaclor ($R^2 > 0,99$). De acordo com as tendências comentadas, a constante de velocidade aparente é claramente aumentada (k_{app}), os valores de $5,39 \times 10^{-5}$, $2,47 \times 10^{-4}$ e $1,24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ foram obtidos para AO- H_2O_2 , EF e FEF, respectivamente.

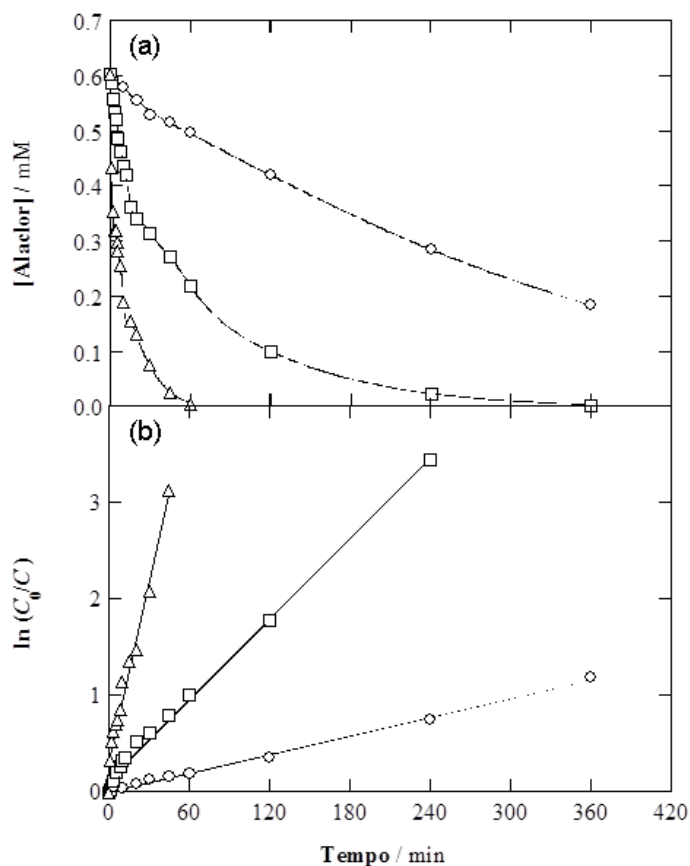


Figura 29 - (a) Cinética de degradação de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 empregando ânodo de Pt e densidade de corrente de 100 mA nos métodos: (○) Oxidação anódica com eletrogeração de H₂O₂ (OA-H₂O₂), (□) eletro-Fenton (EF) e (△) fotoeletro-Fenton (FEF). (b) Análise cinética dos dados acima, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para o Alaclor.

Soluções de Alaclor de concentração 0,6 mmol L⁻¹ foram tratadas empregando parâmetros experimentais semelhantes aos estudos realizados na Figura 29, porém o ânodo empregado agora é o BDD e a corrente foi variada de 100 e 300 mA cm⁻². A Figura 30(a) mostra as curvas para os três PEOAs testados a 100 mA. Observou-se através desses dados que o herbicida Alaclor foi totalmente destruído em todos os três processos, nos tempos 360, 120 e 60 min para os processos OA-H₂O₂, EF e FFE, respectivamente. Essas análises assumem uma característica de cinética de pseudo-primeira ordem, que é mostrado de acordo com o outro gráfico inserido na Figura 30(a), confirmando estes resultados, produzindo valores da constante de velocidade aparente (k_{app}) de $1,38 \times 10^{-4}$, $9,21 \times 10^{-4}$ e $1,75 \times 10^{-3}$ s⁻¹, respectivamente para OA-H₂O₂, EF e FFE.

Os valores para os processos de OA e EF são significativamente superiores aos obtidos

com o ânodo de Pt, o que confirma a superioridade do ânodo BDD demonstrada durante o tratamento de outros poluentes orgânicos ¹⁵⁶. Este ânodo tem a capacidade de gerar em sua superfície espécies BDD(\bullet OH) fracamente fisioadsorvidas, que podem reagir imediatamente na vizinhança do ânodo com as moléculas orgânicas em solução. Outras espécies que poderiam ser potencialmente eletrogeradas como os íons $S_2O_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 e $HO_2\bullet$ são conhecidos por desempenhar um papel de oxidação secundário ou insignificante ⁵⁶. Mais uma vez, a degradação foi mais rápida em EF quando comparada a OA, devido à ação simultânea de radicais homogêneo \bullet OH gerados pelas reações de Fenton já descritas na introdução deste trabalho. Curiosamente, os valores da constante de velocidade aparente são muito semelhantes no processo FEF empregando ânodos de Pt ou BDD. Isto confirma o importante papel dos fótons UVA nas reações de foto Fenton.

A partir desses resultados, vale a pena destacar que Alaclor acaba sendo mais refratário do que muitos outros poluentes orgânicos previamente tratados por EF e FEF, que normalmente exibem uma degradação mais rápida. Por exemplo, para o tratamento de 100 mL do poluente organoclorado ácido clorifíbrico com concentração inicial de 100 mg L^{-1} , o valor de k_{app} para o processo de OA utilizando ânodo de BDD foi semelhante ($k_{app} = 1,58 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) a este trabalho ¹¹⁷, o que indica que a espécie BDD(\bullet OH) formada no ânodo de BDD, é capaz de degradar as moléculas orgânicas não obstante as suas particularidade estruturais características. No entanto, uma constante de velocidade aparente maior ($k_{app} = 1,35 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$) foi encontrada para EF e FEF, cerca de uma ordem de magnitude maior do que a encontrada neste trabalho para o Alaclor. Na verdade, os tempos de decaimento de 5-10 min são tipicamente encontrados para os poluentes aromáticos tratados por EF e FFE em condições análogas às deste estudo ⁵⁶. Este comportamento, significa que certas moléculas orgânicas como o Alaclor se tornam mais resistente as espécies \bullet OH homogêneas, o que prova a distinta habilidade de oxidação em relação as espécies \bullet OH e BDD(\bullet OH).

A Figura 30(b) apresenta o mesmo tratamento utilizando ânodo de BDD, porém aplicando corrente de 300 mA. A diminuição da concentração de Alaclor se mostrou um pouco mais rápida no método de AO- H_2O_2 , devido a maior quantidade de espécies BDD(\bullet OH) formada. No entanto, a cinética de ambos os valores de corrente foi semelhante para o método EF e FEF. Conclui-se portanto que com o aumento da corrente, há um aumento das reações de desperdício envolvendo os radicais hidroxila, que contribui pobremente para a efetiva degradação da matéria orgânica. Estas reações parasitas envolvem primordialmente a oxidação de BDD(\bullet OH) a O_2 (Equação 57) e a reação do \bullet OH com Fe^{2+} (Equação 58) ou de H_2O_2 com

$\cdot\text{OH}$ (Equação 59) ^{56,117,157}.

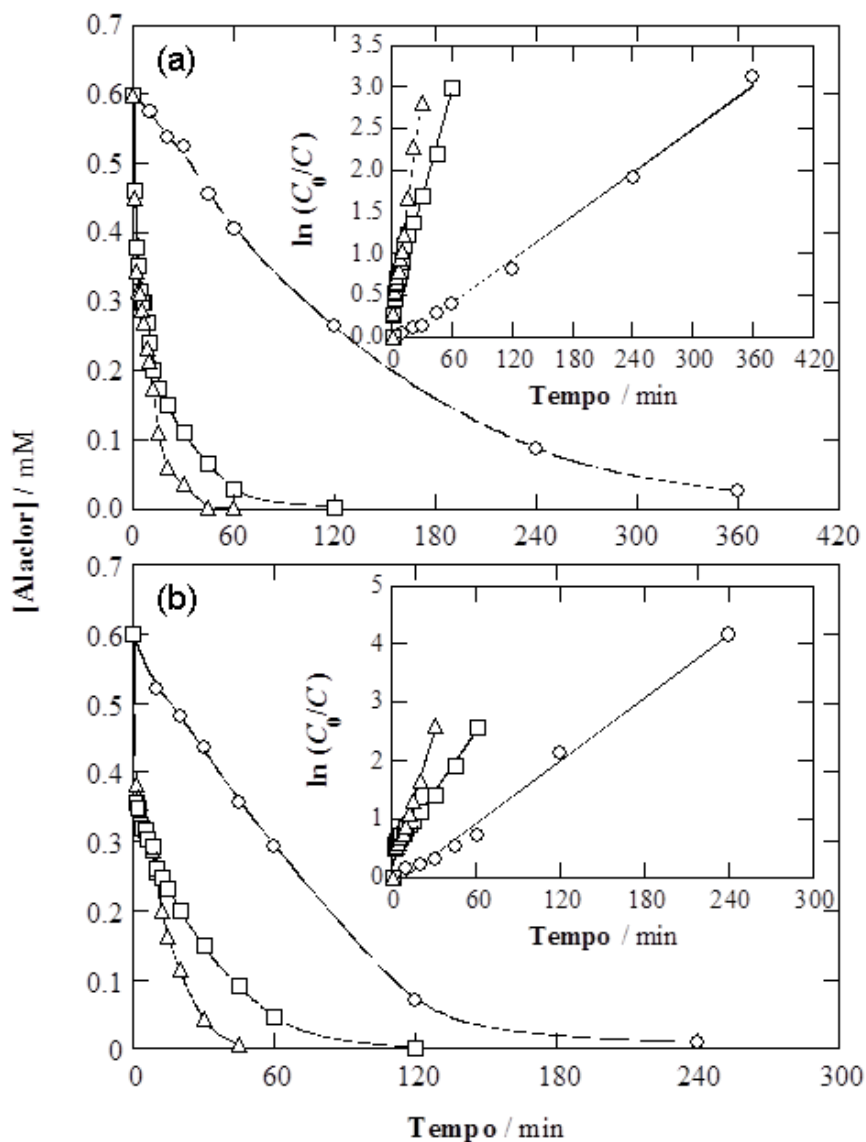
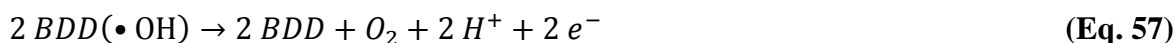


Figura 30 - Cinética de degradação de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 empregando ânodo de BDD (a) 100 mA e (b) 300 mA. Métodos: (○) Oxidação anódica com eletrogeração de H₂O₂ (OA-H₂O₂), (□) eletro-Fenton (EF) e (△) fotoeletro-Fenton (FEF). Os gráficos inseridos mostram a análise correspondente a cada processo, assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem para o herbicida.

2.2. Estudos da mineralização do Alaclor

Após as análises da cinética de degradação do Alaclor, análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas a fim de determinar a mineralização do herbicida, isto é, verificar se todo o herbicida degradado foi levado a CO_2 e H_2O . As análises foram investigadas utilizando os mesmos parâmetros (célula eletroquímica não dividida com volume de 100 mL, solução de Alaclor de concentração $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$, eletrólito suporte utilizou-se $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a pH 3,0, os POEAs estudados foram oxidação anódica com H_2O_2 eletrogerado (AO- H_2O_2), eletro-Fenton utilizando $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} como catalisador (EF) e fotoeletro-Fenton utilizando $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} como catalisador e aplicou-se luz UVA de comprimento de onda $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ e 6 W (FEF). O tempo de eletrólise empregado foi de 6 horas de tratamento a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 31(a) apresenta os estudos da mineralização do Alaclor (COT) utilizando ânodo de Pt e densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . Como esperado a partir dos resultados da Figura 29, o método FEF se mostrou mais eficaz. Apesar de ser incapaz de atingir a completa mineralização após 360 min, com 15 % de COT remanescente na solução final, a remoção de COT foi mais rápida e maior em relação ao método de AO- H_2O_2 e EF com valores de 4 % e 30 % em 360 min de mineralização e durante os primeiros 60 minutos, não houve nenhum decaimento dos valores de COT.

De acordo com a Figura 29(a), que mostrou a total remoção do herbicida Alaclor em 60 minutos para o método FEF, porém subprodutos da reação, que incluem ácidos carboxílicos bastante refratários, são formados e acabam se acumulando no final do tratamento. Por conta dessa eficiente remoção do Alaclor, há uma diminuição da concentração de suas moléculas, permitindo assim que as espécies $\cdot\text{OH}$ homogênea e $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$ formados mais a ação da luz UVA durante o processo FEF atuem massivamente nestes subprodutos refratários, permitindo assim uma melhor remoção do COT. Isto é possível graças ao papel ativo dos fótons UVA que pode ser explicado não só em termos de sua contribuição para a reação foto-Fenton, mas também na foto descarboxilação dos complexos de $\text{Fe}(\text{III})$ formados¹⁵⁸. O poder de degradação das espécies $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$ seja formadas no método OA- H_2O_2 , ou através dos radicais hidroxila homogêneos $\cdot\text{OH}$ da reação de Fenton no método EF, não foi suficiente para produzir um grau de mineralização elevada, portanto, não conseguindo alcançar a total mineralização do herbicida para estes processos.

O cálculo da eficiência de corrente de mineralização (ECM) para os três métodos foi calculada de acordo com a Equação 40 apresentada no item 14.2 na sessão de III-Materiais e métodos deste trabalho. Como pode ser visto na Figura 31(b), os maiores valores de ECM foram obtidos para o método FEF. O ECM aumenta até um máximo de cerca de 20%, em seguida decai, devido: (i) a quantidade progressivamente menor de matéria orgânica (ou seja, menos de 40 mg L^{-1} do COT após 180 min), o que leva a maiores limitações de transporte de massa ao longo do tempo, e (ii) a acumulação de subprodutos difíceis de degradar. Por outro lado, valores de $\text{ECM} \leq 5 \%$ foram obtidos para os métodos de AO- H_2O_2 e EF, o que está de acordo com a redução do COT lenta mostrado na Figura 31(a).

