

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Degradação Eletroquímica dos Herbicidas Tebutiuron e
Picloram Usando Anodo de Diamante Dopado com Boro ou de
Dióxido de Chumbo em um Reator Filtro-Prensa”**

GABRIEL FONTES PEREIRA*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

*Bolsista CNPq

São Carlos – SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P436d Pereira, Gabriel Fontes
 Degradação eletroquímica dos herbicidas tebutiuron
 e picloram usando anodo de diamante dopado com boro
 ou de dióxido de chumbo em um reator filtro-prensa /
 Gabriel Fontes Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
 180 p.

 Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2015.

 1. Eletroquímica ambiental. 2. Anodo de DDB. 3.
 Anodo de PbO₂. 4. Tratamento de efluentes. 5.
 Pesticidas. I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Gabriel Fontes Pereira, realizada em 23/10/2015:

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho
UFSCar

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo
UFSCar

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar

Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade
FFCLRP/USP

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
UFTM

*Aos meus pais, Sonia e Fernando,
à minha irmã Flávia e à Nízia*

AGRADECIMENTOS

Muitos colaboraram para a realização deste trabalho, mas gostaria de manifestar meus agradecimentos especialmente:

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, pela confiança e oportunidade de realizar o doutorado no LaPE, pela dedicação, ensinamentos, paciência e incentivos;

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi, pelas conversas no dia a dia de laboratório e durante os seminários do grupo, que foram de essencial importância para a realização e aperfeiçoamento deste trabalho;

À Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio, pelas discussões de laboratório e nos seminários de grupo, além dos ensinamentos durante minha participação no Programa de Estágio Supervisionado de Capacitação Docente (PESCD);

A todos os professores que encontrei durante as disciplinas cursadas em toda a pós-graduação;

À Profa. Dra. Regina Vincenzi Oliveira (DQ – UFSCar) e à Dra. Bianca Ferreira da Silva (IQ – UNESP), pela colaboração nas medidas de espectrometria de massas;

Aos Profs. Dr. Antonio A. Mozeto e Dr. Pedro S. Fadini, pela disponibilização do espectrofotômetro para medidas de DQO;

A todos os amigos do LaPE e do DQ, tanto pelos momentos de descontração no laboratório e fora dele, quanto pelas trocas de conhecimento que tornaram a realização deste trabalho muito prazerosa;

Às secretárias Ariane, Cristina e Luciane, pela grande prestatividade ao longo de toda a pós-graduação;

Aos meus pais, Sonia e Fernando, à minha irmã Flávia, e à Nízia por todo apoio;

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Lista de Tabelas

TABELA 1.1. Poder oxidante de diferentes anodos em meio ácido. (Adaptada de Kapalka et al. ⁶⁵).	10
TABELA 3.1: Valores de velocidade linear do fluido, v (m s^{-1}), corrente limite, I_{lim} (A), coeficiente de transporte de massa, k_m (10^{-5} m s^{-1}), espessura da camada de difusão, δ (10^{-5} m), número de Reynolds, Re , e tipo de regime hidrodinâmico.	44
TABELA 3.2: Valores de DQO e COT para soluções de TBT 100 mg L^{-1} , preparadas a partir de amostras padrão e comercial deste herbicida, e de condutividade, k , para a amostra comercial, água Milli-Q e solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	48
TABELA 3.3: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e DQO na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$	59
TABELA 3.4: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$	62
TABELA 3.5: Eficiência média de corrente para a remoção de 80% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{80} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para a remoção de 80% do COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$	64

TABELA 3.6: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constantes de velocidades $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e de DQO na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **71**

TABELA 3.7: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução, para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **73**

TABELA 3.8: Eficiência média de corrente para a remoção de 80% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 75% do COT $\{\bar{w}_{75} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **76**

TABELA 3.9: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e DQO na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **81**

TABELA 3.10: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **83**

TABELA 3.11: Eficiência média de corrente para a remoção de 25% da DQO (ε_{25}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{20} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para remoção de 20% da COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **86**

TABELA 3.12: Valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constantes de velocidades $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e DQO usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **88**

TABELA 3.13: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **90**

TABELA 3.14: Eficiência média de corrente para a remoção de 40% da DQO (ε_{40}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 30% do COT $\{\bar{w}_{30} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **92**

TABELA 3.15: Valores de DQO e COT para soluções de PCL 100 mg L^{-1} , preparadas a partir de amostras padrão e comercial deste herbicida. **106**

TABELA 3.16: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de PCL e DQO na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **114**

TABELA 3.17: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 80% da COT inicial $\{Q_{80\%}^{\text{COT}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **115**

TABELA 3.18: Eficiência média de corrente para a remoção de 60% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{80} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para a remoção de 80% do COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **117**

TABELA 3.19: Carga por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 85% do PCL $\{Q_{85\%}^{\text{PCL}} / (\text{A h L}^{-1})\}$, na presença de NaCl na solução (25 mmol L^{-1}) e para diferentes valores de pH. **118**

TABELA 3.20: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ para a remoção de PCL, DQO e COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **123**

TABELA 3.21: Eficiência média de corrente para a remoção de 80% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 80% do COT $\{\bar{w}_{80} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **125**

TABELA 3.22: Valores de constante aparente de velocidade $\{k_{ap} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ e de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{apl} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e para a remoção de PCL e COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **129**

TABELA 3.23: Eficiência média de corrente para a remoção de 25% da DQO (ε_{25}), potencial de célula médio (E_{cel} / V) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{30} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para a remoção de 30% do COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **133**

TABELA 3.24: Valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ para a remoção de 85% da [PCL], 55% da DQO e 35% do COT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **137**

TABELA 3.25: Eficiência média de corrente para a remoção de 25% da DQO (ε_{25}), potencial de célula médio (E_{cel} / V) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 35% do COT $\{\bar{w}_{35} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$ **138**

Lista de Figuras

FIGURA 1.1: Faturamento líquido da indústria de defensivos agrícolas (informações retiradas de: www.abiquim.org.br).	2
FIGURA 1.2: Estrutura molecular da molécula de tebutiuron.	4
FIGURA 1.3: Estrutura molecular da molécula de picloram.	5
FIGURA 2.1: Sistema em fluxo utilizado.	34
FIGURA 2.2: Reator eletroquímico em fluxo, para o eletrodo de DDB: (a) aberto (visão frontal das placas), sendo (1) catodo, (2) anodo, (3) mantas de silicone, e (b) fechado. (c) Configuração e dimensões dos reatores. Para o anodo de DDB: $X = 3,02$ cm, $Y = 6,02$ cm, $Z = 0,50$ cm, $X' = 3,07$ cm e $Y' = 8,10$ cm. Para o anodo de $\beta\text{-PbO}_2$: $X = 2,90$ cm, $Y = 4,05$ cm, $Z = 0,57$ cm, $X' = 2,76$ cm e $Y' = 7,82$ cm.	35
FIGURA 2.3: Sistema utilizado para a realização de voltametria com o anodo de (a) DDB ou de (b) $\beta\text{-PbO}_2$	36
FIGURA 3.1: (a) Cronoamperometrias ($q_V = 6,5$ L min^{-1}) e (b) curvas de polarização estacionárias obtidas para as diferentes vazões (indicadas na Figura) para o eletrodo de DDB. Condições experimentais: $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5$ mol L^{-1} ; $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] = 0,050$ mol L^{-1} ; $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] = 0,10$ mol L^{-1} ; $\theta = 25$ °C.	42
FIGURA 3.2: Voltamogramas cíclicos (2º ciclo) para os eletrodos de (a) DDB e (b) $\beta\text{-PbO}_2$. Condições: eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ; $\nu = 50$ mV s^{-1}	45
FIGURA 3.3: Voltamogramas lineares para os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$. Condições: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5$ mol L^{-1} ; $\nu = 50$ mV s^{-1}	46

FIGURA 3.4: Cromatogramas obtidos para soluções de TBT (100 mg L^{-1}) preparadas a partir de padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura). Condições cromatográficas: vide seção 2.6. **47**

FIGURA 3.5: Voltamogramas lineares obtidas para soluções na ausência e na presença de TBT (100 mg L^{-1}) preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura). Condições: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ **49**

FIGURA 3.6: Espectros UV-Vis de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **50**

FIGURA 3.7: Cromatogramas de CLAE obtidos durante a eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Condições cromatográficas: vide seção 2.6. **51**

FIGURA 3.8: Comparação entre os decaimentos relativos da banda dos espectros UV-Vis e do pico dos cromatogramas de CLAE em função do tempo de eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **52**

FIGURA 3.9: Concentração relativa de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo, na presença da espécie oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (500 mg L^{-1}) ou H_2O_2 (200 mg L^{-1}). **53**

FIGURA 3.10: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **54**

FIGURA 3.11: Decaimento da concentração relativa de TBT em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **55**

FIGURA 3.12: Decaimento da DQO relativa ($\text{DQO}_{\text{rel}} = \text{DQO}_t / \text{DQO}_0$) em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **60**

FIGURA 3.13: Decaimento de COT relativo ($\text{COT}_{\text{rel}} = \text{COT}_t / \text{COT}_0$) em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **61**

FIGURA 3.14: **(a)** Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e **(b)** consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **63**

FIGURA 3.15: Concentração de cloro ativo, determinada na forma de OCl^- (vide seção 2.6), em função do tempo de eletrólise de uma solução de NaCl 25 mmol L^{-1} em $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para **(a)** diferentes valores de pH (aplicando-se $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$) e para **(b)** diferentes valores de j (mantendo $\text{pH} = 6$). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **65**

FIGURA 3.16: **(a)** Decaimento da concentração relativa de TBT em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na ausência e presença de Cl^- na solução para diferentes valores de pH (indicados na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. **(b)** Cromatogramas obtidos em diferentes tempos para uma mistura aquosa de TBT 100 mg L^{-1} e OCl^- 200 mg L^{-1} , mantida sob agitação, e respectiva **(c)** concentração relativa de TBT em função do tempo. **67**

FIGURA 3.17: Decaimento da DQO relativa em função do tempo de eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de íons Cl^- na solução para diferentes valores de pH (indicados na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **68**

FIGURA 3.18: Decaimento da **(a)** concentração relativa de TBT (na presença e ausência de íons Cl^- na solução) e da **(b)** DQO relativa (somente na presença de íons Cl^- na solução) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **70**

FIGURA 3.19: Decaimento do COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença e ausência de íons Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **72**

FIGURA 3.20: Comparação entre os decaimentos de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} (indicados na figura) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **73**

FIGURA 3.21: **(a)** Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e **(b)** consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **75**

FIGURA 3.22: (a) Espectros UV-Vis e (b) cromatogramas de CLAE obtidos durante a eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução. (c) Comparação entre os decaimentos relativos da banda dos espectros UV-Vis e do pico dos cromatogramas de CLAE. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 77

FIGURA 3.23: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 78

FIGURA 3.24: Decaimento da concentração de TBT em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 79

FIGURA 3.25: Decaimento da DQO relativa em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 80

FIGURA 3.26: Decaimento de COT relativo em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Equação*Equação (22) modificada trocando-se DQO por COT. **82**

FIGURA 3.27: Comparação entre os decaimentos de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} (indicados na figura) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência de Cl⁻ na solução e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **84**

FIGURA 3.28: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **85**

FIGURA 3.29: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência e presença de Cl⁻ na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **87**

FIGURA 3.30: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na presença e ausência de íons Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **88**

FIGURA 3.31: Decaimento do COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na presença e ausência de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **89**

FIGURA 3.32: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de β -PbO₂, na presença de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; [NaCl] = 25 mmol L⁻¹; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **91**

FIGURA 3.33: Comparação de desempenho entre os eletrodos de DDB e β -PbO₂ para a remoção de (a) [TBT], (b) DQO e (c) COT em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, na presença e ausência de íons Cl⁻ na solução (indicadas nas figuras) e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **93**

FIGURA 3.34: Área dos picos cromatográficos dos intermediários reacionais encontrados para a eletrólise com o eletrodo de DDB na (a) ausência e (b) presença de íons Cl^- na solução ($[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **95**

FIGURA 3.35: Proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise utilizando o eletrodo de DDB na ausência de íons Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **97**

FIGURA 3.36: Proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise utilizando o eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução ($[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **99**

FIGURA 3.37: Área dos picos cromatográficos dos intermediários reacionais encontrados para a eletrólise com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na (a) ausência e (b) presença de íons Cl^- na solução ($[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **100**

FIGURA 3.38: Proposta de rota de degradação para a eletrólise de TBT utilizando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na ausência de íons Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **101**

FIGURA 3.39: Proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise utilizando o eletrodo de β -PbO₂ na presença de íons Cl⁻ em solução ([NaCl] = 25 mmol L⁻¹). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **102**

FIGURA 3.40: Cromatogramas de CLAE obtidos para soluções de PCL 100 mg L⁻¹, preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura). **105**

FIGURA 3.41: Curvas de voltamétrico linear obtidas para soluções na ausência e na presença de PCL (100 mg L⁻¹) preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura). Condições: [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ **107**

FIGURA 3.42: (a) Cromatogramas de CLAE e (b) espectros na região do visível obtidos durante a eletrólise de uma solução de PCL comercial em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl⁻ na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [PCL]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **108**

FIGURA 3.43: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL comercial e do (b) COT relativo durante a eletrólise de uma solução de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl⁻ na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [PCL]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **109**

FIGURA 3.44: **(a)** Decaimento da concentração relativa de PCL comercial em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. **(b)** Concentração relativa de PCL comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo, na presença de diferentes oxidantes (indicados na figura). **110**

FIGURA 3.45: Concentração de Cl^- durante a eletrólise de uma solução de PCL comercial usando eletrodo de DDB, sem adição de Cl^- à solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **112**

FIGURA 3.46: Decaimento da DQO relativa em função do **(a)** tempo de eletrólise e da **(b)** carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **113**

FIGURA 3.47: Decaimento da COT relativa em função do **(a)** tempo de eletrólise e da **(b)** carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Equação (22) modificada trocando-se DQO por COT. **115**

FIGURA 3.48: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **116**

FIGURA 3.49: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL e do (b) COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença ou ausência de íons Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **118**

FIGURA 3.50: Decaimento da concentração relativa de PCL e variação do pH em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença de íons Cl^- na solução e sem controle do pH. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **120**

FIGURA 3.51: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL (na presença e ausência de íons Cl^- na solução), da (b) DQO relativa (somente na presença de íons Cl^- na solução) e do (c) COT relativo (na presença e ausência de íons Cl^- na solução) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **121**

FIGURA 3.52: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 124

FIGURA 3.53: (a) Cromatogramas de CLAE e (b) espectros UV-vis obtidos durante a eletrólise de uma solução de PCL comercial em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 126

FIGURA 3.54: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL e do (b) COT relativo em função do tempo de eletrólise de uma solução de PCL comercial usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 127

FIGURA 3.55: Decaimento da concentração de PCL em função do (a) tempo e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 129

FIGURA 3.56: Decaimento da DQO em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **129**

FIGURA 3.57: Decaimento de COT relativo em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **131**

FIGURA 3.58: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **132**

FIGURA 3.59: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL e do (b) COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência e presença de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **134**

FIGURA 3.60: Variação do pH e decaimento de $[PCL]_{rel}$ e COT_{rel} em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de íons Cl^- na solução e sem controle de pH. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **134**

FIGURA 3.61: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL, da (b) DQO relativa e do (c) COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência e presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[NaCl] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **136**

FIGURA 3.62: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[NaCl] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **138**

FIGURA 3.63: Comparação de desempenho entre os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$ para a remoção de (a) $[PCL]$, (b) DQO e (c) COT em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, na presença e ausência de íons Cl^- na solução (indicadas nas figuras) e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **140**

Sumário

1– Introdução	1
1.1 – Pesticidas	1
1.1.1 – Herbicida tebutiuron	3
1.1.2 – Herbicida picloram	4
1.2 – Tratamento de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos	5
1.3 – Tratamento eletroquímico de efluentes: tipos de eletrodos, mecanismo de oxidação e poder oxidante.....	7
1.3.1 – Oxidação direta	7
1.3.2 – Oxidação indireta.....	8
1.3.3 – Geração eletroquímica de cloro ativo	11
1.3.4 – Eletrodos de diamante dopado com boro	13
1.3.5 – Modelo cinético para a degradação de poluentes orgânicos utilizando eletrodo de DDB	15
1.3.6 – Eletrodos de β -PbO ₂	19
1.3.7 – Degradação eletroquímica de herbicidas.....	20
1.4 – Objetivo.....	30
2– Material e Métodos.....	31
2.1 – Reagentes utilizados.....	31
2.2 – Equipamentos utilizados	32
2.2.1 – Sistema eletroquímico em fluxo, reatores utilizados e células para voltametria.....	33
2.3 – Produção do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO ₂	36
2.4 – Determinação do coeficiente de transporte de massa.....	37
2.5 – Degradação eletroquímica dos herbicidas.....	38
2.6 – Acompanhamento do processo de degradação	38
2.7 – Identificação dos produtos de degradação	40
3– Resultados e Discussão.....	41
3.1 – Caracterização do sistema em fluxo com reator do tipo filtro-prensa.....	41
3.2 – Caracterização eletroquímica dos eletrodos por voltametria.....	45
3.3 – Degradação eletroquímica do herbicida tebutiuron (TBT)	46
3.3.1 – Caracterização da solução de TBT preparada a partir da formulação comercial.....	46
3.3.2 – Comportamento eletroquímico do TBT	48

3.3.3 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de DDB na ausência de íons Cl^- na solução	49
3.3.3.1 – Efeito do pH da solução	53
3.3.3.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	55
3.3.3.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	62
3.3.4 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução	65
3.3.4.1 – Eletrogeração de cloro ativo: efeito do pH e da densidade de corrente	65
3.3.4.2 – Efeito do pH da solução	67
3.3.4.3 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	69
3.3.4.4 – Eficiência de corrente e consumo energético	74
3.3.5 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na ausência de íons Cl^- na solução	76
3.3.5.1 – Efeito do pH da solução	78
3.3.5.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	79
3.3.5.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	84
3.3.6 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na presença de íons Cl^- na solução	86
3.3.6.1 – Efeito do pH da solução	86
3.3.6.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	87
3.3.6.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	90
3.3.7 – Comparação entre os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$ na degradação eletroquímica do TBT na presença e ausência de íons Cl^- na solução.....	92
3.3.8 – Intermediários reacionais e rota de degradação eletroquímica do TBT	95
3.3.9 – Comparação com trabalhos da literatura sobre a degradação de TBT	103
3.4 – Degradação eletroquímica do herbicida picloram (PCL)	105
3.4.1 – Caracterização das soluções de PCL preparadas a partir da formulação comercial.....	105
3.4.2 – Comportamento eletroquímico do PCL	106
3.4.3 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de DDB na ausência de íons Cl^- na solução	107
3.4.3.1 – Efeito do pH da solução	108
3.4.3.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	109
3.4.3.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	116
3.4.4 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução	117
3.4.4.1 – Efeito do pH da solução	117
3.4.4.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	121
3.4.4.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	124

3.4.5 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de β -PbO ₂ na ausência de íons Cl ⁻ na solução	126
3.4.5.1 – Efeito do pH da solução	127
3.4.5.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	128
3.4.5.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	131
3.4.6 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de β -PbO ₂ na presença de íons Cl ⁻ na solução	133
3.4.6.1 – Efeito do pH da solução	133
3.4.6.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada.....	135
3.4.6.3 – Eficiência de corrente e consumo energético	137
3.4.7 – Comparação entre os anodos de DDB e β -PbO ₂ na degradação eletroquímica de PCL na presença e ausência de íons Cl ⁻ na solução.....	139
3.4.8 – Comparação com trabalhos da literatura sobre a degradação de PCL	141
4– Conclusões e Perspectivas.....	143
5– Referências Bibliográficas	147
Apêndice.....	161

RESUMO

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS HERBICIDAS TEBUTIURON E PICLORAM USANDO ANODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO OU DE DIÓXIDO DE CHUMBO EM UM REATOR FILTRO-PRENSA – Realizou-se a degradação eletroquímica dos herbicidas tebutiuron (TBT) e picloram (PCL) em um reator filtro-prensa usando diamante dopado com boro (DDB) ou dióxido de chumbo como anodo, investigando-se o efeito da densidade de corrente (j), pH e adição de íons Cl^- à solução. Para ambos os anodos, o pH da solução não apresentou efeito significativo no processo de remoção das moléculas testadas ou da carga orgânica da solução (DQO e COT); no entanto o processo mostrou-se bastante dependente de j , exceto para a remoção da DQO, que mostrou-se limitada por transporte de massa. Em termos de eficiência de corrente e consumo energético, a condição mais favorável foi a em que se utilizou o menor valor testado para j (10 mA cm^{-2}). Por outro lado, a adição de íons Cl^- à solução teve efeito positivo somente na degradação da molécula de PCL, com forte influência do pH, sendo que se obteve melhor desempenho em pH 6, no qual HOCl é a espécie predominante de cloro ativo na solução. Já em relação à mineralização, a presença de íons Cl^- na solução pouco influenciou o processo. Novamente o aumento do valor de j levou a um aumento da velocidade de remoção da carga orgânica, mas, ao mesmo tempo, diminuiu a eficiência do processo, aumentando o seu consumo energético. Em estudos por LC-MS/MS dos intermediários da degradação do TBT, concluiu-se que os passos iniciais desta degradação consistem na introdução de grupos OH, seguida de processos de oxidação até a remoção de átomos de carbono. Na presença de íons Cl^- , intermediários clorados foram observados. Comparando-se os anodos testados, apesar deles apresentaram resultados semelhantes para a remoção das moléculas dos herbicidas, o de DDB apresentou resultados significativamente superiores em relação à remoção de DQO e COT.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF THE HERBICIDES TEBUTHIURON AND PICLORAM USING A BORON-DOPED DIAMOND OR LEAD DIOXIDE ANODE IN A FILTER-PRESS REACTOR – The electrochemical degradation of the herbicides tebuthiuron (TBT) and picloram (PCL) was carried out in a filter-press reactor using boron-doped diamond (BDD) or lead dioxide as anode, investigating the effect of current density (j), pH, and the addition of Cl^- ions to the solution. For both anodes, solution pH had no significant effect on the removal process of the tested molecules or the solution organic load (COD and TOC); however, the process was quite dependent on j , except for COD, when mass transport limitation was observed. In terms of current efficiency and energy consumption, the most favorable condition was the one for the lowest tested value of j (10 mA cm^{-2}). On the other hand, the addition of Cl^- ions to the solution had a positive effect only on the degradation of the PCL molecule, with a significant influence of pH; the best performance was attained at pH 6, at which HOCl is the predominant active chlorine species. Regarding mineralization, the presence of Cl^- ions had little influence on the process. Once again increased j values led to higher rates of organic load removal, but simultaneously diminishing the process efficiency and increasing its energy consumption. LC-MS/MS studies of the intermediates from the degradation of the TBT molecule showed that the initial degradation steps consist in the introduction of OH groups, followed by subsequent oxidation processes up to the removal of carbon atoms. In the presence of Cl^- ions, chlorinated intermediates were observed. Comparing the tested anodes, despite their similar results on the removal of the herbicides' molecules, the DDB one yielded significantly superior results with respect to COD and TOC removal.

1 – Introdução

1.1 – Pesticidas

Diante do crescimento populacional e conseqüente aumento da atividade industrial, há considerável preocupação com o destino de efluentes gerados pelos mais diversos tipos de indústria. Grande parte destes efluentes se caracteriza por uma considerável carga orgânica, que pode apresentar elevada toxicidade aos meios aquáticos e, conseqüentemente, ao homem. Neste contexto, inúmeras classes de substâncias têm chamado atenção, como, por exemplo, fármacos, corantes, pesticidas e detergentes^{1,2}. Alguns destes compostos estão incluídos na classe dos chamados poluentes emergentes, que consistem em compostos encontrados em matrizes ambientais e biológicas, os quais não são usualmente monitorados, visto que não possuem legislação regulatória, mas que potencialmente podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente^{3,4}.

Pesticidas, segundo a EPA (*Environmental Protection Agency* – EUA), constituem uma classe de compostos cuja finalidade é impedir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga. Devido ao alto crescimento demográfico e conseqüente demanda por alimento, estes compostos são cada vez mais utilizados para garantir uma elevada produtividade das mais diversas atividades agrícolas⁵. Essas substâncias podem ser divididas em um grande número de categorias, de acordo com a sua função (raticidas, inseticidas, larvicidas, acaricidas, lesmicidas, nematicidas, repelentes, fungicidas, algicidas e herbicidas), seu alvo (amplo espectro ou seletivas), classe química (organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroide, triazínicos, entre outros) ou sua fonte (mineral, orgânica ou sintética)⁶.

Do ponto de vista econômico a produção mundial de pesticidas tem crescido continuamente, sendo a classe dos herbicidas, utilizados no combate a ervas daninhas, a que mais tem sido consumida⁷.

Em relação o Brasil, segundo Rigotto et al.⁸ o mercado brasileiro de agrotóxicos cresceu 190% na última década, muito acima do crescimento global (93%) o que colocou o Brasil, desde 2008, como o principal mercado mundial. Segundo dados do Instituto de Economia Agrícola, a quantidade de defensivos agrícolas tem aumentado nos últimos anos, como mostrado na Figura 1.1, sendo que em 2014 atingiu-se a quantidade recorde de 914.220 toneladas, sendo que 52,2% se referem aos herbicidas^a.

