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

“Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos”

SIDNEY DE AQUINO NETO

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, como parte das exigências para a obtenção do **Título de Mestre em Ciências, área: Química.**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

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

“Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos”

SIDNEY DE AQUINO NETO

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, como parte das exigências para a obtenção do **Título de Mestre em Ciências, área: Química.**

Orientadora: Prof^ª. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade

RIBEIRÃO PRETO - SP

Fevereiro/2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Aquino Neto, Sidney

Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos. Ribeirão Preto, 2009.

134 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências, Área: Química.

Orientadora: De Andrade, Adalgisa Rodrigues.

1. Eletro-oxidação. 2. ADE. 3. Glifosato. 4. AOX.

“... e não importa o quão bem se faça ou o quão bem se queira fazer, infelizmente muitas vezes a vida se mostra dura e injusta e os objetivos tão desejados não são alcançados da maneira que se desejava. Mas ainda assim a vida é algo muito bonito e deve ser aproveitada ao extremo, ou seja, a cada momento. E são, então, estes momentos da vida que a torna tão especial e única. Este é mais um dos momentos especiais de minha vida, o momento que estou aqui escrevendo ou lendo ou pensando.... é mais um dos momentos especiais que tornam a vida algo que valha a pena...”

(autor desconhecido)

Este trabalho é dedicado...

***... aqueles que sempre fizeram parte da minha
vida: meu pai, minha mãe e minhas irmãs***

Agradecimentos...

...especiais à Profa. Dra. ***Adalgisa Rodrigues de Andrade***, pela orientação e contribuição na minha formação enquanto pesquisador, possibilitando a realização deste trabalho. E, principalmente pela sua sincera amizade e paciência tornando estes 3 anos de convívio sempre muito agradáveis.

... aos funcionários do Departamento de Química, da Secretaria e Seção de Pós-Graduação.

...à CAPES pela bolsa de estudo e auxílios financeiros concedidos.

...a todos do Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise Ambiental (LEEA), especialmente àqueles que estiveram presentes desde o início de meu trabalho: Carla, Carmona, Caro, Josimar (agora Prof Dr. Ribeiro), Luiza e Roberta. E àqueles que entraram no decorrer do meu trabalho (inclusive à ala mineira do laboratório, Élen e Fran) pela paciência de todos estes em agüentar minhas inesgotáveis brincadeiras.

...à Fá, Ju e Lili por terem feito com que o ambiente de trabalho do lab voltasse a ser bem humorado. Especialmente à Fá por ser minha maior puxa-saco, a Ju por me tratar com um menininho de 12 anos e a Lili por me ensinar a fazer vários gráficos diferentes no origin...

...aos grandes companheiros de laboratório Thiago e X. Ao Magri pelos 6 anos de amizade e ao Leal por ser um bambi sempre por perto para poder tirar sarro.

...aos amigos e amigas que surgiram no decorrer do curso que foram muitos....

...e a todos aqueles que de algum modo (direta ou indiretamente) tenham contribuído para a realização desse trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Abreviações e Símbolos.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
Capítulo 1.....	1
1. Introdução.....	1
1.1. Aspectos gerais sobre contaminação ambiental.....	1
1.2. O herbicida Glifosato e suas formulações comerciais.....	3
1.2.1. Aspectos econômicos, aplicações, propriedades físico-químicas e toxicidade.....	3
1.2.2. Estudos de degradação do herbicida glifosato.....	8
1.3. Tecnologias de tratamento de poluentes orgânicos.....	10
1.3.1. O tratamento biológico.....	11
1.3.2. Processos alternativos de tratamento.....	13
1.4. Os eletrodos de óxidos metálicos.....	14
1.4.1. Metodologias de preparação de ADEs.....	16
1.4.2. Composições de ADEs escolhidas para este trabalho.....	18
1.5. Mecanismo da degradação de compostos orgânicos utilizando eletrodos de óxidos metálicos.....	24
1.6. Eletrólise em meio de cloreto e formação de compostos organoclorados.....	26
1.6.1. Mecanismo de oxidação em meio de cloreto.....	26
1.6.2. Os compostos organoclorados.....	28
1.7. A análise de organo-halogenados (AOX).....	29
1.7.1. Aplicação.....	29
1.7.2. Princípio da análise.....	29
1.7.3. Instrumentação.....	30
Capítulo 2.....	34
2. Objetivos.....	34

Capítulo 3.....	35
3. Material e métodos.....	35
3.1. Reagentes.....	35
3.2. Preparação dos eletrodos de trabalho.....	35
3.2.1. Preparação dos eletrodos pelo método tradicional.....	36
3.2.2. Preparação dos eletrodos pelo método MPP.....	37
3.2.3. Pré-tratamento dos suportes metálicos e deposição dos filmes.....	40
3.3. Célula eletroquímica e eletrodos.....	43
3.4. Procedimento experimental.....	44
3.4.1. Caracterização composicional.....	44
3.4.2. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.....	45
3.4.3. Eletrólises.....	46
3.4.4. Análise do HG.....	47
3.4.5. Mineralização do herbicida glifosato.....	48
3.4.6. Eficiência de corrente.....	51
3.4.7. Análises de espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	52
3.4.8. Análise de AOX.....	53
 Capítulo 4.....	 55
4. Resultados e discussão.....	55
4.1. Estudo de caracterização composicional.....	55
4.2. Estudos de caracterização eletroquímica.....	56
4.2.1. Condicionamento eletroquímico.....	56
4.2.2. Caracterização voltamétrica dos anodos na ausência do substrato orgânico.....	58
4.2.3. Caracterização voltamétrica na presença do HG.....	60
4.2.4. Área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de trabalho.....	62
4.3. Eletrólises.....	63
4.3.1. Acompanhamento da degradação do princípio ativo do HG.....	63
4.3.2. Degradação do HG e ECI em função da composição eletródica.....	65
4.3.3. Eficiência do material eletródico.....	70
4.3.4. Efeito do pH da solução.....	73
4.3.5. Efeito do eletrólito suporte.....	76

Sumário

4.3.5.1. Efeito da concentração de cloreto em solução	76
4.3.5.2. Efeito da composição eletródica na oxidação do HG em meio de cloreto	77
4.3.6. Efeito da densidade de corrente.....	80
4.4. Eletrólise em meio de cloreto das diferentes formulações do HG e avaliação da formação de AOX	84
4.4.1. Caracterização dos herbicidas utilizados	84
4.4.2. Eletro-oxidação das diferentes formulações e avaliação da formação AOX em função da concentração de cloreto em solução	86
4.4.3. Eletro-oxidação das diferentes formulações e formação de compostos AOX em função da composição eletródica	90
4.4.4. Efeito da densidade de corrente na eletro-oxidação das formulações do HG e na formação de AOX.....	94
4.4.5. Estudos cinético da degradação das formulações do HG e formação de organoclorados em função do tempo.....	97
4.4.5.1. Estudo cinético da degradação do HG e suas formulações.....	97
4.4.5.2. Estudo da formação de AOX em função do tempo.....	102
 Capítulo 5	104
5. Conclusões.....	104
 Capítulo 7	106
7. Referências Bibliográficas.....	106

Lista de Figuras

Figura 1. Número de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo.	2
Figura 2. Valor de vendas de herbicidas no Brasil nos últimos anos. Fonte: Sindag. .	3
Figura 3. Estrutura molecular do herbicida glifosato.	4
Figura 4. Mecanismo principal da bio-degradação do HG.	5
Figura 5. Pesquisa de artigos sobre o tópico “glyphosate toxicity” na base de dados do Chemical Abstract. Fonte: SciFinder Scholar.	8
Figura 6. Esquema geral de tratamento biológico utilizando o método do lodo ativado.	12
Figura 7. Representação esquemática de um equipamento utilizado na análise de compostos AOX.	31
Figura 8. Ilustração da placa de titânio utilizada como suporte da camada de óxidos.	40
Figura 9. Configuração final do eletrodo de trabalho em suporte de titânio.	43
Figura 10. Célula de vidro de três compartimentos utilizada nas medidas eletroquímicas.	44
Figura 11. Reação entre ninidrina e o HG, e espectros de absorbância antes e após a reação de derivatização. (—) = Composto derivatizado, (- - -) = solução do HG. ...	47
Figura 12. Reação de nitrosação do HG e espectro de absorbância após a reação de derivatização.	48
Figura 13. Voltamogramas cíclicos representativos antes (—) e após (---) a realização do condicionamento eletroquímico. Composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).	57
Figura 14. Voltamogramas cíclicos em função da composição anódica. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH = 3).	58
Figura 15. Voltamogramas cíclicos representativos em função das diferentes formulações de herbicidas (1000 mg L^{-1}) utilizados. Composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).	60
Figura 16. Voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações do HG padrão. Composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).	61

Lista de Figuras

Figura 17. % de remoção do HG padrão nas diferentes composições eletródicas. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3). Derivatização com ninidrina (à esquerda) e nitroação (à direita).	64
Figura 18. Eficiência de eletrólise em função da composição eletródica. = ECl, = liberação de íons fosfato, = remoção de COT e, = remoção do HG. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3). Concentração inicial do HG = 1000 mg L^{-1}	65
Figura 19. Provável mecanismo para a degradação do HG. (1) = HG, (2) = sarcosina e (3) = AMPA.	67
Figura 20. Mineralização do HG em função do tempo de eletrólise para as diferentes composições eletródicas avaliadas. $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).	69
Figura 21. Curvas cronopotenciométricas para todas as composições eletródicas estudadas.....	71
Figura 22. = Remoção do HG, e = Remoção do HG normalizada em função da composição anódica. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3). Concentração inicial do HG = 1000 mg L^{-1}	72
Figura 23. Eficiência de eletrólise em função do pH para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. ■ = Remoção do HG; ○ = Remoção de COT; ● = Liberação de íons fosfato. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$	74
Figura 24. As diferentes formas iônicas do HG e seus respectivos valores de pK_a	75
Figura 25. Efeito da concentração de cloreto na oxidação indireta do HG para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. ● = Remoção do HG; ■ = Liberação de íons fosfato. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3).....	76
Figura 26. Efeito do eletrólito de suporte na degradação do HG para as diferentes composições eletródicas. = 2662 mg L^{-1} de Cl^- ; = 0 mg L^{-1} de Cl^- . $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3).....	78
Figura 27. = Remoção do HG, e = remoção do HG normalizada em função da composição eletródica. $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH = 3). Concentração inicial do HG = 1000 mg L^{-1}	79
Figura 28. Efeito da densidade de corrente na degradação do HG para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3), $t = 4 \text{ h}$. Figura 28A: ■, □ = remoção do HG; ●, ○ = liberação de íons fosfato. Símbolo aberto (ausência de Cl^-), símbolo fechado (2662 mg L^{-1} de Cl^-). Figura 28B: = ICE na ausência de Cl^- , = 2662 mg L^{-1} de Cl^-	80

Figura 29. Degradação do HG para a composição em função do tempo, nas diferentes densidades de corrente. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3), $t = 4$ h.....	82
Figura 30. Remoção da DQO e concentração do princípio ativo do HG em função da concentração de íons cloreto. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 4$ h, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■, □ = herbicida 3; ▲, Δ = herbicida 1; ●, ○ = herbicida 2. Símbolo aberto = concentração de princípio ativo, símbolo fechado = remoção de DQO.....	87
Figura 31. Formação de AOX em função da concentração de cloreto nas diferentes amostras do HG com o ânodo $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$; $t = 4$ h, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■ = herbicida 3; ● = herbicida 2; ▲ = herbicida 1.	88
Figura 32. Remoção de DQO para as diferentes formulações de herbicida em função da composição eletródica. $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4$ h, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■ = herbicida 3; □ = herbicida 1; = herbicida 2.	90
Figura 33. Perfil da ECI para as diferentes formulações do HG em função da composição eletródica. $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4$ h, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). □ = herbicida 3; = herbicida 2; ■ = herbicida 1....	91
Figura 34. Formação de AOX para as diferentes formulações de herbicida em função da composição eletródica. $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4$ h, 50 mA cm^{-2} , $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). □ = herbicida 3; = herbicida 2; ■ = herbicida 1.....	93
Figura 35. Remoção da DQO e do princípio ativo do HG em função da carga aplicada. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■, □ = herbicida 3; ▲, Δ = herbicida 1; ●, ○ = herbicida 2. Símbolo aberto (concentração do herbicida), símbolo fechado (remoção da DQO).	95
Figura 36. Formação de AOX para as diferentes formulações de herbicida em função da densidade de corrente aplicada. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4$ h. ▲ = herbicida 1; ● = herbicida 2; ■ = herbicida 3.....	96
Figura 37. Remoção do princípio ativo do HG e da DQO para as diferentes formulações em função do tempo de eletrólise. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■, □ = herbicida 3; ▲, Δ = herbicida 1; ●, ○ = herbicida 2. Símbolo aberto (concentração do princípio ativo), símbolo fechado (remoção de DQO).....	98
Figura 38. Remoção do princípio ativo do HG (A) e da DQO (B) linearizados para as diferentes formulações do HG em função do tempo. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$,	

Lista de Figuras

$i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■ = herbicida 3; ▲ = herbicida 1; ● = herbicida 2.	99
Figura 39. Formação de AOX em função do tempo de eletrólise para as diferentes formulações do HG. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. ▲ = herbicida 1; ● = herbicida 2; ■ = herbicida 3.....	102

Lista de Tabelas

Tabela I: Composições eletródicas, metodologias de preparação, e temperatura de calcinação dos eletrodos utilizados nesse trabalho	36
Tabela II: Composições eletródicas e massas depositadas.....	42
Tabela III: Parâmetros primários utilizados na análise de ICP-MS	53
Tabela IV: porcentagens atômicas nominais e experimentais obtidas por EDX para as diferentes composições eletródicas estudadas	55
Tabela V: Carga anódica (q_a^*) obtida para os eletrodos a base de RuO_2 e IrO_2 em meio de Na_2SO_4 ($\mu = 1,5$, $\text{pH} = 3$).....	62
Tabela VI: taxa de mineralização e quantidade de subprodutos formados ao final das eletrólises em função da composição eletródica.....	68
Tabela VII: Parâmetros iniciais das diferentes amostras de herbicidas utilizados	84
Tabela VIII: Constantes cinéticas do HG e suas formulações para os primeiros 60 minutos de eletrólise. Composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, $\text{pH} 3$).	101

Abreviações e Símbolos

A	Área geométrica
ADE	Anodo dimensionalmente estável
AENDA	Associação Brasileira dos Defensivos Genéricos
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
AOX	Halogênios organicamente ligados
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONP	Carbono orgânico não purgável
COT	Carbono orgânico total
cm	Centímetro
DDB	Diamantes dopados com boro
DEMS	Espectroscopia de massa eletroquímica diferencial
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios X
DSA	Dimensionally Stable Anodes
E	Potencial
ECI	Eficiência de corrente instantânea
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDX	Espectroscopia dispersiva de raios X
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
F	Constante de Faraday
g	Grama
h	Horas
HG	Herbicida glifosato
i	Corrente
ICP-MS	Espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado
k	Constante de velocidade
L	Litro
MT	Método tradicional
MPP	Metodologia dos precursores poliméricos
m	Metro
mA	Miliampère
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

Abreviações e Símbolos

mg	miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MT/ISO	Método tradicional que emprega isopropanol como solvente
nm	Nanômetro
W	Watts
pH	Antilog da concentração hidrogeniônica
pK _a	Antilog da constante de dissociação ácida
POAs	Processos oxidativos avançados
ppm	Parte por milhão
q _a [*]	Carga anódica do eletrodo
RCI	Compostos organoclorados
RDCI	Reação de desprendimento de cloro
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
t	Tempo
T	Temperatura (°C)
T _{cal}	Temperatura de calcinação (°C)
UV-Vis	Ultra-violeta - visível
μ	Força iônica
μL	Microlitro
V	Volume
V	Volts
vs.	Versus
v	Velocidade de varredura
φ	Espessura nominal da camada de óxido
%	Porcentagem
~	Aproximadamente
λ	Comprimento de onda

Resumo

Este trabalho investigou a oxidação eletroquímica do herbicida glifosato e suas formulações comerciais em eletrodos do tipo anodo dimensionalmente estáveis (ADE) a base de RuO_2 e IrO_2 . As eletrólises foram feitas em modo galvanostático em função de parâmetros como pH, eletrólito suporte e densidade de corrente. A influência da composição eletródica na degradação do HG se mostra significativa na ausência de cloreto. Nestas condições o anodo $\text{Ti/Ir}_{0.30}\text{Sn}_{0.70}\text{O}_2$ foi o melhor material para degradação do herbicida. A degradação do HG é favorecida em baixos valores de pH. O uso de cloreto como eletrólito suporte aumentou significativamente a eficiência do processo, e, no entanto, a composição eletródica já não apresentou tanta influência. Aplicando-se 30 mA cm^{-2} por 4 h, observa-se completa remoção do HG é obtida. Em meio de cloreto, aplicando-se 50 mA cm^{-2} elevados valores de mineralização do herbicida são obtidos (liberação de íons fosfato = 91 %) para todas as composições estudadas. Os parâmetros, que podem influenciar na formação de compostos organoclorados (AOX) foram também avaliados. São apresentados os efeitos da concentração de cloreto, composição eletródica, densidade de corrente e tempo de eletrólise. Os resultados mostram que existe uma estreita relação entre a composição eletródica e a formação de AOX. As formulações comerciais apresentam uma menor taxa de degradação comparada à amostra padrão e levam a formação de maiores quantidades de AOX. Em elevadas concentrações de cloreto, tem-se além do aumento na mineralização uma relação direta com a formação de AOX, sendo que apenas em baixas concentrações de cloreto, a quantidade de AOX fica abaixo do limite permitido no Brasil. A formação de AOX durante a eletrólise aumenta significativamente com a corrente aplicada e mesmo após longo tempo de eletrólise, ainda tem-se a formação espécies organohalogenadas

Abstract

This paper has investigated the electrochemical oxidation of glyphosate herbicide (GH) and its formulations on RuO₂ and IrO₂ DSA[®] electrodes. Electrolysis was achieved under galvanostatic control as a function of pH, supporting electrolyte, and current density. The influence of the oxide composition on GH degradation seems to be significant in the absence of chloride; Ti/Ir_{0.30}Sn_{0.70}O₂ is the best electrode material to oxidize GH. GH oxidation is favored at low pH values. The use of chloride medium increases the oxidizing power and the influence of the oxide composition is meaningless. At 30 mA cm⁻² and 4 hours of electrolysis, complete GH removal from the electrolyzed solution has been obtained. In chloride medium, application of 50 mA cm⁻² leads to virtually total mineralization (release of phosphate ions = 91%) for all the evaluated oxide materials.

Parameters that could influence the formation of organochloride compounds during electrolysis are studied. The effects of chloride concentration, electrodic composition, current density, and electrolysis time are reported. The results shows a straight relationship between anode composition and AOX formation. Commercial herbicide formulations have lower degradation rates and lead to the formation of a larger quantities of organochloride compounds. In high chloride concentrations there is a significant increase in organic mineralization, and the relationship between chloride concentration and AOX formation is direct. Only in low chloride concentrations is AOX detected above the limit values allowed in Brazil. AOX formation during electrolysis increases significantly with the applied current. Even during long term electrolysis a large amount of organochloride compounds is formed.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Aspectos gerais sobre contaminação ambiental

A quantificação e a remediação de águas residuais contaminadas por compostos orgânicos tóxicos, tais como: herbicidas [1], corantes [2], pesticidas [3], medicamentos [4], detergentes [5] e muitos outros compostos que possuem alta toxicidade, mesmo em concentrações muito pequenas, tem sido cada vez mais objeto de estudo de muitos pesquisadores. Esses compostos orgânicos tóxicos, quando acumulados no meio ambiente, são responsáveis por diversos problemas ambientais, sendo a contaminação do lençol freático uma das grandes preocupações dos ambientalistas. A contaminação das águas gera grande preocupação, uma vez que estas recebem grande parte do dejetos de compostos orgânicos, o que pode prejudicar não só as espécies aquáticas, mas, também o consumo humano e animal [6]. A partir de 2002, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) do Estado de São Paulo deu início ao projeto de cadastramento das áreas efetivamente contaminadas no Estado de São Paulo, e como pode ser visto na **Figura 1**, a quantidade de áreas contaminadas cadastradas vem aumentando continuamente [7].

Figura 1. Número de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo.

Uma considerável parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, das indústrias químicas, têxteis e farmacêuticas, além de uma grande contribuição da atividade agrícola. Uma vez que muitos desses compostos são resistentes aos tratamentos de águas residuais, observa-se que os métodos convencionais de tratamento não se mostram mais eficientes na remoção dos mesmos.

Num cenário atual em que recursos hídricos estão cada vez mais escassos e tanto a população quanto o consumo estão aumentando, busca-se a cada dia por alternativas e novas tecnologias para o tratamento desses compostos orgânicos tóxicos persistentes no meio ambiente; seja na tentativa de se obter uma remoção total dos contaminantes ou uma oxidação que leve a compostos biodegradáveis.