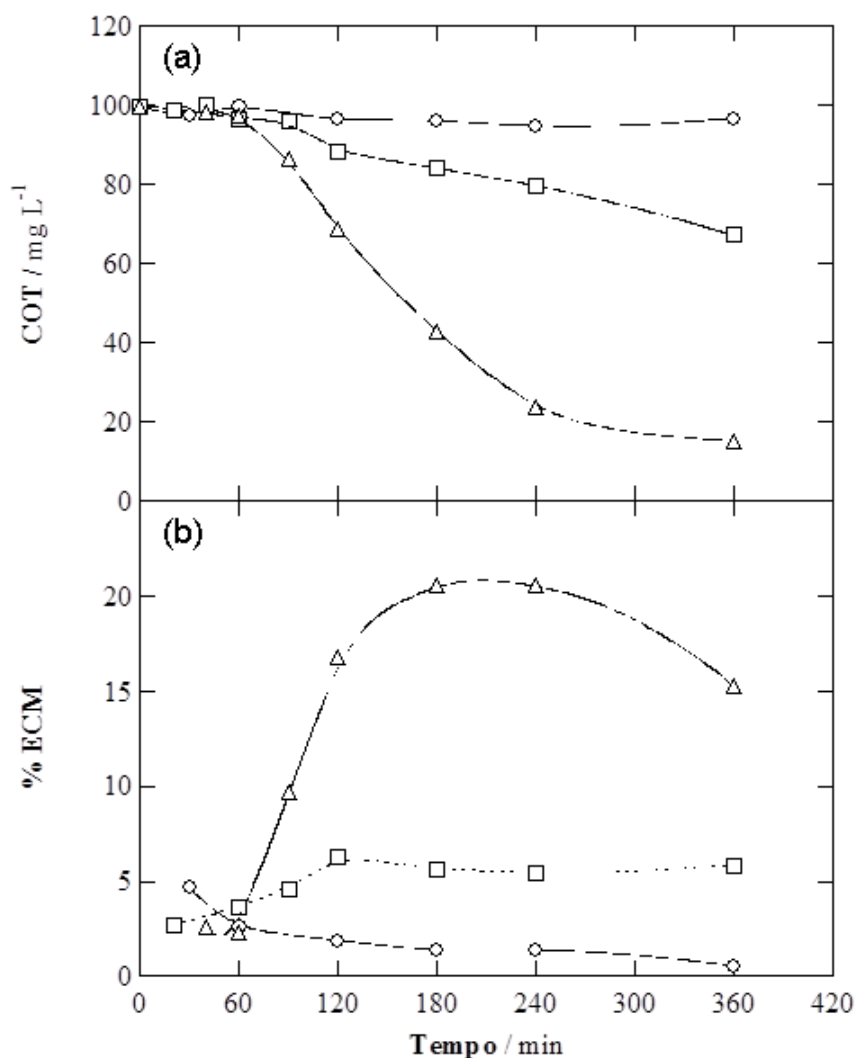


Figura 31 - (a) decaimento do COT e (b) eficiência de corrente da mineralização versus o tempo de eletrólise para a degradação de 100 mL de solução Alaclor $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a pH 3,0 usando ânodo de Pt e densidade de corrente 100 mA. Método: (○) AO- H_2O_2 , (□) EF e (△) FEF.

A Figura 32, apresenta os estudos da mineralização do Alaclor (COT) quando se troca o ânodo de platina por BDD, em densidades de correntes de 100 e 300 mA cm⁻². A comparação da Figura 32(a) com a Figura 31(a) revela claramente a superioridade do ânodo de BDD sobre a Pt, o mesmo ocorre quando comparamos a Figura 29 com a Figura 30. Duas características fundamentais podem ser observadas: (i) os valores de COT para o ânodo de BDD decaem acentuadamente desde o início em todos os casos, não apresentando aquele tempo inicial sem decaimento de COT como mostrado na Figura 31(a), o que significa que as espécies de BDD([•]OH) formada é capaz de mineralizar os subprodutos com maior eficácia que as espécies de Pt([•]OH); (ii) a percentagem de remoção do COT em todos os tempos é maior para o BDD do que quando utilizamos Pt como ânodo, atingindo 78 %, 83 % e 93 % a 100 mA para OA-H₂O₂, EF e FEF, respectivamente. Mais uma vez, o melhor desempenho foi alcançado para o método de FEF graças a ação fotolítica dos fótons UVA sobre os subprodutos e/ou seus complexos fotossensíveis. O aumento da corrente para 300 mA, não aumenta a taxa de mineralização significativamente durante os primeiros 60 min. Após esse tempo, uma grande quantidade do herbicida foi mineralizada, e o efeito da corrente aplicada tornou-se mais significativo. As quantidades crescentes de radicais hidroxila [•]OH homogêneo e as espécies BDD([•]OH) a 300 mA alcançou valores de COT de 91 %, 93 % e 98 % (ou seja, chegando quase a sua total mineralização) para os processos AO-H₂O₂, EF e FFE, respectivamente. O processo FEF utilizando ânodo de BDD a 300 mA foi, portanto, o tratamento mais eficaz para o desaparecimento mais rápido do Alaclor, bem como sua total remoção do COT. Na Figura 32(b), os mesmos valores do COT foram plotados versus a carga específica consumida durante a eletrólise. Esta é uma representação interessante que informa as consequências benéficas ou prejudiciais de se aplicar altas densidades de corrente a fim de reduzir o tempo de tratamento. Para os três processos estudados, verifica-se um consumo de carga muito mais elevado para atingir um determinado valor do COT quando as eletrólises foram realizadas com maior corrente, isso demonstra que o aumento da corrente leva a um impacto negativo sobre o custo do tratamento. Por exemplo, 3 Ah L⁻¹ foram consumidos no processo FEF a 100 mA e 5 Ah L⁻¹ foram consumidos a 300 mA. Isso resulta que os tratamentos a 300 mA embora mais rápidos, remove o COT em tempos menores, porém com maior gasto energético. Isto pode ser verificado a partir do gráfico apresentado na Figura 32(c), que revelam um valor máximo de cerca de 35 % e 15 % de ECM para os PEOAs estudados a 100 e 300 mA, respectivamente. O perfil das curvas pode ser explicado como feito antes para a Figura 31(b).

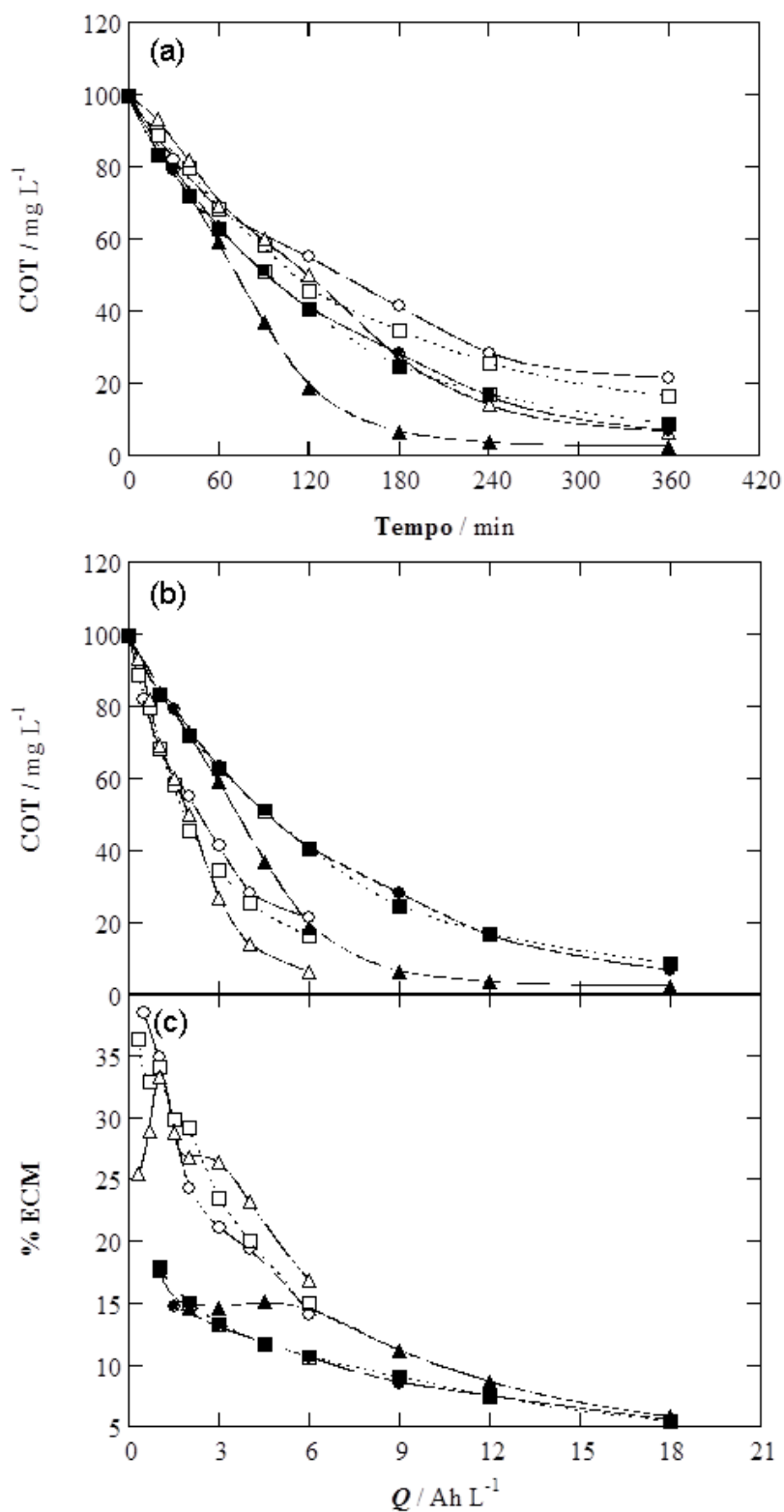


Figura 32 - (a) decaimento de COT em função do tempo de eletrólise e (b) remoção de COT e (c) eficiência de corrente de mineralização versus a carga específica consumida para o tratamento de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 utilizando ânodo de BDD. Método: (○, ●) OA-H₂O₂, (□, ■) EF e (△, ▲) FEF. Densidades de corrente aplicada: (○, □, △) 100 mA e (●, ■, ▲) 300 mA.

Como o processo FEF utilizando ânodo de BDD a 100 mA apresentou os melhores tempos de equilíbrio e melhores eficiências de corrente em relação a degradação e mineralização do Alaclor, o efeito da concentração do herbicida foi estudada para este processo utilizando os mesmos parâmetros experimentais, os seguintes valores de concentrações da solução inicial de Alaclor foram investigados: 0,18 mmol L⁻¹, 0,36 mmol L⁻¹ e 0,60 mmol L⁻¹ (ou seja, 30, 60 e 100 mg L⁻¹ do COT). A influência da concentração de Alaclor é importante, tendo em vista que a grande aplicação destes PEOAs é no tratamento de efluentes pré-concentrados em diferentes tipos de herbicidas. A Figura 33(a) apresenta os resultados da evolução do COT em função do tempo de eletrólise. Conforme a concentração inicial é aumentada, um tempo maior é necessário para se atingir o mesmo valor do COT. Este comportamento era esperado, já que um número maior de moléculas orgânicas vai estar contida nas soluções iniciais. Portanto, mais COT é removido num determinado tempo com o aumento do conteúdo inicial de poluentes. Por exemplo, a 120 min de eletrólise, os valores do COT foram reduzidos de 30 para 22 mg L⁻¹ (27 % de remoção), de 60 para 38 mg L⁻¹ (37 % de remoção) e de 100 para 50 mg L⁻¹ (50 % de remoção). Isso pode ser diretamente relacionado com as curvas de ECM representadas na Figura 33(b), que apresentam maiores valores de ECM em maior conteúdo de Alaclor, atingindo um valor máximo de 12 %, 25 % e 35 % para com os respectivos aumentos das concentrações do herbicida. Uma vez que a mesma quantidade de espécies [•]OH homogêneo e espécies BDD([•]OH) são formadas em todos os ensaios de FEF a 100 mA, pode-se inferir que as reações parasitas paralelas que consomem os radicais em eventos ineficazes são dadas em menor grau quando se aumenta a concentração do herbicida. Isto promove a reação de ambos os tipos de radicais com quantidades maiores das moléculas orgânicas, aumentando assim a eficiência do processo de degradação.

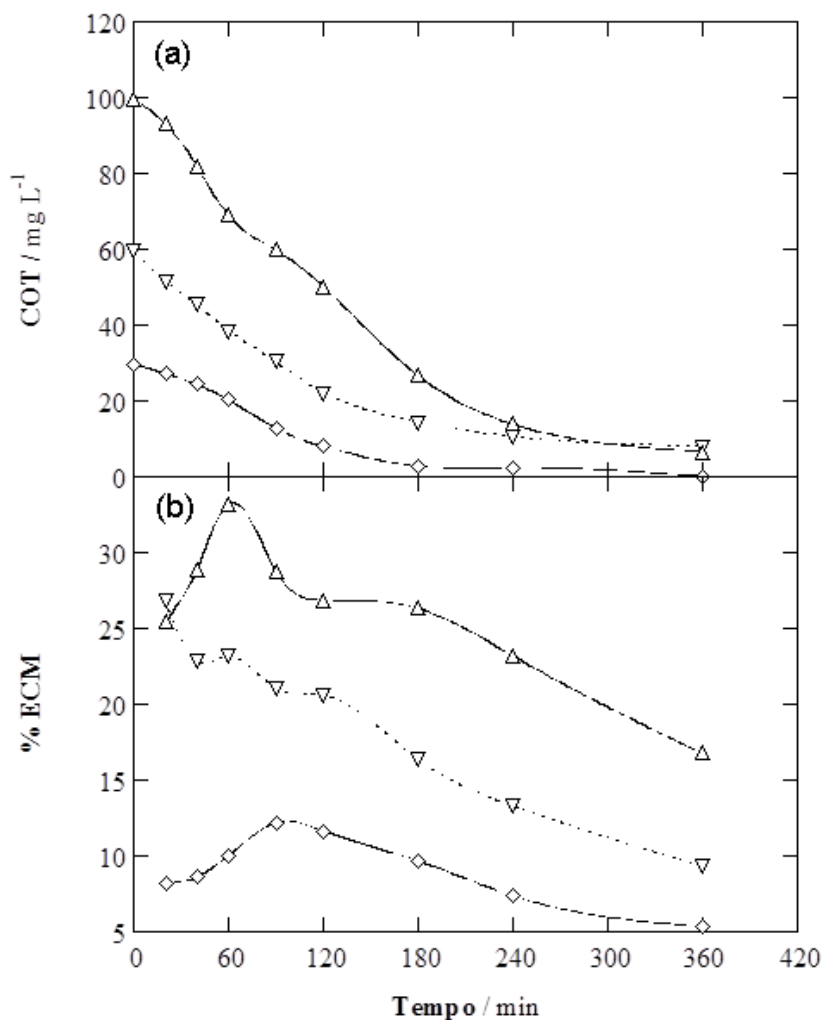


Figura 33 – Efeito da concentração do substrato em (a) remoção de COT e (b) eficiência de corrente de mineralização com o tempo de eletrólise para o processos FEF de 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 utilizando ânodo de BDD a 100 mA e 25 °C. Concentração inicial de Alaclor: (▽) 0,18 mmol L⁻¹, (◇) 0,36 mmol L⁻¹ and (△) 0,60 mmol L⁻¹.