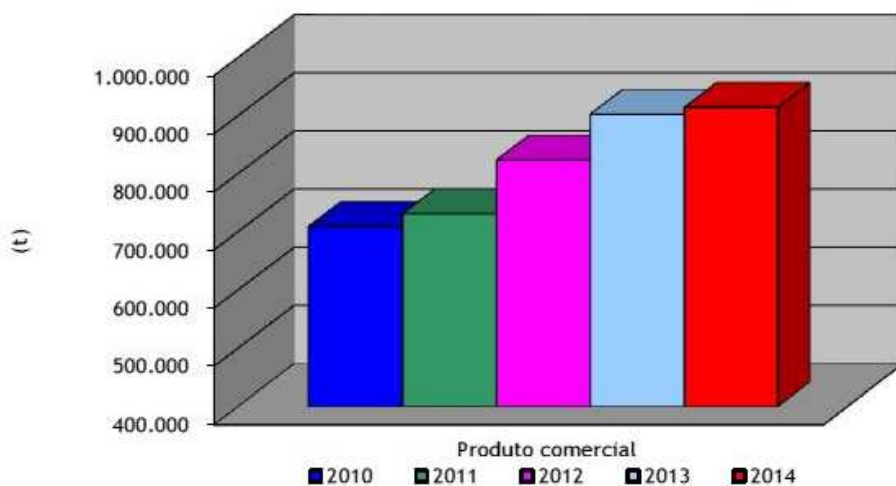


FIGURA 1.1: Quantidade vendida de defensivos agrícolas em produto comercial. (Figura retirada de <http://www.iea.sp.gov.br>)

As substâncias usadas como pesticidas podem ser, em muitos casos, extremamente tóxicas, mutagênicas, cancerígenas e/ou miméticas de hormônios (perturbadores endócrinos)⁹, levando elevado risco ao meio ambiente, visto que se comportam como substâncias persistentes e não biodegradáveis¹⁰; conseqüentemente, segundo Silva et al.¹¹, os pesticidas são listados entre os poluentes orgânicos emergentes, e são responsáveis pela maioria dos compostos

^a Informações retiradas da página eletrônica do Instituto de Economia Agrícola: <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=13679> - acessado em 07/11/2015.

classificados como tal¹². Além desses riscos apresentados pelos pesticidas, em muitos casos sua degradação no meio ambiente pode levar a substâncias tão ou mais tóxicas quanto as moléculas originais¹, como ocorre, por exemplo, com o herbicida diuron, que, sob a ação microbiana, é transformado em compostos como a 2,4-dicloroanilina, que apresenta toxicidade maior do que a do próprio herbicida¹³.

Segundo Muneer et al.¹⁴, além do escoamento agrícola e de derramamentos de produtos químicos, uma das principais fontes de pesticidas nos meios aquáticos são os efluentes industriais. Diante deste quadro, o estudo de novas tecnologias eficazes para o tratamento destes efluentes contendo herbicidas é extremamente relevante.

Tendo em conta o exposto acima, dentre várias possibilidades de herbicidas, foram escolhidos dois que apresentam relevância na agricultura brasileira para a realização deste trabalho, sendo eles os herbicidas tebutiuron e picloram. Uma breve revisão sobre estes dois herbicidas é feita a seguir.

1.1.1 – Herbicida tebutiuron

O tebutiuron (TBT), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 1.2, é um herbicida da classe uréia, altamente utilizado no cultivo de cana-de-açúcar, soja e milho. Devido ao elevado cultivo de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, a presença deste pesticida e de seus metabólitos em águas superficiais tem sido relatada na literatura¹⁵. Segundo a Anvisa, este herbicida é classificado como classe II, que consiste em pesticidas considerados altamente tóxicos^b. Além disso, esta molécula possui considerável solubilidade (2,3 g L⁻¹), o que facilita a contaminação de corpos d'água, e alta estabilidade em meios aquáticos, sendo consideravelmente persistente e móvel^{16,17}.

^b Informações retiradas da página eletrônica da Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária): <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8ad5890047459778a03ff43fbc4c6735/Microsoft+Word++T05++Tebutiuron.pdf?MOD=AJPERES> – acessado em 19/09/2015

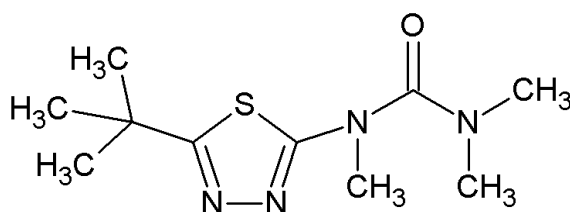


FIGURA 1.2: Estrutura molecular da molécula de tebutiuron.

Os trabalhos envolvendo a degradação de TBT envolvem, na sua maioria, os métodos foto-Fenton^{16,18-21} e fotocatalíticos^{14,22}. Métodos eletroquímicos são praticamente inexistentes^{17,23}, sendo que em nenhum deles foi investigado o efeito da presença de íons cloreto ou o desempenho de eletrodos de β -PbO₂. Alguns destes trabalhos serão abordados mais detalhadamente em tópico posterior.

1.1.2 – Herbicida picloram

O picloram (PCL), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 1.3, é um herbicida clorado da classe de ácidos carboxílicos de piridina, sendo extensamente usado em diversos países em pastagens, culturas de trigo, cevada, aveia, cana de açúcar, entre outras²⁴⁻²⁶. Ele tem solubilidade em água relativamente alta (430 mg L^{-1})²⁷, e uma estabilidade considerada de moderada a alta, com tempo de vida média no solo de 90 dias²⁴. Sem dúvida, estes fatores geram preocupação do ponto de vista ambiental, ainda mais considerando o fato de, segundo a Anvisa, este herbicida ser classificado toxicologicamente como classe I, ou seja, extremamente tóxico^c. Padoley et al.²⁸ chamam a atenção para a notável presença no meio ambiente de compostos heteroaromáticos contendo nitrogênio, como piridina e derivados, sendo o picloram, presente em efluentes

^c Informações retiradas da página eletrônica da Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária): <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/77bdb60047458cae95cad53fbc4c6735/P07++Picloram.pdf?MOD=AJPERES> – acessado em 19/09/2015

industriais, uma das fontes destes compostos. Cabe ressaltar que segundo estes mesmos autores, estes compostos podem ser potencialmente tóxicos e cancerígenos.

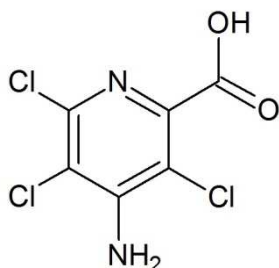


FIGURA 1.3: Estrutura molecular da molécula de picloram.

A degradação ou remoção de PCL de meios aquosos foi investigada, desde o final da década de 1960, usando-se diferentes métodos, como fotólise²⁹⁻³³, fotocatalise^{25,34-36}, reação de Fenton^{37,38}, foto-Fenton^{32,39}, eletro-Fenton²⁴, oxidação química e hidrólise³³, biossorção^{40,41} e biodegradação⁴². Conclui-se, portanto, que apenas um trabalho envolve processo eletroquímico para a degradação desta molécula²⁴, ainda assim combinado com a reação de Fenton.

1.2 – Tratamento de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos

Existem várias possibilidades de tratamentos de efluentes contendo compostos orgânicos, sendo dentre eles mais utilizado o biológico, que consiste no uso de microrganismos capazes de degradar a matéria orgânica existente. Embora este método seja considerado de baixo custo, o que o torna muito atraente do ponto de vista econômico, e em muitos casos eficiente, o tratamento biológico, além de necessitar de grandes áreas para sua operação, gera grande quantidade de lodo, sendo que muitos compostos orgânicos tóxicos e

biorrefratários não são degradados pelos microrganismos, o que limita o uso desse tipo de tratamento⁴³. Outros tipos de tratamentos chamados de físico-químicos se baseiam na separação do poluente do meio líquido em que se encontram. Como exemplos podem ser citados a filtração, a coagulação, a adsorção e a floculação. Em geral, a filtração e a adsorção promovem apenas uma transferência de fase, da fase líquida para uma sólida, não levando à degradação das moléculas poluentes, necessitando-se, portanto, destiná-la posteriormente. Já a coagulação e a floculação geram grande quantidade de lodos; sendo assim, podemos considerar que os métodos físico-químicos tratam o efluente de maneira parcial. Por outro lado, os métodos químicos consistem na utilização de agentes químicos altamente oxidantes como cloro ativo, ozônio, peróxido de hidrogênio, entre outros. Além da inconveniente necessidade de estocagem e transporte de grandes quantidades de compostos oxidantes perigosos, esses métodos apresentam baixa velocidade de oxidação e podem, principalmente quando do uso de cloro ativo, gerar substâncias ainda mais tóxicas que as iniciais. Já os métodos conhecidos como POAs (processos oxidativos avançados) têm como principal característica a oxidação da matéria orgânica via radicais hidroxila gerados por diversos métodos, como, por exemplo, através de radiação ultravioleta na presença de ozônio ou reação de Fenton. O principal inconveniente dos POAs é o alto custo de instalação⁴⁴.

Deste modo, a tecnologia eletroquímica pode ser uma possível alternativa a esses processos e vem sendo estudada para diferentes tipos de moléculas; dentre elas pode-se citar os corantes⁴⁵⁻⁴⁸, pesticidas^{23,49-51}, plastificantes⁵²⁻⁵⁴ e fármacos⁵⁵⁻⁵⁷. Segundo Rajeshwar et al.⁵⁸, a oxidação anódica é um método versátil, visto que pode ser usado para oxidar um grande número de compostos, em soluções diluídas ou concentradas, em pequenos ou grandes volumes de efluentes. Também pode apresentar alta eficiência, visto que através da otimização adequada do processo é possível minimizar perdas de energia decorrentes de queda ôhmica ou de reações paralelas. Adicionalmente, o sistema

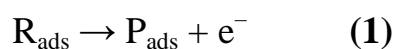
pode ser facilmente automatizado, já que as principais variáveis controladas são elétricas: a corrente e o potencial. Além disso, não apresenta custo elevado, visto que os materiais necessários para sua implantação são relativamente baratos. Ainda segundo os mesmos autores, este método comumente utiliza como único reagente o elétron, que é um reagente limpo; portanto, em geral nenhum outro reagente precisa ser adicionado ao efluente⁵⁸. Além dessas importantes características, o tratamento eletroquímico pode ser capaz de mineralizar totalmente os compostos orgânicos, levando à formação de CO₂, água e demais produtos de mineralização⁵⁹.

1.3 – Tratamento eletroquímico de efluentes: tipos de eletrodos, mecanismo de oxidação e poder oxidante

O desempenho de um processo eletroquímico na oxidação de moléculas orgânicas é altamente dependente do tipo de anodo a ser utilizado e também da composição do eletrólito suporte. Sendo assim, torna-se possível dividir o processo de degradação eletroquímica oxidativa em dois tipos, a oxidação direta e a oxidação indireta⁴⁴.

1.3.1 – Oxidação direta

A oxidação direta de compostos orgânicos, representada abaixo pela Equação 1, ocorre quando a espécie a ser oxidada se adsorve na superfície do eletrodo e troca elétrons diretamente com o mesmo, sendo, portanto, dependente do transporte de massa destas espécies até a superfície do eletrodo.



Em geral, este tipo de oxidação ocorre quando se utiliza metais nobres como anodo, como a platina, o ouro etc., na região de potencial de estabilidade da água e na ausência de espécies que gerem oxidantes na solução. Comumente este tipo de eletrólise é realizada potenciostaticamente e apresenta baixa velocidade de degradação, além da perda de rendimento por possível polimerização de moléculas e consequente inativação da superfície do eletrodo, o que ocorre com frequência, principalmente quando o poluente é um composto fenólico⁴⁴. Devido a esses problemas, em geral o mais recomendado para esse tipo de eletrodo seria a utilização de processos indiretos.

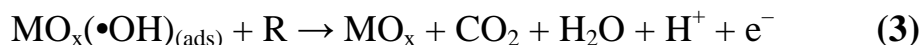
1.3.2 – Oxidação indireta

A oxidação indireta ocorre quando espécies oxidantes geradas eletroquimicamente causam a oxidação da matéria orgânica, ou seja, a troca de elétrons não ocorre majoritariamente entre a espécie orgânica poluente e o eletrodo diretamente. As maneiras mais comuns de oxidação indireta se baseiam na produção de intermediários oxidantes gerados na região de potencial da reação de desprendimento de O₂ (RDO) e também na produção de espécies oxidantes a partir de componentes inorgânicos do efluente⁴⁴. A oxidação indireta a partir da geração de espécies intermediárias da RDO é comum para muitos eletrodos de óxidos (PbO₂, SnO₂, RuO₂, IrO₂) e para eletrodos de diamante dopado em boro (DDB)⁴⁴. Entretanto, podem ser divididos em duas classes: eletrodos ativos e eletrodos não-ativos^{44,59}.

No caso dos eletrodos não-ativos, os radicais hidroxila (•OH) eletrogerados se adsorvem fisicamente na sua superfície do eletrodo através da troca de apenas um elétron com a molécula de água, como mostra a seguinte equação:

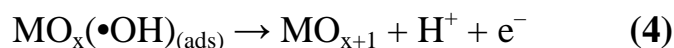


Estes radicais adsorvidos atacam carbonos oxidáveis, podendo levar à mineralização completa do poluente orgânico, como mostra a equação:



Alguns eletrodos que promovem a oxidação de matéria orgânica a partir destes mecanismos são os eletrodos de PbO_2 ⁶⁰⁻⁶², SnO_2 ⁶³, além do de DDB⁶⁴.

Em alguns outros casos, envolvendo eletrodos denominados de ativos, a eletrogeração de radicais $\bullet\text{OH}$ é seguida da transferência do oxigênio do radical para o óxido, levando à formação de óxidos superiores, ou seja, neste caso ocorre uma ligação química entre o oxigênio proveniente da água e o substrato, isto é:



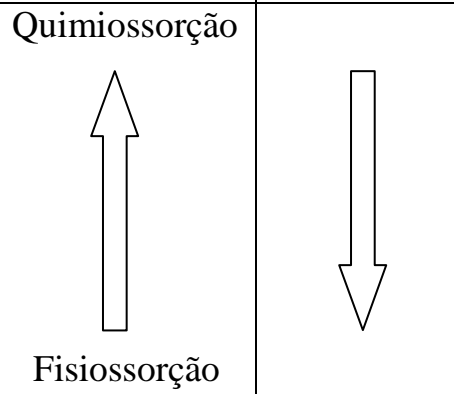
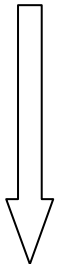
Estes óxidos superiores também oxidam a matéria orgânica, mas só levando à formação de produtos de oxidação seletivos (RO):



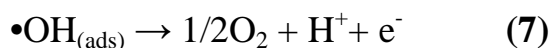
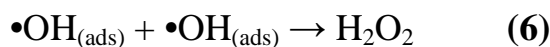
Alguns materiais de eletrodo mais comuns que possuem esta característica são os eletrodos de RuO_2 e IrO_2 , conhecidos coletivamente como ADEs (anodos dimensionalmente estáveis).

Kapalka et al.⁶⁵ listam alguns eletrodos e suas propriedades, com seu poder oxidante de acordo com o tipo de interação da espécie de oxigênio adsorvida (química ou física), como mostrado na Tabela 1, adaptada do trabalho destes autores.

TABELA 1.1. Poder oxidante de diferentes anodos em meio ácido. (Adaptada de Kapalka et al.⁶⁵).

Eletrodo	Potencial de Oxidação / V	Sobrepotencial para desprendimento de O₂ / V	Entalpia de adsorção (M-OH)	Poder oxidante do anodo
RuO ₂ -TiO ₂ (ADE-Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18		
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (ADE-O ₂)	1,5 – 1,8	0,25		
Ti-Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₃	1,9 – 2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2 – 2,6	1,3	Fisiossorção	

De acordo com esta tabela, quanto menos eletrocatalítico o eletrodo for, ou seja, quanto maior o potencial de oxidação da água, mais fraca a interação entre os radicais hidroxila, ou seja, menor a entalpia de adsorção do radical sobre o eletrodo. Deste modo, o radical hidroxila se encontra mais disponível para a reação com os poluentes constituintes da solução e menos susceptível a recombinação ou posterior oxidação do mesmo como mostram as equações abaixo:

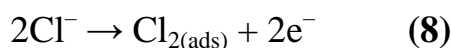


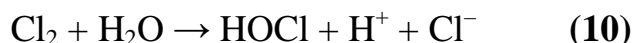
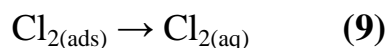
Estas características conferem um maior poder oxidante ao anodo. Dentre os eletrodos nesta tabela, o eletrodo de DDB destaca-se por suas características, estando, portanto, entre os mais promissores para a degradação de compostos orgânicos, seguido dos eletrodos de SnO₂ e de β-PbO₂.

Assim como ocorre para o caso da oxidação direta, a oxidação indireta mediada por radicais hidroxila ocorre basicamente na superfície do eletrodo⁶⁶, ou seja, é um processo controlado por transporte de massa. Deste modo, grandes áreas de eletrodo seriam necessárias para a degradação de grandes volumes de efluente em tempos razoáveis. Sendo assim, em muitos casos, espécies inorgânicas, muitas vezes já presentes ou adicionadas ao efluente, podem levar à eletrogeração *in situ* de espécies oxidantes, como, por exemplo, íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$), percarbonato ($C_2O_6^{2-}$), perfosfato ($P_2O_8^{2-}$) e cloro ativo (Cl_2 , $HOCl$ e OCl^-), geradas quando íons sulfato, carbonato, fosfato e cloreto, respectivamente, estão presentes no efluente^{44,67}; estas espécies auxiliam na oxidação de compostos orgânicos e, em geral, aumentam a velocidade do processo, visto que o mesmo ocorre de forma generalizada no seio da solução e não apenas na superfície do eletrodo. Além disso, a oxidação indireta mediada por estas espécies evita a formação de filmes passivantes sobre o eletrodo, impedindo, assim, a perda de área eletroativa do mesmo durante o processo eletrolítico⁴⁴.

1.3.3 – Geração eletroquímica de cloro ativo

A utilização das espécies coletivamente conhecidas como cloro ativo (Cl_2 , $HOCl$, OCl^-), geradas via eletroquímica, na degradação de compostos orgânicos tem sido estudada por diversos autores para várias classes de moléculas^{47,68-71}. O processo de formação destas espécies pode ser iniciado pela oxidação do íon Cl^- diretamente na superfície do eletrodo, gerando gás cloro, como mostrado nas reações abaixo.



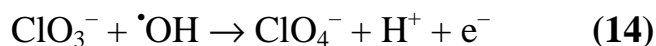
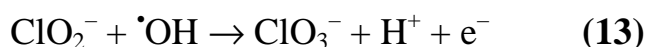
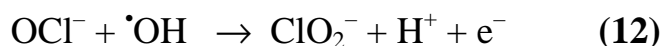


Após a formação do cloro gasoso adsorvido, este se move para o seio da solução, podendo sofrer hidrólise, resultando na formação de ácido hipocloroso ou de íon hipoclorito⁷², sendo a predominância de uma ou outra destas espécies dependente do pH da solução, da concentração de íons Cl^- , etc., como discutido por Cheng e Kelsall⁷³. Segundo este trabalho, para uma solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a baixos valores de pH (< 3) predomina a espécie Cl_2 ; já em valores maiores de pH até atingir a neutralidade da solução ($3 < \text{pH} < 7,5$), há o predomínio da espécie HOCl , e em valores de pH acima de 7,5 observa-se a predominância da espécie OCl^- . Cabe ressaltar que a faixa de pH que define as concentrações das espécies envolvidas na Equação (10), Cl_2 e HOCl , é dependente da concentração de íons Cl^- presentes na solução. Deste modo, o pH da solução deve ter um efeito nas taxas de remoção de compostos orgânicos, pois além das concentração das espécies de cloro ativo em solução, estas apresentam diferentes poderes oxidante, como fica claro pelos valores de potencial de redução, sendo as mais oxidantes aquelas presentes em meios ácidos, Cl_2 ($E^0 = 1,36 \text{ V vs. EPH}$) e HOCl ($E^0 = 1,49 \text{ V vs. EPH}$), e a menos oxidante o íon OCl^- ($E^0 = 0,89 \text{ V vs. EPH}$). Um exemplo claro do efeito do pH foi relatado por Aquino et al.⁷⁴, que observaram que a descoloração do corante Vermelho Reativo 141 era favorecida em valores baixos de pH, possivelmente devido ao alto poder oxidante das espécies Cl_2 e HOCl ; no entanto, uma maior remoção de DQO foi observada em altos valores de pH, possivelmente devido a uma maior concentração de cloro ativo quando está predominantemente como o

íon OCl^- , visto que este apresenta maior solubilidade do que as demais espécies (Cl_2 e HOCl), que são gasosas.

Segundo Bonfatti et al.⁷⁵, além das espécies de cloro-ativo, espécies radicalares de cloro ou oxiclora, adsorvidas na superfície do eletrodo, podem também estar envolvidas na degradação eletroquímica de compostos orgânicos, auxiliando as espécies de cloro ativo que se difundem para o seio da solução.

Cabe ressaltar que em eletrodos com alto poder oxidante, como o eletrodo de DDB, observa-se a formação de espécies de cloro ainda mais oxidadas que as acima citadas, entre elas as espécies ClO_2 , ClO_3^- ou ClO_4^- , conforme extensamente discutido por Bergmann et al.^{76,77} e Canizares et al.⁶⁷. Abaixo são especificadas as reações que levam a essas espécies.



Segundo Canizares et al.⁷⁸ estas espécies não são eficientes na remoção de orgânicos, além de levar a uma diminuição da concentração de radicais hidroxila disponíveis para reagir com a carga orgânica do efluente⁷²; portanto, a formação das mesmas não é desejável.

1.3.4 – Eletrodos de diamante dopado com boro

O diamante tem inúmeras propriedades interessantes com diversas aplicações, como sua elevada densidade atômica, dureza e resistividade (da ordem de $\mu\Omega$ cm), boa condutividade térmica e inércia química, dentre outras, como relatado por Pleskov et al.⁷⁹. Devido a essas propriedades, busca-se

sintetizar este material há muito tempo, o que só foi possível na década de 50, quando pesquisadores da General Electric conseguiram transformar grafite em diamante usando altas pressões e temperaturas (HPHT – *high pressure/high temperature*). No ano anterior, pesquisadores da Union Carbide produziram diamante através de deposição química por vapor (CVD – *chemical vapor deposition*) usando um fluxo de metano sob uma grade de diamante aquecida; no entanto, além da baixa taxa de crescimento, grande quantidade de grafite foi formada juntamente com o diamante⁸⁰. Depois de muitos anos de pesquisa e consequentes otimizações, atualmente os filmes de diamante são feitos principalmente através do método CVD⁵⁹. Após o domínio das técnicas de fabricação de diamante, este material passou a ser aplicado em diversas formas na indústria, como os setores mecânico (devido à alta dureza, condutividade térmica e força de flexão), eletrônico, opto - eletrônico, óptico e espacial (devido à alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência óptica), médico (devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção), entre outros⁸¹.

Em eletroquímica, este material só pôde ser utilizado após a dopagem do mesmo, visto que este material é formado unicamente por carbono sp^3 , o que lhe confere uma alta resistividade, o diferenciando de outros materiais de carbono como o carbono-vítreo, formado por carbonos sp^2 . Pofperl et al.⁸² realizaram a dopagem do diamante com boro, utilizando uma mistura de B_2H_6/CH_4 em sua síntese. Em 1986, Fujimori et al.⁸³ produziram filmes de diamante dopado com boro (DDB) pelo método CVD utilizando como substrato silício dopado, conseguindo filmes de resistividade da ordem de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$, resistividade esta já próxima à do carbono vítreo.

Desde então este material passou a ser utilizado, em especial a partir dos anos 1990, para diferentes aplicações em eletroquímica, como tratamento de águas, eletrossíntese e em eletroanálise como sensor⁸⁴. Dentre as propriedades mais atrativas do DDB podemos destacar a baixa e estável corrente

de fundo, ampla janela de potencial em meios aquosos e não aquosos, estabilidade morfológica e micro-estrutural em altas temperaturas e densidades de corrente, boa resposta a alguns analitos em meios aquosos e não-aquosos, fraca adsorção de moléculas polares evitando desativação da superfície, estabilidade de resposta a longo prazo e transparência óptica, o que facilita medidas espectroeletróquímicas⁸⁵⁻⁸⁷.

Especificamente no tratamento de águas, como já comentado anteriormente, este eletrodo é atrativo por ser considerado de alto poder oxidante. Isto ocorre devido à formação de radicais hidroxila, cuja eletrogeração foi comprovada por Marselli et al.⁶⁴, ficando eles fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo, o que pode levar à total degradação dos componentes orgânicos de um efluente.

1.3.5 – Modelo cinético para a degradação de poluentes orgânicos utilizando eletrodo de DDB

Na literatura, encontram-se vários modelos desenvolvidos para descrever a degradação eletroquímica de poluentes orgânicos, como relatado por Mascia et al.⁶⁶. Baseado na fraca adsorção dos radicais $\cdot\text{OH}$ e no consequente alto poder oxidante do DDB, Kapalka et al.⁶⁵ consideraram as seguintes hipóteses:

- (1) A adsorção de moléculas na superfície do eletrodo pode ser negligenciada, o que é possível trabalhando-se em potenciais de eletrodo na região da reação de desprendimento de oxigênio – RDO (2,2 – 2,6 V *vs.* EPH). Em geral, considera-se que trabalhando de forma galvanostática acima de 5 mA cm⁻², o potencial do eletrodo de diamante encontra-se acima de 2,0 V.

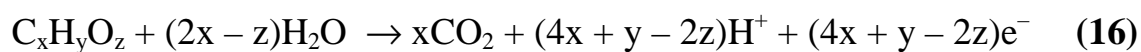
- (2) Todas as moléculas orgânicas possuem o mesmo coeficiente de difusão, ou seja, a velocidade do processo independe da natureza do poluente.
- (3) A velocidade da reação entre compostos orgânicos e os radicais $\cdot\text{OH}$ é muito rápida, sendo necessário apenas que a espécie orgânica chegue até a superfície do eletrodo. Portanto, dependendo do valor da densidade de corrente, a velocidade do processo pode ser controlada por transporte de massa.

De acordo com estes pressupostos, pode-se definir a corrente limite do sistema, que expressa o valor de densidade de corrente acima do qual a velocidade do processo de oxidação é limitado somente por transporte de massa das espécies poluentes até a superfície do eletrodo:

$$I_{\text{lim}} = nFk_mAC \quad (15)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F (96485 C mol⁻¹) a constante de Faraday, k_m o coeficiente de transporte de massa, A a área do eletrodo e C a concentração de espécies orgânicas.