1.2. O herbicida Glifosato e suas formulações comerciais

1.2.1. Aspectos econômicos, aplicações, propriedades físico-químicas e toxicidade

O crescimento da produção agrícola brasileira e mundial acompanha o aumento na demanda por insumos. A necessidade cada vez maior de alimentos e fibras requer uma agricultura que apresente elevada produtividade por área cultivada, produzindo um quadro em que o consumo de agroquímicos cresce vertiginosamente. Nos últimos anos, a preocupação ambiental com o uso intensivo de herbicidas aumentou significativamente, principalmente por causa dos efeitos adversos desses poluentes no solo e principalmente para os microorganismos aquáticos [8]. No gráfico da **Figura 2** são apresentados os valores das vendas de herbicidas no Brasil de 2002 até 2007.

Figura 2. Valor de vendas de herbicidas no Brasil nos últimos anos. Fonte: Sindag.

O Glifosato [N-(fosfonometil) glicina] (**Figura 3**), é um herbicida pós-emergente altamente efetivo, não seletivo e largamente utilizado na agricultura mundial [9]. O herbicida glifosato (HG) apresenta elevada solubilidade em água (12 g L^{-1} a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e sua utilização ocorre principalmente no controle de plantas daninhas anuais. Atualmente, o HG é utilizado em mais de 30 culturas, tais como: ameixa, arroz, banana, cacau, café, citros, maçã, milho, nectarina, pêra, pêssego, renovação e manutenção de pastagens, seringueira, trigo, videira entre outros, sendo que seu maior emprego no Brasil se dá no plantio de cana-de-açúcar e soja.

Figura 3. Estrutura molecular do herbicida glifosato.

Observa-se que herbicidas que têm como princípio ativo o glifosato aparecem como principal insumo agrícola nos cenários nacional e internacional. O HG representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, contabilizando um total de US\$ 1,2 bilhão/ano com vendas do produto [9]. Esse herbicida representa cerca de 30% em volume de todos os defensivos agrícolas utilizados no país segundo dados da AENDA (Associação Brasileira dos Defensivos Genéricos). O consumo do glifosato deve aumentar ainda mais nos próximos anos considerando a sua utilização em culturas de alimentos geneticamente modificadas, tais como: o

algodão e a soja transgênica. Essas culturas utilizam em média 11% a mais de herbicidas quando comparadas aos sistemas convencionais, e no caso da soja, em que a pulverização do herbicida é feita diretamente, a concentração de resíduo aumenta significativamente [10].

A baixa toxicidade desse herbicida a humanos faz com que ele seja um dos mais utilizados do mundo. Entretanto, a exposição desse poluente a organismos aquáticos é uma preocupação de muitos ecotoxicologistas. Diversos estudos *in vivo* e *in vitro* revelaram o potencial efeito mutagênico e carcinogênico do HG [11,12] assim como seu impacto à vida aquática [13]. O HG apresenta como principais metabólitos de bio-degradação o ácido aminometilfosfônico (AMPA, em inglês) e a sarcosina (**Figura 4**). Alguns trabalhos mostram que a toxicidade do AMPA se mostra igual ou superior ao próprio princípio ativo do HG [14].

Figura 4. Mecanismo principal da bio-degradação do HG.

O tempo de meia vida das formulações comerciais é relativamente longo, de 7 a 70 dias [15], sendo o HG classificado como extremamente persistente pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA, em inglês). De acordo com a

resolução 375 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o valor máximo permitido para esse composto em água doce é 0,280 mg L⁻¹.

Geralmente, a contaminação da água por herbicidas pode ocorrer por meio de :

- Exoderiva, proveniente de pulverizações aéreas ou terrestres;
- Lixiviação, através da água no solo e erosão;
- Descarte de embalagens comerciais;
- Limpeza de tanques de pulverização contaminados.

O HG é comercializado na forma de sal de isopropilamina, sal de potássio e sal de amônio. No Brasil, são diversas as formulações comerciais que utilizam o glifosato como seu princípio ativo, a maioria delas utiliza o glifosato na forma de sal de isopropilamina. As principais formulações comerciais disponíveis para esse herbicida são o Roundup[®] da empresa Monsanto, Trop[®] da empresa Milenia, Glifosato[®] da empresa Fersol S.A., entre outros. De acordo com dados dos fabricantes, o glifosato apresenta classificação de periculosidade ambiental classe III (produto perigoso).

Apesar da toxicidade documentada relativamente baixa do glifosato, alguns dos componentes de seus produtos formulados apresentam toxicidade mais elevada que o ingrediente ativo. As formulações encontradas no mercado contêm, geralmente, surfactantes, cuja finalidade é impedir a formação de gotas e o alcance de áreas além das folhas que são pulverizadas. Alguns desses são irritantes sérios e tóxicos para peixes. Os tipos mais extensivamente usados em formulações do glifosato são as etilaminas. Os compostos desse grupo de surfactantes são significativamente mais tóxicos do que o glifosato, causando sérias irritações nos

olhos, sistema respiratório e pele, devido ao potencial irritante e tóxico destas substâncias [9].

Alguns estudos realizados com as formulações comerciais a base de Glifosato mostram o quanto esse composto pode ser tóxico para o meio ambiente. Estudos feitos em peixes da espécie *Cyprinus carpio*, mais conhecidos como Carpas, mostraram, por meio de microscopia eletrônica, que o herbicida causou o rompimento da membrana interna da mitocôndria desses peixes [13].

Estudos recentes também mostram que o herbicida Roundup® é o grande responsável pela toxicidade nos níveis energéticos (fosforilação oxidativa na mitocôndria) em fígados de rato [16].

A **Figura 5** apresenta um levantamento feito na base de dados do *Chemical Abstract*, utilizando o tópico “glyphosate toxicity” como fonte de referência. A análise desta figura mostra um aumento crescente nos últimos anos no número de publicações que investigam a toxicidade desse herbicida.

Figura 5. Pesquisa de artigos sobre o tópico “glyphosate toxicity” na base de dados do Chemical Abstract. Fonte: SciFinder Scholar.

1.2.2. Estudos de degradação do herbicida glifosato

Poucos são os trabalhos encontrados na literatura que investigaram a oxidação/degradação do HG. Shifu *et al.* [17] estudaram a degradação fotocatalítica do glifosato utilizando TiO_2 como foto-catalisador e uma lâmpada de mercúrio de 375 W, com a concentração do herbicida mantida em 42 mg L^{-1} . Os resultados mostraram que 92 % do herbicida foi mineralizado após 3,5 h de iluminação.

Chen *et al.* [18] investigaram a fotodegradação do herbicida glifosato em um sistema de ferrioxalato. Utilizaram uma lâmpada de 250 W de haleto metálico, com a concentração do HG mantida em 5 mg L^{-1} . A eficiência de mineralização para o HG alcançou valores na ordem de 60%.

Barret *et al.* [19] avaliaram a degradação oxidativa do HG em óxido de manganês. Nesse trabalho não foi observada degradação significativa do HG

(10 mg L⁻¹), além do fato de que grande parte do herbicida foi adsorvida no óxido de manganês.

Huston *et al.* [20] investigaram a degradação via reação de Fenton foto-assistida de diversos ingredientes ativos de pesticidas além de várias formulações comerciais de herbicidas, incluindo o HG. Os experimentos foram realizados em meio de 5 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Fe(III) e 10⁻² mol L⁻¹ de H₂O₂, a concentração inicial do HG foi de 33 mg L⁻¹. Foi utilizado um reator com 16 lâmpadas de luz negra de 14 W de potência. Os resultados mostraram que 35 % do herbicida é mineralizado após 2 h de irradiação.

Castro *et al.* [21] investigaram a bio-degradação do HG (500 mg L⁻¹) utilizando o fungo *Fusarium*. A eficiência de remoção do princípio ativo do HG atingiu valores na ordem de 40%.

Speth *et al.* [22] investigaram diferentes processos para remoção do HG em água potável. Foi avaliada a adsorção em carvão ativado em vários valores de pH além da eficiência de diferentes oxidantes na degradação do herbicida. A quantidade inicial de herbicida tratado foi de 1,75 mg L⁻¹. A adsorção do herbicida em carvão ativado mostrou-se bastante elevada. Os resultados do tratamento com coagulação, sedimentação, e filtração com areia mostraram uma eficiência de remoção de apenas 7%. Os resultados de degradação com cloro apresentaram maior eficiência, com remoção praticamente completa do contaminante.

Munner *et al.* [23] investigaram a degradação fotocatalítica do HG em suspensão de TiO₂ com lâmpada negra de 12 x 15 W de potência. A concentração inicial do HG foi de 170 mg L⁻¹. Boas taxas de degradação foram encontradas, sendo removido 90 % do princípio ativo do HG.

Bazot *et al.* [24] avaliaram a eficiência da oxidação do HG pela bactéria *pseudomonas* 4ASW. A concentração inicial do HG foi de 80 mg L⁻¹. 80 % de remoção do princípio ativo é obtido após 80 h de tratamento.

A investigação da degradação eletroquímica do HG proposta para esse trabalho é inédita na literatura.

1.3. Tecnologias de tratamento de poluentes orgânicos

A grande preocupação com a crescente contaminação do meio ambiente que conseqüentemente afeta a qualidade das águas, colaborou para o surgimento de diversas alternativas para o tratamento de poluentes orgânicos. Atualmente, diversos são os processos que visam à degradação de moléculas orgânicas persistentes no meio ambiente ou sua oxidação a compostos menos tóxicos. A escolha de cada um deles envolve fatores relacionados principalmente ao custo e eficiência na remoção dos contaminantes, sendo que, cada um desses apresenta características vantajosas e também algumas desvantagens.

As metodologias de tratamento de efluentes podem ser divididas basicamente em duas grandes classes, a primeira envolve os tratamentos Físico-Químicos clássicos como a sedimentação, a filtração, a centrifugação, a flotação e a adsorção em carvão ativado. Apesar de serem métodos eficientes na remoção de contaminantes, apresentam como grande desvantagem o fato de ser uma metodologia de transferência de fase do material, sendo necessária então uma futura disposição dos mesmos. Na segunda classe estão os métodos oxidativos, ou seja, metodologias que não apenas transferem o poluente de fase, mas sim realizam a degradação do mesmo a compostos inertes. Nesta classe estão os tratamentos

biológicos [25], oxidativos avançados [26], eletroquímicos [27], ozonização [28], entre outros.

Atualmente, a grande maioria das indústrias que gera elevada quantidade de efluente opta pela remediação envolvendo o tratamento biológico, já que possui um custo relativamente baixo. Entretanto, sua cinética de degradação é lenta e sua ação é limitada a compostos de baixa toxicidade e a concentrações baixas de contaminantes [25].

1.3.1. O tratamento biológico

As metodologias mais utilizadas no tratamento biológico de efluente são as lagoas de estabilização, a disposição em solo, os lodos ativados além dos sistemas anaeróbios. As lagoas de estabilização, apesar de ser uma solução simples e de baixo custo, apresentam vários problemas quanto a projetos mal dimensionados, construções precárias e dificuldades de operação [29].

Os sistemas anaeróbios, apesar de possuírem baixo custo de implantação e manutenção além de não necessitarem de grandes áreas, geram efluentes que muitas vezes não se enquadram nos padrões ambientais [30].

Por esses motivos, atualmente, um dos principais processos biológicos aeróbios utilizados para o tratamento de águas residuais é o Lodo Ativado, que teve sua origem na Inglaterra em 1913 [31]. Pode-se definir o lodo ativado como o floco produzido em um esgoto bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias zoógleas ou outros microorganismos como algas, fungos e protozoários na presença de oxigênio dissolvido. Na **Figura 6** é apresentado o esquema geral de tratamento biológico utilizando o método do lodo ativado.

Figura 6. Esquema geral de tratamento biológico utilizando o método do lodo ativado.

Nesse processo, a oxidação da matéria orgânica é realizada principalmente por bactérias aeróbias, sendo controlada pelo excesso de oxigênio em tanques de aeração e posteriormente direcionado aos decantadores. O lodo decantado retorna ao tanque de aeração como forma de reativação da população de bactérias no tanque. Esse retorno se dá na entrada do tanque onde o lodo em fase endógena se mistura ao efluente rico em poluente. As condições adequadas para esse tratamento, tais como: a concentração de oxigênio dissolvido, pH e a velocidade da água são essenciais para maior eficiência desse processo.

As principais vantagens desse processo se devem à sua eficiência, flexibilidade de operação e menor área ocupada. Entretanto, maior controle laboratorial, maiores custos de operação além de mão de obra especializada são algumas desvantagens desta metodologia.

1.3.2. Processos alternativos de tratamento

Os processos oxidativos avançados (POAs) são também bastante utilizados na remediação de contaminantes. São considerados POAs processos que geram espécies reativas (O_3 , $\bullet OH$, H_2O_2 , O_2 , etc.) em solução, podendo ser utilizados no pré-tratamento, no tratamento direto ou no pós-tratamento desses compostos orgânicos. Dentre esses, grande destaque se dá a fotocatalise e a oxidação fotoeletroquímica [32].

O processo fotocatalítico ou fotocatalise utiliza a passagem de uma fonte luminosa sobre um catalisador para a geração de radicais $\bullet OH$, o catalisador mais utilizado é o TiO_2 (que é estável quimicamente, não-tóxico e possui um baixo custo). Pode-se usar ainda oxidantes auxiliares como o O_2 e H_2O_2 para potencializar o processo e aumentar a taxa de degradação dos compostos orgânicos. Estudos mostram que esse processo tem grande capacidade de degradação de compostos orgânicos como os fenóis [33], alguns tipos de pesticidas [34] e corantes [35] além de efluentes da indústria de curtume [36].

O processo eletroquímico foto-assistido conhecido como fotoeletroquímico mostra-se, também, uma boa alternativa para o tratamento de poluentes orgânicos. Nesse processo ocorre a incidência de radiação na solução a ser tratada por meio de um reator que contém um ânodo revestido com óxido metálico, por exemplo, um ânodo dimensionalmente estável (ADE) [37]. Essa combinação de processos apresenta resultados positivos em relação às velocidades de degradação quando comparadas às taxas de degradação dos processos individuais [38].

Devido a características como versatilidade, facilidade de operação, eficácia e custo relativo baixo, uma das alternativas mais atrativas para o tratamento de poluentes orgânicos são os processos eletroquímicos [39]. Atualmente, a oxidação

eletroquímica utilizando ADEs vem sendo utilizada em duas grandes áreas. A primeira delas envolve sua utilização ambiental para degradação de poluentes orgânicos tóxicos [40], já a segunda se dá na oxidação de pequenas moléculas orgânicas (como metanol, etanol etc.) com o objetivo de substituir a queima de combustíveis fósseis por células que produzam energia de forma mais eficiente [41].

Além desses, outro material que aparece como uma boa opção para oxidação eletroquímica e destruição de poluentes orgânicos são os diamantes dopados com boro (DDB), principalmente devido à sua larga janela de potencial [42,43].

A utilização de processos eletroquímicos para a degradação de poluentes orgânicos apresenta várias vantagens frente aos métodos convencionais, das quais se destacam o uso de catalisadores como revestimento dos eletrodos de óxidos (o que evita problemas de separação dos catalisadores do meio reacional); a formação de diversas espécies reativas na superfície do eletrodo (O_3 , $\bullet OH$, H_2O_2 , O_2 etc.); e a durabilidade dos materiais (matérias como o IrO_2 possuem propriedades catalíticas bastante eficientes além de fornecerem elevado tempo de vida aos eletrodos).

Por essas características, eletrodos de óxidos têm despertado grande interesse no tratamento de poluentes orgânicos [40,44]. Além de serem bastante utilizados na produção de cloro-soda, os ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®], em inglês) são também uma boa alternativa para a oxidação de diversos poluentes orgânicos [45].

1.4. Os eletrodos de óxidos metálicos

A eficiência do processo eletroquímico depende de vários fatores, que incluem o material eletródico. O tempo de operação (mais conhecido como tempo de vida) dos eletrodos de óxido metálico durante o processo de eletrólise é uma das

propriedades mais importantes desse material para uma futura aplicação em larga escala. A escolha de um material eletródico considera também propriedades como: alta resistência mecânica, alta estabilidade físico-química sob condições drásticas de operação (alta densidade de corrente e alto potencial positivo), além da atividade catalítica e custo dos materiais.

Diante dessas circunstâncias os ADEs contendo RuO_2 e IrO_2 apresentam propriedades bastante atrativas no que concerne a tais características. Observa-se também que os eletrodos de óxidos metálicos são bastante ativos também para a reação de desprendimento de cloro, sendo útil, então, em experimentos onde se utiliza eletrólito de suporte em meio de cloreto para formação de outro agente oxidante, o hipoclorito.

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. Além destas características, a alta estabilidade e atividade catalítica dos ADEs baseados em RuO_2 e IrO_2 [46], fazem deles freqüentemente a melhor escolha para aplicações como: eletrólise da água [47]; produção de cloro [48]; síntese orgânica [49]; redução de oxigênio [50].

Os ADEs, introduzidos por Beer em 1966, consistem em uma base metálica de material inerte revestida por óxidos de metais nobres, tais como RuO_2 e IrO_2 . Além desses óxidos são adicionados os chamados moduladores, óxidos como SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , e PbO_2 cuja função é proporcionar características eletródicas mais eficientes, relacionadas ao tempo de vida, estabilidade mecânica, e atividade catalítica desses materiais. Sua preparação normalmente é feita por decomposição térmica de seus precursores, que posteriormente são depositados em um suporte de

material inerte (geralmente o titânio é o material mais utilizado como suporte por seu relativo baixo custo) [45].

Diversos estudos recentes investigam os eletrodos recobertos por óxidos de metais na aplicação para decomposição de resíduos de compostos 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 baixo consumo de energia [45]. A utilização de ADEs na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos permite ainda a realização da fotocatalise heterogênea, isso quando a superfície do eletrodo apresenta foto-atividade [35].

1.4.1. Metodologias de preparação de ADEs

A escolha do método utilizado na preparação dos eletrodos de óxidos é extremamente importante, uma vez que as propriedades e características finais desse material são altamente dependentes da metodologia de preparação. As técnicas de preparação visam principalmente à obtenção de filmes que apresentem elevada estabilidade mecânica, além de possibilitar misturas de óxidos com elevada atividade catalítica.

A metodologia usualmente empregada para preparar os eletrodos de óxidos é a decomposição térmica de precursores apropriados, pois esta proporciona maior estabilidade aos recobrimentos. Tal metodologia consiste em sucessivas etapas de aplicação de finas camadas da solução precursora, seguida por calcinação em temperaturas elevadas ($T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e fluxo de O_2 adequado [51].

Na literatura são encontrados diversos métodos de preparação de eletrodos de óxidos, dentre os quais se destacam: a decomposição térmica de cloretos

(metodologia tradicional) [52], método de spray-pirólise [53,54], método sol-gel [55,56] e decomposição térmica de precursores poliméricos (também conhecido como processo Pechini-Adams) [57,58].

O método mais utilizado ainda é o método tradicional (MT), o qual consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos, normalmente na forma de cloretos. O MT é adotado desde a década de 60, sendo utilizado na preparação de diversos filmes em vários tipos de trabalhos [59,60]. Nessa metodologia, a deposição de finas camadas da solução do sal precursor (geralmente os cloretos dos metais desejados em solução de ácido clorídrico e água 1:1) ocorre via pincelamento ou por imersão na solução (conhecido como *dip coating*, em inglês). A seguir, são realizadas as calcinações em temperaturas elevadas (geralmente acima de 400 °C) onde se obtêm os respectivos óxidos dos metais. A grande vantagem desse método está na facilidade da preparação, na disponibilidade e menor custo dos sais empregados. A obtenção de uma morfologia com aspecto de “barro-rachado” [61] é a principal característica dos filmes que são obtidos nesta metodologia. Trabalhos recentes que empregam a metodologia tradicional utilizando o isopropanol (MT/ISO) como solvente ao invés da solução ácido clorídrico e água 1:1, mostram também resultados bastante promissores na obtenção de filmes com excelente estabilidade mecânica e atividade catalítica.

Um segundo método, utilizado mais recentemente, é a metodologia da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP), metodologia na qual forma-se uma resina polimérica que “prende” os átomos metálicos fazendo com que a estequiometria e o tamanho das partículas obtidas sejam mais bem controlados [58]. Nesse método, um polímero é formado antes do processo de calcinação, e os átomos de metais, como o estanho, ficam “presos” a esta matriz, o que dificulta à

sua evaporação e conseqüente perda; desta maneira, torna-se possível a obtenção de filmes com composição mais controlada. A deposição dos filmes no suporte de material inerte ocorre da mesma maneira que a metodologia tradicional, porém na metodologia MPP ocorre inicialmente a formação de um poliéster. Após deposição da solução contendo etilenoglicol, ácido cítrico e os compostos orgânicos dos metais de interesse (geralmente alcóxidos) ao material inerte, primeiramente ocorre formação de uma película sobre o mesmo que, sob aquecimento ($\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), dá origem ao poliéster. Depois da formação desse filme polimérico, tem-se a calcinação dos filmes em temperaturas acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante esta etapa todo o material orgânico é eliminado na forma de dióxido de carbono e água e, como resultado desta calcinação, obtém-se o filme de óxido de metal desejado.