De acordo com todos os resultados anteriores, é evidente que a radiação UVA melhora o processo de mineralização. Isto pode ser atribuído a eficiente fotodegradação dos subprodutos fotossensíveis supracitados, isso explica a ação predominante da luz UVA uma vez que o poluente inicial consegue ser removido da solução^{56,119}.

Com o objetivo de reduzir o consumo de energia elétrica dos PEOAs, mas preservando ainda o seu poder de oxidação, o desempenho de um processo alternativo, empregando o processo EF foto assistido foi estudado. A ideia era evitar o uso simultâneo da corrente elétrica e da luz UVA, para isso necessitava-se selecionar cuidadosamente o tempo certo de utilização

de cada uma dessas energias, quando elas realmente fossem necessárias. Para isso, uma solução inicial de Alaclor de $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ foi primeiramente eletrolisada pelo método EF utilizando ânodo de BDD a 100 mA durante 120 minutos. Em seguida, a aplicação de corrente foi cessada e a luz UVA foi aplicada até 360 min. Como pode ser visto na Figura 34, esse tratamento resultou em uma remoção do COT de 92%, que é quase idêntico ao obtido pelo processo FEF a 100 mA com ânodo de BDD (Figura 32(a)), mas agora, apenas 120 min de corrente elétrica foram empregados e os 240 min restantes de luz UVA (economizando 120 min do uso da luz UVA e 240 minutos de aplicação de corrente elétrica). Durante os primeiros 120 min, os radicais hidroxila homogêneos $\cdot\text{OH}$ e os radicais hidroxila heterogêneos BDD($\cdot\text{OH}$) contribuíram para a remoção total do Alaclor, em seguida, fótons da luz UVA juntamente com os reagentes acumulado da reação de Fenton assegurada a mineralização quase completa dos compostos intermédios e/ou os seus complexos. Este PEOA modificado poderia, portanto, abrir o caminho a uma redução drástica dos custos de operação na aplicação desses processos em uma escala maior. Além disso, a utilização de luz solar, em vez de lâmpadas UVA pode contribuir decisivamente para a viabilidade industrial destes tratamentos, como já vem sendo proposto nos processos FEF solar ⁵⁶.

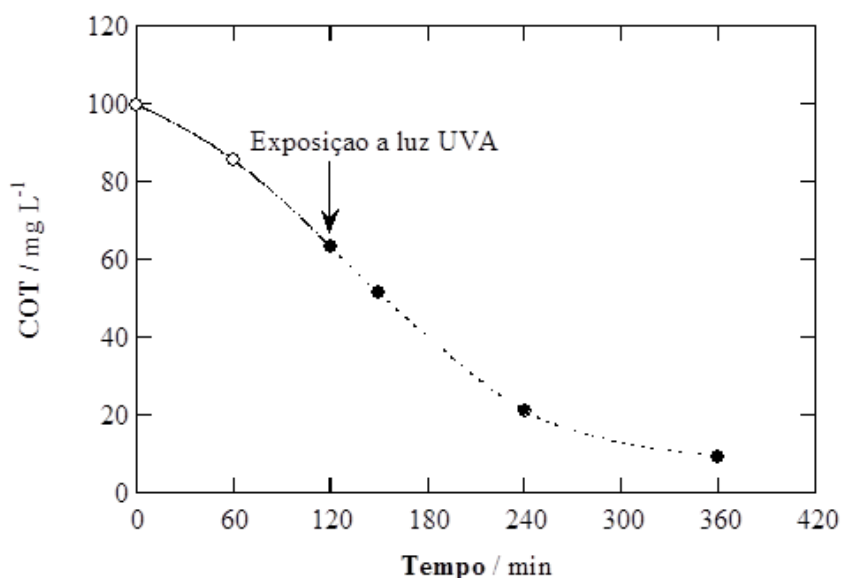


Figura 34 - Decaimento de COT de 100 mL de solução de Alaclor em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 de eletrólito suporte com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ a pH 3.0 utilizando ânodo de BDD a 100 mA e 25°C por meio de um processo de EF fotoassistido. Primeiramente o tratamento EF foi aplicado durante 150 minutos, seguido por exposição apenas de luz UVA 6 W até 360 min.

2.3. Rota de degradação proposta para o herbicida Alaclor

Soluções de Alaclor de 0,60 mmol L⁻¹ foram degradadas pelos processos OA-H₂O₂, EF e FEF em diferentes tempos de eletrólise, obtendo um grande conjunto de amostras a serem analisadas. Nove moléculas cíclicas e/ou aromáticas foram identificadas por CG-MS como os primeiros subprodutos encontrados. Tal como proposto na Figura 35, estes produtos podem ser agrupados de modo a constituir quatro vias de reação diferentes, com ou sem a participação direta de radicais hidroxila, para a conversão inicial de Alaclor (m/z 269), em meio aquoso ácido, mediante a aplicação dos PEOAs escolhidos. As quatro vias correspondentes são: desalquilação na forma de desmetilação, cisão total ou parcial da ligação R-N, ciclização e hidroxilação.

A desmetilação do substituinte N-metoximetil produziu 2-cloro-N-(2,6-dietilfenil)-N-(hidroximetil)acetamida (m/z 255). Além disso, a hidroxilação de um dos substituintes etílicos desta estrutura (m/z 255), poderia conduzir a um novo subproduto com m/z 269, encontrado também por cavitação¹⁵⁹, embora o esquema propõe a formação deste composto pela sequência inversa (hidroxilação seguido pela desmetilação, para formar o composto de m/z 269, mostrado na Figura 35). Nota-se também que a desalogenação deste último subproduto com m/z 269, por hidroxilação na posição Cl poderia formar uma nova molécula com m/z 251, tal estrutura foi relatada para a degradação de Alaclor por outros POAs⁴, porém neste trabalho não foi observado.

A segunda via está relacionada com a primeira, uma vez que também envolve a modificação dos N-substituintes através de perda total ou parcial do grupo N-metoximetil, produzindo um par de subprodutos. A transformação parcial da ligação R-N, seguido de descloração oxidativa através de hidroxilação, levou a formação de 2-hidroxi-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metil)acetamida (m/z 221). Este composto também foi um dos principais intermediários encontrados durante a degradação do Alaclor por sonólise, com a mediação de radicais hidroxila gerados pela cavitação acústica ou hidrodinâmica^{159,160}.

Por outro lado, a cisão total da ligação de R-N do Alaclor produz um novo subproduto 2-cloro-N-(2,6-dietilfenil) acetamida (m/z 225). Esta conversão envolve a clivagem da ligação R-N via abstração de hidrogênio seguido pela cisão α/β da ligação, este subproduto também foi encontrado por Katsumata et al.⁴ no processo foto Fenton e por Wang e Zhang¹⁵⁹ pelo processo de cavitação. Uma rota de degradação semelhante também foi proposta por herbicidas da

família das cloroacetanilida como o Alaclor e Acetoclor por tratamento Fenton anódico ¹⁶¹, sendo, portanto, plausível a hipótese de que esta resulta da alta reatividade do substituinte amina terciária devido à substituição de um carbono primário.

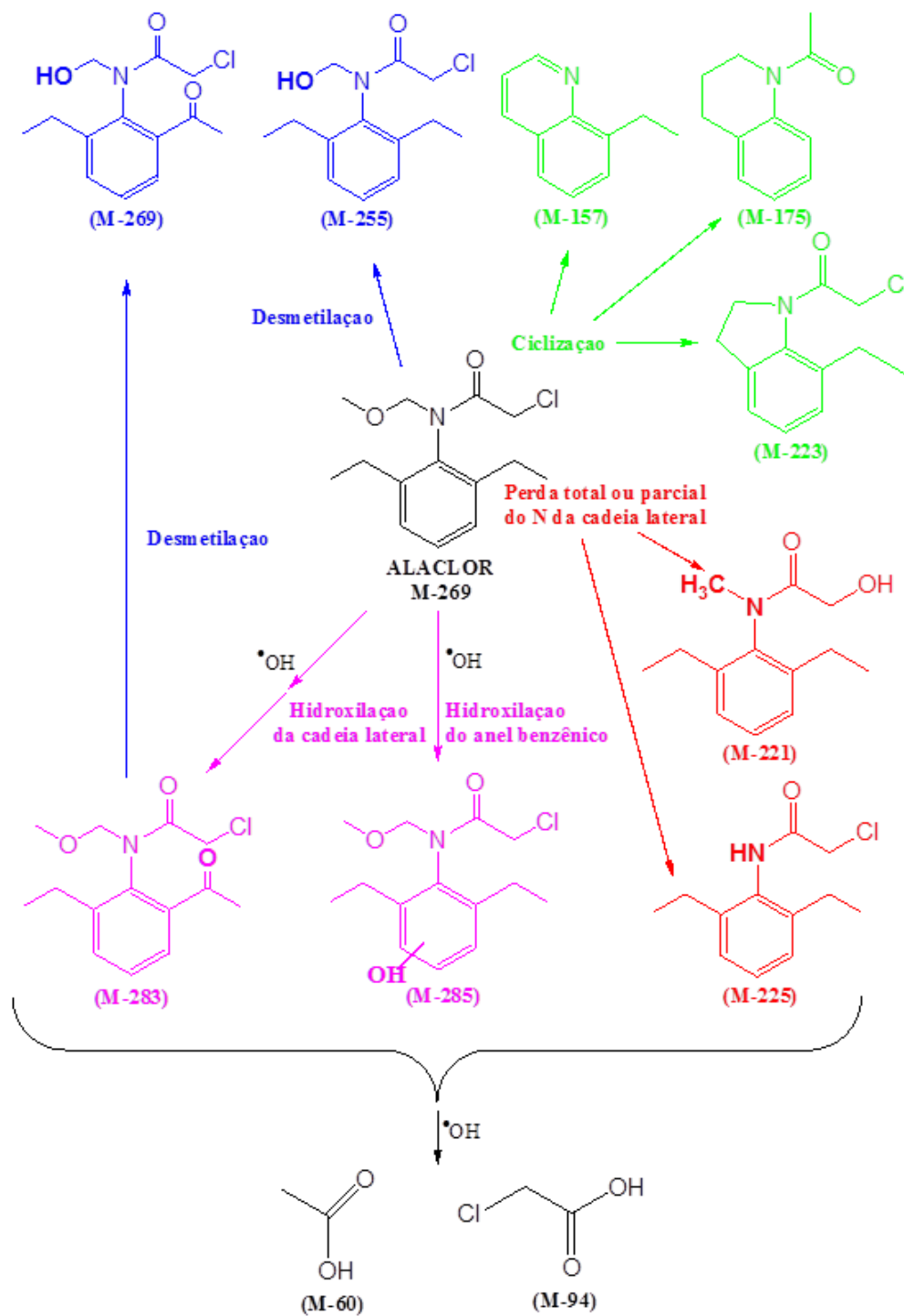


Figura 35 – Sequência de reação proposta para a degradação inicial do herbicida Alaclor em meio aquoso ácido por PEOAs. Os produtos de oxidação foram detectados por GC-MS.

Outra via de reação foi obtida através da ciclização, que gerou três novos compostos heterocíclicos com um ou dois anéis aromáticos. Estes derivados da quinolina e da indolina aparecem através de complexa clivagem de ligação seguida por ciclização, como encontrado durante os primeiros passos de degradação sofrido por outros poluentes aromáticos, tais como corantes derivados da antraquinona mediante a aplicação de PEOAs ¹⁶². O esquema inclui o subproduto 8-etilquinolina (m/z 157), que também foi identificado durante o tratamento de Alaclor pelo processo O₃/H₂O₂ ¹⁶³. Os mesmos autores também encontraram o subproduto 8-etil-3,4-di-hidroquinolina (m/z 159). Este intermediário não foi identificado neste trabalho, mas o derivado 1,2,3,4-tetra-hidroquinolina (m/z 175) foi detectado em seu lugar. Um derivado da indolina com m/z 223, também é mostrado, sendo semelhante a um outro subproduto com m/z 251 encontrado no processo O₃/H₂O₂, pelo mesmo autor ¹⁶³.

A quarta via de reação segue um mecanismo puramente oxidativo devido à hidroxilação sob a ação dos radicais hidroxila [•]OH e M([•]OH). Estes agentes oxidantes modificam os substituintes dietílico, obtendo-se assim subprodutos como N-(2-acetil-6-etilfenil)-2-cloro-N-(metoximetil)acetamida (m/z 283). A sua formação requer um intermediário hidroxilado, mas a sua elevada reatividade impediu a detecção porque a subsequente transformação do álcool a carbonila via abstração α-H é presumivelmente catalisada pelo Fe(III). Os radicais de hidroxila também podem reagir com o anel benzênico para formar um outro subproduto, 2-cloro-N-(2,6-dietil-hidroxifenil)-N-(metoximetil)acetamida (m/z 285). O intermediário antigo pode ser submetido a desmetilação, para se obter uma molécula com m/z 269, tal como explicado acima. Outros autores relatam a formação destes dois subprodutos após a aplicação de POAs para o tratamento do herbicida Alaclor. ^{4,159,161,163}.

2.4. Estudos dos possíveis ácidos carboxílicos formados como produtos intermediário da degradação do herbicida Alaclor

A partir da discussão do ítem anterior, pode-se concluir que a hidroxilação de ambos, o poluente inicial e alguns dos intermediários cíclicos e aromáticos, é um dos passos da degradação. Sua subsequente degradação eletroquímica ocorre rapidamente e moléculas orgânica menores são formadas como subprodutos. Deste modo, foram obtidos picos bem

definidos nos estudos de CLAE para os ácidos oxálico e oxâmico, enquanto os ácidos acético e cloroacético apresentaram dois picos parcialmente sobrepostos (mas claramente distintos nos cromatogramas de CG-MS). Contudo, não foi possível obter a quantificação precisa dos dois últimos ácidos, mas suas áreas integradas aproximadas revelaram baixa abundância. Qiang et al. ¹⁶³ também identificaram o ácido cloroacético, durante o tratamento de Alaclor por O_3/H_2O_2 . Ácidos oxálico e oxâmico têm sido relatados como ácidos carboxílicos alifáticos finais de cadeia curta durante a degradação de outros poluentes orgânicos, como paracetamol e o corante índigo carmin por PEOAs ⁵⁶. O dados da concentração desses dois ácidos principais versus o tempo de eletrólise, acumulados durante a degradação de soluções de Alaclor pelos três PEOAs empregando ânodo de BDD a 100 mA, é mostrado na Figura 36. No processo FEF, ambos os ácidos foram rapidamente mineralizados após atingir uma concentração máxima em 120 min, o que pode ser explicado principalmente pela degradação altamente eficiente dos ácidos e os seus complexos de Fe(III) através de hidroxilação por meio de espécies homogênea de $\cdot OH$ e BDD($\cdot OH$) formadas bem como as reações de foto descarboxilação. Este comportamento permite justificar um maior desempenho do processo FEF utilizando ânodo de BDD em comparação com todos os outros PEOAs testados. Em contraste, ambos os ácidos e/ou os seus complexos foram bastante estáveis nos processos OA- H_2O_2 e EF, o que concorda com a obtenção de cerca de 20 % do COT em 360 min, tal como comentado na Figura 32(a). Em particular, uma concentração mais elevada de ácido oxálico é acumulada em EF a tempos mais longos de tratamento, que pode estar relacionada com a baixa eficiência de $\cdot OH$ e do BDD($\cdot OH$) para oxidar os complexos de Fe (III). Os complexos de oxalato de Fe (III) podem então ser mineralizados apenas através do emprego de luz UVA ¹⁵⁸.