Para degradação de compostos orgânicos, uma maneira fácil de indicar a concentração destas espécies é através da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente, que consiste na quantidade de oxigênio necessária para oxidar a molécula orgânica totalmente a CO₂, H₂O e demais produtos de mineralização dependendo dos heteroátomos componentes da molécula. No caso de uma molécula composta apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio, pode-se representar este processo pela equação abaixo:



Utilizando a estequiometria da reação acima e rearranjando a equação (1), obtém-se a seguinte equação:

$$j_{\text{lim}} = 4Fk_m DQO(t) \quad (17)$$

Onde j_{lim} é a densidade de corrente limite.

Utilizando o valor da DQO inicial do efluente na equação (17), pode-se calcular a densidade de corrente limite inicial (j_{lim}^0). Este valor de densidade de corrente demarca duas regiões: a primeira, onde a oxidação da matéria orgânica é controlada por transporte de massa, e a região onde a velocidade do processo é limitada pelo valor da corrente aplicada, ou seja, pela transferência de carga. Para densidades de correntes aplicadas menores que a densidade de corrente limite ($j_{\text{ap}} < j_{\text{lim}}$), o processo é limitado pela velocidade de formação de radicais hidroxila. Como o processo de formação desses radicais é muito rápido, a velocidade de oxidação da matéria orgânica será limitada pela corrente aplicada. Desta forma, o decaimento da DQO com o tempo é linear, ou seja, independe da concentração de espécies orgânicas presentes na solução, evidenciando um decaimento de ordem zero, ou seja:

$$DQO(t) = DQO_0 \left(1 - \alpha \frac{A k_m}{V} t \right) \quad (18)$$

onde α é a relação entre as densidades de corrente aplicada e limite do sistema ($\alpha = j_{\text{ap}}/j_{\text{lim}}$) e V o volume de solução. Neste caso, o processo atinge a máxima eficiência de remoção de DQO, visto que toda a corrente aplicada é utilizada, via formação de radicais $\bullet\text{OH}$, para a oxidação da carga orgânica.

Como mostra a equação (17), o valor de j_{lim} depende do tempo, visto que a DQO ao longo do processo diminui. Sendo assim, para eletrólises controladas por transferência de carga em modo galvanostático, em um

determinado instante a corrente aplicada se iguala à corrente limite do sistema ($j_{\text{lim}} = j_{\text{ap}}$). Neste momento, a corrente aplicada passa a ser maior do que a necessária para a oxidação de toda espécie orgânica que chega até a superfície do eletrodo e, portanto, a velocidade passa a ser controlada por transporte de massa. O tempo e a DQO nos quais ocorre essa mudança são chamados de tempo e DQO críticos e podem ser calculados pelas equações abaixo:

$$t_{\text{cr}} = \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \frac{V}{Ak_m} \quad (19)$$

$$DQO_{\text{cr}} = \alpha DQO_0 \quad (20)$$

Deste modo, após o tempo crítico, espera-se um decaimento da DQO dependente do transporte de massa, descrito por um decaimento de primeira ordem de acordo com a seguinte equação:

$$DQO_t = \alpha DQO_0 \exp \left(- \frac{Ak_m}{V_R} t + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad (21)$$

Cabe ressaltar que, de acordo com esse modelo, quando o processo é controlado por transporte de massa, a eficiência de corrente decai exponencialmente com o tempo, sendo grande parte da corrente utilizada para processos paralelos como a oxidação da água levando à geração de O_2 . Para contornar esta perda de corrente, Panizza et al.⁸⁸ propuseram a utilização de corrente modulada, que consiste em uma programação de corrente em que esta é sempre mantida abaixo da densidade de corrente limite ao longo da eletrólise. Deste modo torna-se possível que o processo esteja sempre controlado por transferência de carga, mantendo a eficiência em 100%.

Para uma eletrólise já iniciada com $j_{\text{ap}} > j_{\text{lim}}$, pode-se considerar uma simplificação da equação (21), originando a equação abaixo:

$$DQO_t = DQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V_R} t\right) \quad (22)$$

O uso desse modelo cinético facilita a otimização da densidade de corrente a ser aplicada de modo a diminuir perdas de eficiência com a utilização de correntes muito altas quando comparadas à corrente limite. No entanto, a escolha adequada da densidade de corrente também é importante para evitar a formação de filmes passivantes na superfície do eletrodo. Isto pode ocorrer caso a densidade de corrente utilizada seja suficientemente baixa para que não se atinja o potencial necessário para a formação de radicais hidroxila, ou de outro oxidante proveniente de espécies inorgânicas da solução, como demonstrado por Iniesta et al.⁸⁹.

Portanto, para se ter uma escolha adequada da densidade de corrente, esta deve ser maior que a densidade de corrente mínima para a produção de radicais hidroxila e menor que a densidade de corrente limite, a fim de se obter a máxima eficiência do processo e garantir que não ocorra a formação de filmes passivantes. Para um anodo de DDB, em geral considera-se que densidades de corrente abaixo de 5 mA cm^{-2} levam a um potencial de eletrodo abaixo do necessário para a produção de radicais hidroxila ($\approx 2,0 \text{ V}$) em meio ácido⁴³ sendo este valor de j_{ap} o limite inferior de densidade de corrente a ser aplicada.

1.3.6 – Eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$

Eletrodos de dióxido de chumbo (PbO_2) têm sido largamente utilizados para estudos de degradação de compostos orgânicos devido a propriedades como, baixo custo, boa estabilidade química em diferentes meios, elevada área superficial e boa condutividade, sendo que esta última propriedade

é característica de sua fase β tetragonal, que é obtida preferencialmente de forma eletrolítica em meio ácido⁴⁴.

Em relação à estabilidade, Ciríaco et al.⁵⁷, utilizando eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ para degradação de ibuprofeno, demonstraram através de medidas de absorção atômica, que a quantidade de Pb na solução após a eletrólise estava abaixo do limite de detecção da técnica (0,2 ppm), exceto para uma amostra (0,22 ppm). Já Aquino et al.⁴⁵, realizando uma comparação entre eletrodos de β -PbO₂ eletrodepositado sobre diferentes substratos (testados na degradação do corante Amarelo Direto 86), através de testes acelerados em meio ácido, encontraram uma concentração de 3,5 e 1,9 ppm para os eletrodos de Ti-Pt ou Ti/ β -PbO₂, respectivamente. Estes trabalhos indicam que o substrato apresenta importante influência na estabilidade de eletrodos de β -PbO₂ e que a presença de platina no substrato se faz necessária, mesmo sendo um fator que eleva o custo do eletrodo.

Além destas propriedades, este material apresenta um bom poder oxidante devido à geração de radicais hidroxila, cuja evidência experimental foi obtida por Cong et al.⁶⁰, Wu et al.⁶¹ e Martinez-Huitle et al.⁶², por diferentes métodos. Segundo Zhu et al.⁹⁰, a produção de \cdot OH no eletrodo de β -PbO₂ é maior do que em anodos de DDB, embora este último apresente maior poder oxidante. Esta aparente contradição tem explicação na diferente natureza da interação entre o radical e o substrato, como já discutido na seção 1.3.2.

1.3.7 – Degradação eletroquímica de herbicidas

No caso de herbicidas, poucos trabalhos na literatura foram relatados utilizando métodos puramente eletroquímicos, ou métodos eletroquímicos indiretos através da eletrogeração de cloro ativo, para a degradação destas moléculas. A maioria dos estudos envolvendo processos eletroquímicos para a degradação de herbicidas faz uso da reação de Fenton (na

presença de íons Fe^{2+}) e de métodos fotoquímicos acoplados, entre outros^{24,91-99}. Alguns exemplos desses trabalhos são relatados a seguir.

Brillas et al.⁹² estudaram a degradação do herbicida 2,4-D ($V = 100 \text{ mL}$, $[2,4\text{-D}] = 230 \text{ mg L}^{-1}$) comparando diferentes processos eletroquímicos: anódico, fotoelétro-Fenton e eléto-Fenton, utilizando platina como material de anodo e barra de grafite ou carbono-politetrafluoroetileno (usado para geração de H_2O_2) como catodo. Em termos de remoção do teor de carbono orgânico total (COT), o processo fotoelétro-Fenton apresentou desempenho muito superior aos demais, atingindo uma remoção de COT de 83% em 2 h, enquanto os processos anódicos com barra de grafite e com o eletrodo de carbono-politetrafluoroetileno apresentaram valores de apenas 10 e 11%, respectivamente, e o processo eléto-Fenton de 52%.

Brillas et al.⁹⁵, também estudaram a degradação do herbicida 2,4-D ($V = 100 \text{ mL}$, $[2,4\text{-D}] = 230 \text{ mg L}^{-1}$) comparando dois tipos de eletrodos, platina e DDB, na degradação por processo anódico ou eléto-Fenton. Encontraram que os melhores resultados para remoção de COT foram obtidos utilizando eletrodos de DDB, principalmente na presença de íons Fe^{2+} (processo eléto-Fenton), removendo 97% do COT após 4 h de eletrólise.

Da Pozzo et al.¹⁰⁰, estudaram a degradação do herbicida amitrol ($[\text{Amitrol}] = 350 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando processos anódico e eléto-Fenton, também com eletrodos de DDB e Pt. Observaram que o processo envolvendo a reação de Fenton leva facilmente à total mineralização do herbicida, diferentemente do processo anódico que apresentou forte influência do material de eletrodo, sendo o eletrodo de DDB o mais apropriado. Em relação aos dois métodos, o processo eléto-Fenton mostrou-se mais eficiente, analogamente ao já relatado para o herbicida 2,4-D por Brillas et al.⁹².

Ozcan et al.²⁴ estudaram a degradação do herbicida picloram ($V = 175 \text{ mL}$, $[\text{PCL}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$) através do método eléto-Fenton, utilizando eletrodo de trabalho de feltro de carbono e variando alguns parâmetros como a

concentração de íons Fe^{3+} ($0,02 - 1 \text{ mmol L}^{-1}$) e a corrente aplicada ($30 - 500 \text{ mA}$). Observaram que a maior velocidade de remoção foi atingida aplicando 300 mA . Já em relação à concentração de íons Fe^{3+} , a condição ótima encontrada foi de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, quando a remoção total de picloram foi obtida em apenas 4 min de eletrólise. Em termos de mineralização, as melhores condições encontradas foram 200 mA e concentração de Fe^{3+} de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Um estudo mecanístico permitiu demonstrar a formação de intermediários aromáticos e a posterior formação de ácidos orgânicos (oxálico, oxâmico, glioxálico e fórmico, entre outros); quanto aos heteroátomos (N, Cl), estes foram mineralizados a Cl^- , NH_4^+ e NO_3^- . Em 8 h de eletrólise, obteve-se a mineralização quase total de picloram $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$.

Destes trabalhos podemos concluir que o método eletroquímico acoplado à reação Fenton apresenta bons resultados quanto à degradação desses pesticidas.

Alguns poucos trabalhos utilizaram eletrodos de DDB para a degradação apenas eletroquímica de herbicidas, sendo que em alguns deles foram realizados estudos relacionados ao teor de dopagem do DDB e otimização do sistema eletroquímico levando em conta as condições hidrodinâmicas do sistema. Uma breve descrição destes trabalhos é feita a seguir.

Estudando um modelo matemático para prever a degradação eletroquímica de diferentes compostos orgânicos (fenol, ácido cianúrico e atrazina) e utilizando eletrodos de DDB, Mascia et al.⁶⁶ encontraram que a degradação de atrazina levou à formação de ácido cianúrico e, finalmente, de dióxido de carbono e espécies inorgânicas de nitrogênio (NH_4^+ e NO_3^-). O modelo proposto foi capaz de prever os perfis de concentração de atrazina e ácido cianúrico ao longo do processo eletrolítico, sendo que este intermediário apresenta-se como uma molécula resistente à maioria dos tratamentos que envolvem a reação via radicais hidroxila.

Polcaro et al.¹³, também usando um anodo de DDB, estudaram a degradação do herbicida diuron e do metabólito 3,4-dicloroanilina, pois este composto é formado a partir da ação microbiana sobre o diuron e apresenta maior toxicidade do que o próprio herbicida. Estudaram o efeito do eletrólito suporte (H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} e tampão fosfato 0,05 mol L^{-1}) e variaram a densidade de corrente entre 150 – 500 A m^{-2} . Em relação à densidade de corrente, o aumento da mesma não teve nenhuma influência significativa na remoção do diuron e do COT, evidenciando uma cinética limitada por transporte de massa. Análises de HPLC não mostraram a presença de intermediários no seio da solução, o que evidencia a alta concentração de radicais hidroxila gerada na superfície do eletrodo; segundo os autores, para anodos de DDB, este comportamento é típico para processos controlados por transporte de massa. Em relação à 3,4-dicloroanilina, utilizando valores baixos de densidade de corrente, observaram um comportamento típico de transporte de massa para o decaimento da concentração da molécula, no entanto observaram um acúmulo de intermediários. Variando a natureza do eletrólito suporte, encontraram que os melhores resultados foram obtidos quando este era composto por H_2SO_4 , justificando este efeito como decorrente da geração da espécie oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Polcaro et al.¹⁰¹, mais uma vez utilizando anodos de DDB, estudaram a degradação de duas triazinas que possuem como intermediário de degradação o ácido cianúrico, que é uma molécula recalcitrante, como já ressaltado por Mascia et al.⁶⁶: atrazina ([Atrazina] = até 70 mg L^{-1}) e 2-Cl-4,6-diamin-1,3,5-triazina ([DAA] = até 200 mg L^{-1}). Primeiramente analisando a degradação de soluções contendo ácido cianúrico, observaram que tanto a remoção da molécula quanto a remoção do COT atingiram melhores resultados em altas densidades de corrente; paralelamente, não observaram a formação de nenhum intermediário no seio da solução, o que é explicado pela degradação completa dos intermediários na superfície do eletrodo antes de se difundirem para a solução, visto que a concentração de radicais hidroxila é muito alta em

relação à concentração da molécula orgânica. Observaram também que a degradação do ácido cianúrico é maximizada em valores neutros de pH. Em relação aos herbicidas, a degradação dos mesmos mostrou-se dependente apenas do transporte de massa da molécula até a superfície do eletrodo, sendo, portanto, independente do pH e da densidade de corrente aplicada. Já a concentração do intermediário (ácido cianúrico) ao longo da eletrólise foi influenciada pelo pH e pela densidade de corrente aplicada, como era esperado. Em valor de pH neutro, obteve-se uma mineralização quase total, restando cerca de 3–4 ppm de COT.

Boye et al.⁹⁶ estudaram a degradação eletroquímica de herbicidas clorometilfenólicos ($V = 500$ mL) em meio ácido, usando eletrodos de DDB. Todos os herbicidas sofrem oxidação na região de estabilidade da água e, deste modo, através de medidas cronoamperométricas, constataram a passivação do eletrodo devido à formação de um filme polimérico sobre a superfície do eletrodo; todavia, este filme é totalmente destruído em potenciais próximos do potencial de oxidação da água. Estas medidas também revelaram que para manter o eletrodo ativo, uma corrente mínima de $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ é necessária. A mineralização total dos herbicidas foi atingida em densidades de corrente acima de 8 mA cm^{-2} , sendo que a velocidade de remoção de DQO (demanda química de oxigênio) e COT era aumentada utilizando-se maiores densidades de corrente, no entanto a eficiência diminuía. O mecanismo de oxidação proposto inicia-se com a formação de compostos fenólicos correspondentes a cada composto e a formação de ácido 2-hidroxicarboxílico, seguida da formação de vários ácidos orgânicos.

Alves et al.²³ estudaram a degradação eletroquímica do herbicida tebutiuron ($V = 450$ mL, $[\text{TBT}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando eletrodos de DDB com diferentes dopagens (30000 e 5000 ppm), variando a densidade de corrente aplicada. Os resultados mostraram que, utilizando-se densidades de correntes abaixo de 75 mA cm^{-2} , o eletrodo de maior dopagem apresentou maior eficiência na redução da concentração de TBT. Ao se utilizar valores de

densidade de corrente maiores que 75 mA cm^{-2} , houve uma inversão de comportamento quando se compara ambos os eletrodos, sendo o eletrodo com menor dopagem aquele que apresentou maior valor de constante de velocidade. Já utilizando densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} , as constantes de velocidade convergem. Comportamento similar foi obtido para a redução do COT (carbono orgânico total). Utilizando 150 mA cm^{-2} , obteve-se uma remoção de 90% da concentração de TBT, enquanto que o COT caiu por volta de 60%, o que evidencia a formação de intermediários. Em relação ao consumo energético, o eletrodo mais eficiente foi aquele com menor dopagem. Embora os autores esperassem que o eletrodo de maior dopagem apresentasse maior eficiência, eles comentam que devido a impurezas presentes no eletrodo com maior dopagem, este apresenta uma menor eficiência.

Alves et al.¹⁷ também estudaram a degradação de TBT ($V = 450 \text{ mL}$, $[\text{TBT}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando eletrodos de DSA e encontraram que variando a densidade de corrente ($50 - 200 \text{ mA cm}^{-2}$) obtinha-se uma remoção mais rápida tanto do herbicida quanto do COT da solução, sendo que neste último caso só foi possível observar remoção acima de 75 mA cm^{-2} . Utilizando 200 mA cm^{-2} , obtiveram uma remoção de apenas 12,9% do COT da solução, bem como uma remoção de aproximadamente 20% da concentração inicial de TBT após 180 min de eletrólise. Cabe ressaltar que esses resultados de eletrodegradação são bem inferiores aos obtidos para a mesma molécula quando foi utilizado o eletrodo de DDB.

A partir destes trabalhos, fica evidente o possível excelente desempenho de eletrodos de DDB frente ao eletrodo de DSA, para a degradação de herbicidas e o efeito de alguns parâmetros sobre a oxidação destes compostos orgânicos, sendo que as condições hidrodinâmicas do sistema são determinantes no seu desempenho eletroxidativo.

Cabe agora destacar que poucos estudos utilizando eletrodos de PbO_2 para a degradação de herbicidas são encontrados na literatura. Um

exemplo seria o trabalho de Vera et al.¹⁰² que realizaram a degradação de atrazina ($V = 400 \text{ mL}$, $[\text{ATR}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$) através da eletrogeração de ozônio gasoso com um anodo de $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ e observaram que a remoção é favorecida em altas densidades de corrente devido à maior geração de ozônio.

Panizza et al.¹⁰³ estudaram a degradação do herbicida mecoprop (MCP) ($V = 450 \text{ mL}$, $[\text{MCP}] = 320 \text{ mg L}^{-1}$) também utilizando um eletrodo de PbO_2 e analisando a influência das variáveis densidade de corrente, pH, temperatura e vazão. Em relação à densidade de corrente, observaram que o processo era governado por transferência de carga na faixa de corrente estudada e concluíram que uma menor corrente levava a uma maior eficiência de corrente para remoção de DQO, sendo que o mesmo perfil foi observado para o decaimento da concentração da molécula. Em relação à vazão de trabalho, seu aumento levou a um aumento na velocidade de degradação. Já o pH não apresentou efeito significativo na remoção da DQO, enquanto que a temperatura apresentou efeito positivo tanto na remoção da DQO quanto na do MCP.

Utilizando o mesmo herbicida (MCP) Sirés et al.¹⁰⁴ realizaram uma comparação entre os eletrodos de DDB e PbO_2 , variando a densidade de corrente, a vazão e a concentração do herbicida. O aumento da densidade de corrente levou a uma diminuição na eficiência de corrente. Já o aumento na concentração do poluente e da vazão levaram a um aumento da eficiência de corrente. Todos os resultados correspondem a um melhor desempenho do eletrodo de DDB, sendo que os melhores resultados para degradação de MCP (700 mg L^{-1}) ($V = 450 \text{ mL}$) foram obtidos utilizando $0,5 \text{ A}$ e 300 L h^{-1} , quando se atingiu total mineralização em 4 h de eletrólise, com 100% de eficiência ao longo de quase todo o processo de tratamento, visto que o processo ocorre sob controle por transferência de carga. Quanto aos intermediários, para ambos os eletrodos, os principais foram 2-metilhidroquinona e 4-cloro-*o*-cresol, além de vários ácidos carboxílicos.

Já em relação à oxidação indireta através de cloro ativo, este tipo de tratamento eletroquímico quase não tem sido relatado para o estudo de herbicidas. Os poucos trabalhos utilizam eletrodos de DSA como resenhado a seguir.

Malpass et al.⁵¹ estudaram a degradação eletroquímica do herbicida atrazina ($[ATR] = 20 \text{ mg L}^{-1}$) com um anodo dimensionalmente estável – ADE ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$), variando o eletrólito suporte (NaCl , NaOH , NaNO_3 , NaClO_4 , H_2SO_4 e Na_2SO_4). Tanto a atrazina quanto o COT só foram removidos consideravelmente na presença de NaCl como eletrólito suporte, sendo que a maior velocidade de remoção de COT foi obtida para a maior concentração de NaCl estudada. Comparando com outros ADEs ($\text{Ti/Ru}_{0,01}\text{Sn}_{0,99}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ir}_{0,005}\text{Ru}_{0,005}\text{Sn}_{0,99}\text{O}_2$), foi observado que estes eletrodos apresentaram desempenho similar na remoção de atrazina, tanto na presença de NaCl ou de Na_2SO_4 . Embora os eletrodos contendo estanho tenham apresentado uma maior taxa de remoção de atrazina, apresentaram uma menor taxa de remoção de COT, e deste modo, pouca vantagem foi obtida com a adição de Sn.

Aquino Neto et al.⁵⁰, estudando a degradação do glifosato ($V = 50 \text{ mL}$, $[\text{GLF}] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$), analisaram o efeito da composição do ADE, presença de cloreto, pH da solução e densidade de corrente aplicada. Observaram que a composição do eletrodo levou a diferenças significativas apenas na ausência de Cl^- em solução; no entanto, na ausência destes íons, foram obtidas baixíssimas eficiências de corrente, obtendo-se apenas 35 e 24% de eficiência de remoção de glifosato e de COT, respectivamente, para o melhor anodo ($\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$) utilizando 50 mA cm^{-2} e pH 3 por 4 horas de eletrólise. No entanto, normalizando a remoção de glifosato pela carga faradaica voltamétrica, para eliminar o efeito de área de cada eletrodo, o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ apresentou o mesmo desempenho que o eletrodo de $\text{Ti/Ir}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$. Em relação ao pH da solução, encontraram que baixos valores de pH favorecem a degradação devido à menor desprendimento de O_2 em favor

da degradação do pesticida. Já na presença de Cl^- , observaram altas eficiências para remoção da molécula de glifosato, sendo que esta é maior com o aumento da concentração de Cl^- até uma concentração de $3,0 \text{ g L}^{-1}$, a partir da qual foi observada uma diminuição da eficiência, além disso, independentemente do eletrodo utilizado, a mineralização foi quase total.

Aquino Neto et al.⁶⁹, demonstrando preocupação com a geração de organoclorados, novamente estudaram a degradação do herbicida glifosato ($V = 50 \text{ mL}$, $[\text{GLF}] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$), tanto em formulações comerciais quanto em suas soluções, utilizando ADEs de diferentes composições na presença de íons cloreto em solução e analisando alguns parâmetros como concentração de Cl^- e densidade de corrente. Observaram que, de modo geral, os eletrodos analisados apresentaram bom desempenho na remoção tanto do glifosato quanto da DQO da solução, embora através de medidas de AOX tenha sido constatada a formação de compostos organoclorados. O aumento na concentração de Cl^- em solução levou a um aumento na taxa de mineralização dos compostos orgânicos, sendo que apenas para a menor concentração de Cl^- foram observadas concentrações finais de compostos organoclorados abaixo da permitida no Brasil. O aumento da densidade de corrente levou a um aumento na formação de organoclorados, que não são degradados mesmo em tempos elevados de eletrólise. Embora todos os eletrodos testados tenham apresentado o mesmo desempenho para a remoção de DQO, o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{O}_2$ foi aquele que apresentou menores concentrações de organoclorados.

A maioria dos trabalhos relativos à degradação eletroquímica de compostos orgânicos na presença de Cl^- em solução se referem a corantes. Um exemplo de comparação entre os eletrodos utilizados nesta tese seria o trabalho de Andrade et al.⁴⁷ que realizaram a degradação eletroquímica do corante LR-16 ($V = 300 \text{ mL}$, $[\text{LR-16}] = 85 \text{ mg L}^{-1}$) na presença e ausência de íons cloreto em solução com eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$. Neste estudo mostrou-se que para ambos os eletrodos a adição de cloreto aumentou em cerca de 90% a taxa de

descoloração. Em relação à comparação entre os eletrodos, o eletrodo de DDB mostrou-se superior tanto na ausência quanto na presença de Cl^- . Isto indica que, mesmo para oxidação indireta através de cloro ativo, o material de eletrodo mostra-se uma variável importante.

Embora nesse trabalho fique claro que a presença de cloreto pode levar a um aumento na velocidade de remoção da molécula orgânica estudada, alguns autores têm demonstrado preocupação em relação à formação de compostos organoclorados, como é o caso em alguns trabalhos relatados a seguir.

Silva et al.¹⁰⁵, estudando a degradação de corantes reativos (Azul Reativo 4 e Laranja Reativo 16, $V = 50 \text{ mL}$, $[\text{Corante}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando ADEs na presença de íons Cl^- , mostraram que embora total descoloração fora atingida, a redução do COT não foi totalmente atingida, mostrando uma tendência em se manter constante após certo tempo de eletrólise. Além disso, através de medidas de AOX, observou-se a formação de compostos organoclorados, que não são degradados ao longo da eletrólise.

Boudreau et al.¹⁰⁶ estudaram a eletroxidação de sulfametoxazol ($V = 65 \text{ mL}$, $[\text{SMX}] = 253 \text{ mg L}^{-1}$) na presença e ausência de íons cloreto em solução, também utilizando eletrodo de DDB e comparando com um processo de hipocloração química. Este último mostrou-se incapaz de diminuir o valor de COT. Já em relação ao método eletroquímico, na presença de íons Cl^- a taxa de degradação da molécula aumentou consideravelmente; no entanto, em relação às medidas de COT, eletrólises na presença de íons Cl^- não resultaram em aumento na velocidade de mineralização e medidas de AOX mostraram a formação de intermediários clorados persistentes.