Esta metodologia de preparação permite a obtenção de filmes uniformes e superfícies mais homogêneas, fornecendo um melhor controle da composição do óxido. Além disso, a decomposição de precursores poliméricos origina partículas com um tamanho bastante reduzido, permitindo a obtenção de materiais com elevada área superficial [62]. Estas características fazem desse método promissor para a obtenção de eletrodos formados por filmes de óxidos, os quais podem ser utilizados em eletrocatalise além de outras finalidades [63,64].

1.4.2. Composições de ADEs escolhidas para esse trabalho

A escolha do melhor material a ser aplicado em estudos de eletrooxidação se mostra bastante difícil, uma vez que diversas são as possibilidades de composições e metodologias para serem escolhidas. Para esse trabalho foram utilizadas composições de ADEs que foram preparados e caracterizados, nos últimos anos, no laboratório de eletrocatalise e eletroquímica ambiental - USP. Desta maneira, dentre

uma grande variedade de materiais, foram escolhidos aqueles que apresentaram as melhores características relacionadas principalmente à atividade catalítica, ao tempo de vida dos materiais, além de custo e facilidade de preparação. A seguir são apresentadas as principais características de cada composição investigada nesse trabalho.

Composição $\text{Ti}_{0,70}(\text{RuO}_2)_{0,30}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$

Propriedades como alta resistência mecânica e alta estabilidade físico-química sob condições drásticas de operação (alta densidade de corrente) são fatores fundamentais para a escolha de um material eletródico em tratamento eletroquímico. Diante dessas circunstâncias, os ADEs contendo óxidos de Ru e Ta apresentam propriedades bastante atrativas [65].

O Ta_2O_5 tem atraído muita atenção nos últimos anos devido as suas propriedades semicondutoras (band-gap = 4,3 eV) e dielétricas, desta maneira os filmes de Ta_2O_5 tornaram-se assunto de intensa pesquisa por causa de suas diferentes aplicações [66]. Filmes cerâmicos constituídos de óxidos de metais de transição, semelhantes a RuO_2 e Ta_2O_5 , são geralmente encontrados em diversas áreas no campo tecnológico [67,68]. Esses filmes possuem alta constante dielétrica o que permite sua aplicação como material na geração de dispositivos microeletrônicos [69,71].

O Ta_2O_5 empregado como óxido modulador em ânodos a base de RuO_2 e IrO_2 fornece elevada estabilidade mecânica a esses materiais [65,70]. Em adição a esses fatores, o óxido de rutênio apresenta alta condutividade e boa reversibilidade eletroquímica em comparação a outros materiais de eletrodo [71].

Estudos de eletrooxidação de antibióticos utilizando eletrodos a base de IrO_2 e Ta_2O_5 demonstram o potencial desse material para o tratamento de poluentes orgânicos [72]. A literatura mostra que eletrodos do tipo ADE, preparados pela metodologia MPP, apresentam propriedades mecânicas e eletrocatalíticas bastante promissoras. A preparação desse material via MPP demonstrou que a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,70}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,30}$ apresenta elevado tempo de vida além de boa eficiência catalítica para oxidação do etanol [65].

Composição $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$

Após a descoberta dos ADEs, a indústria eletroquímica sofreu a maior revolução tecnológica dos últimos 40 anos [45]. O grande sucesso da indústria eletroquímica na produção de cloro/soda se deve às excelentes propriedades mecânicas e catalíticas desta composição eletródica. Devido a tais características, os eletrodos industriais compostos por óxidos de rutênio e titânio são produzidos em grande escala.

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 [73]. 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 eletroquímicos (super-capacitores) [74]. Associado ao óxido de rutênio, o TiO_2 atua como modulador promovendo excelente estabilidade mecânica ao material [75,76].

Estudos de eletrooxidação de fenol na presença e na ausência de cloreto demonstram a eficiência desse material em degradação de poluentes orgânicos [77]. Trabalhos mostram que total eliminação do 4-clorofenol pode ser obtida em 2 h de

eletrólise com valores satisfatórios de eficiência de corrente. Estudos do tratamento eletroquímico de efluentes têxteis reais além de águas residuais de indústrias de curtume, utilizando a composição $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, demonstram a eficiência desse material para o tratamento de poluentes orgânicos também em meio de cloreto [27,78]. Uma vez que esses ânodos já são obtidos comercialmente, permite-se ainda que sejam feitas diversas adaptações para processos em escala piloto [79].

Composição $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$

O SnO_2 é um semicondutor bastante empregado como óxido modulador em eletrodos metálicos devido a características como elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) além de grande estabilidade em soluções neutras, alcalinas e básicas [80,81]. A adição de SnO_2 ao óxido de rutênio além de proporcionar grande estabilidade ao material é responsável por fornecer elevado tempo de vida ao ânodo [82]. Estudos recentes focam principalmente metodologias para obtenção de eletrodos com elevada quantidade de SnO_2 , uma vez que grande perda desse material ocorre durante o processo de preparação [83].

Estudos mostram que a substituição de TiO_2 por SnO_2 proporciona a esta composição eletrodos de óxidos metálicos com significativo aumento da rugosidade do material. Desta maneira, a introdução de óxido de estanho a esta composição aumenta significativamente seu sobrepotencial para a RDO, favorecendo então a oxidação do poluente orgânico. Resultados quanto à degradação eletroquímica de fenóis demonstram o grande poder de oxidação desta composição eletródica [81]. Estudos com ânodos à base de SnO_2 dopado com Sb mostram também que esse material apresenta boa eficiência para degradação de corantes reativos [84].

A preparação desse material pela metodologia MT/ISO mostra que esta composição apresenta elevada eficiência catalítica além de grande estabilidade dos recobrimentos [85]. Os ADEs a base de RuO_2 e SnO_2 mostram ainda boa eficiência em estudos de tratamento eletroquímico tanto na ausência quanto na presença de íons cloreto [86].

Composição $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$

Os óxidos de chumbo vêm sendo utilizados em diversos sistemas eletroquímicos, os exemplos mais comuns de aplicação desse material em eletroquímica ambiental estão na produção de ozônio [87], de sensores eletroquímicos [88], em eletro-síntese, e na degradação de poluentes orgânicos [89]. Além da eficiência desse material, o PbO_2 ganha grande destaque por ser uma alternativa mais barata em relação aos metais nobres como a platina.

Eletrodos de PbO_2 e similares mostram-se bastante efetivos para completa oxidação de poluentes orgânicos em sistemas eletroquímicos [90,91]. Entretanto, a estabilidade desse ânodo ainda é tema bastante controverso devido à preocupação ambiental pela possível dissolução desse material durante o tratamento eletroquímico [92].

O PbO_2 é um óxido não estequiométrico cuja fórmula geral é representada por $\text{PbO}_{2-\delta} (x\text{H}_2\text{O})$ [93]. A substituição do tradicional óxido de titânio por $\beta\text{-PbO}_2$ mantém a boa estabilidade do material além de promover um aumento em sua área superficial. Estudos mostram que esta composição preparada em elevadas temperaturas de calcinação ($550\text{ }^\circ\text{C}$) promove ainda maior estabilidade e tempo de vida útil a esta composição [94]. Alguns resultados mostram que esta composição com elevado conteúdo de óxido de chumbo possui boa atividade catalítica para

oxidação de compostos fenólicos [94] e pesticidas [95]. Eletrodos do tipo de ADE modificados com PbO_2 (preparados por eletro-deposição) também foram investigados na degradação de poluentes orgânicos [96].

Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$

Os eletrodos de óxidos metálicos à base de irídio possuem como principal característica, elevado tempo de vida útil em condições drásticas de eletrólise [97], além de apresentar elevado sobrepotencial para a RDO e elevada atividade para a reação de desprendimento de cloro. A introdução de SnO_2 mostra uma melhora significativa tanto na atividade eletrocatalítica (melhor condução eletrônica) quanto nas propriedades mecânicas (substancial aumento no tempo de vida) desses eletrodos [98].

Alternativa ao RuO_2 , o IrO_2 é também um componente ativo bastante importante que apresenta elevada eficiência devido à sua resistência à corrosão [99]. Óxidos a base de Ir preparados por decomposição térmica são um dos materiais mais promissores da eletro-metalurgia [100]. Além disso, acrescenta-se que o IrO_2 fornece uma melhor dispersão em eletrodos contendo platina, além de diminuir o efeito de envenenamento por CO em células a combustível a metanol [101]. O IrO_2 é utilizado também como material eletro-crômico em dispositivos eletro-crômicos devido à sua rápida cinética de transferência de carga [102]. Trabalhos apontam também o IrO_2 como uma matriz condutora para biocélula a combustível de glicose [103].

Eletrodos de óxidos metálicos a base de Ir vem sendo utilizados tanto na degradação de poluentes orgânicos, como também na produção de hipoclorito e clorato de sódio [104,105]. Estudos da eletrooxidação de corantes ácidos mostram o

grande potencial de aplicação prática desse eletrodo na presença de cloreto, uma vez que se obtém valores de degradação satisfatórios com elevada eficiência de corrente [90].

1.5. Mecanismo da degradação de compostos orgânicos utilizando eletrodos de óxidos metálicos

A mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos pode ocorrer diretamente pela geração de radicais hidroxila, processo que ocorre geralmente em ânodos que possuem elevado sobrepotencial para a RDO. O mecanismo da oxidação em processos eletroquímicos, descrito por Comninellis [90], procede da seguinte maneira:

A primeira etapa do mecanismo de formação de radicais hidroxila envolve a descarga de moléculas de água adsorvidas na superfície do eletrodo. Frequentemente, esses radicais assim que formados também ficam adsorvidos na superfície do material (**Equação 1**).

Numa segunda etapa, os radicais adsorvidos podem interagir com vacância do oxigênio do óxido metálico, esta possível transição de oxigênio do radical para a estrutura do óxido gera o que é conhecido como óxido superior, MO_{x+1} , **Equação 2**.

Na presença de material orgânico em solução, pode ocorrer a combustão total do composto orgânico, R, (**Equação 3**).

Paralelamente à oxidação do composto orgânico temos a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), uma reação indesejável responsável pela perda de eficiência de corrente na oxidação de poluentes em processos eletroquímicos. Embora os trabalhos iniciais com proposta de mecanismo para a reação de desprendimento de oxigênio e compostos orgânico em eletrodos de óxidos datem da década de 1990, recentemente esse mecanismo foi revisto obtendo-se evidências experimentais através da técnica de DEMS (espectroscopia de massa eletroquímica diferencial) da formação do óxido superior [106].

O tipo de oxidante formado é função do material eletródico, é sabido que óxidos de rutênio e irídio favorecem a reação descrita em (**Equação 2**), já óxidos de chumbo e estanho formam radicais hidroxilas adsorvidos (**Equação 1**). Dependendo então, da característica do material anódico, o desprendimento de oxigênio procede por dois caminhos diferentes: oxidação de radicais hidroxila fracamente adsorvidos (**Equação 4**) ou pelo desprendimento de oxigênio a partir do óxido superior formado (**Equação 5**).

Na presença de matéria orgânica, ambas espécies reativas ($\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ ou MO_{x+1}) geram espécies menos oxidadas. Sendo assim, o material eletródico estará intimamente ligado à competição entre a oxidação do composto orgânico e a oxidação da água. Alguns materiais, com maior sobrepotencial para a RDO, acabam favorecendo a reação de interesse (combustão do composto orgânico) enquanto outros são responsáveis pelo favorecimento da oxidação da água.

Muitas vezes, a oxidação eletroquímica direta não é suficiente para mineralizar o composto de interesse, principalmente devido à competição com a RDO. Desta maneira, para se obter maior eficiência no processo eletroquímico, condições oxidantes mais fortes são necessárias, tais como a eletrogeração de espécies oxidantes como O_3 e Cl_2 . Essas condições podem ser obtidas com a alteração do material eletródico (tais como o PbO_2) ou pela mudança de eletrólito de suporte (por exemplo o NaCl).

1.6. Eletrólise em meio de cloreto e formação de compostos organoclorados

1.6.1. Mecanismo de oxidação em meio de cloreto

Sabendo-se que a remediação eletroquímica necessita de condições oxidantes mais fortes, a eletrólise em meio de cloreto de sódio se mostra como uma boa alternativa para se maximizar a eficiência de oxidação do composto orgânico utilizando-se eletrodos do tipo ADE. Considerando o grande impacto que causa na indústria eletroquímica, a eletrólise em meio de cloreto é um dos mais atrativos meios no campo da eletrocatalise. Eletrodos de óxidos, tais como os ADEs são bastante ativos para a reação de desprendimento de cloro e por isso diversos

estudos apontam características bastante vantajosas quanto à utilização desse meio na oxidação de poluentes orgânicos.

Do ponto de vista termodinâmico, a eletrólise de soluções aquosas em meio de cloreto deveria favorecer a RDO à RDCI, uma vez que o potencial reversível termodinâmico para a RDO (1,23 V) é inferior ao potencial para a RDCI (1,36 V). Entretanto, na prática, a RDCI ocorre com baixos valores de sobrepotencial, uma vez que o valor de sobrepotencial para a RDO depende fortemente do material eletródico.

Como já descrito na literatura, o mecanismo da reação de desprendimento de cloro (RDCI) em eletrodos de óxidos metálicos procede da seguinte maneira [107]:

A subsequente reação de $\text{Cl}_{2(\text{sol})}$ em solução resulta na formação de espécies de cloro reativas, tais como o ácido hipocloroso (HClO) e o hipoclorito (ClO^-), ambos responsáveis por promover oxidação mais rápida e eficiente do composto orgânico:

Entretanto, mesmo apresentando diversas vantagens, a eletrólise em meio de cloreto, além de proporcionar uma oxidação mais rápida do composto orgânico (**Equação 10**), possibilita também a formação de compostos organoclorados (RCI), como visto na **Equação 11**.

A toxicidade dos compostos organo-halogenados é algo que requer atenção e, por isso, a realização de eletrólise em meio de cloreto deve ser realizada de modo a se avaliar a possível formação desses compostos em solução.

1.6.2. Os compostos organoclorados

A presença de uma ligação Cl—C afeta as propriedades químicas de um composto orgânico e conseqüentemente seu comportamento toxicológico. De maneira geral, a introdução de um átomo de cloro em uma molécula orgânica eleva a reatividade química e biológica do composto, aumentando, então consideravelmente a toxicidade destas substâncias.

Por apresentar elevada reatividade, os compostos desta classe geralmente têm sua lipofilicidade bastante aumentada; desta maneira, favorece as interações desses compostos com enzimas, podendo promover, por exemplo, biotransformações. Acrescenta-se ainda o fato de os compostos organoclorados produzirem diversos efeitos genotóxicos, que variam de acordo com a estrutura química do composto gerado. Alguns trabalhos na literatura mostram também que esses compostos são responsáveis por diferentes efeitos mutagênicos e carcinogênicos [108].

Propriedades e características como estas fazem com que tanto a determinação quanto a quantificação desses compostos durante as eletrólises sejam de grande importância, principalmente quando é proposta uma alternativa de

tratamento de águas residuais que permite a formação desses compostos em solução. A formação de espécies organocloradas em solução durante eletrólises em meio de cloreto não tem recebido grande atenção, visto que apenas alguns trabalhos têm investigado a influência de parâmetros experimentais na formação de compostos RCI [40,109].

1.7. A análise de organo-halogenados

1.7.1. Aplicação

A análise de halogênios organicamente ligados (AOX) envolve a determinação de halogênios ligados covalentemente a compostos orgânicos em amostras aquosas, em solos, lodos etc. A análise descrita a seguir envolve especificamente o uso de um analisador de AOX para análises em águas, incluindo água para consumo humano, industrial, superficiais e residuais.

1.7.2. Princípio da análise

Amostras de água geralmente contêm concentrações bastante baixas de AOX; desta maneira, as análises envolvem uma etapa pré-analítica para concentração das amostras. No caso da análise de AOX os constituintes são concentrados em carvão ativado ou pela utilização de solventes orgânicos quando se trata de extração de material orgânico em lama, por exemplo. Para converter os compostos AOX numa forma analisável, o seguinte procedimento de análise é adotado:

Inicialmente, o material orgânico dissolvido é concentrado via adsorção em carvão ativado. Em seguida, íons nitratos são adicionados à mistura para eliminar, por um processo de competição, o cloreto inorgânico adsorvido no carvão ativado. A

seguir, o carvão ativado “carregado” com a amostra é queimado num forno a ~ 950 °C, no qual os haletos de hidrogênio, dióxido de carbono e água são formados. Após secagem dos gases originados da combustão, os haletos são determinados por microcoulometria; processo que ocorre em meio de ácido acético de acordo com a seguinte equação:

Os íons prata utilizados para a precipitação dos haletos são gerados eletroliticamente no ânodo de prata. Após conversão quantitativa dos haletos, a concentração de íons prata no eletrólito aumenta, nesse momento tem-se o ponto final da titulação, o qual pode ser determinado por meio de um par de eletrodos indicadores polarizados. A quantidade de haletos presente na amostra é quantificada utilizando-se a lei de Faraday, por meio da quantidade de carga consumida até que se tenha a conversão completa do analito.

1.7.3. Instrumentação

A **Figura 7** mostra uma representação esquemática de um equipamento utilizado na análise de compostos AOX.

Figura 7. Representação esquemática de um equipamento utilizado na análise de compostos AOX.

O instrumento para a análise de AOX consiste em um módulo para combustão, tubo de secagem, sistema pneumático, sistema para limpeza de gás, além de um computador acoplado e software para controle das funções do equipamento.

Pelo software são controlados parâmetros como:

- temperatura do forno;
- temperatura da célula coulométrica;
- a titulação (geração de íons prata, integrador de corrente e cálculo das concentrações);
- ativação da válvula solenóide;
- suprimento de energia.

O sistema pneumático é responsável por levar o gás carreador (livre de halogênios) pelo sistema de combustão via aspiração. O fluxo de oxigênio no forno é mantido entre 40 – 50 L h⁻¹. Desta maneira, o gás sai da câmara de combustão, passa pelo tubo de secagem e chega até a célula coulométrica, sendo depois eliminado.

O forno (controlado por um termostato em 950 °C) é composto basicamente por um tubo cilíndrico de quartzo. Os tubos de amostragem (tubos cilíndricos de 1 cm de altura) contendo respectivamente a lã cerâmica mais o carvão ativado com a amostra adsorvida (em detalhe na **Figura 7**) são inseridos manualmente na entrada do forno.

Os gases pirolíticos quentes contendo vapores orgânicos além de vapor de água são condensados na parte fria do tubo; por causa da elevada afinidade do ácido clorídrico com a água, esse vapor condensado pode atuar como um adsorvente e conseqüentemente interferir nas análises. Por esse motivo, os gases da combustão devem ser imediatamente secados após saírem do forno, função esta realizada pelo tubo de secagem contendo H₂SO₄.

A célula coulométrica consiste em um compartimento de capacidade para cerca de 15 – 20 mL de eletrólito de suporte (que favorece para a maior sensibilidade do equipamento) sob constante agitação magnética. Imerso nesse eletrólito está o eletrodo combinado, que é composto por um cátodo de platina (uma mini-esfera com aproximadamente 2 mm de diâmetro), dois eletrodos indicadores de prata (2 mini-esferas com aproximadamente 2 mm de diâmetro) e mais a entrada do gás (que abastece o compartimento do eletrodo com os gases pirolíticos a serem analisados).

Alguns modelos de equipamentos são compostos também por um auto-amostrador (responsável por adicionar os tubos de amostragem diretamente na câmara de combustão).

Capítulo 2

2. Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo investigar a atividade de uma série de eletrodos à base de RuO_2 e IrO_2 na oxidação do HG e suas formulações comerciais, visando estabelecer as condições em que se obtém maior eficiência nas eletrólises.

Etapas do trabalho

- A primeira parte desta investigação envolve a avaliação da influência de diferentes parâmetros (eletrólito de suporte, pH e densidade de corrente) na eletrooxidação do HG padrão.
- Numa segunda etapa do trabalho, o propósito desse estudo é a degradação de formulações comerciais do HG e avaliação da formação de espécies organo-halogenadas. Especificamente, serão investigados os efeitos da concentração de cloreto em solução, composição eletródica, densidade de corrente, assim como estudo da formação de AOX em função do tempo.

Capítulo 3

3. Material e métodos

3.1. Reagentes

Nesse trabalho foram investigadas três amostras diferentes do HG. Duas formulações comerciais, uma utilizada na atividade agrícola (Roundup[®], da empresa Monsanto), nomeado como herbicida 1; uma amostra utilizada em jardinagem (Orum[®], da empresa Dominus), nomeado como herbicida 2; e uma solução padrão (padrão secundário 95,5%, gentilmente fornecido pela empresa Fersol Indústria e Comércio Ltda) nomeado como herbicida 3.

Todos os outros reagentes utilizados são de pureza analítica e foram utilizados sem demais purificação. H₂SO₄ (Merck) e NaOH (Acros) foram utilizados para os ajustes de pH das soluções. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e purificada por um sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda- 18 mΩ cm⁻¹). O carvão ativado utilizado para as análises de AOX foi da Analytik Jena AG.