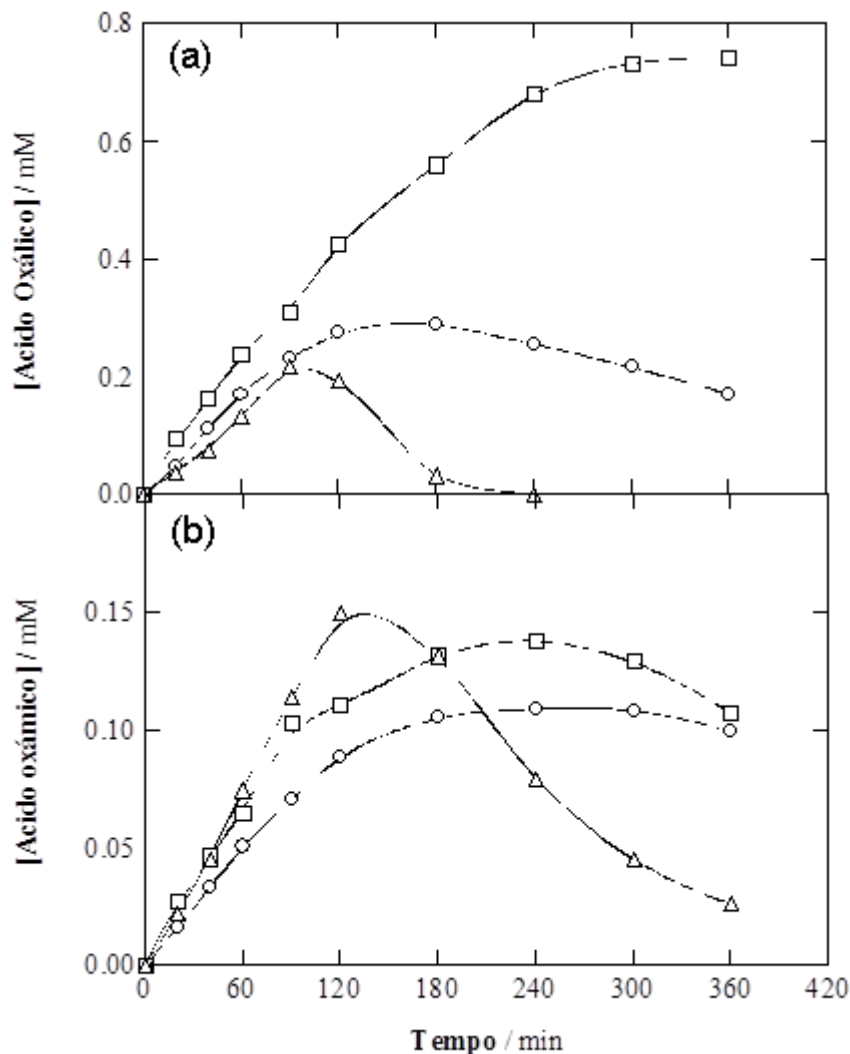


Figura 36 – Evolução da concentração do ácido (a) oxálico e (b) oxâmico durante os estudos de degradação 100 mL de solução Alaclor 0,60 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 utilizando ânodo de BDD a 100 mA e 25 °C. Método: (○) OA-H₂O₂, (□) EF e (△) FEF.

2.5. Estudos dos íons inorgânicos formados após eletrólise do herbicida Alaclor

Como mostrado na Figura 35, o Alaclor contém átomos de Cl e N na sua estrutura. Sendo assim, análises de cromatografia iônica foram realizadas, uma vez que esses heteroátomos tendem a ser lançado em solução como íons inorgânicos. Diferentes quantidades de íons nitrogenados (NH₄⁺ e NO₃⁻) e clorados (Cl⁻, ClO₃⁻ e ClO₄⁻), foram acumulados nas soluções finais, dependendo do ânodo e a corrente aplicada. Os íons formados foram analisados

mediante o tratamento de solução Alaclor $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ para o processo de OA- H_2O_2 a 100 mA. Utilizando ânodo de Pt, encontrou-se uma concentração de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de NH_4^+ a 360 min, ao passo que NO_3^- não foi detectado. Já quando utilizou-se eletrodo de BDD, concentrações de $0,21 \text{ mmol L}^{-1}$ de NH_4^+ e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_3^- foi detectado, o que confirma a validade da reação de mineralização do herbicida Alaclor, Equação 38, utilizada para calcular o ECM neste trabalho. Quando aumentou-se a densidade de corrente e empregou-se ânodo de BDD houve uma maior acumulação de NO_3^- nas soluções tratadas. Por exemplo, $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de NH_4^+ e $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_3^- foram encontrados quando utilizou-se ânodo de BDD a 300 mA. Em qualquer caso, NH_4^+ foi sempre predominante para os três PEOAs em estudo, como relatam autores que realizaram estudos da degradação de Alaclor por fotocatalise solar com TiO_2 ⁴⁵.

Os íons clorados foram analisados durante o tratamento empregando processo FEF com solução inicial do herbicida Alaclor de $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ aplicando densidade de corrente de 100 mA em 360 min. Como pode ser visto na Figura 37, só Cl^- foi formado quando ânodo de Pt foi utilizado, mostrando uma concentração crescente de até $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ na solução final, que é a quantidade máxima que pode ser alcançada. Em contraste, quando empregou-se ânodo de BDD favoreceu a acumulação de concentrações de diferentes íons Cl^- , ClO_3^- e ClO_4^- , devido à oxidação progressiva pelo BDD($\cdot\text{OH}$). A geração dos dois últimos oxianions em sistemas com BDD tem sido sugerido na literatura ¹⁶⁴⁻¹⁶⁶, outros atores também relataram sua presença durante o tratamento de poluentes organoclorados, tais como dicloroetano por PEOAs ¹⁶⁷. Durante os primeiros minutos, o átomo de Cl é liberado principalmente como Cl^- , o que explica a sua aparição na reação mineralização (Equação 40). A soma dos três íons quase atingiu o valor máximo esperado de $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ em 360 minutos, na forma de $0,30 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons Cl^- , $0,26 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons ClO_3^- e apenas uma pequena quantidade $< 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons ClO_4^- .

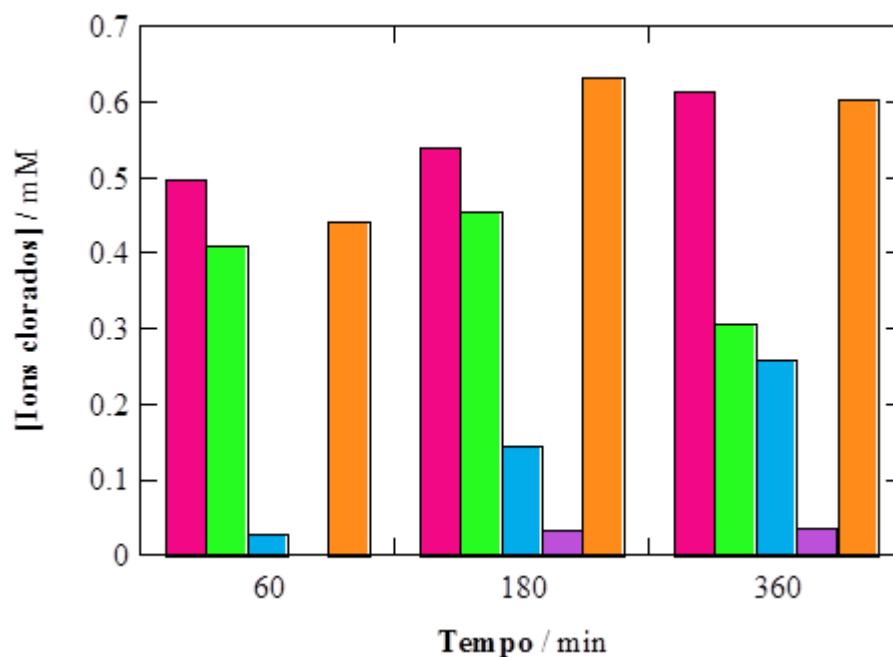


Figura 37 – Concentração dos íons clorado formado durante o processo FEF versus o tempo de degradação de 100 mL de solução Alaclor $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a pH 3,0, densidade de corrente 100 mA e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Usando ânodo de Pt: (■) íon Cl^- . Usando ânodo de BDD: (■) íon Cl^- , (■) íon ClO_3^- , (■) íon ClO_4^- e (■) a soma de todos os íons clorado.

3. Estudos da degradação do Diuron (98% de pureza) empregando PEOAs em escala de bancada e planta pré-piloto

Após concluir os estudos de degradação do herbicida Alaclor, começou-se os estudos de degradação do herbicida Diuron (98% de pureza) empregando os processos eletroquímicos oxidativos avançados: oxidação anódica com H_2O_2 eletrogerado (OA- H_2O_2), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton aplicando luz UVA (FEF). Nesta fase, após entender melhor o comportamento de degradação deste herbicida em escala de bancada (100 mL), realizou-se estudos em uma planta pré-piloto de 2,5 L de volume total, a fim de compreender e investigar a degradação do herbicida Diuron em maior escala. Finalizando, foram realizados também estudos empregando os processos oxidativos eletroquímicos avançados OA- H_2O_2 , EF e fotoeletro-Fenton com irradiação pela luz solar (FEFS). A solução de partida inicial de Diuron estudada foi de 20 ppm do COT inicial ou $0,185 \text{ mmol L}^{-1}$ de concentração de Diuron.

3.1. Estudos da degradação de Diuron em escala de bancada

Para verificar a capacidade de oxidação dos PEOAs sobre Diuron e da influência dos materiais anódicos, 100 mL de 0,185 mmol L⁻¹ do herbicida Diuron (próximo a sua saturação) em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0 foram tratados por OA-H₂O₂, EF e FEF em uma célula não dividida empregando ânodos de Pt e BDD e cátodo de difusão de ar, a densidade de corrente aplicada foi de 100 mA com tempo de tratamento de 360 min. Nos dois últimos processos, 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ foi adicionado à solução para gerar radicais hidroxila ([•]OH) através da reação de Fenton e/ou a reação de foto-Fenton. Nestes ensaios, o pH da solução permaneceu praticamente inalterado, diminuindo ligeiramente até 2,7-2,8, provavelmente devido à formação de ácidos carboxílicos ⁵⁶.

A Figura 38(a) mostra que as concentrações do COT foi lentamente removidas pelo método de AO-H₂O₂ quando empregou-se ânodo de Pt, com redução máxima do COT em 30% a 360 min, onde espécies isoladas Pt([•]OH) exibem uma baixa capacidade para atacar a matéria orgânica. Em contrapartida, a Figura 38(b) evidencia uma redução do COT superior a 82 % quando empregou-se ânodo de BDD, como se espera, maiores quantidades de espécies BDD([•]OH) são formadas quando comparado as espécies Pt([•]OH), levando a mineralização do Diuron e seus subprodutos de oxidação com maior eficiência. A melhor capacidade de oxidação do BDD também pode ser observado nas Figura 38 (a) e (b) para o processo EF, onde radicais hidroxila produzidos acelerada a remoção do COT. Assim, o processo EF alcançou percentuais de mineralização final de 72% quando empregou-se ânodo de Pt e 87% para BDD.

As Figura 38(a) e (b) também mostram um declínio mais pronunciado dos valores do COT para o processo FEF, chegando a 88% e 93% de mineralização usando ânodos de Pt e BDD, respectivamente. Essa rapidez na remoção do COT para o processo FEF pode estar relacionada com a fotólise adicional de complexos de Fe(III) com intermediários formados como ácidos carboxílicos de cadeia curta ^{158,162}. A capacidade de oxidação dos PEOAs aumenta de acordo com a seguinte sequencia: OA-H₂O₂ < EF < FEF, independentemente do ânodo usado, embora quando há substituição de Pt por BDD há uma melhora significativa da mineralização.

O_j (densidade de corrente) é um parâmetro essencial para os PEOAs uma vez que regula a quantidade de espécies oxidantes geradas, principalmente as espécies BDD([•]OH) e [•]OH.

Quando empregou-se ânodo de BDD, a Figura 38(b) mostra uma redução mais rápida de COT para os processos de OA-H₂O₂ e EF com valores de 68 a 82 % e de 80 a 87 %, respectivamente, quando *j* aumentou 33,3 para 100 mA cm⁻². Esta tendência pode ser atribuída à produção de maiores quantidades de BDD (•OH) e/ou o aumento da geração de •OH através da reação de Fenton^{168,169}. Em contraste, a Figura 38(b) mostra uma redução dos valores do COT semelhantes em 33,3 e 100 mA cm⁻² até 180 min para o processo FEF, indicando que a cinética de mineralização é controlada pela fotólise dos intermediários formados. A tempos mais longos, os valores do COT foram mais rapidamente reduzidos a 100 mA cm⁻², provavelmente, porque os produtos restantes foram destruídos mais rapidamente com os valores mais elevados de espécies BDD(•OH) gerada.

Apesar do efeito positivo do aumento da *j* na mineralização do Diuron pelos PEOAs, a eficiência de corrente calculada caiu drasticamente. Por exemplo, os valores de ECM de 2,4 %, 3,7 % e 5,0% foram obtidos após 180 minutos para os processos OA-H₂O₂, EF e FEF em 33,3 mA cm⁻², esses valores são reduzidos a 1,2, 1,5 e 1,7 % a 100 mA cm⁻². As eficiências de corrente baixas foram encontradas em todos os casos e pode ser relacionada com a formação de produtos de oxidação muito recalcitrantes. A perda de eficiência com o aumento da *j* pode ser explicado pela diminuição da concentração efetiva das espécies BDD(•OH) e •OH, devido à maior aceleração das suas reações de desperdício, fazendo com que os processos se torne mais ineficientes.