Já Rajkumar et al.¹⁰⁷ realizaram a degradação eletroquímica do corante Azul Reativo 19 ($V = 1000 \text{ mL}$, $[\text{AR-19}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) na presença de íons cloreto utilizando um ADE. Embora o processo tenha levado à total descoloração da solução do corante, as reduções do COT e da DQO foram muito

baixas, 7% e 17 %, respectivamente. Isto mostra que as espécies de cloro ativo não foram capazes de eliminar consideravelmente a carga orgânica. Embora a carga orgânica tenha se mantido alta, não foram encontrados intermediários clorados; no entanto, moléculas de baixo peso molecular não foram identificadas.

Do apresentado sobre o tratamento eletroquímico na presença de íons cloreto, fica claro que, dependendo do tipo de eletrodo a ser utilizado e também da molécula estudada, este tratamento pode levar à formação de diferentes intermediários, que podem ser mais persistentes do que a molécula inicial. Por outro lado, em relação aos trabalhos realizados na presença de cloreto para a degradação de herbicidas, cabe ressaltar que na grande maioria dos mesmos utilizou-se ADEs, que, embora apresentem alta capacidade para geração de cloro ativo, apresentam baixo poder de oxidação; conseqüentemente, a degradação do herbicida ocorre basicamente por via química, através da reação com as espécies de cloro ativo eletrogeradas.

1.4 – Objetivo

Tendo em conta os conceitos e trabalhos comentados anteriormente nesta Introdução, o objetivo deste trabalho de doutorado é estudar a degradação eletroquímica de herbicidas utilizando eletrodos de DDB e β -PbO₂, na presença ou ausência de íons Cl⁻ em solução, usando um sistema em fluxo com um reator do tipo filtro-prensa. Assim, tem-se os seguintes objetivos específicos:

– Realizar o estudo da influência do pH e da densidade de corrente na degradação eletroquímica de dois herbicidas (tebutiuron e picloram), utilizando ambos eletrodos, na presença e ausência de Cl⁻.

– Identificar os intermediários de degradação de um dos herbicidas (tebutiuron), na presença e ausência de Cl⁻, para os dois eletrodos utilizados, e obter uma rota de degradação do herbicida a partir desses intermediários.

2 – Material e Métodos

2.1 – Reagentes utilizados

Os reagentes químicos utilizados foram: Na₂SO₄ (p.a., Qhemis), NaCl (p.a., Qhemis), NaOH (p.a., Qhemis), H₂SO₄ (p.a., JT Baker 98,5%), Na₂S₂O₆.5H₂O (p.a., Synth), Na₂S₂O₈ (p.a., Synth), H₂O₂ (30%, Synth), NaClO (p.a., Nalgon 12 %), Na₂CO₃ (p.a., Synth), K₄[Fe(CN)₆].3H₂O (p.a., Ecibra), K₃[Fe(CN)₆] (p.a., Vetec), Pb(NO₃)₂ (99%, Sigma-Aldrich), lauril éter sulfato de sódio (grau eletroforese, Fischer Scientific), HNO₃ (p.a., JT Baker 67,5%), HCl (p.a., JT Baker 37%) e H₂[PtCl₆] (p.a., Sigma-Aldrich). Os herbicidas utilizados nos ensaios de degradação foram formulações comerciais da empresa Milenia Agrosience (atual Adama Brasil). No caso do herbicida tebutiuron, utilizou-se a formulação de nome comercial Butiron[®] (suspensão concentrada, [TBT] = 500 g L⁻¹), que contém, além do herbicida, ingredientes referidos como inertes. O herbicida picloram utilizado era procedente da formulação comercial de nome Silverado[®] (concentrado solúvel, [PCL] = 240 g L⁻¹), na qual o herbicida encontra-se na sua forma ácida bem como na forma de um sal de trietanolonamina juntamente com o corante violeta genciana, além dos chamados ingredientes inertes não especificados. A adição de corante à formulação tem por objetivo demarcar os locais cujo picloram já tenha sido aplicado. Para a construção da curva analítica dos herbicidas utilizou-se: Tebutiuron (98,9%, Sigma-Aldrich) e Picloram (98,9%, Sigma-Aldrich).

Para as medidas de CLAE, utilizou-se acetonitrila (grau HPLC, JT Backer) e KH₂PO₄ (p.a., Sigma-Aldrich). Para as medidas de DQO, utilizou-se solução digestora da marca Hach. Para as medidas de COT, foram utilizados os seguintes reagentes: H₃PO₄ (p.a., Mallinckrodt 85%) e Na₂S₂O₈ (98%, Sigma-Aldrich).

Para a extração das amostras, utilizou-se um filtro da marca Macherey-Nagel, modelo Chromafil[®] Xtra PVDF 20/25, com 25 mm de diâmetro e porosidade de 0,20 µm. Também utilizou-se metanol (grau HPLC, JT Baker).

2.2 – Equipamentos utilizados

Para preparo de soluções de analitos originalmente sólidos, utilizou-se uma balança analítica Metler Toledo, modelo AB204, e um banho ultrassônico da marca Unique, modelo Ultra Cleaner 750.

A bomba magnética utilizada no sistema eletroquímico era da marca BOMAX, modelo NH-10PX-H.

Nos ensaios de degradação e nas eletrodeposições para a fabricação do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂, usou-se uma fonte de corrente/tensão da marca IMPAC, modelo 3645 A DC, com capacidade máxima de 36,0 V e 3,0 A, e um banho termostático da marca Nova Ética, modelo 512/2D. Correções de pH foram feitas com o auxílio de um medidor de pH Micronal, modelo AJX-511.

O potenciostato/galvanostato utilizado nos experimentos voltamétricos e cronoamperométricos era da marca Ecochemie, modelo PGSTAT 30, controlado por programa de computador Autolab, versão 4.9.

Micropipetas de volume variável, da marca Eppendorf, foram usadas para retirada de alíquotas durante as eletrólises e para o preparo de soluções por diluição.

Para as medidas de concentração dos herbicidas, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da marca Shimadzu, modelo 20A, composto por: (1) controladora CBM-20A; (2) bomba modelo LC-20AT; (3) auto-injetor modelo SIL-10AF; (4) degasificador modelo DGU-20A5; (5) detector UV SPD-20A; (6) software LC-Solution.

Nas determinações de DQO, utilizou-se um digestor da marca Hach, modelo DRB 200, e um espectrofotômetro também da marca Hach, modelo DR/2010.

Para a obtenção dos valores de COT da solução, utilizou-se um analisador de COT de laboratório Sievers Innovox (GE Analytical Instruments), baseado na oxidação via persulfato em condições supercríticas da água (alta temperatura e pressão), juntamente com um auto-injetor modelo GE Autosampler.

Para a identificação dos intermediários reacionais da molécula de TBT, utilizou-se um equipamento de cromatografia líquida (Agilent Technologies), com uma bomba quaternária (Agilent 1200), forno para coluna 1200 Series, um auto-injetor de amostra de alta performance (Agilent 1200) acoplado a um detector DAD 1260 e um espectrômetro de massas (3200 QTRAP, quadrupolo íon trap linear).

O cromatógrafo de íons utilizado na determinação de íons Cl^- ao longo da eletrólise do herbicida picloram era da marca Metrohm, modelo 881 Compact IC pro.

As medidas de absorvância na região do UV-vis foram feitas usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800.

O liofilizador utilizado para secagem das amostras era da marca Christ, modelo Alpha 2-4 LD plus.

2.2.1 – Sistema eletroquímico em fluxo, reatores utilizados e células para voltametria

O sistema em fluxo utilizado, confeccionado em tubos e conexões de PVC (esquematizado na Figura 2.1), era composto por: (1) reservatório termostaticado por um banho, onde era adaptado um termômetro e um medidor de pH; (2) válvula para esvaziamento do reator; (3) bomba centrífuga de rotor

magnético que mantinha a solução em circulação; (4) válvula para controle da vazão; (5) rotâmetro; (6) célula eletroquímica (reator eletroquímico). Os reatores eletroquímicos, do tipo filtro-prensa, continham dois contra-eletrodos (catodos) de aço inoxidável AISI 304 e um anodo de Nb/DDB (2000 – 4500 ppm de boro, de área geométrica exposta ao eletrólito igual a $36,4 \text{ cm}^2$, adquirido da empresa Condias GmbH Conductive Diamond Products – Itzehoe, Alemanha) ou de Ti-Pt/ β - PbO_2 (com área geométrica exposta ao eletrólito igual a $23,5 \text{ cm}^2$, produzido eletroliticamente no próprio laboratório, como descrito na seção 2.3), todos fixados em placas de acrílico através de parafusos; além disso, duas placas de silicone eram usadas entre as placas de acrílico, para vedação.

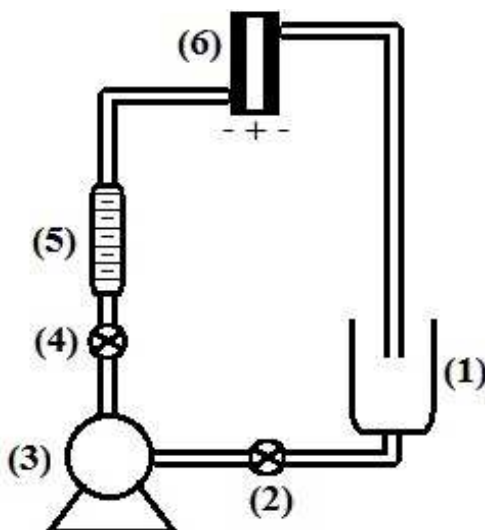


FIGURA 2.1: Sistema em fluxo utilizado.

Os esquemas da Figura 2 mostram o reator do eletrodo de DDB aberto (Figura 2.2a) e fechado (Figura 2.2b), sendo o reator para o eletrodo de β - PbO_2 similar; o posicionamento dos eletrodos e suas respectivas dimensões (vide legenda) são mostrados na Figura 2.2c.

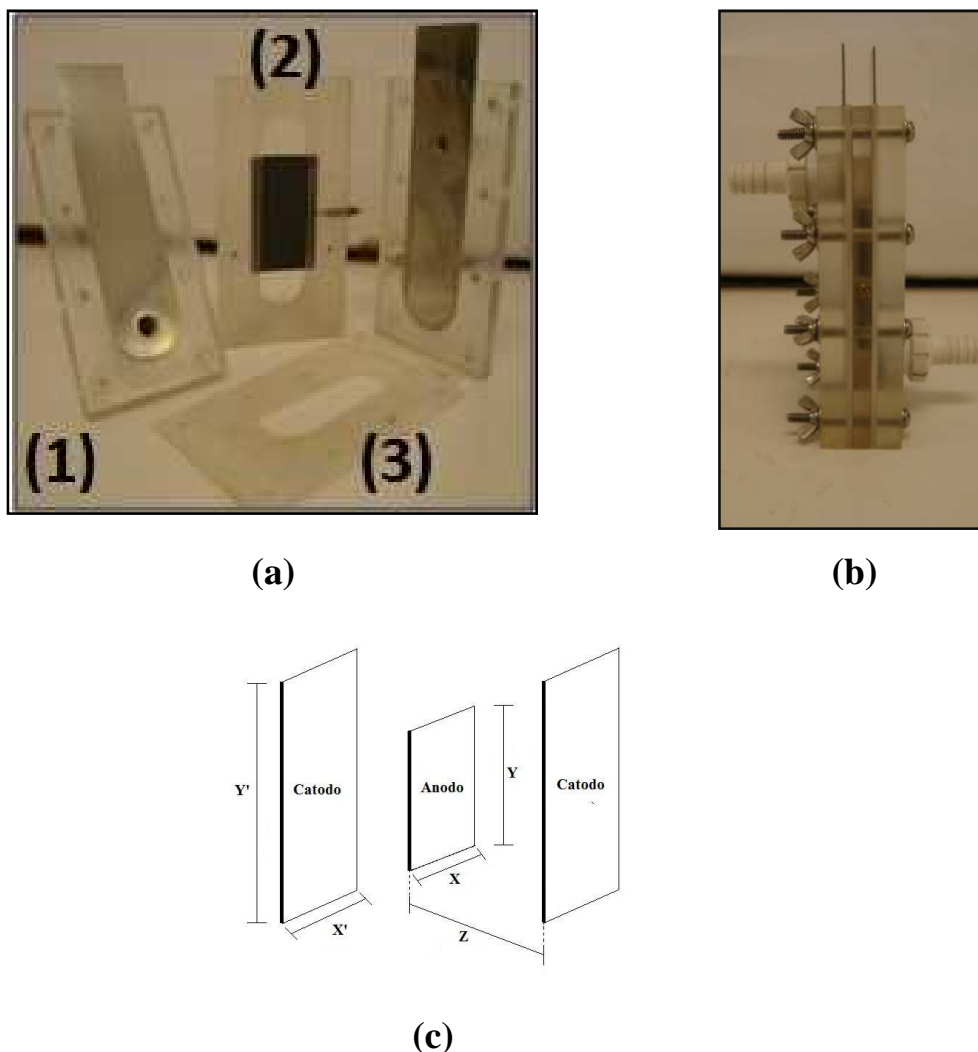


FIGURA 2.2: Reator eletroquímico em fluxo, para o eletrodo de DDB: (a) aberto (visão frontal das placas), sendo (1) catodo, (2) anodo, (3) mantas de silicone, e (b) fechado. (c) Configuração e dimensões dos reatores. Para o anodo de DDB: $X = 3,02$ cm, $Y = 6,02$ cm, $Z = 0,50$ cm, $X' = 3,07$ cm e $Y' = 8,10$ cm. Para o anodo de $\beta\text{-PbO}_2$: $X = 2,90$ cm, $Y = 4,05$ cm, $Z = 0,57$ cm, $X' = 2,76$ cm e $Y' = 7,82$ cm.

Para a realização das voltametrias, utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) produzido no próprio laboratório a partir de um fio de prata (99,98%). As células, tanto para o eletrodo de DDB (em acrílico) quanto para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ (em vidro), estão esquematizadas na Figura 2.3. A célula utilizada para o anodo de DDB era composta por: (1)

eletrodo de trabalho (Nb/DDB – área exposta de 0,32 cm); (2) eletrodo de referência (Ag/AgCl (3 mol L⁻¹)); (3) contra-eletródo (Pt); (4) rosca para contato com o eletrodo; (5) barra magnética para agitação; (6) anel de vedação em Viton. Já a célula para o anodo de β-PbO₂ era composta por: (1) eletrodo de trabalho (Ti-Pt/β-PbO₂ – área exposta de 1,0 cm²); (2) eletrodo de referência (Ag/AgCl (3 mol L⁻¹)); (3) contra-eletródo (Pt); (4) barra magnética para agitação. Neste último caso, utilizou-se fita de Teflon para limitar a área exposta ao eletrólito.

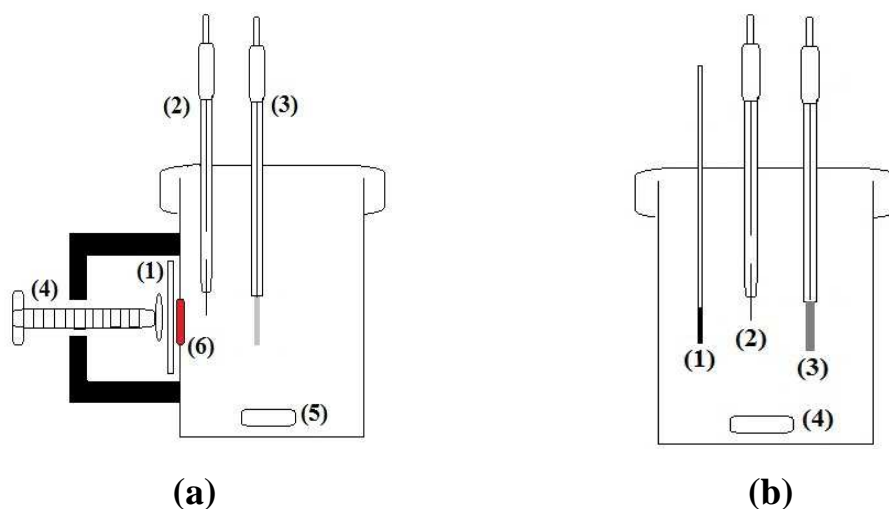


FIGURA 2.3: Sistema utilizado para a realização de voltametria com o anodo de (a) DDB ou de (b) β-PbO₂.

2.3– Produção do eletrodo de Ti-Pt/β-PbO₂

Os eletrodos de Ti-Pt/β-PbO₂ foram produzidos de acordo com o procedimento descrito por Andrade et al.¹⁰⁸. Para a eletrodeposição de platina sobre o substrato de Ti, realizou-se a eletrólise de uma solução de H₂[PtCl₆] 8,2 mol L⁻¹, utilizando duas placas de platina (99,98%) como anodos e uma placa de Ti como eletrodo de trabalho (catodo). A densidade de corrente aplicada foi de 250 mA cm⁻², durante 15 min, mantendo-se a temperatura da solução em 65 °C em uma célula de vidro termostalizada. Antes da eletrodeposição da platina, a placa de Ti foi jateada com microesferas de vidro,

desengordurada com álcool isopropílico em ultrassom e, posteriormente, submetida a um ataque químico utilizando HCl concentrado em ebulição, por apenas 1 min.

Para a eletrodeposição do filme de β -PbO₂ no Ti recém-platinizado, preparou-se uma solução aquosa de Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ + lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹, em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Esta solução, mantida sob agitação magnética, foi colocada na mesma célula utilizada para o processo de platinização, mantendo-se sua temperatura em 65 °C por um banho termostático. Montou-se o sistema para eletrodeposição com placas de aço inoxidável como contra-eletrodos (catodos) e, usando uma fonte, aplicou-se ao eletrodo de trabalho (Ti-Pt) uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻², por tempo suficiente para a eletrodeposição de uma massa de PbO₂ correspondente a 50 mg cm⁻² (supondo 100% de eficiência do processo). Após a eletrodeposição, o recém-preparado eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ era transferido para um béquer contendo 30 mL de água desionizada e mantida inicialmente também na temperatura de 65 °C; então, deixava-se o conjunto ao ar, de modo que lentamente sua temperatura baixasse até a ambiente. Isso era feito para evitar choque térmico do eletrodo, o que poderia comprometer a estrutura física do filme de β -PbO₂ recém-depositado, gerando trincas, rachaduras etc.

2.4– Determinação do coeficiente de transporte de massa

O reator eletroquímico utilizado foi caracterizado determinando-se o coeficiente de transporte de massa, por meio da técnica da densidade de corrente limite descrita por Cañizares et al.¹⁰⁹. Para o cálculo do coeficiente de transporte de massa, realizou-se cronoamperometrias em fluxo (vazões de 1,5, 2,5, 4,0, 5,5 e 7,0 L min⁻¹) de uma solução de Na₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹ contendo K₄[Fe(CN)₆] 0,05 mol L⁻¹ e K₃[Fe(CN)₆] 0,1 mol L⁻¹. A concentração duas vezes maior da espécie [Fe(CN)₆]³⁻ em relação à [Fe(CN)₆]⁴⁻ visa evitar que a

corrente do sistema seja limitada pelo processo catódico. As curvas cronoamperométricas foram realizadas variando-se o potencial de célula em saltos de 0,2 V e/ou 0,1 V, na faixa de 0 a 2,6 V; após cada salto de potencial, esperava-se por 90 s para que a corrente se estabilizasse.

2.5– Degradação eletroquímica dos herbicidas

Nos ensaios de degradação eletroquímica dos pesticidas, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, quando desejado, NaCl 25 mmol L^{-1} . O pH desta solução foi ajustado durante a eletrólise com a adição de pequenos volumes (na faixa de μL) de soluções concentradas de NaOH ou H_2SO_4 . A concentração de herbicida utilizado foi de 100 mg L^{-1} , preparada a partir da diluição de uma formulação comercial. O volume total da solução de herbicida a ser eletrolisada era de 1,0 L. Antes de cada experimento, realizava-se: (a) uma limpeza do sistema em fluxo, circulando-se água desionizada; (b) um pré-tratamento anódico da superfície do eletrodo de trabalho, aplicando-se 30 mA cm^{-2} por 10 min, utilizando o eletrólito suporte (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e, finalmente, (c) outra limpeza após o pré-tratamento, com a passagem de água desionizada.

2.6– Acompanhamento do processo de degradação

Diversos foram os parâmetros monitorados durante o processo de degradação dos herbicidas. Especificamente para o acompanhamento da concentração do herbicida, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), operada no modo isocrático. Para tanto, primeiramente foi levantada uma curva analítica utilizando um padrão analítico do herbicida (tais curvas estão mostradas na Figura B.1 do Apêndice). Para o herbicida TBT, utilizou-se uma mistura água/acetoneitrila (70:30, V/V) como fase móvel e uma

coluna C₁₈ de fase reversa (5 μm, 100 Å, 150 mm × 4.6 mm, empacotada no Laboratório de Síntese Orgânica e CLAE), sendo que as condições cromatográficas foram: vazão da fase móvel de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 50 μL, temperatura de 25°C e detecção no comprimento de onda de 249 nm. Para o herbicida PCL, utilizou-se a mistura KH₂PO₄ 10 mmol L⁻¹ aquoso (pH 3)/acetonitrila (97:3, V/V) como fase móvel e uma coluna C₁₈ de fase reversa (Kinetex 5 μm, 100 Å, 150 mm × 4,60 mm); neste caso, utilizou-se uma pré-coluna da mesma marca e material. As condições cromatográficas foram: vazão da fase móvel de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 25 μL, temperatura de 25°C e detecção no comprimento de onda de 224 nm. Para o acompanhamento da concentração, retirou-se alíquotas de 200 μL das amostras que não continham NaCl ou de 3,0 mL quando havia a presença de NaCl. Neste último caso, adicionava-se 20 μL de uma solução de Na₂S₂O₆.5H₂O 10 g L⁻¹, para remover as espécies de cloro-ativo, evitando uma possível oxidação adicional até o momento da medida. Essas alíquotas eram colocadas em um vial, para posterior análise.

Já para as medidas de DQO, retirou-se alíquotas de 2,0 mL do sistema, as quais eram adicionadas na solução digestora (Hach), sendo esta submetida a um aquecimento a 150 °C por 2h. Feito isto, esperava-se o esfriamento da amostra até a temperatura ambiente e media-se a absorvância em 620 nm, em um espectrofotômetro.

As medidas de COT foram realizadas em amostras diluídas a partir das alíquotas retiradas, a fim de se obter um volume final de 30 mL, volume este suficiente para a realização de medidas em triplicata. O aparelho de determinação de COT usa processo de oxidação em condições supercríticas, baseado em uma mistura de 5% de oxidante (Na₂S₂O₈ 300 g L⁻¹) juntamente com H₃PO₄ (6 mol L⁻¹). Cabe ressaltar que, em todas as eletrólise, o volume total retirado sempre foi menor ou igual a 10% do volume inicial, sendo, quando necessário, feitas diluições ou repetições de experimentos para garantir este critério.

As estimativas de concentração de cloro-ativo foram realizadas eletrolisando apenas o eletrólito suporte (Na_2SO_4 e NaCl) na ausência de compostos orgânicos. Para tanto, alíquotas de 3,0 mL eram retiradas, e a estas adicionava-se volumes de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ necessários para atingir um pH acima de 12, garantindo assim a existência em solução apenas da espécie OCl^- . Estas alíquotas eram submetidas a análises espectro fotométricas na região do UV.

Para as análises de concentração de íons cloreto, utilizou-se cromatografia de íons, sendo a fase móvel uma solução aquosa de Na_2CO_3 $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e NaHCO_3 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, a uma vazão de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$.

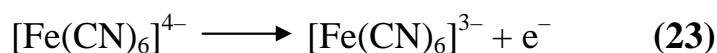
2.7 – Identificação dos produtos de degradação

Para a identificação dos produtos de degradação, primeiramente foram retiradas alíquotas de 5,0 mL do reator em tempos pré-determinados, sendo estes submetidos à secagem utilizando um liofilizador até a obtenção de um sólido totalmente seco. Feito isto, estas amostras foram suspensas em 2,0 mL de metanol e, em seguida, colocadas em ultrassom por 30 s, para otimizar a homogeneização. As mesmas foram filtradas utilizando um filtro de porosidade de $0,20 \mu\text{m}$ e uma seringa de vidro, para a retirada dos sais Na_2SO_4 e NaCl , quando este último se encontrava presente. Após este tratamento, as amostras foram submetidas a análises de LC-MS/MS. A separação cromatográfica foi feita usando uma coluna C18 de fase reversa da marca Phenomenex (Kinetex $5 \mu\text{m}$, $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$) a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, uma mistura de água + 0,1% de ácido fórmico e acetonitrila (75:25, V/V) como fase móvel em modo isocrático de eluição a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, um volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ e um tempo de análise de 10 min. Nas análises de espectrometria de massa, utilizou-se energias de colisão na faixa de 15 a 45 V, sendo a faixa de massa/carga analisada de 90 a 600 Da.

3 – Resultados e Discussão

3.1 – Caracterização do sistema em fluxo com reator do tipo filtro-prensa

Antes do início dos estudos de eletroxidação dos herbicidas, para caracterizar hidrodinamicamente o sistema em fluxo utilizado e para auxiliar na escolha das densidades de corrente a serem testadas nos estudos posteriores, procedeu-se a determinação dos coeficientes de transporte de massa (k_m) do reator para diferentes vazões: 1,5, 3,0, 4,5 e 6,5 L min⁻¹. Para tal, como descrito na seção 2.5, foram feitas cronoamperometrias em fluxo de uma solução contendo as espécies eletroativas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ocorrendo a seguinte reação:



A Figura 3.1 mostra as curvas cronoamperométricas obtidas para os diferentes potenciais de célula aplicados na vazão (q_v) 6,5 L min⁻¹ utilizando eletrodo de Nb/DDB, bem como as curvas de polarização construídas a partir das correntes registradas após 90 s de polarização. As curvas da Figura 3.1a mostram uma rápida diminuição da corrente nos tempos iniciais de polarização até a sua estabilização. Este fenômeno está relacionado ao consumo da espécie eletroativa ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), que, inicialmente, possui uma concentração na superfície do eletrodo igual à do seio da solução, além da contribuição da corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Após a estabilização da concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo para um dado potencial aplicado e da queda da corrente capacitiva, observa-se uma corrente em estado estacionário.