3.2. Preparação dos eletrodos de trabalho

Na **Tabela I** são apresentadas as 5 composições eletródicas com as respectivas metodologias de preparação utilizadas nesse trabalho. Maiores detalhes quanto à caracterização físico-química e eletroquímica desses eletrodos são descritos na literatura [65, 81, 85, 94,].

Tabela I: Composições eletródicas, metodologias de preparação, e temperatura de calcinação dos eletrodos utilizados nesse trabalho

Composição eletródica	Metodologia de preparação	Temperatura de calcinação / °C	Referência
Ti _{0,70} (RuO ₂) _{0,30} (Ta ₂ O ₅)	MPP	450	65
Ti/Ru _{0,30} Ti _{0,70} O ₂	MT/ISO	400	121
Ti/Ru _{0,30} Pb _{0,70} O ₂	MT/ISO	550	120
Ti/Ru _{0,30} Sn _{0,70} O ₂	MT/ISO	400	121
Ti/Ir _{0,30} Sn _{0,70} O ₂	MPP	450	122

3.2.1. Preparação dos eletrodos pelo método tradicional

Os eletrodos de composição nominal Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂, Ti/Ru_{0,30}Sn_{0,70}O₂ e Ti/Ru_{0,30}Pb_{0,70}O₂ foram preparados utilizando a metodologia MT/ISO [85, 94,]. As misturas precursoras foram obtidas, para cada composição de eletrodo, pela dissolução de quantidade apropriada de RuCl₃.nH₂O (Aldrich), TiCl₄ (Aldrich), SnCl₂.nH₂O (Merck), e PbNO₃ (Merck) em álcool isopropílico (Aldrich) (~ 0,20 mol L⁻¹).

Assumindo-se que apenas RuO₂ e TiO₂ são formados, as soluções precursoras de rutênio e titânio foram padronizadas, separadamente, por gravimetria (em triplicata). A partir de alíquotas de 1 mL de cada solução, as mesmas foram aquecidas lentamente até 100 °C, por 1 h, utilizando-se uma chapa de aquecimento. Após a completa evaporação do solvente, realizou-se a calcinação a 450 °C (mufla EDG3P-S 7000, EDG), por 4 h, sob fluxo de O₂ (5 L min⁻¹). Já as soluções de

$\text{SnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e PbNO_3 foram padronizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA-680, Shimadzo).

3.2.2. Preparação dos eletrodos pelo método MPP

3.2.2.1. Preparação da resina de rutênio

Inicialmente o $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em HCl (Merck) 1:1 (v/v). A resina precursora foi preparada pela dissolução de ácido cítrico (Merck) em etilenoglicol (Merck) a 65 °C, conforme procedimento descrito na literatura [58]. Após completa dissolução do ácido cítrico em etilenoglicol, a temperatura foi elevada a 90-95 °C. Em seguida, a solução de rutênio em HCl 1:1 foi adicionada, de acordo com a proporção em mol 1:3:10 (rutênio:ácido cítrico:etilenoglicol). Em seguida, a mistura precursora foi mantida a 85-90 °C por cerca de 3 horas para a “cura” da resina.

3.2.2.2. Preparação da resina de tântalo

A resina precursora de tântalo foi preparada mantendo-se a proporção em mol de 1:5:25 (tântalo:ácido cítrico:etilenoglicol) [65]. Após a completa dissolução do ácido cítrico em etilenoglicol a 65 °C, a solução foi aquecida até 85-90 °C e foi então adicionado o pentaetóxido de tântalo (ACROS). Após 3 horas de aquecimento e agitação tem-se a completa dissolução do tântalo e a formação da resina.

3.2.2.3. Preparação da resina de irídio

A resina de irídio foi preparada a partir da dissolução de ácido cítrico e etilenoglicol 1:1 a 65 °C, seguida pela adição de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Acros). A razão molar entre irídio e ácido cítrico foi de 1:3 [27]. Sob agitação e aquecimento foram adicionadas 25 gotas de H_2O_2 30% (Synth) para completa solubilização do sal. O

peróxido de hidrogênio tem a função de oxidar Ir^{3+} a Ir^{4+} facilitando a solubilização do sal, uma vez que a solubilidade desse último é maior do que o primeiro. Em seguida a temperatura foi elevada a 90 °C. A mistura foi mantida sob aquecimento até eliminação completa do HCl.

3.2.2.4. Síntese do citrato de estanho

O citrato de estanho foi obtido partindo-se do ácido cítrico e cloreto de estanho na proporção em mol de 1:2. A massa de cloreto foi dissolvida na solução do ácido sob agitação constante e, em seguida, foi adicionado NH_4OH (Merck) 2,0 mol L^{-1} gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3, havendo a formação de um precipitado branco. Atingido o pH desejado, a mistura foi centrifugada obtendo-se o citrato de estanho como precipitado, o qual foi lavado diversas vezes com água deionizada para retirar todo o excesso de cloreto. Em seguida, o citrato de estanho foi mantido em estufa a 70 °C por 24 horas para a secagem completa do sal.

3.2.2.5. Preparação da resina precursora de estanho

Para preparar a resina precursora de estanho, ácido cítrico e etilenoglicol foram utilizados na razão 1:1. A quantidade de citrato de estanho empregada foi a necessária para se obter a proporção de 1:3 (estanho:ácido cítrico). Primeiramente, o ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol a 65 °C sob agitação magnética. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C e nesse ponto o citrato de estanho foi adicionado. A temperatura foi rigorosamente controlada de forma a não exceder 95 °C. Após adição de todo citrato de estanho, HNO_3 (Merck) foi adicionado gota a gota até completa dissolução do sal. Observou-se um intenso

desprendimento de NO_2 e um acentuado aumento da viscosidade da solução, obtendo-se, assim, a solução precursora de estanho de cor amarelada.

3.2.2.6. Dopagem da solução precursora de Estanho com Antimônio

Uma maneira de aumentar a estabilidade eletroquímica e a condutividade dos eletrodos de SnO_2 consiste em dopá-los com antimônio. O antimônio é o dopante mais utilizado, pois sua presença não altera significativamente a estrutura cristalina do SnO_2 , o que se deve à similaridade entre os raios iônicos do Sb^{5+} (0,71 Å) e do Sn^{4+} (0,69 Å). A resina precursora de estanho foi dopada com 2,0% em mol de antimônio em relação ao número de mols de estanho. A dopagem foi realizada dissolvendo-se Sb_2O_3 (Riedel-de-Haën) na solução precursora de estanho à temperatura de 60 °C sob agitação magnética e adição de algumas gotas de HNO_3 . A solução foi aquecida até completa dissolução do Sb_2O_3 .

3.2.2.7. Padronização das resinas por gravimetria

A padronização das resinas precursoras foi realizada, em triplicata, por gravimetria. 1 g de cada resina foi precisamente pesado em um cadinho e submetido à calcinação por 3 h. Em seguida, o cadinho contendo o produto da calcinação foi deixado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, ele foi pesado até obtenção de massa constante.

As quatro resinas preparadas foram estocadas em frasco de vidro revestido com papel alumínio para evitar possível decomposição na presença luz.

3.2.3. Pré-tratamento dos suportes metálicos e deposição dos filmes

As placas de titânio metálico de 1 cm² de área (Realum Ind. Com. Ltda), previamente jateadas com gralha de aço, foram utilizadas como suportes para o preparo dos eletrodos (**Figura 8**). O processo de jateamento dos suportes tem como finalidade o aumento de sua rugosidade, possibilitando, assim, maior aderência da camada de óxido ao suporte metálico.

Figura 8. Ilustração da placa de titânio utilizada como suporte da camada de óxidos.

Após o jateamento, os suportes de titânio foram lavados com água e estocados em frasco contendo isopropanol, onde permaneceram por pelo menos dois dias para eliminação de gordura. Para a limpeza desses suportes seguiu-se o seguinte procedimento:

- Lavagem com água deionizada, exaustivamente, para eliminação do isopropanol;
- Imersão em água destilada, em ebulição, durante 30 minutos para remoção de impurezas;
- Imersão em isopropanol no sonicador por 30 minutos para remoção de impurezas orgânicas;
- Lavagem com água destilada e imersão em solução de HCl 20 % por 5 minutos, para retirar os restos de metais do processo de jateamento;

- Lavagem com água destilada e imersão em ácido oxálico (Synth) 10 %, em ebulição, durante 20 minutos para remoção da fina película de TiO_2 que se forma sobre o titânio metálico;
- E, finalmente, enxágüe com bastante água destilada.

Após esse procedimento de lavagem os suportes foram secos com corrente de ar quente e então pesados. Imediatamente após a pesagem dos suportes a deposição do óxido foi iniciada.

Deposição da camada de óxidos

A massa dos óxidos metálicos a ser depositada sobre o suporte de titânio foi calculada a fim de se obter um filme de espessura nominal de 2 μm . O cálculo da massa foi realizado considerando-se o volume da camada de óxido, as frações molares e respectivas densidades dos óxidos, utilizando-se a seguinte relação:

$$\text{Massa (g)} = \text{Volume da camada (cm}^3\text{)} \times [f_M \rho_M + f_X \rho_X] \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

Sendo: f a fração molar

ρ , a densidade do óxido.

$M = \text{RuO}_2, \text{IrO}_2$

$X = \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2, \text{SnO}_2, \text{PbO}_2$

Os valores de densidade dos óxidos utilizados foram: $\rho(\text{RuO}_2) = 6,97 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{TiO}_2) = 4,26 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{IrO}_2) = 11,7 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 8,20 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{PbO}_2) = 9,38 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{SnO}_2) = 6,95 \text{ g cm}^{-3}$ [110]. Considerando a espessura nominal dos eletrodos de 2 μm e o suporte de Ti com 1 cm^2 de área, o volume total do óxido

Parte experimental

depositado é de $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ (considerando que ambos os lados do suporte foram revestidos pelos óxidos).

Logo após o procedimento de limpeza dos suportes descrito anteriormente, iniciou-se a deposição das misturas precursoras preparadas de acordo com as proporções desejadas dos óxidos nos eletrodos. Esta deposição ocorreu por meio de pincelamento das devidas misturas nos suportes. O solvente foi evaporado por meio de uma corrente de ar quente (80°C) sendo posteriormente levados ao forno (mufla) na temperatura de calcinação adequada por 5 minutos sob fluxo contínuo de O_2 de 5 L min^{-1} . No caso da metodologia MPP uma etapa adicional se faz necessária para a polimerização da resina, na qual os eletrodos são colocados em aquecimento (estufa a 130°C) por 5 minutos antes da calcinação na mufla.

O processo de pincelamento e calcinação foi repetido até que a massa teórica desejada (**Tabela II**) fosse alcançada. Uma vez atingida a massa necessária, realizou-se a calcinação durante 1 hora, sob fluxo contínuo de O_2 de 5 L min^{-1} , para garantir a total formação dos óxidos metálicos.

Tabela II: Composições eletródicas e massas depositadas

Eletrodo	Massa teórica (mg)	Massa Experimental (mg)
$\text{Ti}_{0,70}(\text{RuO}_2)_{0,30}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$	2,88	$2,91 \pm 0,01$
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	2,64	$2,62 \pm 0,01$
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	2,00	$2,03 \pm 0,01$
$\text{Ti/Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	3,35	$3,40 \pm 0,01$
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{O}_2$	3,80	$3,84 \pm 0,01$

Uma vez depositada a camada ativa de óxidos procedeu-se à montagem dos eletrodos. O contato elétrico foi feito por meio de solda do fio de cobre em torno da haste do suporte previamente lixada. Na ponta oposta do fio, soldou-se um fio lixado de cobre com a função de promover e facilitar o contato elétrico do eletrodo com o potenciostato. Esse sistema foi colocado num tubo de vidro Pirex[®] vedado com cola de silicone, de acordo com a seguinte representação:

Figura 9. Configuração final do eletrodo de trabalho em suporte de titânio.

3.3. Célula eletroquímica e eletrodos

A **Figura 10** mostra uma representação esquemática da célula eletrolítica utilizadas nos estudos eletroquímicos de caracterização por voltametria cíclica e eletrólises. As medidas eletroquímicas foram conduzidas em sistemas aberto, utilizando uma cela eletrolítica de três compartimentos que consiste em: (i) corpo principal (50 mL de solução), (ii) dois compartimentos menores contendo os contra-eletrodos, isolados do corpo principal por meio de discos de vidro sinterizado.

Figura 10. Célula de vidro de três compartimentos utilizada nas medidas eletroquímicas.

As duas faces do eletrodo de trabalho (2 cm^2), situado na parte central da célula, ficaram expostas a dois eletrodos auxiliares de platina em espiral (15 cm). Os eletrodos auxiliares foram platinizados, galvanostaticamente, aplicando-se uma corrente de 30 mA por alguns segundos sobre os eletrodos de platina imersos em solução de ácido hexacloroplatínico (Merck).

Em todos os experimentos foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência.

3.4. Procedimento experimental

3.4.1. Caracterização composicional

A composição dos óxidos foi analisada por meio da técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss modelo: EVO 50) acoplado a um micro analisador de raios X (IXRF Systems Modelo: 500 Digital Processing). Estas análises foram realizadas sobre a superfície

dos ânodos, sendo executadas com ampliação de 100x. A intensidade do sinal de EDX utilizado na análise apresenta para esse material uma profundidade média de 2-3 μm .

3.4.2. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

O estudo de caracterização voltamétrica foi realizado em um potenciostato/galvanostato Eco Chemie modelo AUTOLAB (PGSTAT30). A primeira etapa dos estudos com os eletrodos de óxidos binários foi verificar se os mesmos mostram-se estáveis durante o registro de voltamogramas cíclicos. Foram registrados 50 ciclos a uma velocidade de varredura, v , igual a 50 mV s^{-1} , em solução de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-3} , pH 3, cobrindo o intervalo de potencial contido entre + 0,1 e + 1,1 V vs. ECS. Normalmente, nesse intervalo de potencial, situado antes do início da reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, (limite catódico) e da RDO (limite anódico), apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais dos óxidos ativos são observadas [61].

Curvas voltamétricas foram realizadas também na presença e na ausência dos diferentes herbicidas utilizados cobrindo o intervalo de potencial entre + 0,1 e + 1,1 V vs. ECS.

Finalmente, a carga anódica do eletrodo (q_a^*) foi determinada mediante a integração das curvas corrente vs. potencial no intervalo de + 0,1 e + 1,1 V vs. ECS. Esse parâmetro representativo mostra o número de sítios ativos do eletrodo, ou seja, um indicativo da área eletroquimicamente ativa do material. A carga voltamétrica dos ânodos foi determinada também para avaliar a estabilidade dos mesmos antes da realização das eletrólises, para isso registrou-se voltamogramas cíclicos antes e após cada série de experimento.

3.4.3. Eletrólises

Os experimentos de eletrólise foram realizados em potenciostato/galvanostato (Solartron 1480 Multistat) no modo galvanostático. Inicialmente as eletrólises foram feitas utilizando-se a amostra do herbicida padrão em meio de Na_2SO_4 e pH 3, a concentração do herbicida foi mantida em 1000 mg L^{-1} . Nesta etapa avaliou-se o efeito dos seguintes parâmetros:

- composição eletródica;
- densidade de corrente;
- tempo de eletrólise;
- pH.

Na tentativa de se encontrar condições em que se tenha maior eficiência na remoção do HG, procedeu-se com eletrólises em meio de cloreto de sódio avaliando-se também os parâmetros experimentais já citados acima.

A seguir, foram realizadas as eletrólises das diferentes formulações comerciais que utilizam como princípio ativo o HG.

Finalmente, foram realizados estudos em função da formação dos compostos organoclorados em função dos seguintes parâmetros:

- composição eletródica;
- diferentes formulações de herbicidas;
- concentração de NaCl ;
- estudo em função do tempo;
- estudo em função da densidade de corrente.

Em todos os experimentos de eletrólise a força iônica das soluções foi mantida constante ($\mu = 1,5$) ajustando-se as concentrações de Na_2SO_4 (Aldrich) e NaCl (Aldrich).

3.4.4. Análise do HG

A estrutura química do HG não apresenta um grupo cromóforo, por esse motivo sua determinação espectroscópica tem que ser realizada após reações de derivatização. Nesse trabalho, a remoção do HG foi determinada por duas diferentes metodologias. A primeira delas consiste na reação entre o HG com ninidrina (Merck) na presença de molibdato de sódio (Merck), como catalisador, a $100\text{ }^\circ\text{C}$; esta reação tem como produto um composto de coloração roxa com pico de absorção em 570 nm (**Figura 11**) [111].

Figura 11. Reação entre ninidrina e o HG, e espectros de absorbância antes e após a reação de derivatização. (—) = Composto derivatizado, (- - -) = solução do HG.

A segunda possibilidade consiste em avaliar a degradação do HG pela reação de nitrosação do herbicida em meio ácido; a reação se processa pela adição de nitrito de sódio (Synth) em meio de ácido clorídrico pH 1, o produto desta reação (nitrosamina do glifosato) é um composto espectrofotometricamente ativo em 243 nm, que pode ser determinado por espectrofotometria (**Figura 12**) [112].

Figura 12. Reação de nitrosação do HG e espectro de absorbância após a reação de derivatização.

3.4.5. Mineralização do herbicida glifosato

A mineralização do HG e suas formulações foi acompanhada por três diferentes técnicas analíticas, a liberação de íons fosfato (específica para o HG), o carbono orgânico total (nas análises em que não se utilizou cloreto como eletrólito de

suporte), COT, e a demanda química de oxigênio (DQO) utilizada nas análises em meio de cloreto.

3.4.5.1. Liberação de íons fosfato

Como mostrado na **Equação 13**, a oxidação completa do HG produz íons PO_4^{-3} como um dos produtos finais de degradação [113].

Por esse motivo, a liberação de íons fosfato é um bom indicativo da mineralização completa desse herbicida. A determinação de íons fosfato após as eletrólises foi realizada colorimetricamente pelo método do azul de molibdênio [114]. A análise consiste na reação entre molibdato de sódio (Merck) e cloreto de estanho (Merck) com íons fosfato, em meio de ácido sulfúrico concentrado. O limite de detecção foi 0,01 mg L⁻¹. As medidas de UV-vis foram feitas em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 Conc spectrophotometer.

3.4.5.2. Análise de carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total medido é definido como a soma de todos os carbonos presentes no composto orgânico. As medidas de COT foram realizadas com o analisador da Shimadzu TOC-V_{CPN}. Para estas análises utilizou-se o método do CONP (carbono orgânico não purgável). Nesse método, tem-se primeiramente a acidificação da amostra seguido de borbulhamento com O₂ ultra puro (O₂ 6.0, White Martins Praxair Inc.), processo que elimina possível carbono inorgânico presente na amostra orgânica. A amostra é então aspirada por uma seringa e levada até a

câmara de combustão (680 °C) que contém um catalisador de platina onde ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. A seguir, o CO₂ passa por um desumidificador chegando ao detector de infravermelho não dispersivo que faz a determinação do carbono presente na amostra

A quantificação do COT foi feita por meio de uma curva de calibração empregando-se um padrão de biftalato de potássio (Merck) previamente seco em estufa (110 °C) por 1 h.

3.4.5.3. Análise de demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada de acordo com o método colorimétrico de refluxo fechado [114]. De acordo com esse método, após a digestão da amostra, os íons dicromato (Cr₂O₇⁻²) oxidam todo o material orgânico presente na amostra. Isto resulta na alteração do estado de oxidação do Cr (VI) para Cr (III). Estas duas espécies absorvem na região visível do espectro, sendo que o íon Cr₂O₇⁻² absorve fortemente em 400 nm (região na qual o íon Cr (III) possui baixa absorção), enquanto o Cr (III) absorve fortemente em 600 nm (região na qual o íon Cr₂O₇⁻² possui absorção praticamente nula).

Para valores de DQO entre 100 e 900 mg O₂ L⁻¹, o aumento na região de 600 nm é utilizado para se determinar a quantidade de material orgânico, valores inferiores a 100 mg O₂ L⁻¹ são determinados geralmente pela diminuição da banda de absorção do íon Cr₂O₇⁻² em 420 nm.

O principal interferente da análise de DQO é o íon cloreto, esse elemento reage com íons prata (da solução digestora) inibindo o efeito catalítico desse último; desta maneira, a interferência desse íon é eliminada pela adição de HgSO₄ na proporção 10:1 HgSO₄:Cl⁻.

A solução digestora foi feita pela dissolução de 10,2 g de $K_2Cr_2O_7$ (Merck) previamente seco em estufa (150 °C) por 2 h em 500 mL de água. Em seguida, adicionou-se 167 mL de H_2SO_4 e 33,3 g de $HgSO_4$ (Merck) diluindo para um volume total de 1 L. A solução ácida foi preparada pela dissolução de Ag_2SO_4 (Merck) em H_2SO_4 na proporção 5,5 g Ag_2SO_4 :1 Kg H_2SO_4 .