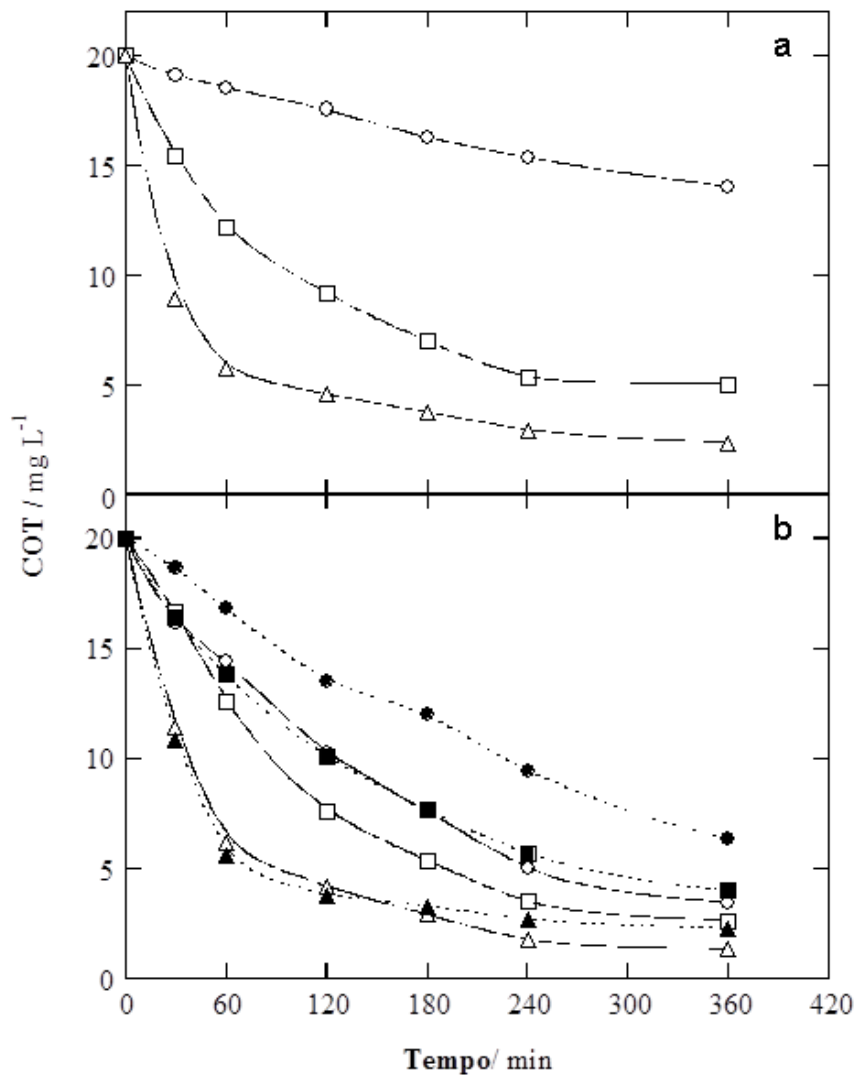


Figura 38 – Diminuição do COT versus tempo de eletrólises para o tratamento de 100 mL de 0,185 mmol L⁻¹ de solução de Diuron em 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a pH 3.0 e temperatura de 25 °C. Método: (○,●) OA-H₂O₂ (□,■) EF e (△,▲) FEF. Empregando ânodos de (a) Pt e (b) BDD. Densidade de corrente: 33.3 mA cm⁻² (○,□,△) e 100 mA cm⁻² (●, ■, ▲).

3.2. Estudos de mineralização do Diuron na planta pré-piloto

Após os estudos do item 3.1 revelarem a superioridade da aplicação do ânodo de BDD/cátodo de difusão de ar na degradação do herbicida Diuron em todos os processos de tratamento. Os processos começaram a ser estudados em uma escala utilizando um volume maior de tratamento, para isso, uma planta pré-piloto empregando esses eletrodos e com capacidade de tratamento de 2,5 L passou a ser utilizada a partir desta etapa. Nesta planta, os

processos OA-H₂O₂ e EF foram testados na ausência de luz, enquanto que o FEF foi substituído por FEFS (fotoeletro-Fenton Solar) para avaliar a sua viabilidade em escala industrial. A concentração inicial das soluções de Diuron 0,185 mmol L⁻¹ em meio de eletrólito suporte 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, a pH 3,0, foram tratadas empregando uma densidade de corrente entre 50 a 150 mA cm⁻² durante 360 min. Nos processos EF e FEFS, 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ foi adicionado à solução inicial. O pH da solução sofreu uma pequena diminuição durante os tratamentos atingindo valores finais perto de 2,7-2,8, de forma semelhante à que foi encontrada nos ensaios comparativos efetuados nas células eletroquímicas convencionais não dividida.

A Figura 39(a) mostra os valores percentuais de remoção do COT em função do tempo de eletrólise relativa aos três PEOAs na planta pré-piloto aplicando uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e a capacidade de degradação desses processos também aumentaram como OA-H₂O₂ < EF < FEFS. Isto indica mais uma vez que a capacidade de destruição das espécies BDD(*OH) formada no processo OA-H₂O₂ é aumentada no processo EF pela ação dos *OH gerado a partir da reação de Fenton e, adicionalmente, em FEFS por fotólise dos intermediários sob radiação UV proveniente da luz solar. No entanto, estes processos foram menos potentes do que nos experimentos utilizando a célula eletroquímica convencional em escala de bancada. Após 360 minutos de eletrólise, por exemplo, a remoção do COT foi reduzido em 32 % e 53 % para AO-H₂O₂ e EF, respectivamente, valores muito mais baixos do que 82 % e 87 %, obtido na célula eletroquímica não dividida (Figura 38(b)). Para o processo FEFS, apenas 70 % da mineralização foi alcançado em 240 min, substancialmente menor do que o encontrado para o processo FEF nos experimentos com a célula eletroquímica não dividida (93%), a 100 mA cm⁻². A perda do poder de oxidação na planta pré-piloto pode ser explicada pela limitação de transporte de massa uma vez que os processos não são simultâneos. Nas condições de bancada, célula eletroquímica não dividida, os radicais BDD(*OH) no processo eletroquímico e fotoeletro-Fenton agem em conjunto. Na planta piloto temos os dois processos ocorrendo em diferente escala de tempo e a possibilidade de reações parasitas com perda do radical hidroxila são maiores.

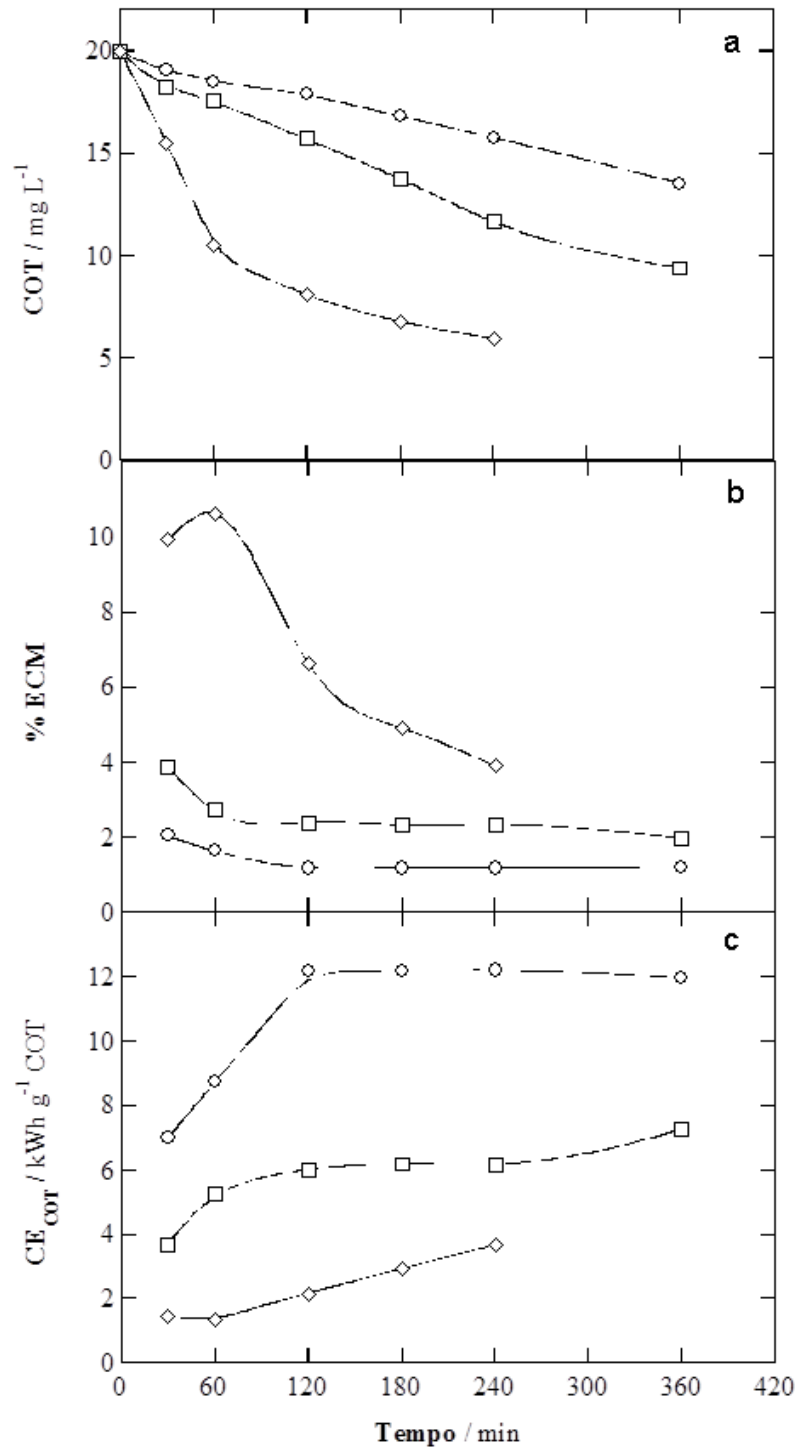


Figura 39 - (a) remoção de COT, (b) eficiência de corrente de mineralização e (c) consumo de energia por unidade de COT versus tempo de eletrólise para o tratamento de 2,5 L de solução Diuron 0,185 mmol L⁻¹ em 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a pH 3.0 e temperatura de 25 °C usando uma planta pré-piloto contendo um único compartimento empregando ânodo de BDD e cátodo de difusão de ar a 100 mA cm⁻² e vazão de 200 L h⁻¹. Método: (○) OA-H₂O₂, (□) EF e (◇) FEFS.

Os valores de ECM calculados estão representados na Figura 39(b) e mostram uma eficiência quase constante de cerca de 1,2 % para o processo AO-H₂O₂ e 2,3 % para EF após 120 minutos de eletrólise, o que significa que os produtos orgânicos foram mineralizado a uma taxa constante, com uma ação semelhante do BDD(*OH) e *OH em EF. Em contrapartida, a ECM para o processo FEFS atingiu 11 % como valor máximo aos 60 min, após uma drástica queda chegando a 3,9 % em 240 min. Isto sugere a formação inicial de intermediários que são rapidamente fotolizados pela luz solar, em seguida, espécies recalcitrantes, que ainda ficaram na solução, são lentamente removidas por radicais hidroxila. Consequentemente, consumos de energia elevados foram obtidos para todos estes processos, tal como apresentado na Figura 39(c). Os valores mais baixos foram obtidos para o processo FEFS, atingindo um valor final de 3,7 kWh g⁻¹ COT (52,8 kWh m⁻³), depois de subir a partir de um mínimo de 1,3 kWh g⁻¹ COT (13,2 kWh m⁻³) aos 60 min, justamente quando o máximo da ECM foi alcançado (Figura 39(b)).

O efeito de *j* em todos os tratamentos realizados na planta de pré-piloto também foram estudados e são apresentados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 - Porcentagem de remoção do COT, eficiência de corrente de mineralização e consumo de energia por unidade do COT determinado após 240 minutos de degradação de 2,5 L de uma solução de Diuron 0,185 mmol L⁻¹, eletrólito suporte 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, pH 3,0, por diferentes PEOAs

Métodos	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	% de remoção de COT	% ECM	Consumo de energia (kWh g ⁻¹ COT)
AO-H ₂ O ₂	50	15	1.7	5.6
	100	21	1.2	12.2
	150	32	1.2	15.3
EF	50	32	3.5	2.6
	100	42	2.3	6.1
	150	59	2.2	8.3
FEFS	50	65	7.2	1.3
	100	70	3.0	3.7
	150	70	2.6	7.0

Os resultados da Tabela 7 mostram que, para os processos de OA-H₂O₂ e EF, um aumento na *j* sempre alcança altas taxas de mineralização por causa da geração de maior quantidades de BDD([•]OH) e [•]OH. No entanto, a ação potente da radiação UV fornecida pela luz solar em FEFS permitiu um decaimento do COT similar com valores de 70 % para densidades de corrente de 100 e 150 mA cm⁻², apresentando uma ligeira diminuição para 65 % a 50 mA cm⁻². A aplicação de baixos valores de *j* aumentou a eficiência de corrente e diminuiu drasticamente o consumo de energia, como pode ser visto na Tabela 7. Em todos os processos, a maior ECM com o menor consumo energético foram encontrados na menor *j* (50 mA cm⁻²). O melhor tratamento foi então encontrado para FEFS a 50 mA cm⁻², com 7,2% eficiência de corrente e consumo de energia de 1,3 kWh g⁻¹ COT (16,9 kWh m⁻³) em 240 min de tratamento.

Os resultados acima referidos, indicam que a mineralização de soluções de Diuron são difíceis pelos PEOAs empregando ânodo de BDD, devido à formação de produtos altamente recalcitrantes. Para o processo de FEFS, mais potente, valores baixos de *j* deve ser aplicado em escala industrial para se tornar um processo viável, com graus de mineralização relativamente aceitáveis, maior eficiência e menores custos de energia.

3.3. Estudos da cinética de degradação do Diuron e a formação de ácidos carboxílicos e íons inorgânicos

A cinética da reação entre o Diuron e os radicais hidroxila gerados (BDD([•]OH) e [•]OH) empregando os PEOAs na planta pré-piloto foi seguido pela decomposição do herbicida. As análises foram determinadas por CLAE de fase reversa, o pico referente ao herbicida Diuron foi encontrado no tempo de retenção 3.7 min. A Figura 40(a) evidencia a destruição lenta do herbicida pelo BDD([•]OH), alcançando valores de 81 % de degradação, após 360 minutos de tratamento para o processo de OA-H₂O₂. Isso pode explicar a baixa remoção do COT alcançado por este procedimento na Figura 39(a). Em contrapartida, a Figura 40(b) mostra uma rápida degradação do Diuron por radicais hidroxila, desaparecendo-se completamente em torno de 6 min de tratamento para os processos EF e FEFS, neste último processo, uma pequena participação da geração de radicais hidroxila pela reação de foto-Fenton, pode ser observado. Este comportamento corrobora com o lento processo de mineralização deste herbicida para os processos EF e FEF que é devido à formação de produtos de oxidação muito recalcitrantes,

como já discutido acima.