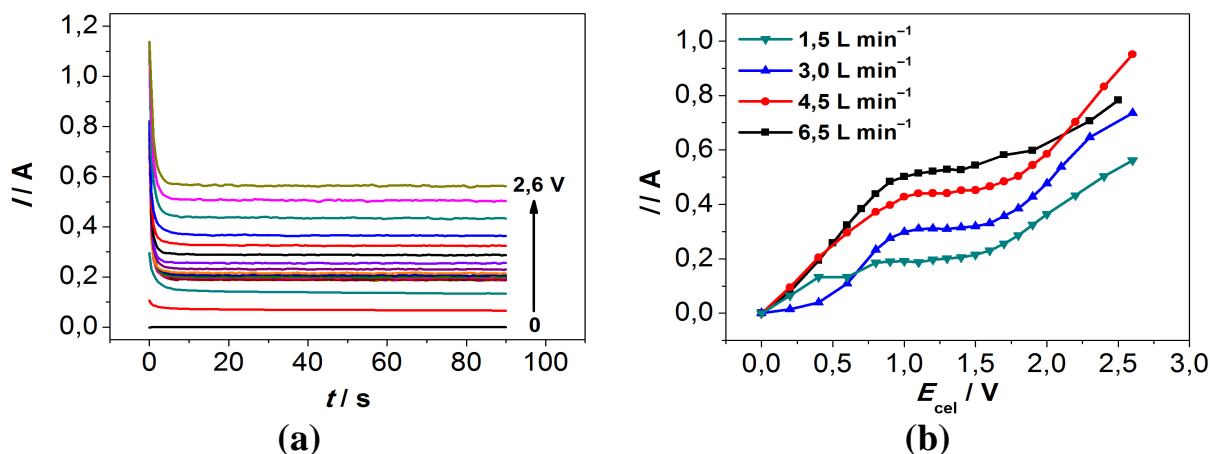


FIGURA 3.1: (a) Curvas cronoamperométricas ($q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$) e (b) curvas de polarização estacionárias obtidas para as diferentes vazões (indicadas na Figura) para o eletrodo de DDB. Condições experimentais: $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$; $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando todas as curvas de polarização na Figura 3.1b, fica claro que um aumento no potencial de célula leva a um aumento de corrente até por volta de 1,0 V, onde se observa um patamar de corrente. Este valor de corrente se refere à corrente limite para o processo de oxidação do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ou seja, este potencial aplicado é suficiente para esgotar toda essa espécie eletroativa que se encontra na superfície do eletrodo, passando o processo de oxidação a ser limitado pelo transporte de massa. Para a aplicação de potenciais acima de 2,0 V observa-se um novo aumento de corrente, que pode ser atribuído a outros processos de oxidação, como o de descarga da água. Esta figura ainda mostra que o aumento da vazão leva a um aumento no valor de corrente limite. Isto ocorre devido à maior disponibilidade da espécie eletroativa na superfície do eletrodo em valores mais altos de vazão. Esses experimentos também foram realizados para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, resultando em curvas semelhantes. Através das correntes estacionárias obtidas a partir das curvas de polarização, é possível estimar os valores do coeficiente de transporte de massa (k_m) para a oxidação dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para cada vazão utilizando a seguinte equação¹⁰⁹:

$$k_m = \frac{I_{\text{lim}}}{nFA C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (24)$$

onde k_m é o coeficiente de transporte de massa, n o número de elétrons envolvidos na oxidação do íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (para esta reação $n = 1$, vide Equação (1)), I_{lim} a corrente limite, $F =$ a constante de Faraday ($96485,3 \text{ C mol}^{-1}$), A a área do eletrodo ($\text{Nb/DDB} = 0,00364 \text{ m}^2$ ou $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2 = 0,00235 \text{ m}^2$) e $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ a concentração de íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (50 mol m^{-3}).

Como pode-se depreender da Tabela 3.1, ocorre um aumento no valor de k_m com a vazão, na faixa estudada, o que evidencia que o processo está controlado pelo transporte de massa do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ até a superfície do eletrodo. Este aumento ocorre porque há uma diminuição da espessura da camada de difusão (δ) com o aumento da vazão, como também é possível observar na mesma tabela, calculadas através dos valores de k_m e do coeficiente de difusão para a espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na solução utilizada ($D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 7,17 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$)¹⁰⁹:

$$\delta = \frac{D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{k_m} \quad (25)$$

A Tabela 3.1 também mostra os valores obtidos para o número de Reynolds, calculados a partir da seguinte equação:

$$Re = \frac{u d_h}{\nu} \quad (26)$$

onde d_h é o diâmetro equivalente ($4S/2p$), S ($X \times Z$) a área da seção transversal do reator ($S_{\text{DDB}} = 1,51 \times 10^{-4} \text{ m}^2$; $S_{\text{PbO}_2} = 1,65 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), p o semi-perímetro

($p_{\text{DDB}} = 3,52 \times 10^{-2}$ m; $p_{\text{PbO}_2} = 3,47 \times 10^{-2}$ m), u a velocidade do fluido (q_V/S) e ν a viscosidade cinemática ($9,53 \times 10^{-7}$ m² s⁻¹).

TABELA 3.1: Valores de velocidade linear do fluido, ν (m s⁻¹), corrente limite, I_{lim} (A), coeficiente de transporte de massa, k_m (10⁻⁵ m s⁻¹), espessura da camada de difusão, δ (10⁻⁵ m), número de Reynolds, Re , e tipo de regime hidrodinâmico.

	q_V	ν	I_{lim}	k_m	δ	$10^3 Re$	Regime*
Nb/DDB	1,5	0,17	0,20	1,14	6,29	1,5	Laminar
	3,0	0,33	0,31	1,77	4,06	3,0	Turbulento
	4,5	0,50	0,44	2,51	2,86	4,5	
	6,5	0,72	0,52	2,96	2,42	6,4	
Ti-Pt/ β-PbO₂	1,5	0,15	0,19	1,68	4,28	1,5	Laminar
	3,0	0,30	0,30	2,65	2,71	3,0	Turbulento
	4,5	0,45	0,39	3,44	2,08	4,5	
	6,5	0,66	0,51	4,50	1,59	6,5	

É importante ressaltar que, em condições de regime turbulento, ocorre uma agitação mais efetiva da solução, o que permite renovar com maior eficiência a solução na superfície do eletrodo, além de favorecer a difusão de possíveis espécies oxidantes eletrogeradas até o seio da solução. A partir dos dados da Tabela 3.1, pode-se concluir que, para ambos os reatores (Nb/DDB e β -PbO₂), encontra-se um regime laminar ($Re < 2000$) para a menor vazão (1,5 L min⁻¹), enquanto para as demais vazões o regime se caracteriza como turbulento ($Re > 2000$).

Embora os valores de Re tenham sido calculados a partir da viscosidade cinemática da solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e Na_2CO_3 , os experimentos de degradação eletroquímica dos herbicidas serão realizados em solução contendo basicamente Na_2SO_4 , portanto menos viscosa; assim, neste

último caso espera-se um valor de Re ainda maior que aqueles apresentados na Tabela 3.1. Portanto, pode-se afirmar que o regime hidrodinâmico continuará sendo turbulento. Por outro lado, sabendo-se que os processos eletrolíticos ocorrem na superfície do eletrodo, para o estudo de eletrodegradação dos herbicidas foi escolhido o maior valor de vazão dentre os analisados ($6,5 \text{ L min}^{-1}$), visto que nestas condições atinge-se o maior valor de transporte de massa para ambos os reatores eletroquímicos.

3.2– Caracterização eletroquímica dos eletrodos por voltametria

A Figura 3.2 abaixo mostra os voltamogramas cíclicos obtidas para os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 3.2a, pode-se observar um voltamograma característico para o eletrodo de DDB, onde destaca-se a extensa janela de potencial, sendo que a oxidação da água tem início em valor de potencial por volta de 2 V e sua redução em aproximadamente -1 V . Já na Figura 3.2b, observa-se um voltamograma típico do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$. Os processos catódico e anódico correspondem à conversão de PbO_2 a PbSO_4 e ao processo inverso, de PbSO_4 a PbO_2 , respectivamente, segundo discutido por Feng e Johnson¹¹⁰.

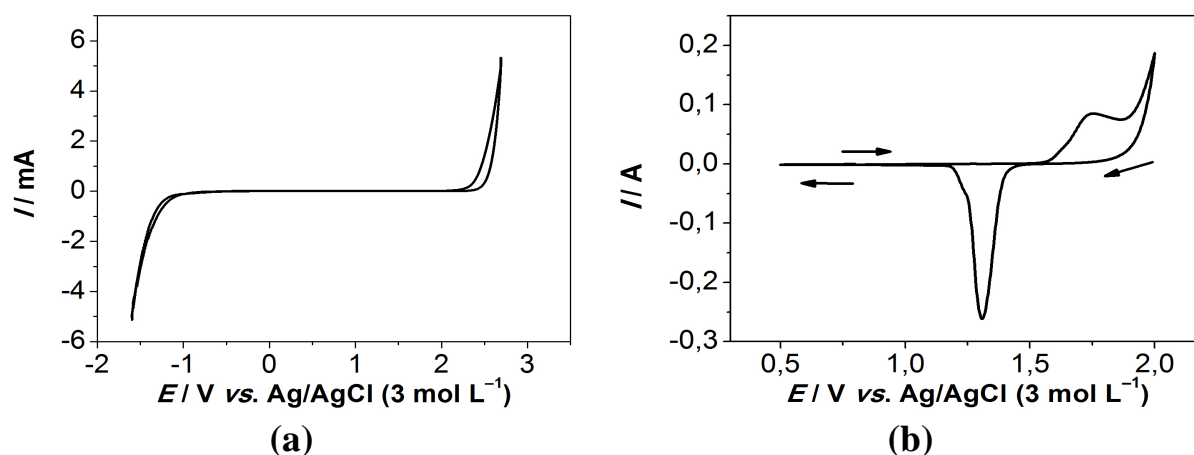


FIGURA 3.2: Voltamogramas cíclicos (2º ciclo) para os eletrodos de (a) DDB e (b) $\beta\text{-PbO}_2$. Condições: eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 3.3 mostra as curvas voltamétricas correspondentes aos dois eletrodos, onde é possível observar que a oxidação da água ocorre em potenciais mais positivos para o eletrodo de DDB ($\approx 2,5$ V), em relação ao eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ ($\approx 1,8$ V), o que está de acordo com os valores explicitados em trabalho de Kapalka et al.⁶⁵, que indicam para o eletrodo de DDB um potencial de oxidação da água na faixa de 2,2 a 2,6 V e para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na faixa de 1,8 a 2,0 V em meio ácido.

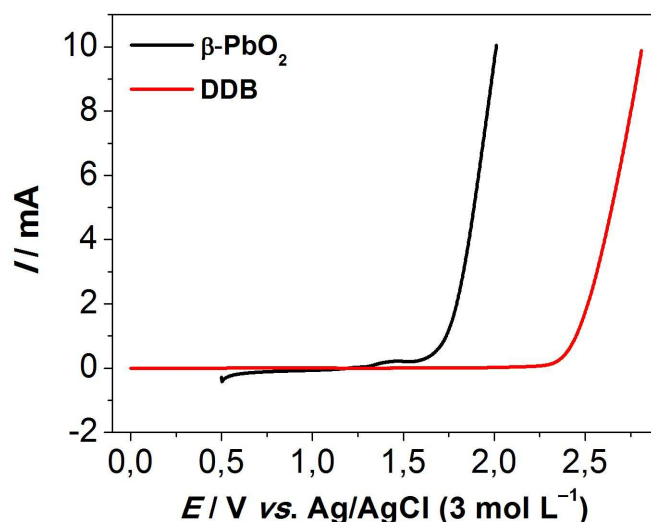


FIGURA 3.3: Curvas de voltametria linear para os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$. Condições: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3– Degradação eletroquímica do herbicida tebutiuron (TBT)

3.3.1 – Caracterização da solução de TBT preparada a partir da formulação comercial

Inicialmente, as amostras comercial e padrão de TBT foram analisadas por CLAE – vide respectivos cromatogramas na Figura 3.4. Como é possível depreender desses cromatogramas, nenhum outro pico cromatográfico importante foi observado além do pico de TBT, evidenciando que nenhuma

outra espécie presente na amostra comercial absorve no comprimento de onda de 249 nm.

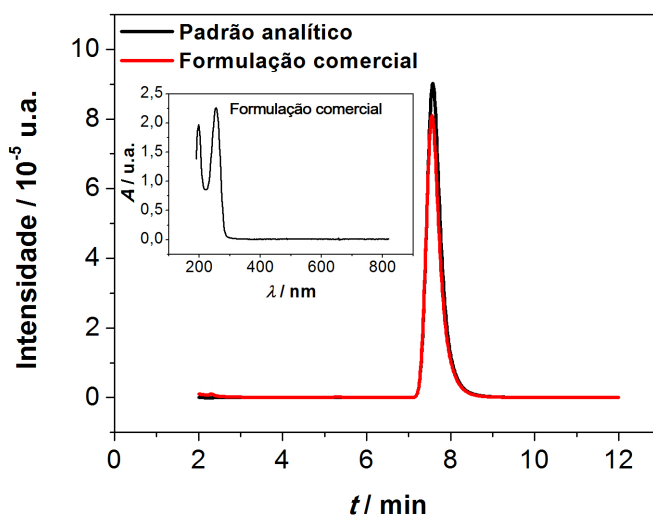


FIGURA 3.4: Cromatogramas obtidos para soluções de TBT (100 mg L^{-1}) preparadas a partir de padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura). Condições cromatográficas: vide seção 2.6.

A Tabela 3.2 mostra algumas características da solução de TBT 100 mg L^{-1} , bem como os valores de DQO, COT e condutividade para as amostras padrão e comercial. A partir dos resultados desta tabela, observa-se que os valores de DQO e COT obtidos para ambas as amostras são próximos, o que indica que os ingredientes inertes desconhecidos, que compõem a amostra comercial, apresentam pouca contribuição para esses parâmetros. Portanto, pode-se concluir que os ingredientes inertes da amostra comercial não são compostos oxidáveis por dicromato e, portanto, não aumentam os valores de DQO. Além disso, estes ingredientes inertes não são espécies orgânicas, visto que não houve mudança nos valores de COT. Já os baixos valores de condutividade indicam que a solução de TBT comercial não possui nenhuma espécie iônica inorgânica em concentração apreciável. Por esta razão, houve necessidade de se utilizar Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, cuja condutividade também está indicada na Tabela 3.2.

TABELA 3.2: Valores de DQO e COT para soluções de TBT 100 mg L⁻¹, preparadas a partir de amostras padrão e comercial deste herbicida, e de condutividade, *k*, para a amostra comercial, água Milli-Q e solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Amostra	DQO / (mg L ⁻¹)	COT / (mg L ⁻¹)	<i>k</i> / (μS cm ⁻¹)
Padrão	182	53,3	–
Comercial	190	53,0	3,66
Água Milli-Q®	–	–	0,78
Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	–	–	11,80 × 10 ³

3.3.2 – Comportamento eletroquímico do TBT

Na Figura 3.5 são mostradas os voltamogramas lineares obtidos usando-se eletrodo de Nb/DDB em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) na ausência e presença de TBT preparada a partir de uma amostra padrão e de uma amostra comercial.

Na ausência de TBT, observa-se somente um pico, provavelmente decorrente da presença de carbono sp² ¹¹¹. Já na presença da molécula de TBT, observa-se um pico na região de 1,6 V tanto para a amostra padrão quanto para a amostra comercial. Além disso, é possível observar uma diminuição da corrente do pico referente ao próprio eletrodo de DDB, o que pode indicar um processo de adsorção, o que diminui a área superficial eletroativa do eletrodo. Deste modo, a oxidação do TBT ao longo do processo eletrolítico pode ocorrer também de forma direta, ou seja, pela troca direta de elétrons entre a molécula de TBT e a superfície do eletrodo, sobretudo quando baixas densidades de corrente são empregadas, atingindo potenciais insuficientes para a geração de radicais hidroxila.

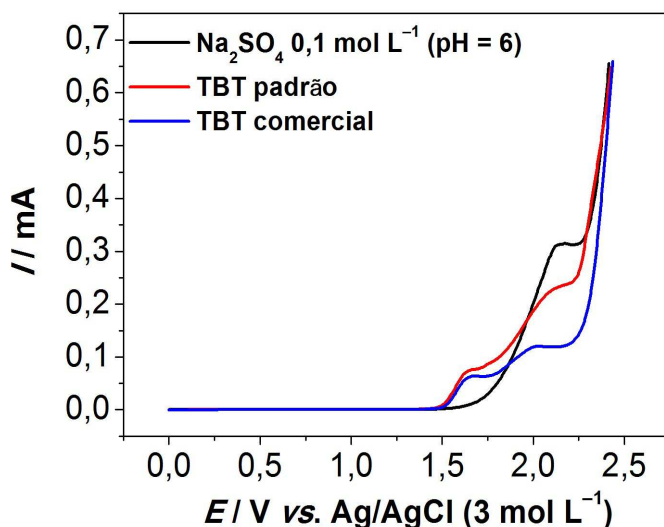


FIGURA 3.5: Voltamogramas lineares obtidas para soluções na ausência e na presença de TBT (100 mg L^{-1}) preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura) usando eletrodo de DDB. Condições: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3.3 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de DDB na ausência de íons Cl^- na solução

A degradação eletroquímica do herbicida foi monitorada por meio de espectroscopia no UV-Vis – vide Figura 3.6, em cuja legenda são explicitadas as condições de eletrólise. Nos espectros obtidos é possível observar a queda (sem qualquer deformação) da banda referente à transição $\pi - \pi^*$ do anel tiadiazólico ($\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) durante a eletrólise da solução de TBT, sem que nenhuma outra banda importante apareça. Resultados semelhantes foram observados em meu trabalho de mestrado, quando foi investigada a degradação do bisfenol A utilizando um eletrodo de DDB⁵²; na ocasião também não foram observadas bandas de intermediários nos espectros UV-Vis.

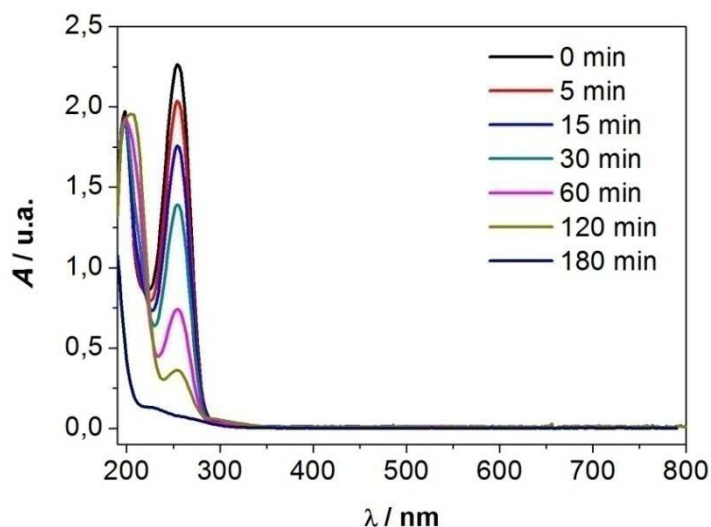


FIGURA 3.6: Espectros UV-Vis de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já na Figura 3.7 são mostrados os correspondentes cromatogramas obtidos para a eletrólise de uma solução de TBT ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) nas condições explicitadas na legenda da figura. É possível observar a diminuição do pico cromatográfico referente à molécula de TBT ($t_r = 9 \text{ min}$), evidenciando novamente a degradação da mesma. Além disso, neste caso, observa-se a formação de picos, bem menos intensos que o pico do TBT, correspondentes a possíveis intermediários formados no decorrer da eletrólise, como fica mais claro no inserto da Figura 3.7.

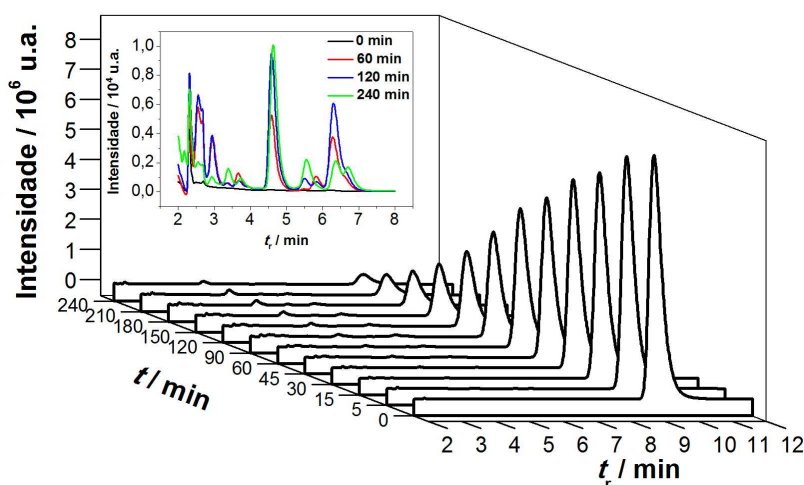


FIGURA 3.7: Cromatogramas de CLAE obtidos durante a eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Condições cromatográficas: vide seção 2.6.

A Figura 3.8 mostra uma comparação entre os decaimentos relativos da banda dos espectros UV-Vis e do pico dos cromatogramas de CLAE ao longo da eletrólise, onde é possível observar que não há diferenças significativas entre os dois decaimentos relativos. Este comportamento sugere que não há um acúmulo apreciável de intermediários reacionais ao longo da eletrólise que absorvam radiação UV.

Cabe ressaltar que durante a eletrólise com DDB, como já comentado na Introdução desta tese, em princípio diversos oxidantes, além de radicais hidroxila, podem ser gerados (levando à degradação dos componentes da solução), como peróxido de hidrogênio – H_2O_2 (formado a partir da recombinação de radicais hidroxila) ou íons persulfato – $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (quando íons sulfato são oxidados na superfície do eletrodo)^{67,76}. Assim, o efeito da presença de H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em uma solução de TBT foi testado, conforme mostrado na Figura 3.9.

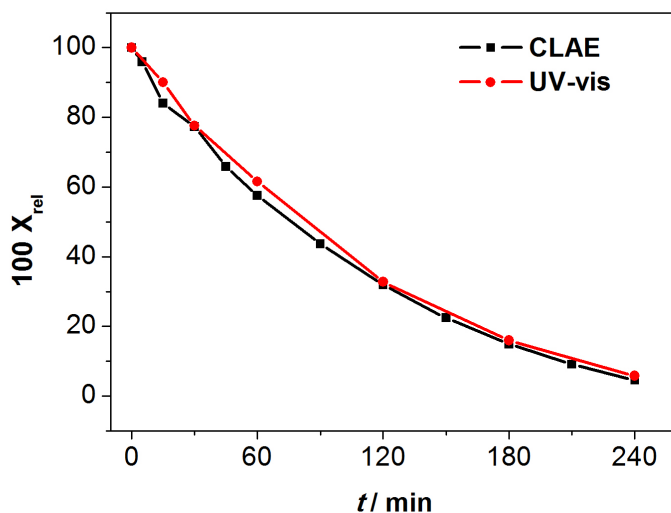


FIGURA 3.8: Comparação entre os decaimentos relativos da banda dos espectros UV-Vis e do pico dos cromatogramas de CLAE em função do tempo de eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos dados mostrados nesta figura, é possível afirmar que nenhum destes dois oxidantes, em princípio possivelmente formados durante a eletrólise, é capaz de oxidar a molécula de TBT no seio da solução. Portanto, pode-se concluir que o único oxidante atuante durante o processo de eletroxidação desta molécula é o radical hidroxila, o qual só se encontra bem próximo à superfície do eletrodo. Cabe ressaltar, todavia, que o mesmo não se pode afirmar para os intermediários reacionais, ou seja, aqueles oxidantes podem ou não atuar na degradação dos intermediários.

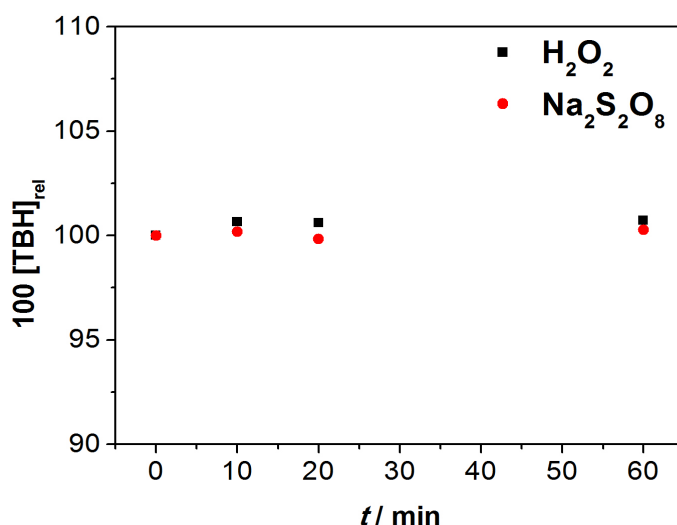


FIGURA 3.9: Concentração relativa de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo, na presença da espécie oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (500 mg L^{-1}) ou H_2O_2 (200 mg L^{-1}).

3.3.3.1 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.10 mostra dados referentes à remoção da molécula de TBT e da demanda química de oxigênio (DQO) da solução em função do tempo de eletrólise, para eletrólises realizadas mantendo-se o pH da solução em 3, 6 e 10 ou sem qualquer controle. A partir desses dados, primeiramente é possível concluir que tanto a molécula de TBT quanto os intermediários reacionais gerados, são degradados ao longo do processo eletrolítico. Em segundo lugar, claramente o pH não exerce nenhum efeito apreciável no desempenho do processo, tanto para a remoção de TBT quanto a de DQO.