Com quantidades apropriadas das soluções ácidas e digestoras, as amostras foram então preparadas e digeridas durante 1 h. Após resfriamento das mesmas, a quantidade de material orgânico em cada amostra foi avaliada pelo aumento das bandas de absorção em 600 nm. A quantificação da DQO foi realizada por meio de uma curva de calibração feita com um padrão analítico de DQO, o hidrogenoftalato de potássio (Merck).

3.4.6. Eficiência de corrente

O efeito da densidade de corrente foi avaliado determinando-se a eficiência de corrente instantânea (ECI) durante a oxidação eletroquímica [113]. Considerando que durante a incineração eletroquímica duas reações paralelas (oxidação do composto orgânico e RDO) ocorrem, a ECI é definida como a fração de corrente utilizada para oxidar o composto orgânico. A ECI foi determinada considerando os valores de demanda química de oxigênio (DQO) das soluções antes e após as eletrólises, utilizando-se a seguinte relação:

$$ECI = \frac{FV}{8I} \frac{[(DQO)_t - (DQO)_{t + \Delta t}]}{\Delta t} \quad (14)$$

Onde F é a constante de Faraday (C mol^{-1}), V é o volume de eletrólito (m^3), I é a corrente aplicada (A), $(\text{DQO})_t$ e $(\text{DQO})_{t + \Delta t}$ correspondem às demandas químicas de oxigênio ($\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$) no tempo t e $t + \Delta t$ (s) respectivamente.

3.4.7. Análises de espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Uma vez que se utilizou chumbo em uma das composições eletródicas, é de fundamental importância que se analise qualquer possibilidade de dissolução desse material em solução. Desta maneira, a solução de eletrólito de suporte foi analisada por (ICP-MS) ao final da eletrólise para confirmar esta eventual possibilidade. As análises de ICP-MS foram feitas utilizando-se um ELAN DRC-II Perkin Elmer Sciex. Esta etapa é realizada no Laboratório do Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior da FCFRP-USP. Na **Tabela III** são apresentados os parâmetros primários da análise de ICP-MS.

Tabela III: Parâmetros primários utilizados na análise de ICP-MS

Parâmetro	Valor
Fluxo de gás no nebulizador	0,55 L .min ⁻¹
Voltagem das lentes	8,5 Volt
Potência da radiofrequência do ICP	1000 Watts
Sweeps	20
Leituras	1
Replicatas	3
Dwell Time	50ms
Scan Mode	Peak Hopping
Integration time	1000ms
Detector	Modo dual

3.4.8. Análise de AOX

As análises de AOX foram realizadas utilizando-se o analisador multi X 2000 (Analytika Jena, Germany) utilizando o método da agitação. Esse analisador permite a determinação direta de organoclorados adsorvidos em carvão ativado em solução aquosa com conteúdo superior a 10 µg L⁻¹, sendo que a amostra a ser analisada deve satisfazer algumas condições, tais como:

- COT deve ser menor que 10 mg L⁻¹;
- A quantidade de cloreto inorgânico deve ser menor do que 1 g L⁻¹;
- Os resíduos de espécies oxidantes (ClO₃⁻, Cl₂ etc.) foram removidos pela adição de sulfito de sódio (Backer) antes das análises.

Parte experimental

Num frasco Erlenmeyer são adicionados 100 mL de amostra, 5mL de solução de nitrato de sódio (Backer) 17 g L^{-1} , 1 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ (Merck) e 50 mg de carvão ativado. Esta mistura permanece em agitação (80 rpm) durante 1 h. Esse carvão ativado “carregado” com compostos organoclorados é então lavado com uma porção de pelo menos 25 mL de nitrato de sódio $0,85 \text{ g L}^{-1}$ (para eliminar possíveis resíduos de cloreto inorgânico adsorvidos no carvão ativado). A seguir esse carvão é filtrado diretamente no tubo de amostragem para ser analisado.

Todos os experimentos foram realizados a $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e em duplicata, sendo que os resultados a serem apresentados são resultados médios das medidas realizadas.

Capítulo 4

4. Resultados e discussão

4.1. Estudo de caracterização composicional

Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX)

As composições dos filmes de óxidos foram determinadas por meio da técnica de EDX, as análises foram realizadas com amostras de eletrodos recém preparados, com todas as composições eletródicas, sem qualquer contato prévio com solução de eletrólito de suporte. A **Tabela IV** mostra o resultado obtido pela análise global por EDX ($A \sim 1,7 \text{ mm}^2$) com ampliação de 100x para todas as composições eletródicas investigadas, sendo apresentadas as composições nominais e as experimentais obtidas.

Tabela IV: porcentagens atômicas nominais e experimentais obtidas por EDX para as diferentes composições eletródicas estudadas

Composição	% nominal	% experimental	% nominal	% experimental
	M	M	X	X
Ti _{0,7} (RuO ₂) _{0,3} Ta ₂ O ₅	70	69	30	31
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	30	29	70	71
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	30	35	70	65
Ti/Ru _{0,3} Pb _{0,7} O ₂	30	45	70	55
Ti/Ir _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	30	32	70	68

M = Ru, Ir ; X = Ta, Sn, Ti, Pb

As análises de EDX foram realizadas também em pontos aleatórios sobre os filmes e apresentaram uma excelente relação entre a composição nominal e experimental demonstrando que não ocorre segregação dos metais em regiões preferenciais, isto é, observa-se uma distribuição homogênea dos óxidos metálicos. Os dados experimentais apresentados quanto às composições dos eletrodos mostram uma excelente correlação entre os valores nominais teóricos e os obtidos experimentalmente. Esses resultados demonstram que o método de decomposição térmica de sais precursores, seja utilizando-se a metodologia MT/ISO como a MPP, mostra-se apropriado para o preparo dos filmes de óxidos, controlando de maneira eficiente a estequiometria dos eletrodos sem que ocorram perdas durante o processo de calcinação. A exceção se dá para a composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{O}_2$, devido a insolubilidade do cloreto de chumbo (formado na preparação da mistura das soluções precursoras) observa-se uma discordância razoável entre os resultados obtidos experimentalmente com os valores nominais. Algumas tentativas foram feitas para contornar esse problema, porém, em vista dos resultados preliminares de eletrólise obtido com esse material, optou-se pela utilização da composição obtida.

4.2. Estudos de caracterização eletroquímica

4.2.1. Condicionamento eletroquímico

Após definidos os limites anódicos e catódicos para cada material, todas as composições eletródicas foram submetidas ao condicionamento eletroquímico com o intuito de avaliar a estabilidade dos eletrodos recém preparados. Inicialmente, procedeu-se com o condicionamento por voltametria cíclica por meio do registro de 50 ciclos sucessivos no intervalo de 0,2 a 1,1 V vs. ECS. Após esse tratamento, verifica-se um ligeiro aumento na carga voltamétrica dos ânodos, porém, ainda se

faz necessário a realização de um condicionamento que forneça maior estabilidade ao material recém preparado, além de garantir que a área eletroquimicamente ativa dos mesmos seja mantida sem qualquer variação durante as eletrólises.

O procedimento conhecido como condicionamento acelerado, consiste em submeter os eletrodos, recém preparados, a altas densidades de corrente. Em tal procedimento, aplicou-se uma corrente de 50 mA cm^{-2} em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ durante 1 h em todos os eletrodos investigados, a fim de simular as condições experimentais de eletrólise. A **Figura 13** apresenta os voltamogramas cíclicos representativos antes e após a realização do condicionamento.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos representativos antes (—) e após (---) a realização do condicionamento eletroquímico. Composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).

Durante o condicionamento eletroquímico acelerado, observou-se intensa liberação de oxigênio proporcionado pela densidade de corrente aplicada. Esse

processo é responsável tanto pela hidratação dos sítios ativos mais internos da camada de óxidos, como pelo aumento do número de defeitos na microestrutura devido à erosão mecânica provocada pelo desprendimento de oxigênio; conseqüentemente, após tal procedimento, um aumento significativo na área eletroquimicamente ativa dos ânodos é observado.

4.2.2. Caracterização voltamétrica dos ânodos na ausência do substrato orgânico

Uma vez realizado o condicionamento eletroquímico, foi feita a caracterização voltamétrica dos ânodos de trabalho. A **Figura 14** mostra o perfil dos voltamogramas obtidos para as diferentes composições eletródicas em solução de Na_2SO_4 , pH 3.

Figura 14. Voltamogramas cíclicos em função da composição anódica. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH = 3).

O comportamento voltamétrico observado para esses eletrodos mostra-se típico de óxidos metálicos preparados por decomposição térmica. Descrições detalhadas desses voltamogramas são discutidas na literatura [57, 65, 81, 85, 94], de forma geral, os limites correspondem ao intervalo de potencial no qual se observam apenas o carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox no estado sólido dos diferentes óxidos, destacando-se as seguintes regiões:

- Região de ~ 0,4 a 0,9 V vs. ECS: Ru (III)/Ru(IV) e Ir (III)/Ir(IV)

- Região de ~ 0,8 a 0,9 V vs. ECS: Ru (IV)/Ru(VI)

- Região de desprendimento de oxigênio > 1,0 V vs. ECS:

Uma comparação entre esses voltamogramas indica que mudanças na composição dos óxidos promovem um ligeiro deslocamento no início da RDO; sendo que as composições $\text{Ti}_{0,70}(\text{RuO}_2)_{0,30}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$, $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$, e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ mostram-se as mais ativas para o desprendimento de oxigênio. As composições $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ apresentam os maiores valores de sobrepotencial para a oxidação da H_2O , com um deslocamento da RDO de aproximadamente 90 mV para valores mais positivos em relação às demais composições.

4.2.3. Caracterização voltamétrica na presença do HG

Na tentativa de se determinar o potencial de oxidação das diferentes formulações de herbicidas utilizados, voltamogramas cíclicos foram registrados para todas as composições eletródicas na presença e na ausência dos substratos orgânicos.

A **Figura 15** mostra os voltamogramas cíclicos representativos obtidos para as diferentes formulações de herbicidas (1000 mg L^{-1}) em meio de Na_2SO_4 , pH 3. Como pode ser observado, nenhum dos herbicidas utilizados nesse trabalho se mostra eletroativo na janela de potencial dos eletrodos de óxidos utilizados. A oxidação desses compostos fica encoberta pela RDO, a qual se mostra como a maior dificuldade inerente ao processo eletroquímico de oxidação de compostos orgânicos.

Figura 15. Voltamogramas cíclicos representativos em função das diferentes formulações de herbicidas (1000 mg L^{-1}) utilizados. Composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).

Uma série de voltamogramas cíclicos em elevadas concentrações do herbicida (**Figura 16**) foi registrada na tentativa de se obter um sinal de oxidação. Entretanto, mesmo em altas concentrações do composto orgânico, o mesmo não se mostra eletroativo com os ânodos utilizados.

Figura 16. Voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações do HG padrão. Composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).

Uma vez que a maioria dos compostos orgânicos estudados em processo eletroquímicos de oxidação apresenta potencial de oxidação na região de desprendimento de oxigênio, a caracterização por voltametria cíclica mostra que a competição entre a oxidação do composto orgânico e a RDO é responsável por diminuir significativamente a eficiência de degradação do processo eletroquímico.

4.2.4. Área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de trabalho

A carga voltamétrica representa a soma das transições redox superficiais do estado sólido além do carregamento da dupla camada elétrica, sendo que este último é responsável por uma pequena contribuição para a soma da corrente total dos ânodos. De maneira geral, pode-se dizer que a carga voltamétrica mede a quantidade de prótons trocada na solução:

Portanto, a integração do voltamograma cíclico pode ser tomada como uma medida representativa do número de sítios ativos do agente catalisador (Ru e Ir) exposto à solução e, por conseguinte, a carga pode ser tomada como sendo proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa desses ânodos [115]. A carga anódica (q_a^*) das diferentes composições foi estimada integrando-se as curvas voltamétricas no domínio da região entre 0,1 e 0,9 V vs. ECS. A carga obtida é apresentada na **Tabela V**.

Tabela V: Carga anódica (q_a^*) obtida para os eletrodos a base de RuO_2 e IrO_2 em meio de Na_2SO_4 ($\mu = 1,5$, $\text{pH} = 3$)

Composição eletródica	$q_a^* / \text{mC cm}^{-2}$
$\text{Ti}_{0,70}(\text{RuO}_2)_{0,30}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$	32,1
$\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$	29,7
$\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$	26,6
$\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$	19,8
$\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$	12,6

Características como maior rugosidade, porosidade, tamanho e distribuição dos microcristalitos de algumas composições em relação a outras são as principais responsáveis pelo comportamento obtido na **Tabela V**. Além disso, acrescenta-se que a área eletroquimicamente ativa mostra uma grande dependência com a composição dos óxidos metálicos. Observa-se que, para a mesma quantidade de óxidos ativos (RuO_2 e IrO_2), a introdução de óxido de estanho promove um aumento na área eletroquimicamente ativa, tal fato é explicado devido a uma melhor distribuição dos microcristalitos na superfície do material eletródico [57]. Como esperado, uma maior quantidade de rutênio na composição dos óxidos (70 %) também proporciona um aumento na área ativa do eletrodo, estudos prévios desse material por difração de raios X revelaram que um menor tamanho dos cristalitos explica os grandes valores de carga para esta composição.

4.3. Eletrólises

Estabelecimento das condições ideais de eletrólise para o HG

Visando encontrar condições em que se obtém maior eficiência nas eletrólises, a primeira etapa do trabalho consistiu na realização de eletrólises em diferentes condições experimentais. Nesta etapa foi utilizada apenas a amostra padrão do HG, sendo avaliada a influência de parâmetros como: composição eletródica, pH, densidade de corrente e por fim o eletrólito de suporte.

4.3.1. Acompanhamento da degradação do princípio ativo do HG

Inicialmente, foram avaliadas duas diferentes técnicas para determinação do princípio ativo do HG. Para isso, foram realizadas eletrólises preliminares da amostra padrão do HG (1000 mg L^{-1}) nas diferentes composições eletródicas. A **Figura 17**

mostra os valores de remoção do HG (utilizando-se as duas técnicas espectroscopia de determinação do princípio ativo) em função da composição eletródica após 4 h de eletrólise a 50 mA cm^{-2} , em meio de Na_2SO_4 , pH 3.

Figura 17. % de remoção do HG padrão nas diferentes composições eletródicas. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3). Derivatização com ninidrina (à esquerda) e nitrosação (à direita).

Como pode ser observado, os dois métodos de determinação realizados por meio da derivatização do HG (reação com ninidrina e nitrosação) forneceram exatamente os mesmos valores de degradação; por esta razão, os resultados que serão apresentados nos próximos capítulos desse trabalho referem-se apenas à determinação utilizando-se a reação de nitrosação.

Acrescenta-se ainda que os resultados da **Figura 17** já mostram uma relação estreita entre composição eletródica e eficiência de remoção do HG; sendo que a composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ apresenta os maiores valores de remoção do herbicida. Resultados esses que serão discutidos a seguir.

4.3.2. Degradação do HG e ECI em função da composição eletródica

Uma vez estabelecido o método para quantificar o princípio ativo do HG, avaliou-se a influência da composição eletródica na taxa de degradação do HG. A **Figura 18** apresenta o perfil de degradação da amostra padrão do HG (1000 mg L^{-1}) obtido por meio de determinação de COT e liberação de íons fosfato. Além desses, a eficiência de corrente instantânea em função da composição anódica também é apresentada. A densidade de corrente foi mantida constante em 50 mA cm^{-2} por 4 h em meio de Na_2SO_4 , pH 3.

Figura 18. Eficiência de eletrólise em função da composição eletródica. ■ = ECI, ■ = liberação de íons fosfato, □ = remoção de COT e, ≡ = remoção do HG. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3). Concentração inicial do HG = 1000 mg L^{-1} .

Observa-se que após 4 horas de eletrólise, a influência da composição eletródica na taxa de degradação se mostra bastante significativa. Para as

composições mais eficientes, $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, a remoção do HG alcança valores na ordem de 32% e 24% respectivamente. Para as composições menos eficientes, $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ir}_{0,70}(\text{RuO}_2)_{0,30}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ e $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$, apenas 12%, 8% e 6% do material de partida é oxidado respectivamente.

A taxa de mineralização obtida para esses ânodos em meio de Na_2SO_4 mostra-se bastante baixa; sendo que para a composição mais eficiente, $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, a remoção de COT chega apenas a 24%. Os dados de ECI nestas condições conseqüentemente também são bastante baixos (inferiores a 5 %), indicando que a RDO é uma reação paralela que deve ser bastante considerada em processos eletroquímicos. Análise da **Figura 18** mostra que o comportamento da oxidação do HG para os diferentes ânodos mantém-se no perfil da ECI, com o melhor desempenho sendo obtido com o ânodo $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$.

Pode-se concluir ainda a partir do gráfico da **Figura 18** que existe uma excelente concordância entre os resultados de mineralização obtidos pelos dois diferentes métodos, liberação de íons fosfato e COT. Entretanto, os valores de degradação obtidos por estas duas análises são menores que àqueles obtidos pelo método espectrofotométrico, isto é, remoção do princípio ativo do HG. Considerando-se que esses três métodos são sensíveis e confiáveis, pode-se inferir que alguns subprodutos, além de CO_2 e PO_4^{3-} , também estão sendo formados. A **Figura 19** apresenta o mecanismo de degradação previamente proposto para o HG em solos.

Figura 19. Provável mecanismo para a degradação do HG. (1) = HG, (2) = sarcosina e (3) = AMPA.

De acordo com investigações prévias utilizando microorganismos, os principais intermediários formados são o AMPA e a sarcosina (n-metilglicina) [116]. A formação destas espécies deve então explicar o comportamento observado durante as eletrólises: a diferença entre os resultados de remoção do HG e os resultados de mineralização é uma clara indicação da formação de espécies parcialmente oxidadas.

A Tabela VI ilustra outro fato bastante interessante obtido da **Figura 18**, nesta tabela são mostrados os valores de mineralização para cada composição além da porcentagem total dos principais subprodutos formados ao final do tratamento. Observa-se uma dependência entre a composição eletródica e a quantidade de subprodutos formados após as eletrólises.

Tabela VI: taxa de mineralização e quantidade de subprodutos formados ao final das eletrólises em função da composição eletródica

Composição eletródica	% mineralização	% de subprodutos em solução
Ti/Ir _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	24	8
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	15	9
Ti/ _{0,7} (RuO ₂) _{0,3} (Ta ₂ O ₅)	12	0
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	5	3
Ti/Ru _{0,3} Pb _{0,7} O ₂	3	3

Comparando-se os valores de remoção do princípio ativo do HG com os valores de mineralização, observa-se que a quantidade de subprodutos mostra-se diferente para cada material. A composição Ti/_{0,7}(RuO₂)_{0,3}(Ta₂O₅) embora não apresente valores satisfatórios de mineralização não forma subprodutos em solução, indicando que esse material é capaz de levar até a mineralização total do HG; já as composições mais eficientes para a mineração do composto orgânico geram maiores quantidades de subprodutos. Esse comportamento é muito interessante pois há indicações que subprodutos de oxidação do HG (AMPA) apresenta maior toxicidade em relação ao próprio material de partida. Uma vez estabelecida a real toxicidade para todos os compostos investigados, pode-se também ter uma idéia de como cada material irá influenciar no aumento ou diminuição da toxicidade das soluções ao final das eletrólises.

Para avaliar o comportamento de degradação do HG em função do tempo foram realizadas eletrólises nas diferentes composições eletródicas por 12 h em meio de Na₂SO₄, pH 3, a 50 mA cm⁻² (**Figura 20**).

Figura 20. Mineralização do HG em função do tempo de eletrólise para as diferentes composições eletródicas avaliadas. $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ (Na_2SO_4 , pH 3).

Os resultados da degradação do HG em função do tempo mostraram que após 12 h de eletrólise, a influência da composição na oxidação do HG apresenta o mesmo comportamento observado em 4 horas de tratamento eletroquímico. Esses dados também confirmam que a remoção do HG ainda é baixa mesmo após longo tempo de tratamento. Para a composição mais eficiente, $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, a oxidação total do HG a CO_2 chega apenas a 43% após 12 h de eletrólise a 50 mA cm^{-2} .

A partir da investigação da degradação do HG em função da composição eletródica, verifica-se que o tratamento eletroquímico de oxidação de compostos orgânicos na ausência de cloreto fornece baixos valores de oxidação e conseqüentemente uma eficiência de corrente bastante pequena para todos os materiais avaliados. A baixa eficiência desse processo, nas condições avaliadas, pode ser compreendida com base no mecanismo de oxidação de compostos

orgânicos [90]. Para eletrodos do tipo ADE, os radicais hidroxila estão fortemente ligados à superfície do eletrodo, e eventualmente levam a oxidação indireta do composto orgânico via formação/decomposição de óxidos superiores. Sabe-se ainda, que a reação de oxidação de compostos orgânicos está em contínua competição com a RDO, e desta maneira, o poder de oxidação de um ânodo está diretamente relacionado ao seu sobrepotencial para esta reação. Os resultados quanto à influência da composição eletródica na ausência de cloreto mostra que as composições $\text{Ti}_{0,7}(\text{RuO}_2)_{0,3}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$, $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, e $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$ são as mais ativas para a RDO dentre os materiais avaliados; e por isso, mostram as menores taxas de remoção do composto orgânico. Em contra partida, a maior eficiência das composições $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ na remoção do contaminante se deve principalmente ao seus maiores sobrepotenciais para a reação paralela, a RDO.