Os gráficos inseridos nas Figura 40 (a) e (b) mostram que o Diuron obedece uma cinética de degradação de pseudo-primeira ordem. A partir desta análise, uma baixa constante de velocidade aparente (k_1) de $7,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) foi encontrado para o processo de OA- H_2O_2 , enquanto um valor muito mais elevado e semelhante com k_1 cerca de $1,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 > 0,986$) foi obtida para os processos EF e FEFS. Isto sugere a reação do herbicida com uma concentração constante de radicais hidroxila em cada PEOA.

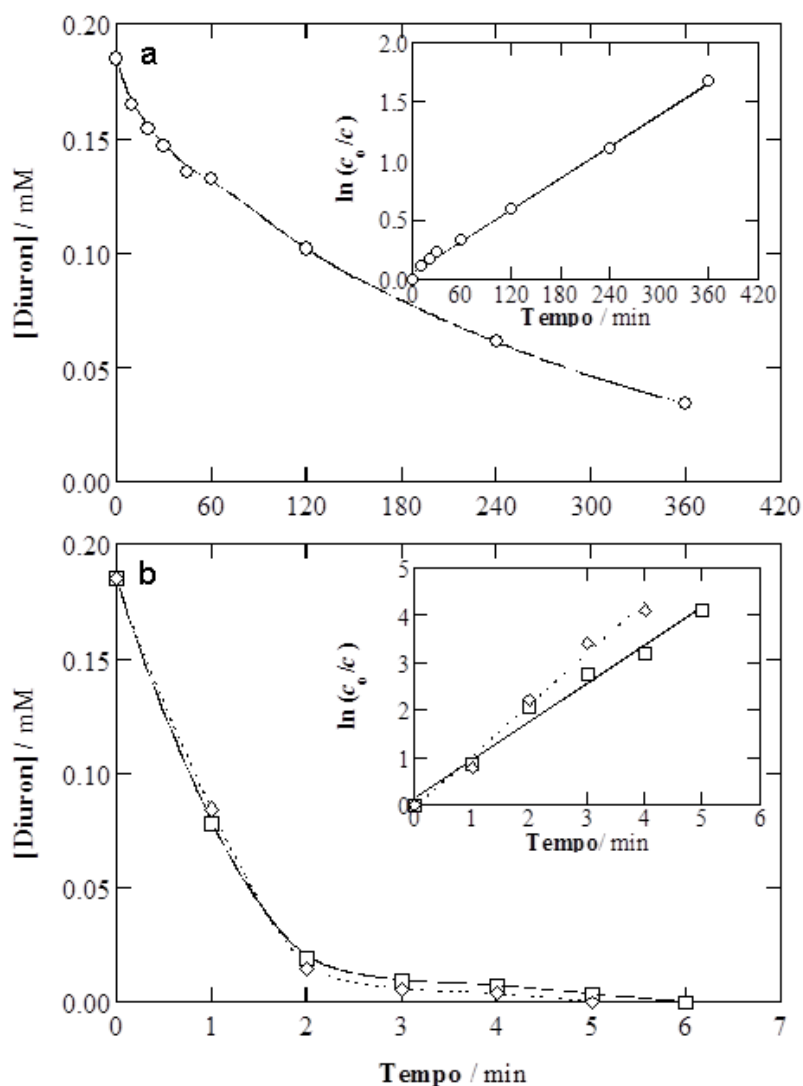


Figura 40 – Concentração de Diuron versus tempo de eletrólise nas mesmas condições descritas na Figura 39. (a) (○) processo de OA- H_2O_2 e (b), (□) processo EF e (◇) FEFS. Gráficos inseridos mostram as análises de cinética assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para o Diuron.

De acordo com a literatura, a oxidação do Diuron através da ação dos radicais hidroxila pode levar a subprodutos derivados desmetilados como 3-(3,4-diclorofenil)-1-metilureia, 3-(3,4-diclorofenil) ureia e 3,4-dicloroanilina ^{22,170}. A degradação destes compostos e de outros intermediários aromáticos é uma rota de degradação esperada chegando a estruturas de cadeia mais curta como os ácidos carboxílicos ⁵⁶. Este comportamento foi confirmado por meio de estudos de exclusão de íons pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) onde foi possível detectar e quantificar os ácidos oxálico e oxâmico gerados que estão representados nas Figura 41(a) e (b), respectivamente. No processo de OA-H₂O₂, ácido oxálico foi acumulado a concentração de 0,31 mmol L⁻¹ em 120-180 min sendo degradado durante o processo e chegando a concentração de 0,07 mmol L⁻¹ em 360 min, isso ocorre devido a ação dos radicais BDD(•OH) ¹⁷¹. Ácido oxâmico não foi encontrado, sugerindo que há uma baixa capacidade de oxidação deste PEOA não sendo capaz de destruir os compostos N-derivados. Nos processos EF e FEFS estudados, ambos os ácidos formam complexos de Fe(III), que foram lentamente oxidados primordialmente pelos radicais BDD(•OH) ^{156,158}. Este comportamento, pode ser observado através das Figura 41(a) e (b) para o processo EF, onde os valores máximo de concentração de ácido oxálico em 0,31 mmol L⁻¹ e ácido oxâmico em 0,04 mmol L⁻¹ foram encontrados, chegando a uma ligeira diminuição desses valores após degradação em 360 minutos de 0,24 e 0,03 mmol L⁻¹, respectivamente. Para o processo FEFS, os complexos de oxalato de Fe(III) são rapidamente foto descarboxilados ¹⁵⁸, de fato, o ácido oxálico desaparece em apenas 90 minutos de degradação. Em contraste, os complexos oxamato de Fe(III) foram lentamente fotolizados chegando a uma concentração final de 0,02 mmol L⁻¹. Um balanço de massa a partir dos dados das Figura 41 (a) e (b) permite concluir que os ácidos carboxílicos detectados contribuíram com 1,7; 6,5 e 0,5 mg L⁻¹ de COT para as soluções finais dos processos AO-H₂O₂, EF e FEFS, respectivamente, correspondendo a 12,6 % , 69 % e 8 % de COT restante. Uma grande proporção de produtos recalcitrantes não detectados estão, portanto, presente nas soluções finais de todos os PEOAs estudados.

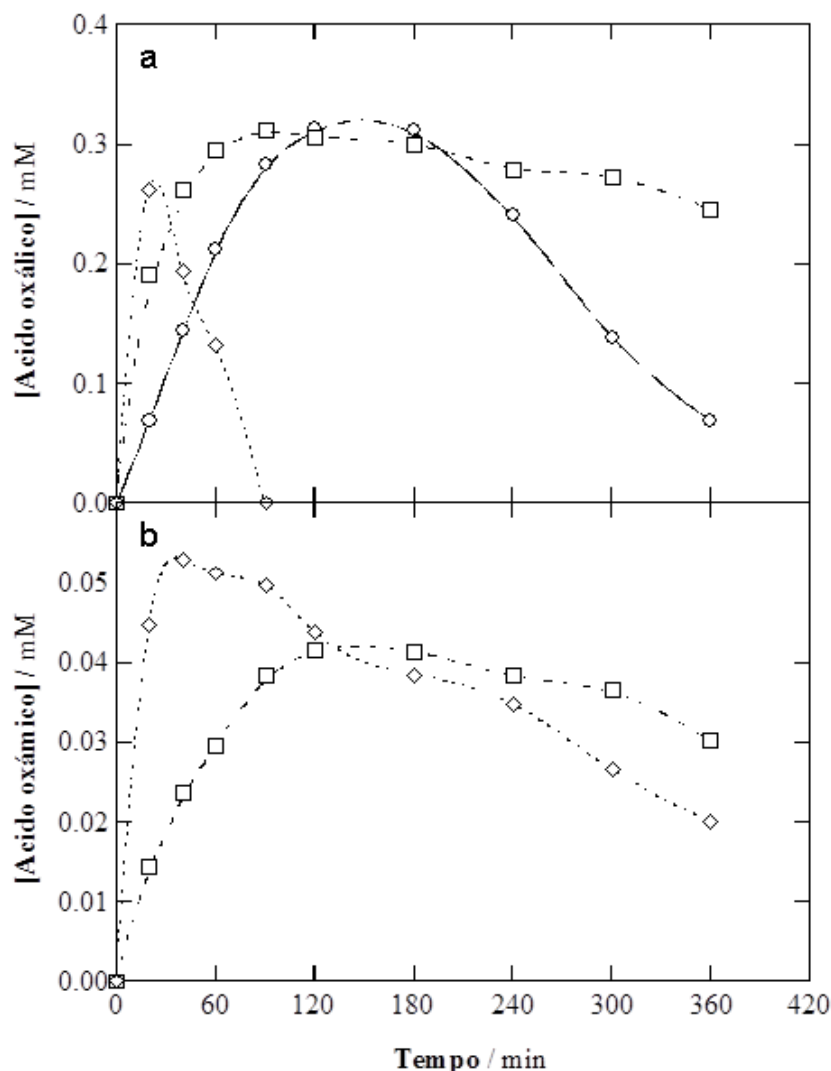


Figura 41 – Evolução da concentração de (a) ácido oxálico e (b) ácido oxâmico detectados durante os processos (○) OA-H₂O₂, (□) EF and (◇) FEFS de 2.5 L de solução Diuron 0,185 mmol L⁻¹ sobre as mesmas condições experimentais da Figura 39.

As soluções tratadas através da planta pré-piloto de fluxo também foram analisadas por cromatografia iônica a fim de qualificar e quantificar os íons inorgânicos formados durante o processo degradativo. Esperava-se que o átomo de N presente na molécula de Diuron fosse convertido em íons NO₃⁻ e NH₄⁺ ⁵⁶. No entanto, só o íon NH₄⁺ conseguiu ser libertado pelo potente processo FEFS, como proposto pela reação de mineralização do herbicida Diuron (Equação 41) apresentada neste trabalho no ítem 14.2 dos Materiais e Métodos.

Derivados clorados são esperados na mineralização com perda de Cl⁻ como íon primário, podendo ser oxidado a íons ClO₃⁻ e ClO₄⁻ no ânodo de BDD ¹⁶⁷. A Figura 42 exemplifica o perfil dos derivados clorados para o processo FEFS. Como pode ser visto, aos 60 min de tratamento obtêm-se a concentração máxima de íons de Cl⁻ com concentração de

0,34 mmol L⁻¹, muito próximo a concentração inicial de 0,37 mmol L⁻¹ deste íons, indicando uma rápida descloração de todos os intermediários. A liberação total de íons Cl⁻ durante a mineralização do Diuron concorda com a Equação 54. A Figura 42 mostra ainda que a 360 min do processo FEFS, a concentração de Cl⁻ foi reduzida para 0,16 mmol L⁻¹ (44 % de Cl inicial) uma vez que este íon foi transformado em ClO₃⁻ 0,046 mmol L⁻¹ (12 % de Cl inicial) e ClO₄⁻ 0,12 mmol L⁻¹ (31 % do inicial Cl).

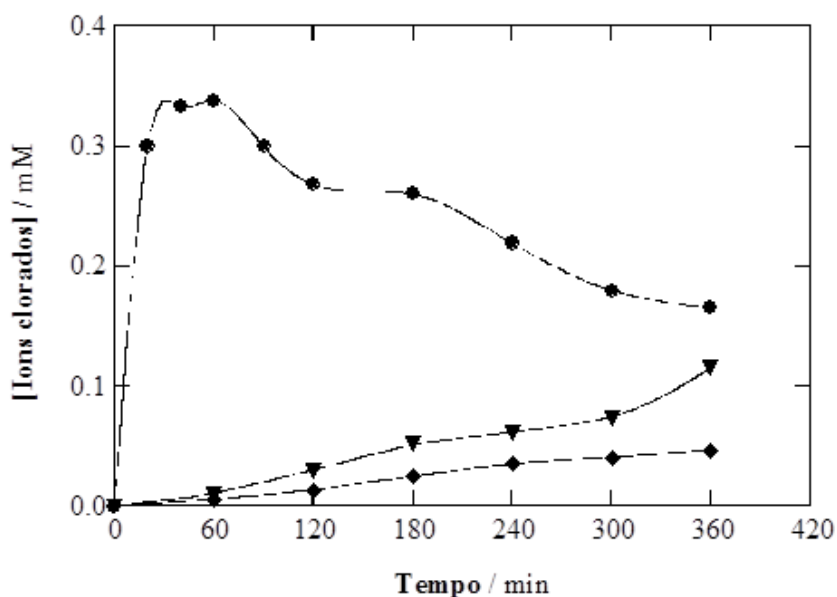


Figura 42 – Concentração dos íons clorados formados versus o tempo de eletrólise, onde (●) íons Cl⁻, (◆) íons ClO₃⁻ e (▼) íons ClO₄⁻ detectados durante processos FEFS na planta pré-piloto com 2,5 L de solução Diuron 0,185 mmol L⁻¹ e sobre as mesmas condições experimentais da Figura 39.

A Tabela 8 apresenta valores de remoção do COT para os diversos processos empregados neste trabalho. Os resultados estão apresentados na ordem como foram discutidos, de acordo com o ítem IV Resultados e Discussão, para isso fixou-se a corrente de 100 mA empregada em todos os processos para efeito de comparação. Primeiro, são apresentados os resultados da degradação do Diuron comercial (0,215 mmol L⁻¹) empregando ânodos dimensionalmente estáveis Ti/Ru_xTi_(x-1)O₂ e Ti/Ir_xTi_(x-1)O₂. Os eletrodos a base de óxido de rutênio obtiveram um melhor desempenho atingindo valores de remoção do COT de 14% na ausência e 55% na presença de cloreto. Já nos estudos envolvendo o padrão Aldrich do herbicida Diuron (0,185 mmol L⁻¹), diversos processos foram empregados, porém, o de maior capacidade oxidativa para este composto foi o processo foto eletro-Fenton (FEF) empregando

ânodo de BDD, chegando a 93% de remoção do COT nos experimentos de bancada e o processo foto eletro-Fenton solar com 70% de degradação final para os experimentos da planta piloto. Para os estudos realizados para o herbicida Alaclor, a maior taxa de remoção do COT encontrado foi de 93% aplicando eletrodo de BDD no processo FEF.