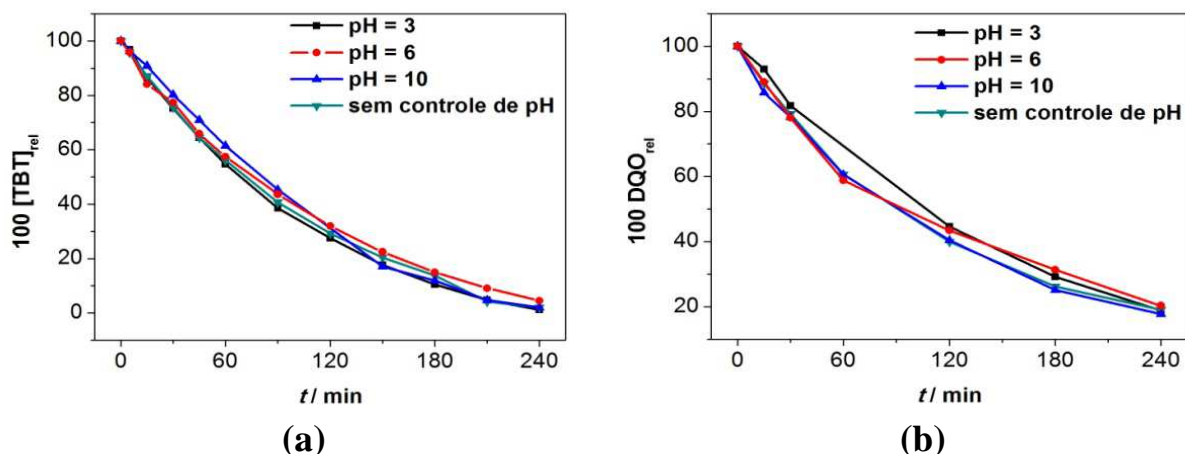


FIGURA 3.10: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo Panizza e Cerisola⁴⁶, os resultados obtidos em diversos trabalhos para o efeito do pH na degradação eletroquímica de diferentes compostos orgânicos são contraditórios. Ainda segundo os mesmos autores, as diferenças observadas estão relacionadas às propriedades químicas das moléculas estudadas. Muruganathan et al.⁵³, por exemplo, encontraram que o aumento do pH leva a um aumento na velocidade de remoção da molécula de bisfenol A (BFA), bem como a um aumento no grau de mineralização (redução de COT), e justificam que em maiores valores de pH a molécula de BFA encontra-se desprotonada ($pK_a = 9,8$), sendo esta espécie, portanto, mais facilmente oxidada pelos radicais hidroxila gerados no eletrodo de DDB do que sua forma neutra. Já Cheng et al.¹¹², utilizando um eletrodo de DDB, observaram que a variação do pH não leva a nenhum efeito significativo na remoção da DQO de uma solução do corante Laranja II.

O TBT possui um valor de pK_a igual a $1,2^{113}$ e, deste modo, encontra-se na sua forma neutra na faixa de pH estudada (3 – 10), o que pode

justificar o fato de nenhum efeito ter sido observado. Devido a isto, todos os estudos posteriores foram realizados sem controle do pH da solução.

3.3.3.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

A Figura 3.11 mostra o efeito da densidade de corrente na degradação eletroquímica da molécula de TBT em função do tempo de eletrólise e da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{apl}).

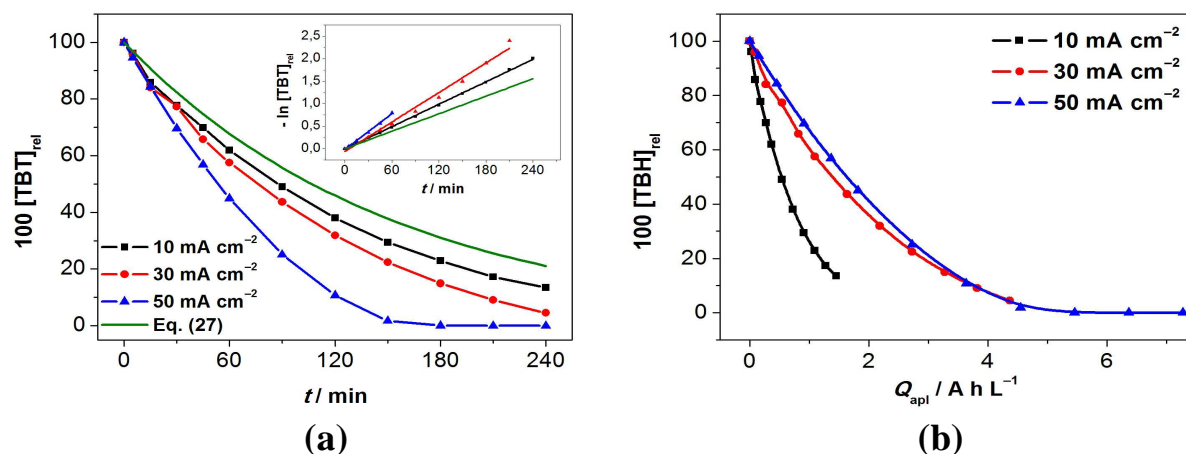


FIGURA 3.11: Decaimento da concentração relativa de TBT em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando-se a Figura 3.11a, claramente o aumento da densidade de corrente resulta em um aumento na velocidade de remoção da molécula de TBT, o que também pode ser concluído a partir dos dados mostrados na inserção da mesma figura e pelos valores de k_{ap} (constante de velocidade aparente) explicitados na Tabela 3.3, supondo-se uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, a figura também mostra uma curva teórica construída a partir de

uma equação cinética típica de primeira ordem, Equação (27) abaixo, correspondente a um processo controlado por transporte de massa da molécula de TBT até a superfície do eletrodo.

$$[\text{TBT}]_t = [\text{TBT}]_0 \exp\left(-\frac{Ak_m^{\text{TBT}}}{V_R} t\right) \quad (27)$$

Na equação acima, o valor de k_m^{TBT} ($2,97 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$) pode ser calculado a partir do valor de k_m obtido nos ensaios com o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, supondo-se a mesma viscosidade, através da Equação (28) abaixo, como realizado em alguns trabalhos na literatura^{72,114}:

$$k_m^{\text{TBT}} = k_m \left(\frac{D_{\text{TBT}}}{D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}\right)^{2/3} \quad (28)$$

sendo, o valor do coeficiente de difusão da molécula de TBT) ($D_{\text{TBT}} = 7,23 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) estimado pela equação de Wilke & Cheng⁵⁷:

$$D = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(yM)^{1/2} \theta}{\eta V_m^{0,6}} \quad (29)$$

onde:

y = parâmetro de associação de ligações de hidrogênio do solvente (2,6 para água);

M = massa molar do solvente (para água, $18,0 \text{ g mol}^{-1}$)

θ = temperatura (298 K)

η = viscosidade do solvente (para H_2O a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,89 \text{ cP}$)

V_m = volume molar da molécula de TBT, obtido através do software ACD/ChemSketch ($195,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

Cabe ressaltar que o valor de k_m^{TBT} é praticamente o mesmo obtido para o valor de k_m (mostrado na seção 3.1).

Usando este modelo, é possível concluir que o processo de oxidação da molécula de TBT é mais rápido que o previsto. Segundo Souza et al. (2014)¹¹⁵, uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação eletroquímica pode indicar:

- 1) processo controlado por transporte de massa;
- 2) processo mediado por oxidantes, sendo sua concentração considerada constante em um estado quasi-estacionário.

No primeiro caso, a mudança na densidade de corrente, quando a mesma encontra-se acima de j_{lim} , não deve levar a nenhuma mudança no valor de k_{ap} , ou seja, o processo deve estar limitado apenas pelo transporte das espécies até a superfície do eletrodo. Sabe-se que as densidades de corrente utilizadas estão acima da densidade de corrente limite ($6,8 \text{ mA cm}^{-2}$), calculada a partir do valor de DQO inicial e do valor de k_m da Tabela 3.1 para $6,5 \text{ L min}^{-1}$, pela Equação (17), o que invalida esta primeira hipótese. Já no segundo caso, o valor de k_{ap} é proporcional à concentração de oxidantes ($[\text{Ox}]$) eletrogerados e, portanto proporcional à densidade de corrente:

$$k_{\text{ap}} = k[\text{Ox}] \quad (30)$$

No entanto, como indicam os testes anteriormente mostrados na Figura 3.9, não há indícios de que ocorra degradação indireta no seio da solução, supondo-se serem H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ os únicos oxidantes eletrogerados.

Deste modo, a seguir são discutidos os possíveis efeitos que podem elucidar estes resultados. Segundo Mascia et al. (2007)⁶⁶, densidades de corrente mais altas levam a um aumento na concentração de radicais hidroxila na superfície do eletrodo, o que, além disso, permite a migração desses radicais para regiões mais distantes do mesmo; no entanto os próprios autores destacam

que estes radicais ainda permanecem muito próximos da superfície do eletrodo. Já Jara et al. (2007)¹¹⁶ apontam que o aumento da densidade de corrente também pode mudar o valor de k_m , como mostra a Equação (31), e conseqüentemente o valor de k_{ap} devido ao efeito da temperatura local e a mudanças no regime hidrodinâmico em decorrência da maior geração de bolhas durante a reação de desprendimento de O_2 , como mostra a equação abaixo:

$$k_m = k_{m,0} i^{(1+\Delta)} \quad (31)$$

onde $k_{m,0}$ é função das condições operacionais (números de Reynolds e de Schimdt) e Δ depende de diferentes fatores, como temperatura local e mudanças no regime hidrodinâmico causado pela geração de gás. Deste modo, o comportamento observado em relação à degradação da molécula de TBT poderia estar sendo influenciado por esses efeitos discutidos acima.

Voltando à análise da Figura 3.11, embora pareça atrativo o uso de maiores densidades de corrente devido à maior velocidade de remoção da molécula de TBT atingida, o gráfico da Figura 3.11b mostra que maiores densidades de corrente implicam em maiores valores de Q_{apl} para remover a mesma quantidade de TBT. Isto também fica claro pela Tabela 3.3, onde são listados os valores de Q_{apl} necessários para remover 80% da molécula de TBT da solução.

TABELA 3.3: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e DQO na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{\text{TBT}}$	$k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$	$Q_{80\%}^{\text{DQO}}$	$k_{\text{ap}}^{\text{DQO}}$
10	1,2	1,4	1,3	1,2
30	2,9	1,7	4,2	1,2
50	3,1	2,2	7,0	1,3
Teórico	-	1,1*	-	1,1**

* Eq. (27). ** Eq. (22).

Já em relação à remoção de DQO, em contradição com o que ocorreu para a remoção da molécula de TBT, a Figura 3.12a mostra que o aumento da densidade de corrente não leva a nenhum efeito apreciável na velocidade de remoção, o que está de acordo com o esperado para as densidades de corrente usadas, as quais estão acima da densidade de corrente limite calculada ($\approx 6,8 \text{ mA cm}^{-2}$). Isto é, não se deveria observar aumento de velocidade no processo de oxidação da matéria orgânica, evidenciando assim um processo controlado por transporte de massa. Além disso, a análise dessa figura também nos permite concluir que os dados obtidos apresentam boa concordância com a curva teórica construída a partir da Equação (22)⁶⁵, o que também está explícito pelos dados mostrados na inserção da Figura 3.12a, onde constam os pontos experimentais e a curva teórica considerando uma equação cinética de pseudo-primeira ordem. Na Tabela 3.3 são listados os valores obtidos para a constante aparente de velocidade a partir das curvas mostradas na Figura 3.12a.

$$DQO_t = DQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V_R} t\right) \quad (22)$$

Onde k_m é o coeficiente de transporte de massa obtido para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ (vide Tabela 3.1).

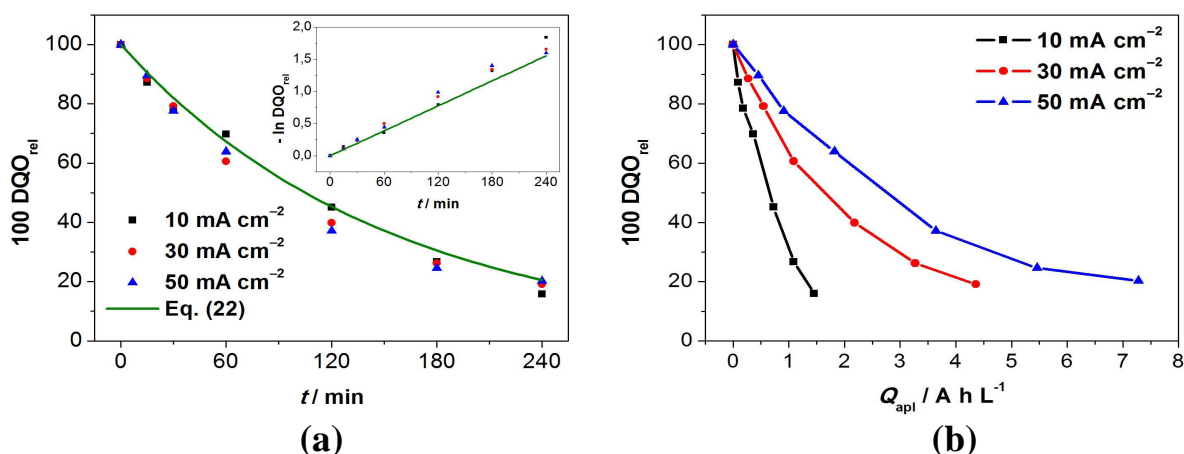


FIGURA 3.12: Decaimento da DQO relativa ($DQO_{\text{rel}} = DQO_t / DQO_0$) em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Novamente, assim como para o decaimento da concentração da molécula de TBT, maiores densidades de corrente levam a um aumento no valor de Q_{apl} necessário para a mesma remoção da DQO, como pode ser depreendido da Figura 3.12b e dos valores de Q_{apl} listados na Tabela 3.3.

A Figura 3.13 mostra o efeito da densidade de corrente na mineralização da molécula de TBT. Pela Figura 3.13a, fica claro que quando se aumenta a densidade de corrente, pouco efeito é observado, especialmente comparando-se as duas maiores densidade de corrente (30 e 50 mA cm^{-2}). Este decaimento de COT está de acordo com o previsto pela Equação (22) (troçando-

se DQO por COT), evidenciando novamente um processo controlado pelo transporte de massa das espécies contendo carbono orgânico até a superfície do eletrodo. Isto fica também evidente ao se analisar a Tabela 3.4, que mostra valores similares de k_{ap} obtidos para as eletrólises realizadas a 30 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} e a curva teórica.

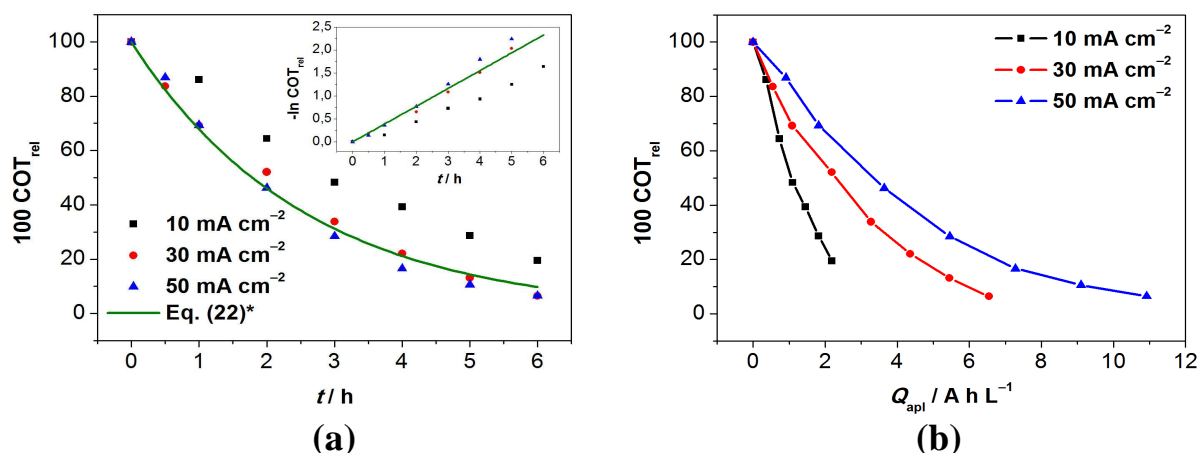


FIGURA 3.13: Decaimento de COT relativo ($COT_{rel} = COT_t / COT_0$) em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[TBT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A análise da Figura 3.13b deixa claro, a exemplo do ocorrido para a remoção da DQO e de TBT, que maiores densidades de corrente levam a um maior valor de Q_{apl} para a remoção da mesma quantidade de COT, como pode ser observado pelos dados de Q_{apl} para remoção de 80% do COT inicial (Tabela 3.4). Deste modo, novamente o uso de menores densidades de corrente leva a um processo de mineralização energeticamente mais eficiente.

Comparando-se os valores de k_{ap} e Q_{apl} listados na tabelas 3.3 e 3.4 para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se, como seria de esperar, uma maior velocidade de remoção da molécula de TBT (maior valor de k_{ap}), seguida das de remoção de

DQO e COT, respectivamente, com um crescente aumento do valor de $Q_{80\%}^{COT}$ à medida que k_{ap} decresce. Já para as maiores densidades de corrente (30 e 50 mA cm⁻²) os valores de k_{ap} e Q_{apl} para a remoção de DQO e COT se aproximam. Isto mostra que, ao mesmo tempo em que ocorre a oxidação da carga orgânica da solução, ocorre também o processo de mineralização, o que permite concluir, mais uma vez, que não há acúmulo apreciável de intermediários ao longo do processo eletrolítico, como também observado por Aquino et al. (2012)¹¹⁷ para a remoção de diferentes corantes têxteis na ausência de íons Cl⁻ em solução.

TABELA 3.4: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{apl} / (A \text{ h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{ap} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl⁻ e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{COT}$	k_{ap}^{COT}
10	2,16	0,75
30	4,64	1,2
50	6,80	1,3
Teórico	-	1,1

3.3.3.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

A Figura 3.14 mostra a evolução da eficiência instantânea de corrente (ϵ_{inst}) ao longo do processo eletrolítico, calculada a partir dos valores de DQO:

$$\epsilon_{inst} = -\frac{FV}{8I} \frac{d(DQO)}{dt} \cong \frac{FV(DQO_t - DQO_{(t+\Delta t)})}{8I\Delta t} \quad (32)$$

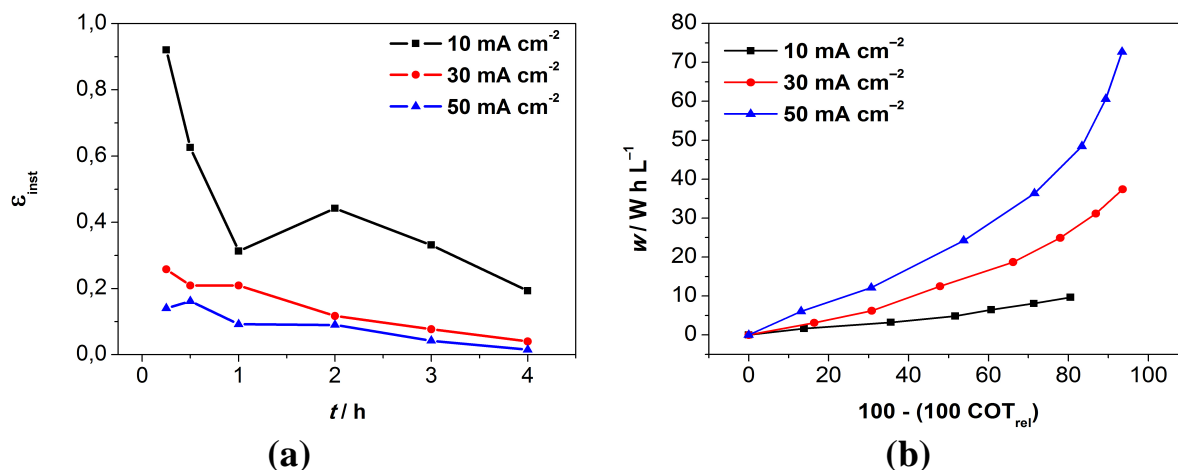


FIGURA 3.14: **(a)** Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e **(b)** consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[TBT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para 10 mA cm^{-2} , inicialmente (até 15 min de eletrólise) observa-se uma alta eficiência de corrente, da ordem de 92%. Isto é característico para densidades de corrente próximas da densidade de corrente limite ($6,8 \text{ mA cm}^{-2}$), abaixo da qual o processo idealmente apresentaria 100% de eficiência. Com a diminuição do valor de DQO, observa-se uma diminuição da eficiência energética, visto que a corrente aplicada passa a ficar crescentemente acima da densidade de corrente limite e, assim, fração crescente da corrente aplicada passa a ser utilizada para processos paralelos, como a geração de O_2 a partir da oxidação da água. Já para as densidades de corrente mais altas utilizadas, observa-se desde o início do processo, como seria de esperar, uma baixa eficiência de corrente, que novamente diminui ao longo do processo.

Na Tabela 3.5 estão listados os valores médios de eficiência de corrente para a remoção de 80% da DQO, para as diferentes densidades de corrente usadas. Para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, uma eficiência média de 40% foi obtida, enquanto

que para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , foram obtidas eficiências médias de apenas 12 e 7%, respectivamente. Portanto, em termos de eficiência de corrente para remoção da DQO, é recomendável o uso da menor densidade de corrente, entre as testadas.

TABELA 3.5: Eficiência média de corrente para a remoção de 80% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{80} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para a remoção de 80% do COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ε_{80}	E_{cel}	\bar{w}_{80}
10	0,40	4,31	9,78
30	0,12	5,22	26,2
50	0,070	6,03	45,2

Em termos de gasto energético por unidade de volume da solução eletrolisada (w) para a remoção do COT, calculado pela Equação (33), a Figura 3.14b mostra que o aumento da densidade de corrente leva a um aumento de w , o que fica claro pelos dados da Tabela 3.5, que mostra os valores médios de w necessários para remoção de 80% do COT (\bar{w}_{80}). Para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, \bar{w}_{80} o consumo energético foi de somente $9,78 \text{ W h L}^{-1}$, o que representa uma economia de 63% e 78% quando comparado aos consumos para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , respectivamente. Deste modo o uso da menor densidade de corrente também seria o mais adequado em termos de consumo energético.

$$w(\text{Wh L}^{-1}) = \frac{E(\text{V}) \times I(\text{A}) \times t(\text{h})}{V(\text{L})} \quad (33)$$

3.3.4 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução

3.3.4.1 – Eletrogeração de cloro ativo: efeito do pH e da densidade de corrente

A Figura 3.15 mostra o efeito do pH e da densidade de corrente na eletrogeração de cloro ativo, determinado na forma de OCl^- (vide seção 2.6) a partir de íons Cl^- (na concentração de $25,0 \text{ mmol L}^{-1}$), na ausência de espécies orgânicas.

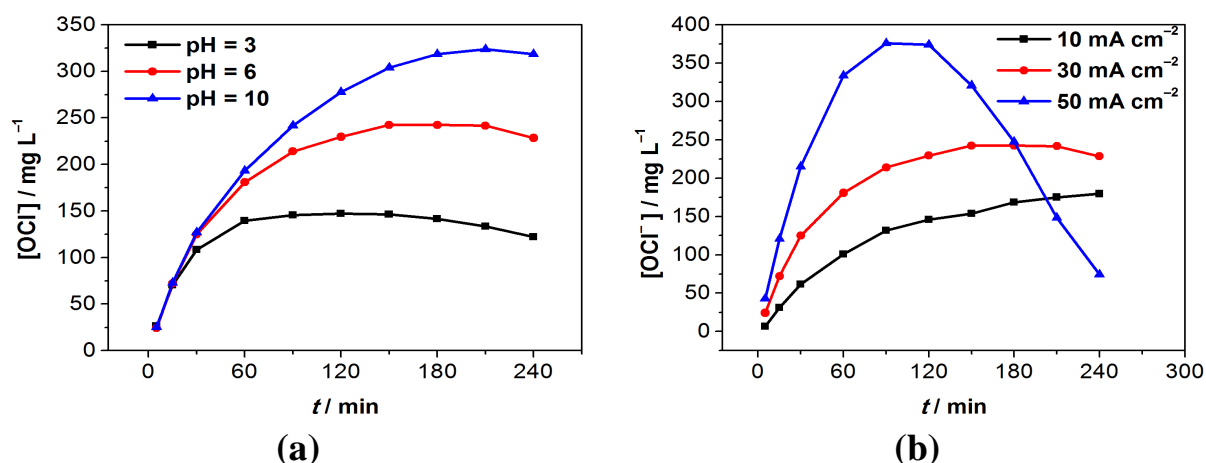


FIGURA 3.15: Concentração de cloro ativo, determinada na forma de OCl^- (vide seção 2.6), em função do tempo de eletrólise de uma solução de $\text{NaCl } 25 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para (a) diferentes valores de pH (aplicando-se $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$) e para (b) diferentes valores de j (mantendo $\text{pH} = 6$). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;

Em relação ao pH, para os três valores ajustados, é possível notar um aumento na concentração de OCl^- com o tempo de eletrólise até a estabilização da mesma, atingindo uma concentração praticamente constante. Fica claro que maiores valores de pH levam a um aumento na concentração de

OCl^- , que se acumula ao longo da eletrólise. Para $\text{pH} = 10$, a concentração obtida após 240 min de eletrólise foi de 318 mg L^{-1} ($6,17 \text{ mmol L}^{-1}$), enquanto que para $\text{pH} = 6$ e $\text{pH} = 3$ obteve-se concentrações de apenas 228 e 122 mg L^{-1} ($4,43$ e $2,37 \text{ mmol L}^{-1}$), respectivamente. Como discutido anteriormente, o pH exerce forte influência no tipo de espécie de cloro ativo presente em solução. Além disso, devido às diferentes solubilidades das espécies presentes em solução, a concentração de espécies de cloro ativo é diferente. Em $\text{pH} = 3$ e para $[\text{NaCl}] = 25,0 \text{ mmol L}^{-1}$, as espécies predominantes em solução são as espécies gasosas de cloro molecular (Cl_2) e ácido hipocloroso (HOCl), sendo a fração desta última espécie superior a 97%. Situação similar ocorre em $\text{pH} = 6$, em que ocorre uma mistura de ácido hipocloroso (fração $> 97\%$) e íons hipoclorito, enquanto que em $\text{pH} = 10$, apenas íons hipoclorito se encontram em solução. Sabe-se que as espécies gasosas apresentam solubilidade muito menor em relação à do íon hipoclorito, o que pode explicar a maior concentração observada em $\text{pH} = 10$.