4.3.3. Eficiência do material eletródico

Curvas cronopotenciométricas

Tendo em vista que no tratamento eletroquímico de poluentes orgânicos utilizando-se eletrodos de óxidos metálicos, a RDO está sempre em competição com a oxidação do composto orgânico, uma boa maneira de predizer a eficiência de uma composição eletródica em relação à outra é a análise de suas curvas potenciométricas na ausência do composto orgânico. A variação do potencial em função do tempo dos diferentes ânodos estudados em meio de Na_2SO_4 , pH 3, é apresentada na **Figura 21**.

Figura 21. Curvas cronopotenciométricas para todas as composições eletródicas estudadas.

Como pode ser observado pela **Figura 21**, as composições $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ apresentam os maiores valores de sobrepotencial para a RDO, em relação às demais composições. Não é de se estranhar, então, que tais composições são as que apresentam também maior taxa de degradação do HG. Entretanto, deve-se ficar atento ao fato de que características intrínsecas (como o número de sítios ativos) precisam ser consideradas para se avaliar a eficiência total de cada composição na eletrooxidação de compostos orgânicos.

Remoção do HG normalizada pela área

Na tentativa de se obter um critério útil para julgar a eficiência real intrínseca dos diferentes materiais investigados, deve-se eliminar as contribuições devido às diferentes áreas ativas de cada composição. Esse método consiste na divisão do

valor de remoção do HG encontrada para cada eletrodo pela sua respectiva área ativa (q_a^*). A **Figura 22** apresenta os resultados obtidos para a remoção do HG normalizada e não-normalizada em função da composição nominal.

Figura 22. ■ = Remoção do HG, e ■ = Remoção do HG normalizada em função da composição anódica. $t = 4$ h, $i = 50$ mA cm⁻², $\mu = 1,5$ (Na₂SO₄, pH 3). Concentração inicial do HG = 1000 mg L⁻¹.

A análise da **Figura 22** mostra que a contribuição dada pela área ativa de cada eletrodo é um fator importante quando se considera a eficiência total de degradação do composto orgânico. Uma vez removido o efeito da área do eletrodo, a composição Ti/Ru_{0.30}Ti_{0.70}O₂ apresenta a mesma eficiência intrínseca da composição Ti/Ir_{0.30}Sn_{0.70}O₂, indicando que o eletrodo Ti/Ru_{0.30}Ti_{0.70}O₂ possui uma eficiência intrínseca maior do que este último. Comportamento semelhante é observado para a composição Ti/Ru_{0.30}Pb_{0.70}O₂, que apesar de ser a menos eficiente

na remoção do HG, apresenta maior eficiência intrínseca em relação às composições $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{0,70}(\text{RuO}_2)_{0,30}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$.

A discussão sobre a eficiência intrínseca de cada composição eletródica aponta algumas características interessantes dos diferentes materiais investigados, entretanto, cabe ressaltar o fato de que a indústria eletroquímica está interessada numa situação prática global de utilização desses materiais, isto é, grande atenção deve ser dada à taxa de degradação total de cada material. Acrescenta-se ainda, que a discussão quanto à possibilidade de uma aplicação em larga escala para materiais eletródicos engloba, além da atividade catalítica dos materiais, outros fatores como tempo de vida, estabilidade mecânica e custos dos eletrodos [61].

4.3.4. Efeito do pH da solução

Na tentativa de obter-se maiores taxas de degradação, o efeito do pH inicial da solução na degradação do HG foi avaliado. Nesse estudo foram realizadas eletrólises utilizando-se o material mais ativo ($\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$) operando-se a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . O efeito do pH foi avaliado na faixa de 2 - 11 em meio de Na_2SO_4 , $\mu = 1,5$, com a concentração do HG padrão mantida em 1000 mg L^{-1} . A **Figura 23** mostra que após 4 h de eletrólise, a taxa de degradação do HG é maior em condições ácidas.

Figura 23. Eficiência de eletrólise em função do pH para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. ■ = Remoção do HG; ○ = Remoção de COT; ● = Liberação de íons fosfato. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$.

Comportamento semelhante a esse para a degradação do HG, em baixos valores de pH, são encontrados na literatura [17]. Esse resultado pode ser explicado, uma vez que alguns trabalhos mostram que a principal reação paralela do processo eletroquímico, a RDO, é cineticamente favorecida em pH alcalino [117]. Desta maneira, em baixos valores de pH tem-se uma diminuição do desprendimento de oxigênio, o que favorece a reação de interesse, isto é, a oxidação do composto orgânico.

Considerando-se as diferentes formas iônicas do HG, pode-se questionar uma possível relação entre a forma iônica desse herbicida e a taxa de degradação do mesmo. Como mostra a **Figura 24**, o HG apresenta diferentes valores de pK_a .

Figura 24. As diferentes formas iônicas do HG e seus respectivos valores de pK_a .

O glifosato é um ácido forte, como pode ser visto, um aumento no pH da solução deveria aumentar a taxa de degradação do mesmo em solução, uma vez que em pH básicos são formadas espécies mais fáceis de serem oxidadas. Observando valores maiores de oxidação do HG em condições ácidas (**Figura 23**), pode-se concluir que a reação paralela indesejável (RDO) é favorecida em elevados valores de pH, e conseqüentemente diminui a eficiência de corrente do processo.

Foram realizadas também, medidas do pH das soluções ao final das eletrólises. Observou-se que após 4 h de tratamento eletroquímico, têm-se uma diminuição do pH de todas as soluções analisadas, com os valores de pH variando de 2 – 3. Esses resultados corroboram com o fato da grande perda de eficiência que a RDO proporciona ao processo eletroquímico. Como pode ser visto pela **Equação 4**, a reação de desprendimento de oxigênio libera prótons em solução e, desta maneira, ao final da eletrólise temos um abaixamento do pH inicial das soluções devido a esta reação.

4.3.5. Efeito do eletrólito de suporte

4.3.5.1. Efeito da concentração de cloreto em solução

Para investigar a influência da concentração inicial do íon cloreto na oxidação indireta do HG via geração de espécies ativas de cloro, utilizou-se a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ na eletrólise do HG (1000 mg L^{-1}) por 4 h. Esses experimentos foram realizados em pH 3 aplicando-se 50 mA cm^{-2} . Investigou-se o efeito da concentração de cloreto na faixa de 200 a 3500 mg L^{-1} . Na **Figura 25** são apresentados os resultados de remoção do HG além da liberação de íons fosfato em diferentes concentrações de NaCl.

Figura 25. Efeito da concentração de cloreto na oxidação indireta do HG para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. • = Remoção do HG; ■ = Liberação de íons fosfato. $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3).

A **Figura 25** mostra que o aumento da concentração de cloreto favorece significativamente a oxidação do HG e a mineralização do composto orgânico a CO_2 .

Mesmo em baixas concentrações de NaCl (220 mg L^{-1}), já se observa um aumento significativo (42% de liberação de íons PO_4^{-3} e 53% de remoção do HG) na taxa de degradação do herbicida. Para a concentração mais eficiente de cloreto (2662 mg L^{-1}), chega-se a 91% de liberação de íons PO_4^{-3} . Observa-se também que a eficiência de remoção do herbicida diminui em concentrações superiores a 3000 mg/L . Esta diminuição na taxa de degradação pode ser entendida considerando que um aumento no desprendimento de cloro pode sobressair-se à formação das espécies oxidantes (HClO , ClO^-) [107]. Outra possibilidade é a formação da espécie clorato (ClO_3^-), favorecida em altas densidades de corrente e elevadas concentrações de cloreto em solução.

Mais uma vez, os resultados mostram que existe uma diferença entre a liberação de íons fosfato e a remoção do HG, que agora em meio de cloreto, poderia ser relacionada à formação de espécies AOX. Para investigar esta possibilidade, análises de AOX das soluções após eletrólises foram realizadas. Foram encontrados valores de AOX que variaram de $0,15$ a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Considerando que a concentração inicial do HG (1000 mg L^{-1}) é bastante superior à quantidade de organo-halogenados encontrada, os valores de AOX não explicam o comportamento da **Figura 25**. Em suma, a formação de espécies menos oxidáveis, como AMPA e sarcosina (**Figura 19**) deve mais uma vez ser responsável pela diferença entre os valores de remoção e de mineralização do HG.

4.3.5.2. Influência da composição eletródica na oxidação do HG em meio de cloreto

Para investigar a influência do material eletródico na oxidação do HG em meio de cloreto, foram realizadas eletrólises do HG padrão (1000 mg L^{-1}) com os

diferentes materiais avaliados (**Figura 26**). Numa concentração fixa de cloreto (2662 mg L^{-1}), foi aplicada uma corrente de 50 mA cm^{-2} por 4 h.

Figura 26. Efeito do eletrólito de suporte na degradação do HG para as diferentes composições eletródicas. ■ = 2662 mg L^{-1} de Cl^- ; □ = 0 mg L^{-1} de Cl^- . $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3).

Os resultados da **Figura 26** mostram a grande eficiência dos eletrodos de óxido metálico para degradação de compostos orgânicos em meio de cloreto. Observa-se ainda que não existe uma influência significativa da composição anódica na taxa de degradação do HG nas condições avaliadas. De fato, todas as composições estudadas apresentaram eficiência bastante similar para a oxidação do herbicida. Em todas as composições, a mineralização observada, proporcional à liberação de íons fosfato, atinge aproximadamente 91%. Esse estudo mostra que independentemente da composição anódica, os ADES são bastante eficientes para

produção de cloro, e conseqüentemente para gerar espécies oxidantes. Os dados referentes à análise de AOX em função da composição anódica serão apresentados posteriormente.

Para eliminar o efeito da área ativa de cada eletrodo e avaliar a eficiência intrínseca de cada composição na degradação do HG na presença de cloreto, a **Figura 27** apresenta os resultados de degradação do HG em meio de cloreto normalizada e não normalizada pela carga dos eletrodos.

Figura 27. ■ = Remoção do HG, e ■ = remoção do HG normalizada em função da composição eletródica. $[Cl^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, $\text{pH} = 3$). Concentração inicial do HG = 1000 mg L^{-1} .

Observa-se que eliminando o efeito da área ativa dos eletrodos, a composição Ti/Ru_{0.30}Pb_{0.70}O₂ apresenta a maior porcentagem de remoção do HG em relação às demais composições avaliadas; indicando que esse material possui a maior

eficiência intrínseca, na produção de espécies de cloro ativo, frente as demais composições estudadas.

4.3.6. Efeito da densidade de corrente

A **Figura 28** mostra o efeito da densidade de corrente na degradação do HG para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. A **Figura 28A** apresenta os valores de remoção e mineralização do HG nos diferentes meios avaliados (presença e ausência de cloreto) em função da densidade de corrente aplicada. Os valores de eficiência de corrente nas diferentes condições de eletrólise são exibidos na **Figura 28B**.

Figura 28. Efeito da densidade de corrente na degradação do HG para a composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3), $t = 4$ h. Figura 28A: ■, □ = remoção do HG; ●, ○ = liberação de íons fosfato. Símbolo aberto (ausência de Cl^-), símbolo fechado (2662 mg L^{-1} de Cl^-). Figura 28B: ■ = ICE na ausência de Cl^- , ■ = 2662 mg L^{-1} de Cl^- .

Considerando os valores de remoção do HG e da liberação de íons fosfato, um aumento na densidade de corrente provoca uma sensível melhora na taxa de degradação para ambos os eletrólitos de suportes utilizados (**Figura 28A**). Na ausência de cloreto, mesmo em condições bastante drásticas de eletrólise (100 mA cm^{-2}), o valor máximo obtido para a remoção do HG foi de 50%. Em meio de cloreto, a produção de cloro e espécies oxidantes alcançam valores de saturação em baixas densidades de corrente ($> 30 \text{ mA cm}^{-2}$). Nesta última condição, a mineralização quase que completa do HG (91% de liberação íons fosfato) é obtida em condições brandas de eletrólise.

Os dados de ECI da **Figura 28B** mostram que, para ambos os eletrólitos de suporte, um aumento na densidade de corrente aplicada favorece a reação paralela (RDO) em detrimento da oxidação do composto orgânico; assim, uma considerável diminuição da ECI é observada. Comparando-se os valores de eficiência de corrente para os dois eletrólitos avaliados, observa-se que os valores de ECI em meio de Na_2SO_4 são bastante inferiores ao ideal. Considerando que a corrente aplicada correspondente à região de potencial da RDO, esta se mostra bastante importante quando se avalia a corrente total consumida. Para os valores de ECI em meio de cloreto observa-se grande eficiência desse meio em relação ao anterior, uma vez que em baixas densidades de corrente pode-se alcançar valores bastante satisfatórios de ECI.

Os resultados do efeito da densidade de corrente na oxidação do HG mostram que para se obter uma maior eficiência na oxidação do composto orgânico, pode-se trabalhar em baixas densidades de corrente e em meio de cloreto. Nesta última condição, as espécies oxidantes formadas são suficientemente fortes para

promover uma oxidação mais eficiente do HG e conseqüentemente aumentar a ECI, que atinge valores na ordem de 80%.

A partir dos dados de remoção do HG em função da densidade de corrente em meio de cloreto (**Figura 28A**), poderia inferir-se que a taxa de degradação do HG é independente da corrente aplicada. Esse fato poderia estar relacionado com uma escolha errada do tempo de eletrólise (4 h). Para analisar tal possibilidade, a **Figura 29** apresenta o estudo da degradação do HG em meio de cloreto, nas diferentes densidades de corrente, em função do tempo.

Figura 29. Degradação do HG para a composição em função do tempo, nas diferentes densidades de corrente. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3), $t = 4$ h.

Uma vez que a reação de formação de ClO^- é uma reação homogênea que depende diretamente da corrente aplicada, na presença de íons cloreto, a oxidação

do HG deve estar sob controle de transferência de carga sendo proporcional à densidade de corrente. Os resultados da **Figura 29** mostram que a oxidação do HG é proporcional à corrente aplicada para baixos valores de corrente, sendo a formação de ClO^- a etapa determinante do processo. Entretanto, em elevadas densidades de corrente e longo período de eletrólise, esse fato não é observado uma vez que a quantidade de ClO^- produzida está provavelmente em excesso na solução.

Os resultados obtidos nesta primeira etapa do trabalho mostram que o processo eletroquímico na ausência de cloreto apresenta uma eficiência bastante baixa. Com os resultados indicando apenas 32 % de remoção do princípio ativo e 24 % de mineralização do herbicida obtidos após 4 h de eletrooxidação, para o material mais eficiente ($\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$). Em meio de cloreto, combustão quase total do herbicida é observada para todas as composições avaliadas.

A comparação da eficiência entre diferentes metodologias de degradação de poluentes orgânicos não é algo trivial, uma vez que diversos são os fatores envolvidos em cada processo. Parâmetros como volume de solução, concentração do poluente, consumo de energia, custos dos materiais etc. não são facilmente correlacionáveis, dificultando muito esta avaliação. Desta maneira, os resultados de mineralização do HG em meio de cloreto mostram que o processo eletroquímico apresenta boa eficiência para oxidação desse herbicida, uma vez que os valores obtidos estão próximos aos melhores resultados encontrados na literatura, que utilizam a degradação fotocatalítica [17,23].

4.4. Eletrólise em meio de cloreto das diferentes formulações do HG e avaliação da formação de AOX

Nesta segunda fase do trabalho investigou-se a eficiência das diferentes composições de ADEs na degradação de diferentes formulações do HG em meio de cloreto.

Foram realizados também estudos da formação das espécies organo-halogenadas ao longo das eletrólises para os diferentes herbicidas utilizados, investigando-se a influência da concentração de cloreto em solução, composição eletródica, densidade de corrente, além de estudo da formação de AOX em função do tempo.

4.4.1. Caracterização dos herbicidas utilizados

Além da eletrooxidação de uma amostra padrão do HG (herbicida 3), foi também avaliada uma amostra de herbicida utilizada em agricultura de larga escala (herbicida 1) e uma amostra usada em jardinagem (herbicida 2). A **Tabela VII** apresenta os parâmetros iniciais quanto à carga orgânica além da análise de AOX das amostras brutas das formulações do HG (1000 mg L^{-1}) utilizados nesse trabalho,

Tabela VII: Parâmetros iniciais das diferentes amostras de herbicidas utilizados

Herbicida	DQO inicial ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	COT inicial (mg L^{-1})	AOX inicial (mg L^{-1})
Herbicida 1	1179	450	0.32
Herbicida 2	1014	388	0.17
Herbicida 3	586	223	n.d.

A diferença observada quanto à carga orgânica de cada uma das formulações estudadas deve-se à presença de compostos adjuvantes nas formulações comerciais, além do ingrediente ativo. Os chamados “compostos inertes” são em sua maioria, carreadores, anti-congelantes e outros compostos utilizados para aumentar a eficácia do herbicida e facilitar a sua penetração nos tecidos vegetais. A grande maioria dos compostos adjuvantes presentes nas formulações comerciais são surfactantes, que tem como principal função aumentar o poder de alcance e penetração dos herbicidas; entretanto tais compostos, como outros a base de etilamina, apresentam elevado grau de toxicidade para diversos tipos de organismos [9]. As formulações comerciais de herbicidas e os produtos dele derivados estão protegidos pelo princípio do sigilo e segredo industrial e comercial; entretanto, acredita-se que a formulação Roundup[®], a mais utilizada, é composta de surfactante polioxietileno-amina, ácidos orgânicos de glifosato relacionados, sal de isopropilamina e água.

Um dado bastante considerável apresentado na **Tabela VII** é a presença de compostos AOX nas formulações comerciais antes da realização dos experimentos de eletrólise. As quantidades de AOX encontradas nas formulações estão bem abaixo do limite permitido pelo CONAMA; entretanto, esses dados devem ser considerados relevantes, especialmente, quando se leva em conta a enorme quantidade de herbicidas que são utilizados mundialmente. No caso do herbicida 3, os compostos AOX não foram detectados (n.d.) uma vez que se trata de uma solução aquosa preparada com o sal de glifosato p.a.

4.4.2. Eletrooxidação das diferentes formulações e avaliação da formação AOX em função da concentração de cloreto em solução

Para investigar a influência da concentração inicial do íon cloreto na oxidação indireta das formulações do HG, via geração de espécies ativas de cloro, o eletrodo de composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ foi utilizado na eletrooxidação dos diferentes herbicidas (1000 mg L^{-1}). Esses experimentos foram realizados aplicando-se 50 mA cm^{-2} por 4 h com a força iônica mantida constante em 1,5 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) em pH 3 (estudos mostram que a RDCI é favorecida em baixos valores de pH [118]), sendo avaliado o efeito da concentração de cloreto na taxa de degradação foi investigado na faixa de 200 a 2700 mg L^{-1} (o valor máximo de cloreto utilizado foi baseado nos resultados anteriores, que mostram uma diminuição da eficiência de remoção do HG em concentrações superiores a 3000 mg L^{-1} , **Figura 25**). A **Figura 30** apresenta respectivamente os valores de remoção de DQO e da concentração do princípio ativo em solução para os diferentes herbicidas em função da concentração de cloreto após as eletrólises.

Figura 30. Remoção da DQO e concentração do princípio ativo do HG em função da concentração de íons cloreto. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 4 \text{ h}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■, □ = herbicida 3; ▲, △ = herbicida 1; ●, ○ = herbicida 2. Símbolo aberto = concentração de princípio ativo, símbolo fechado = remoção de DQO.

Como pode ser visto, valores elevados da remoção de DQO já são observados em baixas concentrações de cloreto (220 mg L^{-1}), vê-se que um aumento na concentração de NaCl favorece tanto a remoção do princípio ativo como a mineralização dos diferentes herbicidas. Após 4 h de eletrólise, remoção completa do princípio ativo é observada para todas as formulações em elevada concentração de cloreto (2662 mg L^{-1}). A remoção de DQO alcança 81, 86, e 91% para os herbicidas 2, 1, e 3, respectivamente. A **Figura 30** mostra também que as formulações comerciais demonstram maior resistência à degradação quando comparadas à amostra padrão do HG, sendo que a amostra usada em jardinagem

apresenta os menores valores de degradação dentre as amostras investigadas. Pode-se inferir então, que a presença dos compostos “inertes” nas formulações comerciais é a maior responsável por esse comportamento observado, ou seja, apesar da amostra 1 possuir a maior carga orgânica dos herbicidas avaliados, o herbicida 2 apresenta a maior resistência ao tratamento eletroquímico.

Devido à possibilidade da formação de espécies AOX em solução (uma vez que o gráfico da **Figura 30** aponta diferenças nos valores de remoção da DQO e do princípio ativo), análises de AOX em função da concentração de íons cloreto foram realizadas ao final das eletrólises (**Figura 31**).

Figura 31. Formação de AOX em função da concentração de cloreto nas diferentes amostras do HG com o ânodo $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$; $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■ = herbicida 3; ● = herbicida 2; ▲ = herbicida 1.