Dentre os processos eletroquímico oxidativos avançados utilizados, fica claro a maior eficiência para o processo foto eletro-Fenton tanto nos estudos de degradação do herbicida Alaclor quanto para o Diuron, seu grande desempenho se dá a somatória do efeito fotocatalítico aliado as reações de Fenton já discutidas neste trabalho. O eletrodo de BDD se mostrou mais eficaz frente a degradação dos dois herbicidas. Se compararmos a degradação do Diuron comercial ($0,215 \text{ mmol L}^{-1}$) com o Diuron Aldrich padrão ($0,185 \text{ mmol L}^{-1}$) para o processo de OA sem e com geração de H_2O_2 , um utilizando eletrodo de DSA e outro utilizando Pt, pode-se observar que eletrodos de DSA com adição de cloreto apresentou maior remoção do COT (55%) em relação ao eletrodo de Pt (30%), se compararmos com o herbicida Alaclor, onde a remoção do COT quando utilizou-se eletrodo de Pt foi de 4%, a eficiência de DSA se mostrou até mesmo na ausência de cloreto (14%). Isso mostra que a eficiência dos ânodos dimensionalmente estáveis podem ser iguais ou melhores que os eletrodos de Pt. Devido os eletrodos de DSA serem mais baratos em relação aos eletrodos de Pt e BDD, seu emprego em planta piloto para o tratamento de águas residuárias podem ser bastante interessantes.

Tabela 8 – Tabela dos valores de remoção do COT para os dois herbicidas estudado neste trabalho em diferentes processos com densidade de corrente fixa em 100 mA.

Herbicidas	Volume tratado	I (mA)	Remoção de COT	Eletrodo empregado	Processo	Tempo (minutos)
Diuron comercial (Nortox SA) (0,215 mmol L ⁻¹)	60 mL	100	14% (sem cloreto)	Ti/Ru _{0,29} Ti _{0,71} O ₂	OA	240
			55% (com cloreto)	Ti/Ru _{0,18} Ti _{0,82} O ₂	OA	240
Diuron padrão Aldrich (0,185 mmol L ⁻¹)	100 mL	100	30%	Pt	OA-H ₂ O ₂	360
	100 mL	100	82%	BDD	OA-H ₂ O ₂	360
	100 mL	100	72%	Pt	EF	360
	100 mL	100	87%	BDD	EF	360
	100 mL	100	83%	Pt	FEF	360
	100 mL	100	93%	BDD	FEF	360
	2,5 L	100	32%	BDD	OA-H ₂ O ₂	360
	2,5 L	100	53%	BDD	EF	360
Alaclor (0,600 mmol L ⁻¹)	2,5 L	100	70%	BDD	FEFS	360
	100 mL	100	4%	Pt	OA-H ₂ O ₂	360
	100 mL	100	78%	BDD	OA-H ₂ O ₂	360
	100 mL	100	30%	Pt	EF	360
	100 mL	100	83%	BDD	EF	360
	100 mL	100	85%	Pt	FEF	360
	100 mL	100	93%	BDD	FEF	360

V - CONCLUSÃO

Na primeira etapa dos estudos, os resultados mostraram que os eletrodos do tipo DSA[®] podem ser potencialmente aplicados na eletro oxidação do herbicida Diuron comercial. Os estudos realizados na presença e na ausência de cloreto demonstram que a adição de cloreto promove uma eficiência no processo eletroquímico para a remoção de COT e DQO. Análises de cromatografia líquida de alta eficiência CLAE e UV-Vis foram importantes para a avaliação da possível formação de subprodutos durante a oxidação do Diuron. De acordo com os cromatogramas, o aumento na densidade de corrente conduziu a grandes quantidades de algumas das espécies mais oxidáveis, e alguns subprodutos da degradação foram detectados. Os produtos obtidos dependia da composição do ânodo: aqueles à base de rutênio foi possível obter menos subprodutos e uma maior taxa de degradação do herbicida.

Na segunda etapa do trabalho, conclui-se que o processo FEF empregando ânodo de BDD foi comprovado como a tecnologia mais eficaz para o desaparecimento do Alaclor bem com sua total mineralização. O alto desempenho do processo FEF é devido a ação sinérgica da geração de radicais homogêneo $\bullet\text{OH}$, heterogêneos $\text{BDD}(\bullet\text{OH})$ e fótons de luz UVA. Concluiu-se ainda quatro caminhos de reação primária encontrados nos estudos de degradação deste herbicida, envolvendo desalquilação, quebra da ligação R-N, ciclização para produzir quinolina e derivados indólicos e hidroxilação em substituintes e sítios benzênicos. A degradação progressiva leva a ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia curta e uma distribuição final de íons nitrogenados e clorados que dependem do ânodo e da corrente aplicada. Um processo EF fotoassistido empregando eletrólise com ânodo de BDD por 120 min seguido por fotólise empregando luz UVA e cessando a aplicação de corrente, poderiam constituir uma alternativa interessante para o processo FEF, com o objetivo de reduzir os custos de energia elétrica relacionadas com a lâmpada e a fonte de alimentação.

Por fim, na última etapa do trabalho, demonstrou-se o processo FEF empregando ânodo de BDD a 100 mA cm^{-2} foi o processo que obteve maior taxa de remoção de Diuron (93%) após 360 minutos de tratamento de 100 mL de solução de Diuron com concentração $0,185 \text{ mmol L}^{-1}$ a pH 3,0, devido a ação combinada dos radicais formados $\text{BDD}(\bullet\text{OH})$, $\bullet\text{OH}$ e de radiação de luz UVA. Uma menor capacidade de oxidação foi encontrado para o processo EF, e o processo de $\text{OA-H}_2\text{O}_2$ foi ainda menos poderoso, pois só o radical $\text{BDD}(\bullet\text{OH})$ agiu como oxidante principal. O aumento da densidade de corrente favoreceu a destruição da matéria orgânica, mas com uma menor eficiência de corrente de mineralização. O aumento de escala de

todos estes processos para a planta de fluxo pré-piloto de 2,5 L, foi realizado empregando ânodo de BDD, fornecendo um grau de mineralização menor do que aqueles obtidos para a célula eletroquímica de 100 mL, devido ao diferente design dos sistemas. Na planta, o melhor PEOA foi o FEFS, alcançando uma taxa de mineralização máxima de 70% para uma solução Diuron de 0,185 mmol L⁻¹ a 100 mA cm⁻². Uma menor densidade de corrente causou uma ligeira diminuição do grau de mineralização para este processo, aumentando assim a eficiência de corrente de mineralização e diminuindo o consumo energético. Portanto, densidades de corrente baixa podem ser empregadas para viabilizar o processo de FEFS em escala industrial. Este processo pode, portanto, ser considerado a melhor tecnologia eletroquímica disponível no momento para tais fins. Além disso, ele não acarreta um custo excessivo para a aplicação a uma escala maior, porque a luz solar pode ser empregada como fonte alternativa de luz UVA, e é também uma tecnologia ambientalmente amigável, graças à eletro geração de H₂O₂ in situ e a necessidade de baixa quantidade de ferro empregado como catalisador.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. 2004. 119
- ² LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 1, p. 34-40, 2007.
- ³ KIM, H. Y.; KIM, I. K.; SHIM, J. H.; KIM, Y. C.; HAN, T. H.; CHUNG, K. C.; KIM, P. I.; OH, B. T.; KIM, I. S. Removal of Alachlor and Pretilachlor by Laboratory-Synthesized Zerovalent Iron in Pesticide Formulation Solution. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 77, n. 6, p. 826-833, 2006.
- ⁴ KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBIKO, Y. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 180, n. 1-2, p. 38-45, 2006.
- ⁵ BAIRD, C. **Química Ambiental**. Bookman, 2002.
- ⁶ BAHENA, C. L.; MARTÍNEZ, S. S.; GUZMÁN, D. M.; DEL REFUGIO TREJO HERNÁNDEZ, M. Sonophotocatalytic degradation of alazine and gesaprim commercial herbicides in TiO₂ slurry. **Chemosphere**, v. 71, n. 5, p. 982-989, 2008.
- ⁷ CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; DO SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana de açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.
- ⁸ DE CASTRO PEIXOTO, A. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Degradation of amicarbazone herbicide by photochemical processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, n. 0, p. 54-64, 2014.
- ⁹ GU, L.; HUANG, S.; ZHU, N.; ZHANG, D.; YUAN, H.; LOU, Z. Influence of generated intermediates' interaction on heterogeneous Fenton's degradation of an azo dye 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid by using sludge based carbon as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, Part 2, n. 0, p. 450-457, 2013.

- 10 DE AMORIM, K. P.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE, L. S. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway. **Separation and Purification Technology**, v. 120, n. 0, p. 319-327, 2013.
- 11 ZHANG, J. B.; ZHENG, Z.; ZHAO, T.; ZHAO, Y. F.; WANG, L. H.; ZHONG, Y.; XU, Y. Radiation-induced reduction of diuron by gamma-ray irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 465-472, 2008.
- 12 FENG, J.; ZHENG, Z.; SUN, Y.; LUAN, J.; WANG, Z.; WANG, L.; FENG, H. Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1081-1089, 2008.
- 13 CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical design approach. **Chemosphere**, v. 69, n. 3, p. 485-492, 2007.
- 14 SORENSEN, S. R.; ALBERS, C. N.; AAMAND, J. Rapid mineralization of the phenylurea herbicide diuron by *Variovorax* sp strain SRS16 in pure culture and within a two-member consortium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 8, p. 2332-2340, 2008.
- 15 CASTILLO, M. A.; FELIS, N.; ARAGON, P.; CUESTA, G.; SABATER, C. Biodegradation of the herbicide diuron by streptomycetes isolated from soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 58, n. 3-4, p. 196-202, 2006.
- 16 MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 2-3, p. 354-363, 2007.
- 17 SHANKAR, M. V.; NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Natural sunlight - induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water. **Chemosphere**, v. 71, n. 8, p. 1461-1468, 2008.
- 18 BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, C. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 278-287, 2006.

- 19 TADONLÉKÉ, R. D.; LEBERRE, B.; PERREAU, F.; HUMBERT, J.-F. Responses of lake bacterioplankton activities and composition to the herbicide diuron. **Aquatic Toxicology**, v. 94, n. 2, p. 103-113, 2009.
- 20 MENDOZA-MARIN, C.; OSORIO, P.; BENITEZ, N. Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 851-855, 2010.
- 21 KATSUMATA, H.; SADA, M.; NAKAOKA, Y.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 1081-1087, 2009.
- 22 POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 4, p. 649-656, 2004.
- 23 BALLESTEROS MARTÍN, M. M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; MONTES DE OCA, L.; CASAS LÓPEZ, J. L.; OLLER, I.; MALATO RODRÍGUEZ, S. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1-2, p. 342-349, 2008.
- 24 JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Behavior of the herbicides atrazine and alachlor after application on soils prepared to sugar cane plantation. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.
- 25 ZHU, J.-H.; YAN, X.-L.; LIU, Y.; ZHANG, B. Improving alachlor biodegradability by ferrate oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 94-99, 2006.
- 26 CARLSON, D. L.; THAN, K. D.; ROBERTS, A. L. Acid- and Base-Catalyzed Hydrolysis of Chloroacetamide Herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4740-4750, 2006.
- 27 CHU, H.; ZHANG, Y.; ZHOU, X.; ZHAO, Y.; DONG, B.; ZHANG, H. Dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment: Operation, critical flux, and dynamic membrane structure. **Journal of Membrane Science**, v. 450, n. 0, p. 265-271, 2014.
- 28 OTERHALS, Å.; KVAMME, B.; BERNTSSSEN, M. H. G. Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in fish oil based on process parameters and quantitative structure properties relationships. **Chemosphere**, v. 80, n. 2, p. 83-92, 2010.

- 29 YULIANI, G.; CHAFFEE, A. L.; GARNIER, G. Biorefinery process water effluent treatments by salt coagulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, n. 0, p. 189-196, 2013.
- 30 YANG, Z.; YAN, H.; YANG, H.; LI, H.; LI, A.; CHENG, R. Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water. **Water Research**, v. 47, n. 9, p. 3037-3046, 2013.
- 31 MAO, N.; ZHOU, L.; YE, Z.; ZHENG, W.; PENG, L.; LI, Y. Preparation of Waterborne Polyurethane Foam with Active Carbon and Its Adsorption for Phenol in Aqueous Solution. **Journal of Environmental Engineering**, v. 139, n. 8, p. 1070-1079, 2013.
- 32 HASEGAWA, M.; SABATINI, D.; HARWELL, J. Liquid-Liquid Extraction for Surfactant-Contaminant Separation and Surfactant Reuse. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 7, p. 691-697, 1997.
- 33 LIN. Effects of initial chlorobenzene concentration, air flowrate and temperature on mass transfer of chlorobenzene by air stripping. **Desalination and water treatment**, v. 40, n. 1-3, p. 215-223, 2012.
- 34 BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.
- 35 LEE, J.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; PARK, S.-M. Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Communications**, n. 5, p. 486-487, 2002.
- 36 VIRENDER K. SHARMA; FUTABA KAZAMA; HU JIANGYONG; RAY, A. K. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. **Journal of Water and Health**, v. 03, p. 45-58, 2005.
- 37 LEE, Y.; YOON, J.; VON GUNTEN, U. Kinetics of the Oxidation of Phenols and Phenolic Endocrine Disruptors during Water Treatment with Ferrate (Fe(VI)). **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 22, p. 8978-8984, 2005.
- 38 DERCO, J.; VALIČKOVÁ, M.; ŠILHÁROVÁ, K.; DUDÁŠ, J.; LUPTÁKOVÁ, A. Removal of selected chlorinated micropollutants by ozonation. **Chemical Papers**, v. 67, n. 12, p. 1585-1593, 2013.

- 39 YANG, J.; ZHAO, J.; MA, J.; LIU, Z.-Q. Simultaneous oxidation of phenol and bisphenol A by permanganate: Synergetic or competitive effect. **Separation and Purification Technology**, v. 116, n. 0, p. 271-276, 2013.
- 40 TIAN, F.; QIANG, Z.; LIU, W.; LING, W. Methiocarb degradation by free chlorine in water treatment: Kinetics and pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, n. 0, p. 10-16, 2013.
- 41 DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T. Incineration of hazardous waste: A critical review update. **Journal Name: Air and Waste; (United States); Journal Volume: 43**, p. Medium: X; Size: Pages: 25-73, 1993.
- 42 GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335-352, 1987.
- 43 PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.
- 44 ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- 45 MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNANDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 185, n. 2-3, p. 354-363, 2007.
- 46 WALLING, C.; JOHNSON, R. A. Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side-chain cleavage of aromatics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 2, p. 363-367, 1975.
- 47 RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**. San Diego Academic Press Inc. , 1997. 776 ISBN 978-0-12-576260-1.