O efeito da densidade de corrente na geração de cloro ativo pode ser visualizado na Figura 3.15b. Observa-se que o aumento da densidade de corrente aplicada leva a um aumento da concentração das espécies de cloro ativo, no entanto, para 50 mA cm^{-2} , observa-se um rápido aumento da concentração seguido de uma abrupta diminuição. Este efeito pode estar relacionado à oxidação das espécies de cloro-ativo, levando à formação de espécies de cloro em estado de oxidação superiores, como cloratos, cloritos e percloratos^{67,76-78,118}.

3.3.4.2 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.16 mostra o efeito da presença de íons Cl^- na degradação da molécula de TBT em diferentes valores de pH.

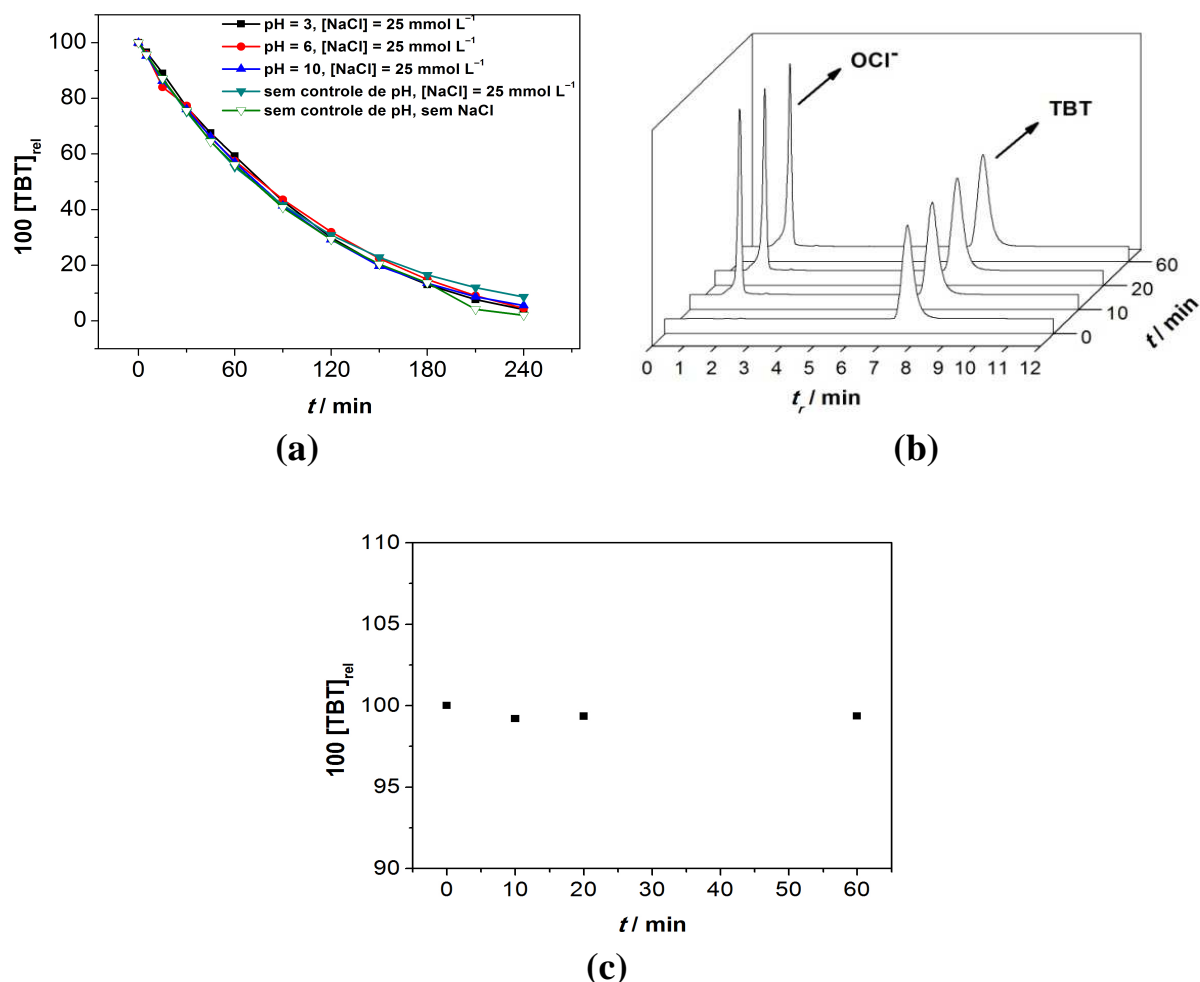


FIGURA 3.16: (a) Decaimento da concentração relativa de TBT em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na ausência e presença de Cl^- na solução para diferentes valores de pH (indicados na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Cromatogramas obtidos em diferentes tempos para uma mistura aquosa de TBT 100 mg L^{-1} e OCl^- 200 mg L^{-1} , mantida sob agitação, e respectiva (c) concentração relativa de TBT em função do tempo.

Conforme pode ser depreendido desta figura, a presença de Cl^- no meio eletrolítico não leva a nenhuma mudança no desempenho de remoção da molécula de TBT, independentemente do pH utilizado. Isto indica que a molécula de TBT não é susceptível ao ataque por cloro ativo no seio da solução. Para confirmar isso, foi preparada uma mistura aquosa de TBT 100 mg L^{-1} e OCl^- 200 mg L^{-1} , a qual foi mantida sob agitação por 60 min e as concentrações de ambas espécies foram monitoradas por CLAE. Conforme pode ser visto na Figura 3.16b, a intensidade dos picos cromatográficos para o íon hipoclorito ($t_r = 2 \text{ min}$) e para a molécula de TBT não mudou ao longo do tempo, o que também fica evidente pela Figura 3.16c, que mostra que a concentração relativa de TBT permanece constante. Assim, conclui-se que, efetivamente, a molécula de TBT não é oxidada por cloro ativo.

Já a Figura 3.17 mostra que, embora não seja observado nenhum efeito na remoção da molécula de TBT, há um considerável aumento na velocidade de remoção da DQO independente do pH utilizado.

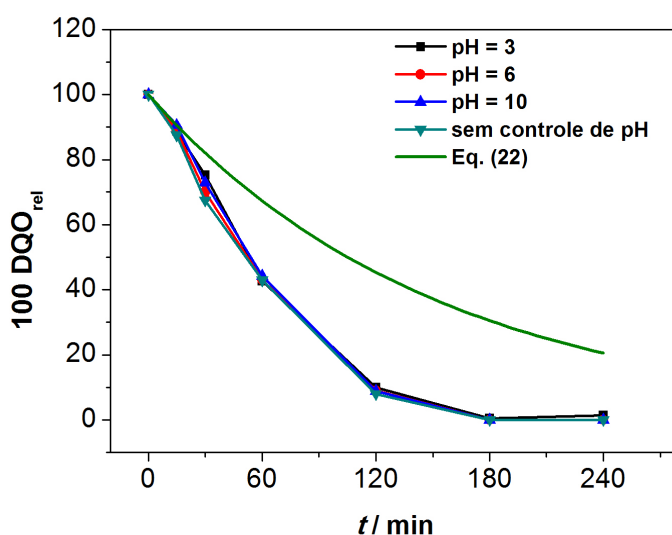


FIGURA 3.17: Decaimento da DQO relativa em função do tempo de eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de íons Cl^- na solução para diferentes valores de pH (indicados na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podemos concluir, portanto, que a presença de íons Cl^- provoca mudanças nos componentes químicos da solução, o que leva a um aumento no grau de oxidação das espécies em solução. Comparando as figuras 3.16a e 3.17 observa-se que a concentração de DQO chega a zero por volta de 180 minutos de eletrólise, enquanto ainda há cerca de $16,5 \text{ mg L}^{-1}$ de TBT neste mesmo tempo de eletrólise que corresponde, considerando o trabalho de Baker et al.¹¹⁹, a uma DQO de aproximadamente 25 mg L^{-1} . Sabe-se que o reagente utilizado para a determinação de DQO possui uma faixa de 20 a 1500 mg L^{-1} , o que pode explicar o fato da molécula de TBT não ter sido detectada.

Como, na presença de íons Cl^- na solução, não há qualquer efeito do pH, nos experimentos seguintes, não foi feito qualquer controle de pH.

3.3.4.3 – Efeito da densidade de corrente aplicada

A Figura 3.18 mostra os decaimentos da concentração relativa de TBT, bem como dos valores de DQO relativa, para a eletrólise de TBT, em diferentes valores de j , na presença e ausência de íons Cl^- na solução (sem controle do pH). Analisando-se a Figura 3.18a, depreende-se que, para $j = 10$ e 30 mA cm^{-2} , a presença de íons Cl^- na solução não tem nenhum efeito no decaimento de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$; conseqüentemente, os valores de $k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$, listados na Tabela 3.6, são iguais aos na Tabela 3.3 para as eletrólises na ausência de íons Cl^- na solução. Já para $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se que a presença de íons Cl^- na solução causa uma diminuição da velocidade de remoção da molécula de TBT, como também fica claro pelo valor de $k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$ da listado na Tabela 3.6 comparativamente àquele na Tabela 3.3. Em altos valores de potencial, possivelmente os radicais hidroxila reagem preferencialmente com o íon Cl^- e com as espécies de cloro ativo, em vez de com as espécies orgânicas, ocorrendo, portanto, uma diminuição da concentração desses radicais disponível para a reação com estas espécies.

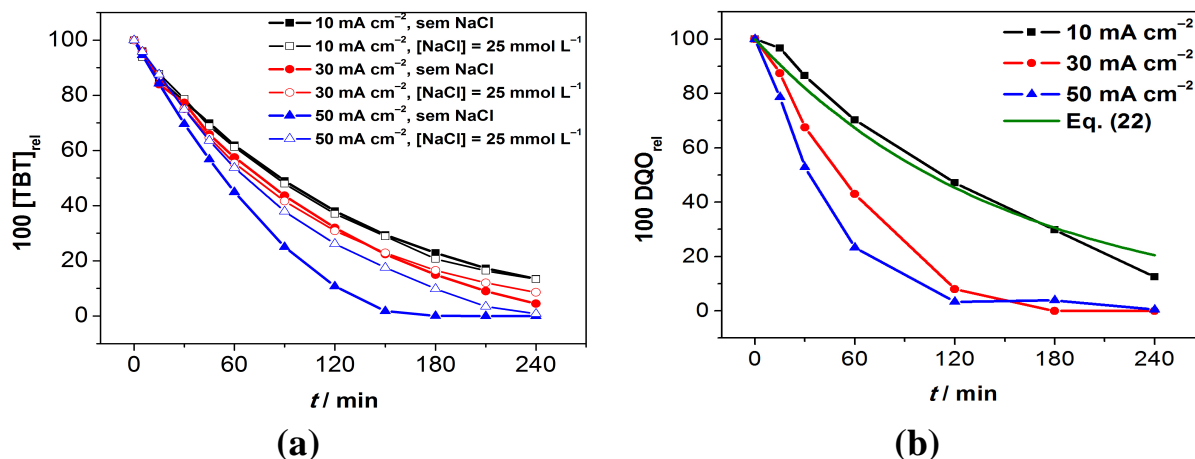


FIGURA 3.18: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT (na presença e ausência de íons Cl^- na solução) e da (b) DQO relativa (somente na presença de íons Cl^- na solução) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em relação à DQO relativa (Figura 3.18b), o aumento da densidade de corrente leva a um aumento na velocidade de remoção da mesma devido ao aumento da concentração de espécies oxidantes de cloro ativo. No entanto, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, nenhuma diferença é observada comparativamente à curva teórica que representa o decaimento de DQO_{rel} na ausência de íons Cl^- na solução, como também fica claro pelos valores de k_{ap}^{DQO} listados na Tabela 3.6. Segundo alguns autores^{52,120,121}, para $j < j_{lim}$, os radicais hidroxila reagem preferencialmente com moléculas orgânicas, em vez de com espécies inorgânicas (no caso, íons Cl^-). Embora o valor de j seja maior que o de j_{lim} ($6,8 \text{ mA cm}^{-2}$), ele não é suficiente para gerar uma concentração de espécies de cloro ativo capaz de aumentar a velocidade do processo de remoção da DQO_{rel} .

TABELA 3.6: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constantes de velocidades $\{k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e de DQO na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{\text{TBT}}$	$k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$	$Q_{80\%}^{\text{DQO}}$	$k_{\text{ap}}^{\text{DQO}}$
10	1,10	1,4	1,28	1,1
30	2,96	1,7	1,80	2,4
50	4,25	1,9	2,93	4,1
Teórico	–	–	–	1,1

Na Tabela 3.6, além dos valores de $k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$ e $k_{\text{ap}}^{\text{DQO}}$ já mencionados, também estão listados os valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada necessários para a remoção de 80% da $[\text{TBT}]_0 - Q_{80\%}^{\text{TBT}}$ ou da $\text{DQO}_0 - Q_{80\%}^{\text{DQO}}$. Analisando-se esses valores, fica claro que, a exemplo do ocorrido anteriormente na ausência de íons Cl^- na solução, tanto para a remoção de [TBT] quanto de DQO, o aumento da densidade de corrente leva a um aumento do valor de Q necessário para se atingir 80% de remoção.

A Figura 3.19 mostra o efeito da presença ou ausência de íons Cl^- na solução sobre o processo de mineralização, para diferentes densidades de corrente. Analisando-se esta figura, fica claro que, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, analogamente ao ocorrido para a remoção de DQO, não há contribuição dos íons Cl^- em solução para o processo de mineralização, o que também fica claro pelo valor de $k_{\text{ap}}^{\text{COT}}$ listado na Tabela 3.7, o qual é igual ao obtido na ausência de íons Cl^- na solução (vide Tabela 3.4). Já para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se que há uma leve diminuição na velocidade de remoção do COT. Isto pode estar relacionado à formação de espécies mais estáveis, ou seja, espécies mais resistentes à oxidação quando íons cloreto estão presentes. No entanto para $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, a

presença de íons Cl^- leva a um ligeiro aumento na velocidade de remoção do COT. Deste modo, não há uma tendência muito clara em relação ao comportamento do COT na presença de Cl^- quando comparado ao para as eletrólises na ausência deste íon. No entanto, o que é possível concluir é que a presença de Cl^- não altera de forma marcante o perfil de decaimento do COT como fora observado para a remoção da DQO.

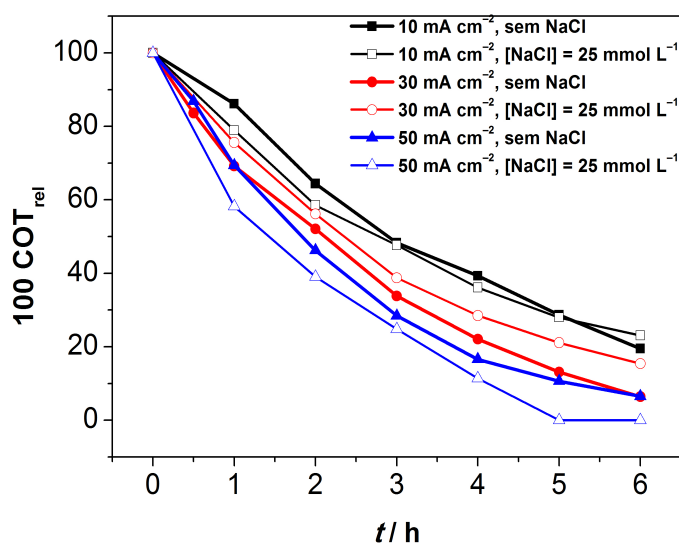


FIGURA 3.19: Decaimento do COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença e ausência de íons Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Tabela 3.7 abaixo, além dos valores de $k_{\text{ap}}^{\text{COT}}$ já discutidos, também estão listados os valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada necessários para a remoção de 75% do COT – $Q_{75\%}^{\text{COT}}$. Novamente, o aumento da densidade de corrente acarreta em um aumento do valor de Q necessário para se obter 75% de remoção.

TABELA 3.7: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução, para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{75\%}^{\text{COT}}$	$k_{\text{ap}}^{\text{COT}}$
10	2,05	0,69
30	4,87	0,88
50	5,46	1,3
Eq. (22)	–	1,1

A Figura 3.20 mostra uma comparação entre os decaimentos de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} , para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, na presença de Cl^- na solução.

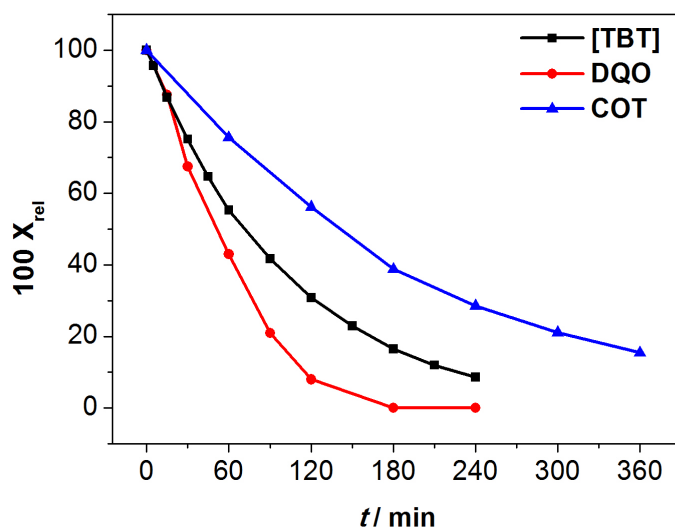


FIGURA 3.20: Comparação entre os decaimentos de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} (indicados na figura) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Primeiramente, é possível observar que, após 180 min de eletrólise, o valor de DQO é reduzido a zero; no entanto, apenas 60% do COT foram removidos. Deste modo pode-se concluir que as moléculas orgânicas responsáveis pelo elevado valor de COT não são oxidadas via íons dicromato, que compõem a solução digestora utilizada na metodologia para determinação da DQO. Além disso, o decaimento da DQO relativa é mais acentuado que o decaimento da concentração da molécula de pesticida, visto que após 180 minutos ainda restam cerca de 17% de [TBT]. Estes resultados são similares aos obtidos por Aquino et al.¹¹⁷ que, estudando a degradação de diversos corantes – Azul Ácido 62, Preto Direto 22, Vermelho Reativo 141 e Laranja Disperso 29 – observaram que total remoção de DQO fora obtida quando ainda restava quantidade significativa de COT. Segundo esses autores, uma possível explicação para esse comportamento seria a formação de intermediários recalcitrantes à oxidação via dicromato, como, por exemplo, compostos organoclorados, levando a um aparente decaimento do valor de DQO. Cabe ressaltar que a detecção de compostos organoclorados (através de medidas de AOX) durante a eletrólise de soluções de compostos orgânicos na presença de Cl^- tem sido relatada em diversos trabalhos^{69,105,106}, como já comentado na Introdução desta tese.

3.3.4.4 – Eficiência de corrente e consumo energético

A Figura 3.2a mostra como a eficiência de corrente para a remoção da DQO (ϵ) variou ao longo do tempo de eletrólise para as eletrólises de TBT na presença de íons Cl^- na solução.

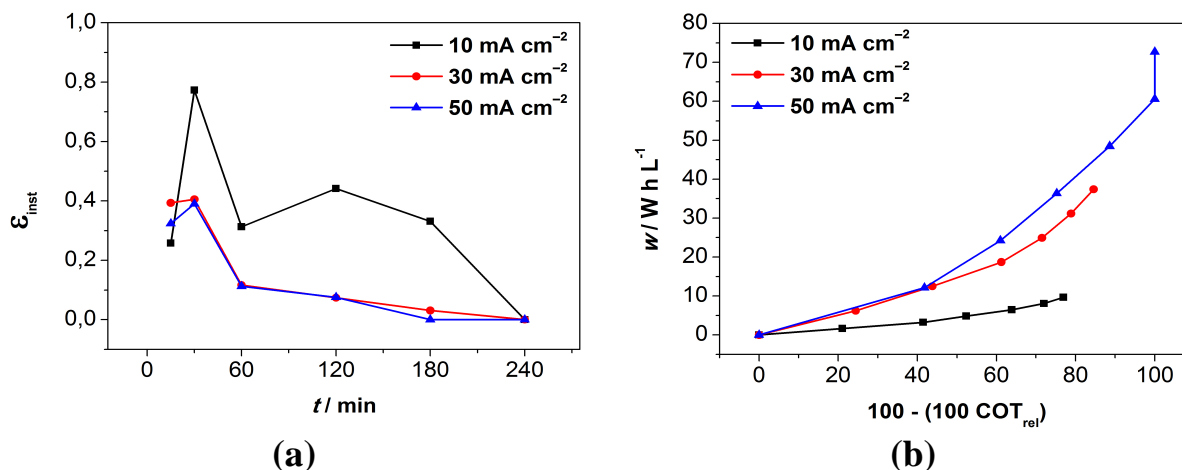


FIGURA 3.21: **(a)** Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e **(b)** consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Novamente menores densidades de corrente levam a maiores valores de ϵ ao longo da eletrólise. De acordo com os dados listados na Tabela 3.7, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e para a remoção de 75% da DQO, observa-se um valor médio de ϵ igual a 44%. Cabe lembrar que estes resultados de eficiência estão baseados nos valores de DQO que, como comentado acima, não correspondem à quantidade de matéria orgânica presente na solução.

Em relação ao consumo energético para a remoção de COT por unidade de volume da solução eletrolisada (w), cujo perfil pode ser observado na Figura 3.21b, pode-se concluir que ele cresce à medida que a densidade de corrente é aumentada, o que fica claro pelos dados da Tabela 3.8, que mostra os valores médios de w necessários para remoção de 75% do COT (\bar{w}_{75}). Para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, \bar{w}_{75} foi de somente $8,80 \text{ W h L}^{-1}$, o que equivale a 68% e 74% de economia quando comparado aos consumos para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} .

TABELA 3.8: Eficiência média de corrente para a remoção de 80% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 75% do COT $\{\bar{w}_{75} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ε_{80}	E_{cel}	\bar{w}_{75}
10	0,44	4,40	8,80
30	0,29	5,11	27,8
50	0,26	6,00	36,0

3.3.5 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na ausência de íons Cl^- na solução

A degradação eletroquímica do herbicida utilizando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, monitorada por meio de espectroscopia no UV-vis – vide Figura 3.22a em cuja legenda são explicitadas as condições de eletrólise mostra, analogamente ao que ocorreu quando se usou eletrodo de DDB (seção 3.3.3), a queda (sem qualquer deformação) da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$, sem que nenhuma outra banda importante apareça. Já a Figura 3.22b mostra os cromatogramas obtidos durante essa eletrólise, sendo possível observar o decaimento da banda referente ao TBT ($t_r \approx 9 \text{ min}$), além da formação e consumo de intermediários (destacados no inserto da figura). Diferentemente do que ocorreu para o eletrodo de DDB, os decaimentos relativos das bandas obtidas por UV-vis e CLAE não são iguais, o que sugere que há uma considerável contribuição de intermediários reacionais que absorvem na região de absorção da molécula de TBT na intensidade da banda obtida por UV-vis,

visto que este apresenta decaimento mais lento que o decaimento da concentração de TBT obtido por CLAE.