A quantidade de compostos organo-halogenados encontrada varia de 1,4 a 5,5 mg L⁻¹ para o herbicida 1; 0,8 a 4,7 mg L⁻¹ para o herbicida 2; e 0,15 a 1,5 mg L⁻¹ para o herbicida 3. Considerando a concentração inicial do material de partida, 1000 mg L⁻¹, verifica-se que a formação de outros subprodutos ainda deve explicar o comportamento obtido na **Figura 30**.

A **Figura 31** mostra ainda que existe uma relação direta entre a concentração de cloreto em solução e a formação de AOX; além disso, é observada também uma maior formação de compostos AOX nas formulações comerciais, isto é, maior quantidade inicial de material orgânico acarreta maior formação de compostos organoclorados, indicando que a cloração/oxidação não é seletiva. As diferenças quanto aos compostos adjuvantes presentes nas formulações comerciais devem explicar a maior quantidade de AOX encontrada para o herbicida 1 em relação ao herbicida 2. Não obstante, nota-se que apenas em baixas concentrações de cloreto, a quantidade de AOX encontrada está abaixo do limite máximo permitido no Brasil (1 mg L⁻¹). Tais resultados mostram que a formação de compostos AOX é influenciada tanto pela presença dos compostos carreadores “inertes” das formulações comerciais de herbicidas, assim como, pela quantidade de cloreto que se utiliza como eletrólito de suporte. Estas evidências sustentam o fato de que vários fatores devem ser considerados antes de se propor uma alternativa de tratamento eletroquímico; como será visto nos próximos itens, o material mais eficiente para oxidação do poluente orgânico pode também gerar grandes quantidades de compostos AOX.

4.4.3. Eletrooxidação das diferentes formulações e formação de compostos AOX em função da composição eletródica

Para investigar a influência da composição eletródica na taxa de degradação das diferentes formulações do HG (1000 mg L^{-1}) em meio de cloreto, foram realizadas eletrólises com todas as composições de ADEs estudadas. As eletrólises foram feitas por 4 h, com a concentração de cloreto e a densidade de corrente mantidas constantes em 2662 mg L^{-1} e 50 mA cm^{-2} respectivamente. A **Figura 32** apresenta os resultados de remoção da DQO das diferentes formulações em função das diferentes composições de eletrodo.

Figura 32. Remoção de DQO para as diferentes formulações de herbicida em função da composição eletródica. $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4 \text{ h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■ = herbicida 3; □ = herbicida 1; ▒ = herbicida 2.

Como pode ser visto, todas as composições avaliadas apresentam eficiência bastante semelhante para remoção da DQO dos diferentes herbicidas. Boas taxas de mineralização são alcançadas em todos os casos estudados, alcançando valores na ordem de 80, 85, e 90 % para os herbicidas 2, 1, e 3 respectivamente. Esses resultados mostram que na presença de cloreto, todas as composições mostram-se bastante eficientes para a produção de espécies de cloro ativo e conseqüentemente fornecem condições onde a degradação dos poluentes orgânicos é mais facilitada.

Como já descrito no capítulo anterior, uma maneira bastante interessante de se obter dados da eficiência de cada material testado é o estudo da eficiência de corrente após as eletrólises. A determinação da ECI durante a eletrooxidação das formulações do HG foi feita considerando os valores de DQO das soluções antes e após as eletrólises. A **Figura 33** apresenta o perfil da ECI em função da composição anódica.

Figura 33. Perfil da ECI para as diferentes formulações do HG em função da composição eletródica. $[Cl^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4\text{h}$, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). □ = herbicida 3; ■ = herbicida 2; ■ = herbicida 1.

Os dados da eficiência de corrente após 4 h de eletrólise a 50 mA cm^{-2} em meio de cloreto mostram-se bastante similares para todas as composições avaliadas. O perfil da ECI revela maiores valores de eficiência para as formulações comerciais devido à maior carga orgânica inicial desses herbicidas em relação à amostra padrão. Analisando as **Figuras 32 e 33** pode-se ver que mesmo apresentando boas taxas de mineralização dos herbicidas estudados, o processo eletroquímico mostra, nestas condições, valores de eficiência relativamente baixos, que alcançam aproximadamente 20, 30, e 40% para os herbicidas 3, 2, e 1 respectivamente. Esses resultados mostram mais uma vez que a RDO ainda consome grande parte da corrente elétrica aplicada durante a eletrooxidação.

Para avaliar a influência da composição eletródica na formação de AOX, foram realizadas análises ao final das eletrólises para as diferentes formulações do HG. Os resultados expressos na **Figura 34** revelam um comportamento interessante relacionado à composição eletródica e a formação de compostos RCI.

Figura 34. Formação de AOX para as diferentes formulações de herbicida em função da composição eletródica. $[Cl] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4 \text{ h}$, 50 mA cm^{-2} , $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). □ = herbicida 3; ▒ = herbicida 2; ■ = herbicida 1.

Os resultados quanto à análise de organo-halogenados mostram que a composição $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ leva às menores quantidades de compostos RCl. Considerando que todas as composições avaliadas possuem eficiência muito semelhante para remoção da DQO, conclui-se que a composição $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ é a composição mais ambientalmente benéfica (uma vez que leva à formação de menor quantidade de AOX). Conseqüentemente, a composição que possui maior eficiência intrínseca ($\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$) para a produção de cloro e conseqüentemente espécies de cloro ativo, favorece à formação de subprodutos indesejáveis, RCl.

O chumbo é considerado um elemento de padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permitido de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde, mesmo valor adotado nos Estados Unidos [7]. Uma vez que o elemento chumbo foi utilizado em uma das composições eletródicas ($\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{0,70}\text{O}_2$), torna-se muito importante verificar se existe qualquer dissolução desse elemento em solução devido ao possível processo de corrosão durante as eletrólises. Para analisar tal possibilidade, o eletrólito de suporte foi analisado por ICP-MS ao final das eletrólises. A concentração de chumbo encontrada ao final do tratamento eletroquímico foi bastante baixa ($12 \mu\text{g L}^{-1}$). Esta dissolução observada se mostra bastante pequena, principalmente quando comparada com a quantidade inicial de óxido depositado na superfície do suporte de titânio ($\sim 3.8 \text{ mg}$) [94], evidenciando que a metodologia de preparação utilizada na preparação desse material pode ser ambientalmente praticável.

4.4.4. Efeito da densidade de corrente na eletrooxidação das formulações do HG e na formação de AOX

A **Figura 35** mostra o efeito da densidade de corrente na oxidação das diferentes formulações do HG utilizando-se o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ em meio de cloreto (2662 mg L^{-1}) após 4h de eletrólise.

Figura 35. Remoção da DQO e do princípio ativo do HG em função da carga aplicada. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■, □ = herbicida 3; ▲, △ = herbicida 1; ●, ○ = herbicida 2. Símbolo aberto (concentração do herbicida), símbolo fechado (remoção da DQO).

Considerando que um aumento na densidade de corrente proporciona maior produção de espécies de cloro ativo, como o ClO^- , um aumento na taxa de oxidação das diferentes formulações deveria ser esperada com um aumento na corrente aplicada. O comportamento observado na **Figura 35** mostra um perfil de oxidação diferente para cada formulação de herbicida utilizado. Com base nos valores de remoção de DQO e do princípio ativo para a amostra padrão (herbicida 3), um aumento na densidade de corrente leva a um ligeiro aumento na taxa de oxidação. Para esta amostra, obtêm-se uma mineralização praticamente completa do herbicida (90% de remoção de DQO) em baixas densidades de corrente ($i \geq 30 \text{ mA cm}^{-2}$). Para as formulações comerciais, observa-se que um aumento na densidade de corrente leva a um aumento significativo da degradação do herbicida. As

formulações comerciais apresentam maior resistência à oxidação, uma vez que em baixas densidades de corrente, os valores de remoção de DQO são bem inferiores quando comparados com os valores obtidos com a amostra padrão. Apenas em altas densidades de corrente a total remoção do princípio ativo é obtida.

Esses resultados mostram que o efeito da densidade de corrente na oxidação do HG e suas formulações é bastante influenciado pela RDO, ou seja, mesmo em elevadas densidades de corrente a reação paralela de oxidação da água influencia diretamente na taxa de oxidação do composto orgânico.

A formação de compostos RCI em função da corrente aplicada foi também avaliada. A **Figura 36** mostra os valores de AOX após as eletrólises (4 h) para as diferentes formulações do HG utilizando-se o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$.

Figura 36. Formação de AOX para as diferentes formulações de herbicida em função da densidade de corrente aplicada. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 4 \text{ h}$. Δ = herbicida 1; $\bullet$ = herbicida 2; $\blacksquare$ = herbicida 3.

Observa-se que o aumento na densidade de corrente favorece a formação de ClO^- (**Equação 8**), e assim, verifica-se também um aumento da quantidade de AOX formado após as eletrólises. Mais uma vez, os resultados mostram maior quantidade de AOX para as formulações comerciais. A formação de AOX ao final das eletrólises para as formulações comerciais segue um comportamento exponencial, sendo o herbicida 1 a formulação que acarreta maior formação de RCl. Para o herbicida 3, a formação de AOX aumenta quase que linearmente com a corrente aplicada, sendo que para a amostra padrão os valores desses compostos permanecem abaixo do valor máximo permitido em toda a janela de corrente investigada. Resultados esses que sugerem também uma estreita relação entre a carga orgânica dos herbicidas e a formação de AOX

4.4.5. Estudos cinético da degradação das formulações do HG e formação de organoclorados em função do tempo

4.4.5.1. Estudo cinético da degradação do HG e suas formulações

Para investigar o comportamento de degradação das diferentes formulações do HG em função do tempo, foram realizadas eletrólises em meio de cloreto (2662 mg L^{-1}) com o eletrodo $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ aplicando 30 mA cm^{-2} . A **Figura 37** mostra o comportamento de degradação das formulações após eletrólises de longa duração, são apresentados os valores de remoção de DQO assim como a concentração do princípio ativo das formulações em função do tempo.

Figura 37. Remoção do princípio ativo do HG e da DQO para as diferentes formulações em função do tempo de eletrólise. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3). ■, □ = herbicida 3; ▲, △ = herbicida 1; ●, ○ = herbicida 2. Símbolo aberto (concentração do princípio ativo), símbolo fechado (remoção de DQO).

A **Figura 37** indica um comportamento semelhante de degradação para todos os herbicidas estudados, entretanto, as formulações comerciais possuem maior resistência à degradação (provavelmente devido à maior quantidade inicial de matéria orgânica dos adjuvantes presentes nas formulações comerciais), sendo a amostra usada em jardinagem a que fornece os menores valores de degradação. Para estas formulações, remoção total do herbicida glifosato é obtida apenas após longo tempo de tratamento (12 h) com remoção máxima de DQO na ordem de 72 e 92 % para os herbicidas 2 e 1 respectivamente. Para o herbicida 3, após 3 h de tratamento, total remoção do princípio ativo e 82 % de remoção de DQO são obtidas. O valor máximo de remoção de DQO atinge 93 %. Os valores de remoção de DQO e

do princípio ativo do HG mostram que mesmo em eletrólises de longa duração tem-se baixa eficiência do processo devido à contínua competição entre a oxidação do poluente orgânico e a oxidação da água.

Estudos cinéticos da remoção de DQO e do princípio ativo foram realizados, para isso, as curvas de decaimento de DQO e remoção do HG foram linearizadas em função do tempo, como mostra a **Figura 38**.

Figura 38. Remoção do princípio ativo do HG (A) e da DQO (B) linearizados para as diferentes formulações do HG em função do tempo. Composição $Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O_2$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[Cl^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($Na_2SO_4 + NaCl$, pH 3). ■ = herbicida 3; ▲ = herbicida 1; ● = herbicida 2.

Os pontos experimentais da **Figura 38** não permitem uma identificação exata da cinética do processo, porém, observa-se pela **Figura 38 A e B** um decaimento linear tanto do princípio ativo do herbicida glifosato quanto da DQO até aproximadamente 60 minutos de eletrólise, indicando um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Após esse tempo, provavelmente têm-se um comportamento de oxidação onde ocorre o início da competição entre a oxidação do

princípio ativo do HG e os subprodutos formados nos primeiros 60 minutos de tratamento.

Assumindo-se que a reação de oxidação do composto orgânico seja de pseudo-primeira ordem durante os primeiros 60 minutos [119], a velocidade de degradação pode ser escrita da seguinte forma:

$$dC_{(t)}/dt = -kC_{(t)} \quad (18)$$

logo:

$$C_{(t)} = C_{(0)} e^{-kt} \quad (19)$$

Na qual, $C_{(0)}$ corresponde à concentração inicial de HG e k é a constante de velocidade para sua oxidação. Para obter a constante cinética de oxidação do HG utiliza-se a seguinte relação:

$$k_{HG} = k V/A \quad (20)$$

Sendo V o volume de solução (m^3), e A (m^2), a área do eletrodo de trabalho. Da mesma maneira foi calculada também a constante cinética considerando os valores de remoção de DQO. Na **Tabela VIII** são apresentados os valores das constantes cinéticas para a degradação do HG e suas formulações.

Tabela VIII: Constantes cinéticas do HG e suas formulações para os primeiros 60 minutos de eletrólise. Composição $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $\mu = 1,5$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pH 3).

Herbicida	$K_{\text{HG}} / 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$	$K_{\text{DQO}} / 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$
Herbicida 1	$3,48 \pm 0,10$	$2,40 \pm 0,12$
Herbicida 2	$3,50 \pm 0,09$	$2,15 \pm 0,13$
Herbicida 3	$5,75 \pm 0,11$	$1,37 \pm 0,15$

Os dados da **Tabela VII** comprovam a maior degradabilidade da amostra padrão do herbicida glifosato em relação às formulações comerciais. As constantes cinéticas apontam uma velocidade na ordem de 1,6 vezes superior para a amostra padrão. Em relação ao consumo da DQO observa-se maior constante cinética para o herbicida 1, que possui a maior carga orgânica inicial.

Esta segunda parte do trabalho aponta algumas informações interessantes quanto aos valores de degradação obtidos para as formulações do HG com os valores de eletrooxidação de outros compostos orgânicos encontrados na literatura. Os valores de constante cinética encontrados para o HG são bastante superiores aos encontrados em trabalhos de oxidação de fenóis [120] e 4-clorofenol [121] e etanol [122]. Como já discutido anteriormente, algumas questões experimentais também precisam ser consideradas para avaliar a devida eficiência de um material em relação a outro, que não foram aqui consideradas, porém, ressalta-se que os resultados obtidos demonstram a grande eficiência do processo eletroquímico de tratamento de poluentes orgânicos em meio de cloreto.

4.4.5.2. Estudo da formação de AOX em função do tempo

O estudo da formação de compostos RCl em função do tempo de eletrólise é um parâmetro fundamental para entender melhor o mecanismo de formação de AOX em processos eletroquímicos de oxidação. Embora se encontre na literatura trabalhos mostrando que uma vez formados, os compostos RCl são rapidamente consumidos antes do final das eletrólises (originando um perfil de formação que fornece uma curva do tipo vulcão) [40,109], os resultados de formação de AOX apresentados na **Figura 39** revelam um comportamento diferente de formação desses compostos em função do tempo.

Figura 39. Formação de AOX em função do tempo de eletrólise para as diferentes formulações do HG. Composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$, $[\text{Cl}^-] = 2662 \text{ mg L}^{-1}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.
▲ = herbicida 1; ● = herbicida 2; ■ = herbicida 3.

Mesmo após longo tempo de tratamento (14 h), o perfil de formação dos compostos AOX mostra ainda um ligeiro aumento em função do tempo de eletrólise.

Esses resultados podem ser atribuídos à baixa quantidade formada desses compostos no início das eletrólises, comparada com os resultados da literatura [109]. Os dados da **Figura 39** podem ser compreendidos considerando-se a competição que existe entre a oxidação dos compostos AOX formados no início da eletrólise e a oxidação dos outros compostos orgânicos presentes na solução. Considerando que a reação de formação dos compostos AOX é uma reação homogênea ($\text{ClO}^- + \text{Compostos Orgânico} \rightarrow \text{RCI}$), estas espécies, assim que formadas, devem difundir até o seio da solução. Desta maneira, a oxidação dos compostos organoclorados acaba ficando prejudicada pela oxidação do material de partida, o qual está presente em quantidade bastante superior. Os resultados obtidos na literatura mostram quantidades de AOX formadas tanto no início quanto no fim das eletrólises bem maiores em relação ao presente trabalho, e por esse motivo, tais compostos formados eram parcialmente consumidos antes do final da eletrólise. A partir dos resultados apresentados na **Figura 39**, vê-se que a quantidade de compostos RCI formada nas primeiras horas de tratamento é bastante baixa (comparado com a carga orgânica remanescente) para todos os herbicidas estudados. Por esta razão, um comportamento ascendente de formação de AOX é observado em toda a janela de tempo investigado.

Capítulo 5

4. Conclusões

A influência da composição eletródica na eletrooxidação do HG mostra-se bastante significativa na ausência de cloreto. Entretanto, os resultados obtidos após 4 h de eletrólise indicam que a ECI é muito baixa, uma vez que apenas 32 % do princípio ativo é removido e tem-se apenas 24 % de mineralização da amostra padrão do herbicida, para o material mais eficiente ($\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$) a 50 mA cm^{-2} . Esta baixa eficiência é uma consequência da grande competição que existe entre a RDO e a oxidação do composto orgânico em eletrodos do tipo ADE. Observa-se também que a degradação do herbicida é favorecida em baixos valores de pH. Os resultados de degradação do HG em meio de cloreto mostram que para se maximizar a eficiência do processo eletroquímico, pode-se trabalhar em baixas densidades de corrente alterando-se o eletrólito de suporte; nesta última condição, combustão quase que total do herbicida é observada para todas as composições avaliadas. Na primeira fase desse trabalho observou-se que todos os óxidos metálicos investigados apresentaram boa eficiência para degradação de compostos orgânicos em meio de cloreto; talvez até abrindo a possibilidade de utilização desse material sob condições brandas de eletrólise para o tratamento de águas residuais.

A segunda etapa desta investigação mostrou que os eletrodos de óxidos contendo RuO_2 e IrO_2 avaliados nesse trabalho apresentaram bom desempenho para mineralização das diferentes formulações do HG em meio de cloreto. As diferentes composições apresentaram eficiência bastante similar para todos os herbicidas, entretanto, os valores de AOX para os diferentes ânodos revelaram que

existe uma estreita relação entre a composição anódica e a formação de AOX. Em elevadas concentrações de NaCl, pôde-se ver um aumento significativo na formação destas espécies; no entanto, apenas em baixa concentrações de cloreto a quantidade de compostos RCI encontrada fica abaixo do limite permitido pela legislação brasileira. De maneira geral, as formulações comerciais do HG apresentam maior resistência à degradação além de serem responsáveis por produzir maior quantidade dos compostos AOX ao final das eletrólises. Dentre as formulações avaliadas o composto utilizado em agricultura de larga escala leva a maiores quantidades de AOX ao final das eletrólises. Os resultados quanto ao efeito da densidade de corrente mostraram que o perfil de formação das espécies organo-halogenadas em solução cresce quase que linearmente com a corrente aplicada, e mesmo após longo tempo de eletrólise ainda existe grande quantidade desses compostos sendo formada.

Finalmente, os resultados de formação de AOX em função dos diversos parâmetros avaliados mostram que a formação desses compostos em solução está diretamente relacionada com fatores como a concentração de cloreto do eletrólito de suporte, composição eletródica, densidade de corrente aplicada entre outros. Por esta razão, é muito importante que tais parâmetros sejam cuidadosamente avaliados quando é proposta uma alternativa de tratamento que permite a formação destas espécies em solução.

Ressalta-se que os resultados obtidos de mineralização do HG demonstram a grande eficiência do processo eletroquímico de tratamento de poluentes orgânicos em meio de cloreto, com valores próximos aos melhores resultados encontrados na literatura.

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

1. E. Brillas, M.A. Banos, M. Skoumal, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, **Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes**, *Chemosphere* v. 68, p. 199, 2007.
2. F.H. Oliveira, M.E. Osugi, F.M.M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M.V.B. Zandoni, **Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes**, *J. Appl. Electrochem.* v. 37, p. 583, 2007.
3. G.R.P. Malpass, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, P. Olivi, A.J. Motheo, **Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes**, *J. Hazard. Mater.* v. 137, p. 565, 2006.
4. C.C. Jara, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli, **Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters**, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 70, p. 479, 2007.
5. E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, **Electrochemical mineralization of sodium dodecylbenzenesulfonate at boron doped diamond anodes**, *J. Appl. Electrochem.* v. 37, p. 1337, 2007.
6. R.A. Relyea, **The impact of insecticides and herbicides on the biodiversity and productivity of aquatic communities**, *Ecolog. Appl.* v. 15, p. 2005.
7. www.cetesb.sp.gov.br. acesso em 17/06/2008.
8. M.A. Farah, B. Ateeq, M.N. Ali, R. Sabir, W. Ahmad, **Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms**, *Chemosphere* v. 55, p. 257, 2004.