- 48 ULLMANN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: WILEY-VCH, 1989. ISBN 9783527324453 3527324453.
- 49 KINOSHITA, K. E. S. **Electrochemical oxygen technology**. New York: Wiley, 1992. ISBN 0471570435 9780471570431.
- 50 YAMAL-TURBAY, E.; JAÉN, E.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 267, n. 0, p. 11-16, 2013.
- 51 SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, n. 1, p. 18-26, 1996.
- 52 LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41, n. 3, p. 409-417, 2000.
- 53 DE LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 16, p. 2726-2732, 1999.
- 54 SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 2, p. 304-310, 1993.
- 55 PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.
- 56 BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
- 57 SOUZA, D. R. D.; TROVÓ, A. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SILVA, M. A. A.; MACHADO, A. E. H. Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: evaluation of kinetic parameters and toxicity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 1451-1460, 2013.
- 58 BAILEY, P. S. The Reactions Of Ozone With Organic Compounds. **Chemical Reviews**, v. 58, n. 5, p. 925-1010, 1958.

- 59 PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. **Environmental Science & Technology**, v. 22, n. 7, p. 761-767, 1988.
- 60 PIERA, E.; CALPE, J. C.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 169-177, 2000.
- 61 LOEGAGER, T.; HOLCMAN, J.; SEHESTED, K.; PEDERSEN, T. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 17, p. 3523-3529, 1992.
- 62 SKOUMAL, M.; CABOT, P.-L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 228-240, 2006.
- 63 FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 750-760, 2006.
- 64 SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **International Journal of Photoenergy**, v. 4, n. 3, p. 91-131, 2002.
- 65 DEVI, L. G.; NAGARAJ, B.; RAJASHEKHAR, K. E. Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor. **Chemical Engineering Journal**, v. 181, p. 259-266, 2012.
- 66 GORA, A.; TOEPFER, B.; PUDDU, V.; LI PUMA, G. Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 1-2, p. 1-10, 2006.
- 67 PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.

- 68 SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38—Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 274-279, 2006.
- 69 SANTANA, V. S.; FERNANDES MACHADO, N. R. C. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 0, p. 606-610, 2008.
- 70 LI, L.; CHEN, P.; GLOYNA, E. F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. **AIChE Journal**, v. 37, n. 11, p. 1687-1697, 1991.
- 71 ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681-4715, 2001.
- 72 WALSH, F. C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001.
- 73 BRILLAS, E.; CABOT, P-L.; CASADO, J. Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media. In: TARR, M. A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications**. Taylor & Francis, 2003. p.235-304.
- 74 CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.
- 75 KAPPEL, C.; KEMPERMAN, A. J. B.; TEMMINK, H.; ZWIJNENBURG, A.; RIJNAARTS, H. H. M.; NIJMEIJER, K. Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 453, n. 0, p. 359-368, 2014.
- 76 FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; CABOT, P.-L.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 18, p. 3685-3692, 2005.
- 77 GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1345-1350, 2000.

- 78 INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 3573-3578, 2001.
- 79 HENRI, B. B. **Electrode and method of making same**: Google Patents 1966.
- 80 TRASATTI, S. **Electrode of Conductive Metallic Oxides: Studies in physical and theoretical chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1981. 366
- 81 PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P.; DE ANDRADE, A. R. Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 8, p. 953-958, 2000.
- 82 A., P. M. P. N. **Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form capacitor**. USA: 1-6 p. 1967.
- 83 BURKE, L. D.; MCCARTHY, M. Oxygen gas evolution at, and deterioration of, RuO₂/ZrO₂-coated titanium anodes at elevated temperature in strong base. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 2, p. 211-216, 1984.
- 84 BURKE, L. D.; MURPHY, O. J. The electrochemical behaviour of RuO₂-based mixed-oxide anodes in base. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 109, n. 1-3, p. 199-212, 1980.
- 85 TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.
- 86 CARDARELLI, F.; TAXIL, P.; SAVALL, A.; COMNINELLIS, C.; MANOLI, G.; LECLERC, O. Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 3, p. 245-250, 1998.
- 87 MORIMITSU, M.; TAMURA, H.; MATSUNAGA, M.; OTOGAWA, R. Polarization behaviour and lifetime of IrO₂-Ta₂O₅-SnO₂/Ti anodes in p-phenolsulfonic acid solutions for tin plating. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 4, p. 511-514, 2000.
- 88 XU, L. K.; SCANTLEBURY, J. D. Electrochemical Surface Characterization of IrO₂-Ta₂O₅ Coated Titanium Electrodes in Na₂SO₄ Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 6, p. B288-B293, 2003.

- 89 XU, L. K.; SCANTLEBURY, J. D. Microstructure and Electrochemical Properties of IrO₂-Ta₂O₅-Coated Titanium Anodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 6, p. B254-B261, 2003.
- 90 MALPASS, G. R. P.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA® electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 936-944, 2006.
- 91 COMNINELLIS, C.; DEBATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique**, v. 93, n. 4, p. 673-679, 1996.
- 92 SHIEH, D. T.; HWANG, B. J. Oxygen evolution on PTFE-modified ruthenium oxide electrodes investigated by CV techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, n. 1-2, p. 77-91, 1995.
- 93 EVDOKIMOV, S. V.; GORODETSKII, V. V. the effect of acidity on chlorine discharge and ionization behavior at titanium ruthenium oxide anodes and ruthenium dioxide, and the reaction-mechanism in strongly acidic solutions. **Soviet Electrochemistry**, v. 23, n. 12, p. 1479-1484, 1987.
- 94 ZANTA, C. L. P. S.; DE ANDRADE, A. R.; BOODTS, J. F. C. Solvent and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂ electrodes: oxidation of isosafrole as a probe model. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 19, p. 3333-3340, 1999.
- 95 ANASTASIJEVIĆ, N. A.; DIMITRIJEVIĆ, Z. M.; ADŽIĆ, R. R. Oxygen reduction on a ruthenium electrode in alkaline electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 199, n. 2, p. 351-364, 1986.
- 96 ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 263-267, 1990.
- 97 CONWAY, B. E. Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 6, p. 1539-1548, 1991.
- 98 TRASATTI, S. **Electrochemistry of novel materials**. New York: 1994.

- 99 CHEN, A.; LA RUSSA, D. J.; MILLER, B. Effect of the Iridium Oxide Thin Film on the Electrochemical Activity of Platinum Nanoparticles. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9695-9702, 2004.
- 100 DE PAULI, C. P.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1–2, p. 161-168, 1995.
- 101 ABU IRHAYEM, E.; ELZANOWSKA, H.; JHAS, A. S.; SKRZYNECKA, B.; BIRSS, V. Glucose detection based on electrochemically formed Ir oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 538–539, n. 0, p. 153-164, 2002.
- 102 XU, J.; GRANGER, M. C.; CHEN, Q.; STROJEK, J. W.; LISTER, T. E.; SWAIN, G. M. Peer Reviewed: Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 19, p. 591A-597A, 1997.
- 103 PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of Diamond: A Review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1275-1291, 2002.
- 104 ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; VONG, Y. M. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 227-236, 2006.
- 105 COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857-1862, 1994.
- 106 HAENNI, W.; BAUMANN, H.; COMNINELLIS, C.; GANDINI, D.; NIEDERMANN, P.; PERRET, A.; SKINNER, N. Diamond-sensing microdevices for environmental control and analytical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 7, n. 2–5, p. 569-574, 1998.
- 107 NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33-50, 2003.
- 108 SUN, S.-P.; LI, C.-J.; SUN, J.-H.; SHI, S.-H.; FAN, M.-H.; ZHOU, Q. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1052-1057, 2009.

- 109 CAÑIZARES, P.; PAZ, R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 410-420, 2009.
- 110 VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2189-2197, 2009.
- 111 FIGUEROA, S.; VÁZQUEZ, L.; ALVAREZ-GALLEGOS, A. Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 283-294, 2009.
- 112 PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.
- 113 OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; EL KACEMI, K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 127-135, 2011.
- 114 BRILLAS, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 393-417, 2014.
- 115 TING, W.-P.; LU, M.-C.; HUANG, Y.-H. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 421-427, 2008.
- 116 SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. D1-D9, 2006.
- 117 SIRÉS, I.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P.-L.; BRILLAS, E. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 3-4, p. 373-381, 2007.

- 118 SKOUMAL, M.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2077-2085, 2009.
- 119 GARCIA-SEGURA, S.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Water Research**, v. 46, n. 7, p. 2067-2076, 2012.
- 120 BORRÀS, N.; ARIAS, C.; OLIVER, R.; BRILLAS, E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, n. 0, p. 158-167, 2013.
- 121 FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P.-L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2, p. 29-36, 2007.
- 122 RUIZ, E. J.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe²⁺ and dye concentrations. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 385-392, 2011.
- 123 RUIZ, E. J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 495-501, 2011.
- 124 SALAZAR, R.; GARCIA-SEGURA, S.; URETA-ZAÑARTU, M. S.; BRILLAS, E. Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 18, p. 6371-6379, 2011.
- 125 COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 616-627, 2008.
- 126 FORTI, J. C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R. Characterisation of DSA®-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 6, p. 913-920, 2001.

- 127 FARIA, L. A. **Propriedades eletrocatalíticas e superficiais do sistema RuO₂+TiO₂+CeO₂: Reações de desprendimento de Cl₂ e O₂.** 1993. 207 Departamento de físico-química, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.
- 128 VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; VON ROHR, P. R. The mean oxidation number of carbon (MOC)—a useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.
- 129 BOURGEOIS, W.; BURGESS, J. E.; STUETZ, R. M. On-line monitoring of wastewater quality: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 76, n. 4, p. 337-348, 2001.
- 130 CASADO, J.; BASTIDA, R. M.; BRILLAS, E.; VANDERMEIREN, M. **Electrolytic purification of contaminated waters by using oxygen diffusion cathodes.** Spanish Patent ES 9400299 1994.
- 131 KAMEYAMA, K.; TSUKADA, K.; YAHIKOZAWA, K.; TAKASU, Y. The Application of Scanning Auger Microscopy to the Surface Characterization of RuO₂-TiO₂ Coated Titanium Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 4, p. 966-969, 1993.
- 132 GUGLIELMI, M.; COLOMBO, P.; RIGATO, V.; BATTAGLIN, G.; BOSCOLO-BOSCOLETTO, A.; DEBATTISTI, A. Compositional and Microstructural Characterization of RuO₂-TiO₂ Catalysts Synthesized by the Sol-Gel Method. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 6, p. 1655-1661, 1992.
- 133 FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. **Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes.** Trivandrum: Research Trends, 1997.
- 134 SAVALL, A. Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 49, n. 1-2, p. 23-27, 1995.
- 135 PROFETI, D.; LASSALI, T.; OLIVI, P. Preparation of Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ti_xO₂ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and lifetime study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 8, p. 883-888, 2006.
- 136 TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. A1-A5, 1971.

- 137 TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, n. 1–2, p. 353-376, 1992.
- 138 BENEDETTI, A.; RIELLO, P.; BATTAGLIN, G.; DE BATTISTI, A.; BARBIERI, A. Physicochemical properties of thermally prepared Ti-supported IrO₂+ ZrO₂ electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 376, n. 1–2, p. 195-202, 1994.
- 139 DOUBOVA, L. M.; DAOLIO, S.; DE BATTISTI, A. Examination of RuO₂ single-crystal surfaces: charge storage mechanism in H₂SO₄ aqueous solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, n. 1–2, p. 25-33, 2002.
- 140 FIERRO, S.; NAGEL, T.; BALTRUSCHAT, H.; COMNINELLIS, C. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 8, p. 1969-1974, 2007.
- 141 KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7-16, 2008.
- 142 AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009.
- 143 TRASATTI, S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 3, p. 369-382, 1987.
- 144 MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 565-572, 2006.
- 145 COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 1, p. 23-28, 1995.
- 146 ALVES, P. D. P. **Eletrooxidação do etanol na presença de cloreto de sódio em eletrodos de óxidos de rutênio e irídio**. 2005. 91 Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

- 147 SZPYRKOWICZ, L.; KAUL, S.; NETI, R. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 4, p. 381-390, 2005.
- 148 OLIVEIRA, F.; OSUGI, M.; PASCHOAL, F. M.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn(1-x)Ir x O₂ electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 5, p. 583-592, 2007.
- 149 DJEBBAR, K.; SEHILI, T.; MAZELLIER, P.; DE LAAT, J. Phototransformation of Diuron in Aqueous Solution by UV Irradiation in the Absence and in the Presence of H₂O₂. **Environmental Technology**, v. 24, n. 4, p. 479-489, 2003.
- 150 MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009.
- 151 SALVESTRINI, S.; DI CERBO, P.; CAPASSO, S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. **Chemosphere**, v. 48, n. 1, p. 69-73, 2002.
- 152 CARRIER, M.; BESSON, M.; GUILLARD, C.; GONZE, E. Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under Catalytic Wet Air Oxidation conditions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 91, n. 1-2, p. 275-283, 2009.
- 153 MACOUNOVA, K.; KRYSOVA, H.; LUDVIK, J.; JIRKOVSKY, J. Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 156, n. 1-3, p. 273-282, 2003.
- 154 EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; PADELLEC, Y.; BERMOND, A.; EL KACEMI, K. Degradation of diuron by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 1, n. 4, p. 233-236, 2003.
- 155 DJEBBAR, K. E.; ZERTAL, A.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1505-1512, 2008.
- 156 PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.

- 157 ÖZCAN, A.; ŞAHİN, Y.; SAVAŞ KOPARAL, A.; OTURAN, M. A. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 616, n. 1–2, p. 71-78, 2008.
- 158 GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2975-2984, 2011.
- 159 WANG, X.; ZHANG, Y. Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 202-207, 2009.
- 160 BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives. **Separation and Purification Technology**, v. 90, n. 0, p. 92-100, 2012.
- 161 FRIEDMAN, C. L.; LEMLEY, A. T.; HAY, A. Degradation of Chloroacetanilide Herbicides by Anodic Fenton Treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2640-2651, 2006.
- 162 SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, n. 0, p. 107-116, 2012.
- 163 QIANG, Z.; LIU, C.; DONG, B.; ZHANG, Y. Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O₃/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 517-526, 2010.
- 164 BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J.; IOURTCHOUK, T. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2102-2107, 2009.
- 165 MASCIA, M.; VACCA, A.; POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RUIZ, J. R.; DA POZZO, A. Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 314-322, 2010.

- 166 SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 710-714, 2011.
- 167 RANDAZZO, S.; SCIALDONE, O.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1555-1564, 2011.
- 168 ISARAIN-CHAVEZ, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRIGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of the drug beta-blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 3-4, p. 361-369, 2010.
- 169 SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 0, p. 212-229, 2012.
- 170 OTURAN, M. A.; EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; EL KACEMI, K.; AARON, J.-J. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 82-89, 2010.
- 171 MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.