9. O.P. de Amarante, T.C.R. dos Santos, N.M. Brito, M.L. Ribeiro, **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação**, *Quim. Nova* v. 25, p. 589, 2002.
10. D.O. Stephenson IV, M.G. Patterson, W.H. Faircloth, J.N. Lunsford, **Weed Management with Fomesafen Preemergence in Glyphosate-Resistant Cotton**, *Weed Technology* v. 18, p. 680, 2004.
11. C. Bolognesi, S. Bonatti, P. Degan, P.E. Gallerani, M. Peluso, R. Rabboni, P. Roggieri, A. Abbondandolo, **Genotoxic Activity of Glyphosate and Its Technical Formulation Roudup**, *J. Agric. Food Chem.* v. 45, p. 1957, 1997.
12. V. Lin, V. Garry, **In vitro studies of cellular and molecular developmental toxicity of adjuvants, herbicides, and fungicides commonly used in Red River Valley, Minnesota**, *J. Toxicol. Environ. Health Part A* v. 60, p. 423, 2000.
13. M.T.K. Tsui, L.M. Chu, **Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors**, *Chemosphere* v. 52, p. 1189, 2003.
14. G.M. Williams, R. Kroes, I.C. Munro, **Safety Evaluation and Risk Assessment of the Herbicide Roundup and Its Active Ingredient, Glyphosate, for Humans**, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* v. 31, p. 117, 2000.
15. J.P. Giesy, S. Dobson, K.R. Solomon, **Ecological Risk Assessment for Roundup Herbicide**, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* v. 167, p. 35, 2000.
16. F. Peixoto, **Comparative effects of the Roundup and glyphosate on mitochondrial oxidative phosphorylation**, *Chemosphere* v. 61, p. 1115, 2005.
17. C. Shifu, L. Yunzhang, **Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst**, *Chemosphere* v. 67, p. 1010, 2007.
18. Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, E. Glebov, **Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system**, *J. Hazard. Mat.* v. 148, p. 360, 2007.

19. K.A. Barret, M.B. McBride, **Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by Manganese oxide**, *Environ. Sci. Technol.* v. 39, p. 9223, 2005.
20. P.L. Huston, J.L. Pignatello, **Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction**, *Wat. Res.* v. 33, p. 1238, 1999.
21. J.V. Castro, C.R. M. Peralba, A.Z.M. Ayub, **Biodegradation of the herbicide glyphosate by filamentous fungi in platform shaker and batch bioreactor**, *J. Environ. Sci. Health Part B* v. 42, p. 883, 2007.
22. T.F.Speth, **Glyphosate removal from drinking water**, *J. Environ. Eng.* v. 119, p. 1139, 1993.
23. M. Munner, C. Boxall, **Photocatalyzed Degradation of a Pesticide Derivative Glyphosate in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide**, *Inter. J. Photoenergy* v. 2008, p. 1, 2008.
24. S. Bazot, T. Lebeau, **Simultaneous mineralization of glyphosate and diuron by a consortium of three bacteria as free and/or immobilized-cells formulations**, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v. 77, p. 1351, 2008.
25. R.S. Freire, R. Pelegrini, L. Kubota, N. Duran, P. Peraltazamora, **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**, *Quím. Nova.* v. 23, p. 504, 2000.
26. P. Raja, A. Bozzi, W.F. Jardim, G. Mascolo, R. Renganathan, J. Kiwi, **Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol**, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 59, p. 249, 2005.
27. C.R. Costa, C.M. Botta, E.L. Espindola, P. Olivi, **Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes**, *J. Hazard. Mater.* v. 153, p. 616, 2008.

28. P. Cañizares, R. Paz, C. Sáez, M.A. Rodrigo, **Electrochemical oxidation of wastewaters polluted with aromatic and heterocyclic compounds**, *J. Electrochem. Soc.* v. 154, p. E165, 2007.
29. V.M. Sperling, **Lagoas de estabilização: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, DESA-UFMG, 1996a, 134p.
30. A.G. Costa, A.F. Ferreira, A.V. Haandel, **Monitoramento da atividade bacteriana de um sistema de lodos ativados Bardenpho por meio da respirometria**, *Eng. Sanit. Ambient.* v.12, p. 17, 2007.
31. P.L. Dold, G.A. Ekama, G.V.R. Marais, **A General Model for the Activated Sludge Process**, *Prog. Wat. Tech.* v. 12, p. 47, 1980.
32. S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud, **Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts**, *J. Hazard. Mater.* v. 141, p. 581, 2007.
33. C.P.A.B. Teixeira, W.F. Jardim, **Influence of several factors on the heterogeneous photocatalytic degradation of phenol**, *Revista de Química Peru* v. 2, p. 3, 2004.
34. G. Alexander, B. Toepfer, V. Puddu, G. Li Puma, **Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis**, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 65, p. 1, 2006.
35. R. Pelegrini, P. Peralta-zamora, A.R. De A]ndrade, J. Reyes, N. Duran, **Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes**, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 22, p. 83, 1999.
36. P.T. Sauer, L. Casaril, A.L.B. Oberziner, J.H. Jorge, P.M.M.R. De Fatima, **Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics**, *J. Hazard. Mat.* v. 135, p. 274, 2006.

37. R. Bertazzoli, R. Pelegrini, **Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions**, *Quim. Nova* v. 25, p. 477, 2002.
38. R.T. Pelegrini, R. Freire, N. Duran, R. Bertazzoli, **Photo assisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent**, *Environ. Sci. Tech.* v. 35, p. 2849, 2001.
39. D. Gandini, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comninellis, **Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment**, *J. Appl. Electrochem.* v. 30, p. 1345, 2000.
40. C. Comninellis, A. Nerini, **Anodic-Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Waste-Water Treatment**, *J. Appl. Electrochem.* v. 25, p. 23, 1995.
41. J. Ribeiro, F. Purgato, K. Kokoh, J. Leger, A.R. De Andrade, **Application of Ti/RuO₂ Ta₂O₅ electrodes in the electrooxidation of ethanol and derivants: Reactivity versus electrocatalytic efficiency**, *Electrochim. Acta* v. 53, p. 7845, 2008.
42. M. Panizza, A. Kapalka, Ch. Comninellis, **Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis**, *Electrochim. Acta* v. 53, p. 2289, 2008.
43. R.T.S. de Oliveira, G.R. Salazar-Banda, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, **Electroanalytical Determination of N-Nitrosamines in Aqueous Solution Using a Boron-Doped Diamond Electrode**, *Electroanalysis* v. 20, p. 396, 2008.
44. A.J. Motheo, E.R. Gonzalez, G. Tremiliosi-Filho, P. Olivi, A.R. De Andrade, B. Kokoh, J.Légerc, E.M. Belgsirc, C. Lamyc, **The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes**, *J. Braz. Chem. Soc.* v. 11, p. 16, 2000.
45. S. Trasatti, **Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]**, *Electrochim. Acta* v. 45, p. 2377, 2000.

46. C. Comninellis, A. De Battist, **Electrocatalysis in Anodic Oxidation of Organics with simultaneous Oxygen Evolution**, *J. Chim. Phys.* v. 93, p. 673, 1996.
47. D.T. Shieh, B.J. Hwang, **Oxygen Evolution on Ptfе-Modified Ruthenium Oxide Electrodes Investigated by Cv Techniques**, *J. Electroanal. Chem.* v. 391, p. 77, 1995.
48. S.V. Evdokimov, V.V. Gorodetskii, **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, p. 1479, 1987.
49. C.L.P.S. Zanta, A.R. De Andrade, J.F.C. Boodts, **Solvent and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂ electrodes: oxidation of isosafrole as a probe model**, *Electrochim. Acta* v. 44, p. 3333, 1999.
50. N.A. Anastasijevic, Z.M. Dimitrijevic, R.R. Adzic, **Oxygen reduction on a ruthenium electrode in alkaline electrolytes**, *J. Electroanal. Chem.* v. 199, p. 351, 1986.
51. C. Comninellis, G.P. Vercesi, **Problems in DSA[®] Coating Deposition by Thermal Decomposition**, *J. Appl. Electrochem.* v. 21, p. 136, 1991.
52. H.B. Beer, in *U. S. Patent*. 1966, 3: New York. p. 199.
53. A. De Battisti, G. Lodi, L. Nanni, G. Battaglin, A. Benedetti, **Preparation and characterization of oxide film electrodes**, *Canad. J. Chem. Rev. Canad. De Chimie* v. 75, p. 1759, 1997.
54. A. Correa Lozano, C. Comninellis, **Physical Properties of SnO₂-Sb₂O₅ Films Prepared by the Spray Pyrolysis Technique**, *Can. J. Chem-Revue Can. De Chim.* v. 143, p. 203, 1996.
55. L.L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez, **Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process**, *J. Phy. Chem. Sol.* v. 64, p. 1037, 2003.

56. M.M. Oliveira, D.C. Schnitzler, A.J.G. Zarbin, **(Ti,Sn)O₂ mixed oxides nanoparticles obtained by the sol-gel route**, *Chem. Mat.* v. 15, p. 1903, 2003.
57. J.C. Forti, P. Olivi, A.R. De Andrade, **Characterisation of DSA(R)-type coatings with nominal composition Ti/RuO_{2(0,30)}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor**, *Electrochim. Acta* v. 47, p. 913, 2001.
58. M.P. Pechini, N. Adams, **Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form a capacitor**, in *US Patent 3, 330, 697*. 1967. p. 1-6.
59. M.E. Makgae, C.C. Theron, W.J. Przybylowicz, A.M. Crouch, **Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin films as electrode material for the oxidation of phenol**, *Mat. Chem. Physic.* v. 92, p. 559, 2005.
60. A.A.F. Grupioni, T.A.F. Lassali, **Effect of the Co₃O₄ introduction in the pseudocapacitive behavior of IrO₂-based electrode**, *J. Electrochem. Soc.* v. 148, p. A1015, 2001.
61. S. Trasatti, G. Lodi, **Electrode of Conductive Metallic Oxides**, Studies in physical and theoretical chemistry, ed. S. Trasatti. v. 11B. p. 521, Amsterdam.
62. E. Rodrigues, P. Olivi, **Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors**, *J. Phys. Chem. Sol.* v. 64, p. 1105, 2003.
63. A.L. Santos, D. Profeti, P. Olivi, **Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films**. *Electrochim. Acta* v. 50, p. 2615, 2005.
64. M.B. De Oliveira, L.P.R. Profeti, P. Olivi, **Electrooxidation of methanol on PtM_yO_x (M = Sn, Mo, Os or W) electrodes**, *Electrochem. Commun.* v. 7, p. 703, 2005.
65. J. Ribeiro, A.R. De Andrade, **Characterization of RuO₂-Ta₂O₅ coated Titanium electrode: Microstructure, morphology, and electrochemical investigation**. *J. Electrochem. Soc.* v. 151, p. D106, 2004.

66. T.Y. Chang, X. Wang, D.A. Evans, S.L. Robinson, J.P. Zheng, **Tantalum oxide-ruthenium oxide hybrid capacitors**, *J. Power Sources* v. 110, p.138, 2002.
67. F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, C. Comninellis, G. Manoli, O. Leclerc, **Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions**. *J. Appl. Electrochem.* v. 28, p. 245, 1998.
68. E. Atanassova, D. Spasov, **Thermal Ta₂O₅ - alternative to SiO₂ for storage capacitor application**, *Microelectronics Reliability* v. 42, p. 1171, 2002.
69. K.A. McKinley, N.P. Sandler, **Tantalum pentoxide for advanced DRAM applications**. *Thin Solid Films* v. 291, p. 440, 1996.
70. J. Rolewicz, C. Comninellis, E. Plattner, J. Hinden, **Characterization of Oxygen-Evolving DSA Electrodes: Ti/IrO₂-Ta₂O₅ Electrodes**. *Electrochim. Acta* v. 33, p. 573, 1988.
71. B.V. Tilak, C.P. Chen, V.I. Birss, J. Wang, **Capacitive and kinetic characteristics of Ru-Ti oxide electrodes: influence of variation in the Ru content**. *Can. J. Chem-Revue Can. De Chim.* v. 75, p. 1773, 1997.
72. C.C. Jara, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli, **Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters**, *Appl. Catal. B* v.70, p. 479, 2007.
73. S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, **Inner and outer active surface of RuO₂ electrodes**, *Electrochim. Acta* v. 35, p. 263, 1990.
74. B.E. Conway, **Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage**, *J. Electrochem. Soc.* v. 138, p. 1539, 1991.
75. R. Pelegrini, J. Reyes, N. Durán, P.P. Zamora, A.R. de Andrade, **Photoelectrochemical degradation of lignin**, *J. Appl. Electrochem.* v. 30, p. 953, 2000.
76. G.R.P. Malpass, R.S. Neves, A.J. Motheo, **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, *Electrochim. Acta* v. 52, p. 936, 2006.

77. M.O. Azzam, M. Al-Tarazi, Y. Tahboub, **Anodic destruction of 4-chlorophenol solution**, *J. Hazard. Mat.* v. 75, p. 99, 2000.

78. G.R.P. Malpass, D.W. Miwa, D.A. Mortari, S.A.S. Machado, A.J. Motheo, **Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration**, *Water Research* v. 41, p. 2969, 2007.

79. K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, **Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry**, *Electrochim. Acta* v. 45, p. 2575, 2000.

80. J.C. Forti, P. Olivi, A.R. DE Andrade, **Characterisation of DSA-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor**, *Electrochim. Acta* v. 47, p.913, 2001.

81. P.D.P. Alves, M. Spagnol, G. Tremiliosi-Filho, A.R. De Andrade, **Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium**, *J. Braz. Chem. Soc.* v. 15, p.626, 2004.

82. C. Comninellis, C. Pulgarin, **Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes**, *J. Appl. Electrochem.* v. 23, p.108, 1993.

83. X. Wang, D. Tang, J. Zhoua, **Microstructure, morphology and electrochemical property of RuO_2 70 SnO_2 30 mol% and RuO_2 30 SnO_2 70 mol% coatings**, *J. Alloys Comp.* v. 430, p. 60, 2007.

84. A.C. Patricia, M.E. Osugi, C.S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan, M.V.B. Zanoni, **Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution**. *Chemosphere* v. 59, p. 431, 2005.

85. R.D. Coteiro, A.R. De Andrade, **Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru_{0.3}M_{0.7}O₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency**, *J. Appl. Electrochem.* v. 37, p. 691, 2007.
86. L. Vazquez-Gomez, S. Ferro, A. De Battisti, **Preparation and characterization of RuO₂–IrO₂–SnO₂ ternary mixtures for advanced electrochemical technology**, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 67, p. 34, 2006.
87. R. Amadelli, L. Aemelao, A.B. Velichenko, N.V. Nikolenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, F.I. Danilov, **Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes**, *Electrochim. Acta* v. 45, p. 713, 1999.
88. J. Feng, D.C. Johnson, S.N. Lowery, J.J. Carey, **Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions**, *J. Electrochem. Soc.* v. 141, p. 2708, 1994.
89. R.C. Rocha-Filho, L.S. Andrade, N. Bocchi, S.R. Biaggio, J. Iniesta, V. Garcia-Garcia, V. Montiel, **Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells**, *J. Hazard. Mat.* v. 153, p. 252, 2008.
90. C. Comninellis, **Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment**, *Electrochim. Acta* v. 39, p. 1857, 1994.
91. N.B. Tahar, A. Savall, **Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations**, *J. Appl. Electrochem.* v. 29, p. 277, 1999.
92. X. Lia, Y. Cuib, Y. Fengb, Z. Xiea, J. Gu, **Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes**, *Water Research* v. 39, p. 1972, 2005.
93. S. Trasatti, G. Lodi, **Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure**, in: S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides Part A*, Elsevier, Amsterdam, p. 301, 1980.

94. D.T. Cestarolli, A.R. De Andrade, **Electrochemical and morphological properties of Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂-coated electrodes**, *Electrochim. Acta* v. 48, p. 4137, 2003.
95. C.Martinez-Huitle, A. De Battisti, S. Fierro, S.Mónicacerro, L. Andmarco, **Removal of the Pesticide Methamidophos from Aqueous Solutions by Electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD Electrodes**, *Environ. Sci. Technol.* v, 42, p. 6929, 2008.
96. J.C. Forti, A.R. De Andrade, **Formaldehyde Oxidation on a DSA-Type Electrode Modified by Pt or PbO₂ Electrodeposition**, *Journal of The Electrochemical Society* v. 154, p. E19, 2007.
97. M.O. Azzam, M. Al-Tarazi, Y. Tahboub, **Anodic destruction of 4-chlorophenol solution**, *J. Hazard. Mat.* v. 75, p. 99, 2000.
98. C. Comninellis, G. Pulgarin, **Anodic oxidation of phenol for waste water treatment**, *J. Appl. Electrochem.* v. 21, p. 23, 1991.
99. L. Vázquez-Gómez, E. Horváth, J. Kristóf, A. Rédey, A. De Battisti, **Investigation of IrO₂-SnO₂, thin film evolution from aqueous media**, *Applied Surface Science* v. 253, p. 1178, 2006.
100. S. Trasatti, **Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis**, in: J. Lipkowsky, P. Ross (Eds.), *Electrochem. Novel Mater.*, VCH, New York, p. 207, 1994.
101. A. Chen, D.J. La Russa, B. Miller, **Effect of the Iridium Oxide Thin Film on the Electrochemical Activity of Platinum Nanoparticles**, *Langmuir* v. 20, p. 9695, 2004.
102. C.P. De Pauli, S. Trasatti, **Electrochemical surface characterization of IrO₂-SnO₂ mixed oxide electrocatalysts**, *J. Electroanal. Chem.* v. 396, p. 161, 1995.

103. R.E. Abu, H. Elzanowska, A.S. Jhas, V. Birss, **Glucose detection based on electrochemically formed Ir oxide films**, *J. Electroanal. Chem.* v. 538, p. 153, 2002.
104. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, B. Sandt, F. Schröder, J. Rennau, **Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions**, *J. Appl. Electrochem.* v.29, p. 861, 1999.
105. V.I. Eberil, N.S. Fedotova, E.A. Novikov, **Polarization characteristics of metal-oxide anodes based on ruthenium, iridium, and titanium oxides: A comparison with traditional DSA in the conditions pertaining to sodium chlorate production**, *Russian J. of Electrochem.* v. 33, p. 660, 1997.
106. S. Fierro, T. Nagel, H. Baltruschat, C. Comninellis, **Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry**, *Electrochem. Communications* v. 9, p. 1969, 2007.
107. S. Trasatti, **Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes**, *Electrochim. Acta* v. 32, p. 369, 1987.
108. D. Henschler, **Toxicity of chlorinated organic compounds: effects of the introduction of chlorine in organic molecules**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v. 33, p. 1920, 1994.
109. D. Rajkumar, J.G. Kim, K. Palanivelu, **Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment**, *Chem. Eng. Technol.* v. 28, p. 98, 2005.
110. **Handbook of Chemistry and Physics**. 55th Edition. Clevend, O.C.P., INC. 1974-75.
111. B.L. Bhaskara, P. Nagaraja, **Direct Sensitive Spectrophotometric Determination of Glyphosate by Using Ninhydrin as a Chromogenic Reagent in Formulations and Environmental Water Samples**, *Helv. Chim. Acta* v. 89, p. 2686, 2006.

112. Food and agriculture organization of the United Nations, specification and evaluations for plant protection products, **Glyphosate**, 2000/2001.
113. M.J. Pacheco, A. Morão, A. Lopes, L. Ciríaco, I. Gonçalves, **Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion**, *Electrochim. Acta* v. 53, p. 629, 2007.
114. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A., 1998.
115. S. Trasatti, **Physical electrochemistry of ceramic oxides**, *Electrochim. Acta* v. 36, p. 225, 1991.
116. R.E. Dick, J.P. Quinn, **Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation**, *Appl. Microbiol. Biotech.* v. 43, p. 545, 1995.
117. N. Sato, G. Okamoto, **Electrolysis of phenyl and benzyl quaternary ammonium salts**, *Electrochim. Acta* v. 10, p. 465, 1965.
118. H.H. Walter, H. Kaden, H. Hofmann, **Formation of films on electrode surfaces in anodic polarization in concentrated NaCl solutions**, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig* v. 259, p. 999, 1978.
119. R.L. Pelegrino, R.A. Di Iglia, C.G. Sanches, L.A. Avaca, R. Bertazzoli, **Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solution**, *J. Braz. Chem. Soc.* v. 13, p. 60, 2002.
120. D.T. Cestarolli, **Oxidação de fenol em eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Pb}_{(0,7-x)}\text{Ti}_x\text{O}_y$: reatividade e seletividade**, 2004, 97p. Tese (Doutorado). Departamento de Química – FFCLRP. Universidade de São Paulo.
121. R. Coteiro, Preparação, **Caracterização e aplicação de ânodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_y\text{Ti}_{(1-y-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ na degradação eletroquímica de**

Referências

fenóis, 2006, 142p. Tese (Doutorado). Departamento de Química – FFCLRP. Universidade de São Paulo.

122. P.D.P. Alves, **Eletrooxidação do etanol na presença de cloreto de sódio em eletrodos de óxidos de rutênio e irídio**, 2005, 91p. Tese (Doutorado). Departamento de Química – FFCLRP. Universidade de São Paulo.