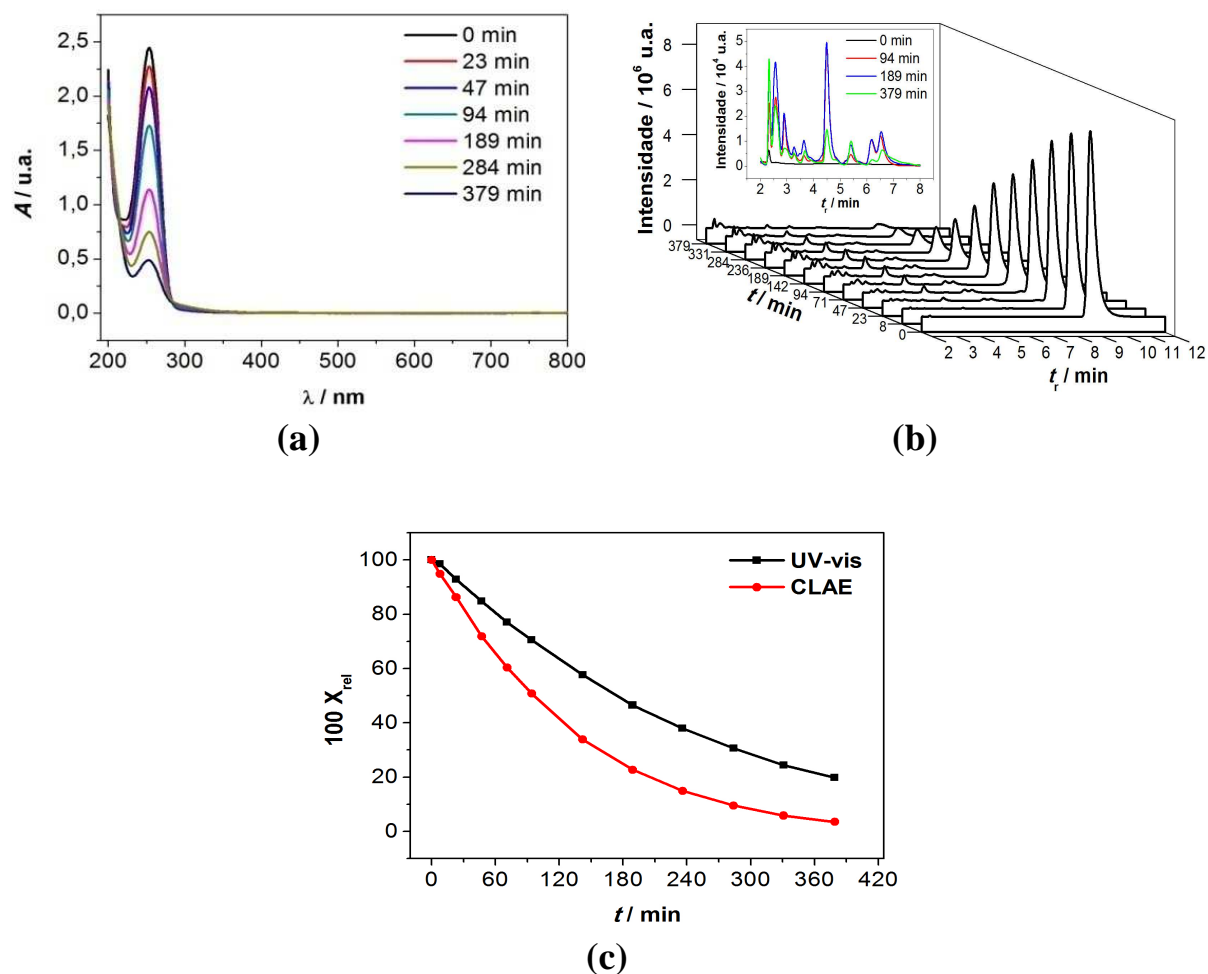


FIGURA 3.22: (a) Espectros UV-Vis e (b) cromatogramas de CLAE obtidos durante a eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução. (c) Comparação entre os decaimentos relativos da banda dos espectros UV-Vis e do pico dos cromatogramas de CLAE. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.5.1 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.23 mostra os decaimentos de $[TBT]_{rel}$ e DQO_{rel} em função do tempo de eletrólise, para eletrólises realizadas mantendo-se o pH da solução em 3, 6 e 10 ou sem qualquer controle. Analisando-se a Figura 3.23a, pode-se concluir que há pouca diferença nas curvas de decaimento de $[TBT]_{rel}$; no entanto, para a remoção de DQO_{rel} (Figura 3.23b), é possível notar que o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ apresenta seu pior desempenho para $\text{pH} = 3$, enquanto que para os demais valores de pH praticamente o mesmo desempenho é atingido. Isto pode estar relacionado a diferentes mecanismos de oxidação, visto que, segundo Vera et al.¹⁰², em baixos valores de pH há a formação de O_3 , sendo esta a espécie oxidante atuante no processo de degradação do herbicida atrazina. Já em valores de pH mais elevados o ozônio gerado é decomposto gerando $\bullet\text{OH}$, segundo a reação abaixo, o que faz com que a matéria orgânica seja degradada tanto por O_3 quanto pelo radical $\bullet\text{OH}$.

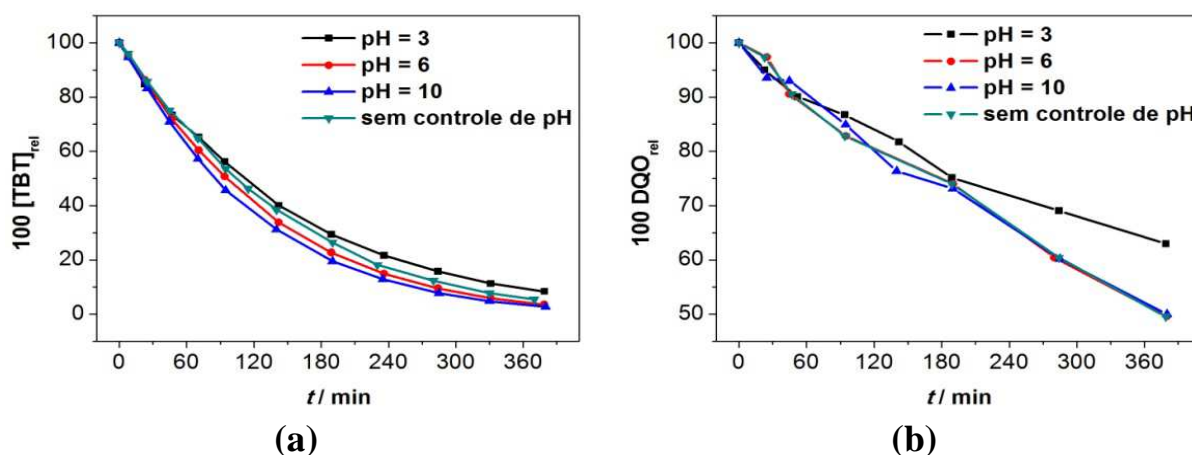


FIGURA 3.23: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de TBT comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.5.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

O efeito da densidade de corrente na degradação eletroquímica da molécula de TBT em função do tempo de eletrólise e da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{apl}) pode ser visto na Figura 3.24.

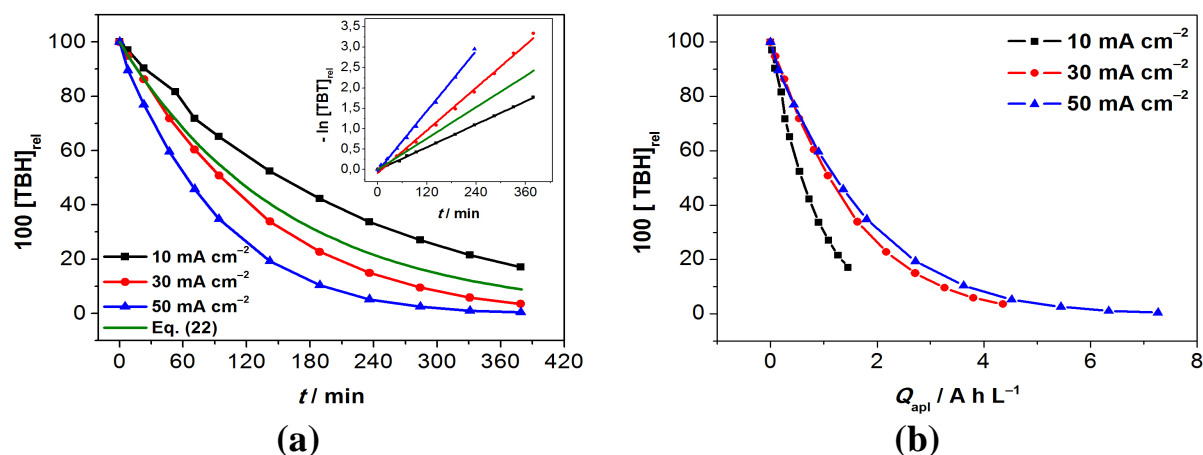


FIGURA 3.24: Decaimento da concentração de TBT em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A concentração de TBT apresenta um decaimento exponencial, correspondente a uma cinética de pseudo-primeira ordem, como é possível concluir pela análise da Figura 3.24a bem como pelo inserto da mesma. Também fica claro pela mesma figura e também pelos valores de $k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$ expressos listados na Tabela 3.9, que o aumento da densidade de corrente aplicada aumenta a velocidade do processo de remoção da molécula de TBT, o que mostra que o processo não está unicamente limitado pelo transporte de massa do TBT até a superfície do eletrodo. Para as maiores densidades de corrente utilizadas, 30 e 50 mA cm^{-2} , novamente observa-se uma velocidade

maior de decaimento de $[TBT]_{rel}$ em relação à curva teórica obtida a partir da Equação (27), assim como observado para o eletrodo de DDB.

Em termos de Q_{apl} , a Figura 3.24b mostra que menores valores de j implicam em menores valores de Q_{apl} para atingir a mesma porcentagem de remoção; isto também pode ser observado pelos dados listados na Tabela 3.8, que mostra o valor de Q_{apl} necessário para atingir 80% de remoção de TBT.

O efeito da densidade de corrente na remoção de DQO em função do tempo de eletrólise e da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{apl}) pode ser visto na Figura 3.25.

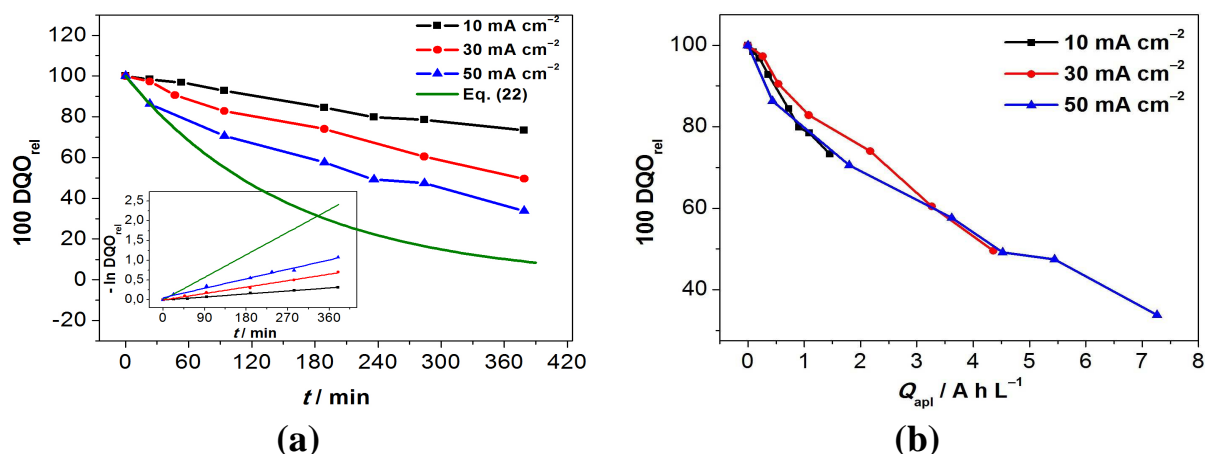


FIGURA 3.25: Decaimento da DQO relativa em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de TBT usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[TBT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analogamente ao que ocorreu com a concentração de TBT, a taxa de remoção de DQO aumenta com o valor de j (Figura 3.25a), o que também pode ser concluído a partir dos valores de k_{ap}^{DQO} listados na Tabela 3.9, considerando novamente uma cinética de pseudo-primeira ordem; note-se que os valores de k_{ap}^{DQO} aumentam praticamente de forma linear com j , o que

caracterizaria um processo limitado por transferência de carga. Ainda é possível observar que no caso do decaimento da DQO, este não segue o modelo previsto por Kapalka et al.⁶⁵, como idealmente esperado, visto que os valores de j utilizados são iguais ou superiores ao de j_{lim} para este eletrodo ($j_{lim} = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}$). Portanto, pode-se concluir que para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, dentre os pressupostos deste modelo, não é possível supor que a adsorção de espécies sobre o eletrodo é negligenciável e que a velocidade do processo seja apenas controlada pela chegada de espécies orgânicas até a superfície do eletrodo.

Por outro lado, a Figura 3.25b mostra que, em relação a Q_{apl} , há pouca diferença entre as curvas obtidas, o que indica que um aumento de j leva a um aumento proporcional na taxa de remoção da DQO, sendo este um comportamento típico de processo controlado por transferência de carga. Neste caso, maiores densidades de corrente não levam a um aumento apreciável no valor de Q_{apl} necessário para a mesma remoção da DQO, o que é confirmado pelos valores de Q_{apl} para remoção de 25% da DQO inicial listados na Tabela 3.9.

TABELA 3.9: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{apl} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{ap} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e DQO na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{\text{TBT}}$	k_{ap}^{TBT}	$Q_{25\%}^{\text{DQO}}$	k_{ap}^{DQO}
10	1,36	0,78	1,29	0,14
30	2,40	1,5	2,10	0,30
50	2,74	2,1	1,39	0,44
Teórico	-	1,06*	-	1,05**

* Eq. (27). ** Eq. (22).

A Figura 3.26 mostra o efeito da densidade de corrente na mineralização da solução contendo TBT em função do tempo de eletrólise e da Q_{apl} . Como pode ser depreendido de uma análise da Figura 3.26a, o aumento da densidade de corrente leva a um aumento na remoção de COT como mostram os valores de k_{ap} , considerando uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, mas as taxas atingidas são bem menores que a teórica prevista usando-se a equação (22) (substituindo-se DQO por COT).

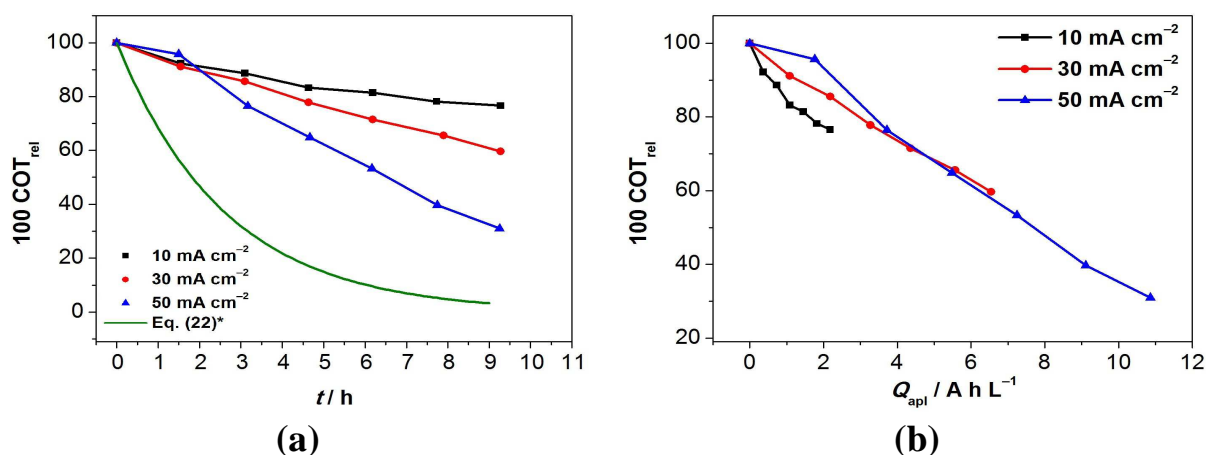


FIGURA 3.26: Decaimento de COT relativo em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Equação (22) modificada trocando-se DQO por COT.

Ao se analisar a Figura 3.26b, mais uma vez fica claro que maiores densidades de corrente levam a um aumento no valor de Q_{apl} necessário para remoção da mesma porcentagem de COT, como pode ser observado pelos dados de Q_{apl} para remoção de 20% do COT inicial (Tabela 3.10). Entretanto, conforme pode-se depreender da Figura 3.26b, para remoção de COT superior a 20%, não há diferença nas curvas para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , semelhantemente ao

ocorrido para a remoção da DQO, ou seja, um comportamento típico de processo controlado por transferência de carga. Isto indica que, naquela faixa de valores de j , seu aumento leva a um aumento proporcional na taxa de remoção de COT.

TABELA 3.10: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{20\%}^{\text{COT}}$	$k_{\text{ap}}^{\text{COT}}$
10	1,60	0,78
30	2,96	1,5
50	3,33	3,6

Comparando os decaimentos de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ (Figura 3.27), fica claro que, ao longo do processo de degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, primeiramente ocorre a remoção da molécula de TBT e, de forma mais lenta, a oxidação da matéria orgânica (remoção de DQO), seguida da sua mineralização (remoção de COT). A partir deste comportamento, pode-se inferir que ocorre o acúmulo de intermediários reacionais na solução, como já observado por outras evidências.

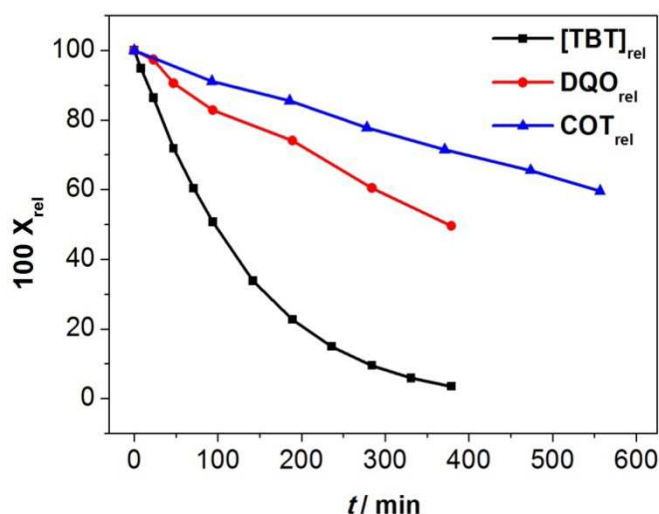


FIGURA 3.27: Comparação entre os decaimentos de $[TBT]_{rel}$, DQO_{rel} e COT_{rel} (indicados na figura) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[TBT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.5.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

A Figura 3.28a mostra a evolução da eficiência de corrente para a remoção da DQO ao longo da eletrólise para diferentes valores de j .

É possível notar que para todas as densidades de corrente analisadas, o valor de ε é baixo desde o início do processo, como é possível observar na Tabela 3.11, onde estão listados os valores médios de eficiência de corrente para atingir 25% de remoção da DQO (ε_{25}). Com isto, pode-se concluir que a maior parte da corrente é utilizada para reações paralelas.

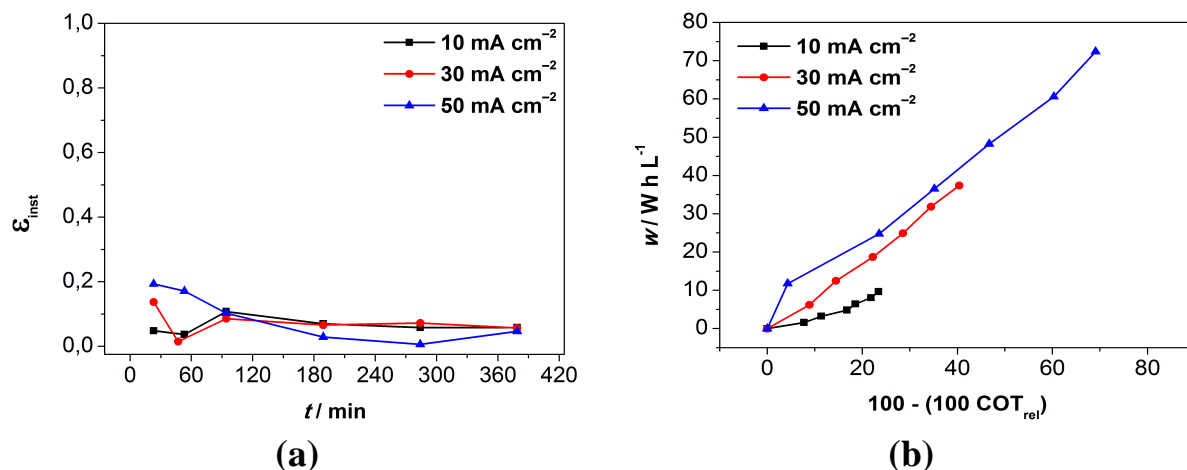


FIGURA 3.28: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nesta tabela também são apresentados os valores médios de consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 20% do COT (\bar{w}_{20}). Comparando-se os resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente, observa-se que a melhor condição, tanto para ϵ_{25} quanto para \bar{w}_{20} remoção de COT, seria utilizar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , como fica evidente dos dados apresentados na Figura 3.28b e na Tabela 3.11. Especificamente no caso de \bar{w}_{20} , para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, obteve-se um valor de $9,70 \text{ Wh L}^{-1}$, enquanto que, para 30 e 50 mA cm^{-2} , os respectivos valores são 141% e 221% maiores.

TABELA 3.11: Eficiência média de corrente para a remoção de 25% da DQO (ϵ_{25}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{20} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para remoção de 20% da COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ϵ_{25}	E_{cel}	\bar{w}_{20}
10	0,11	4,31	6,96
30	0,076	5,22	16,8
50	0,11	6,03	22,4

3.3.6 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na presença de íons Cl^- na solução

3.3.6.1 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.29a mostra o perfil de remoção da molécula de TBT na presença de Cl^- na solução, para diferentes valores de pH, realizando a eletrólise com eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$. Diferentemente do observado para o eletrodo de DDB, agora o valor de pH afeta a velocidade de remoção da molécula de TBT, que é maior para $\text{pH} = 6$ e 10 . Na realidade, a maior velocidade de remoção foi obtida quando o pH da solução não foi controlado. Entretanto, nesta condição, a presença de íons Cl^- na solução não afeta a velocidade do processo, reforçando a ideia de que as espécies de cloro ativo não possuem poder oxidante suficiente para a remoção da molécula de TBT no seio da solução. Por outro lado, a Figura 3.29b mostra que a presença de Cl^- na solução aumenta a velocidade de remoção da DQO, independentemente do valor de pH (visto que é observada pouca diferença entre as curvas), assim como ocorre para o eletrodo de DDB.

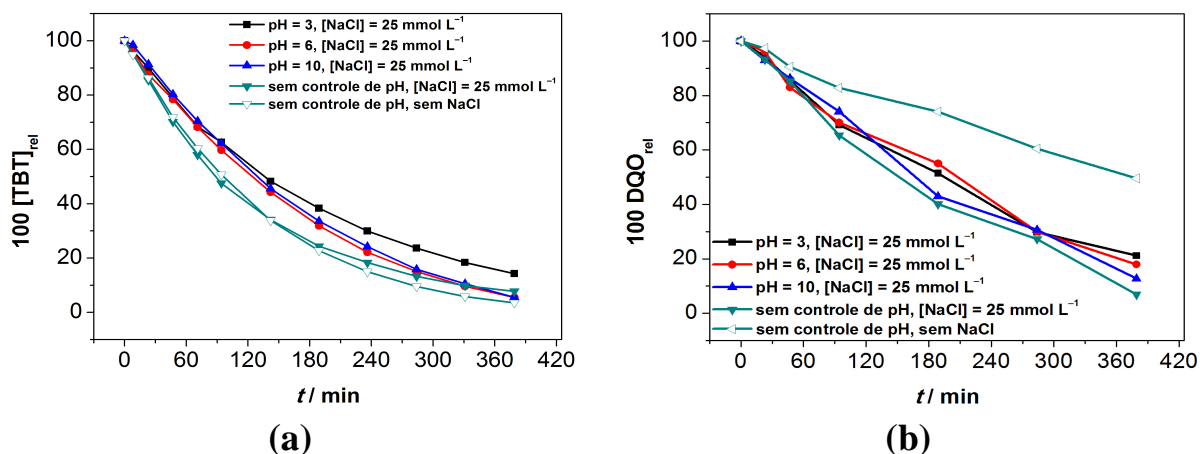


FIGURA 3.29: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência e presença de Cl⁻ na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.6.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

A Figura 3.30 mostra o decaimento de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$ e DQO_{rel} em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente, na presença e ausência de íons Cl⁻ na solução.

Na Figura 3.30a, para o decaimento de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, é possível observar um comportamento muito semelhante ao obtido usando o eletrodo de DDB. Para $j = 10$ e 30 mA cm^{-2} , não se observa diferença significativa entre as curvas de decaimento, isto é, não há qualquer efeito da presença de Cl⁻ na solução. Entretanto, para 50 mA cm^{-2} , a presença desses íons causa uma diminuição da velocidade de remoção de TBT. Isto fica evidente comparando os valores de $Q_{80\%}^{\text{TBT}}$ e $k_{\text{ap}}^{\text{TBT}}$ listados na Tabela 3.12.

Em relação à remoção da DQO, como pode ser visto na Figura 3.30b, há um efeito significativo da presença de Cl⁻ na solução para qualquer densidade de corrente utilizada, com um aumento na velocidade de remoção,

como também fica claro pelos valores de $Q_{60\%}^{DQO}$ e k_{ap}^{DQO} expressas na Tabela 3.12, mostrando mais uma vez que as espécies de cloro ativo são capazes de oxidar os intermediários reacionais gerados durante a eletrólise.

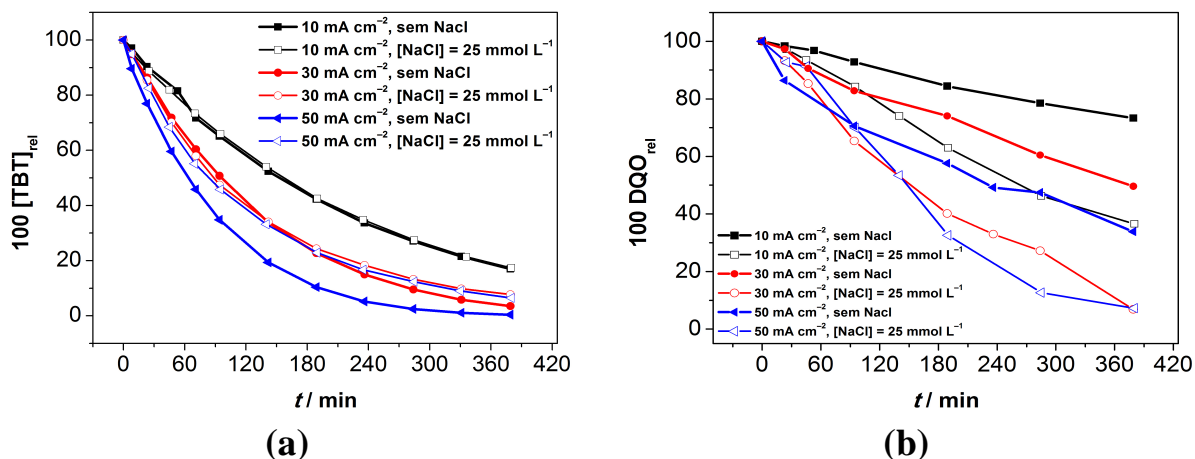


FIGURA 3.30: Decaimento da (a) concentração relativa de TBT e da (b) DQO relativa em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na presença e ausência de íons Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 3.12: Valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constantes de velocidades $\{k_{ap} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de TBT e DQO usando eletrodo de β -PbO₂, na presença de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{\text{TBT}}$	k_{ap}^{TBT}	$Q_{60\%}^{\text{DQO}}$	k_{ap}^{DQO}
10	1,37	0,76	1,31	4,6
30	2,61	1,1	2,24	7,9
50	4,13	1,2	3,38	7,6

Em relação ao processo de mineralização da carga orgânica da solução ao longo da eletrólise, a Figura 3.31 mostra o efeito da densidade de corrente na presença e ausência de íons Cl^- na solução.

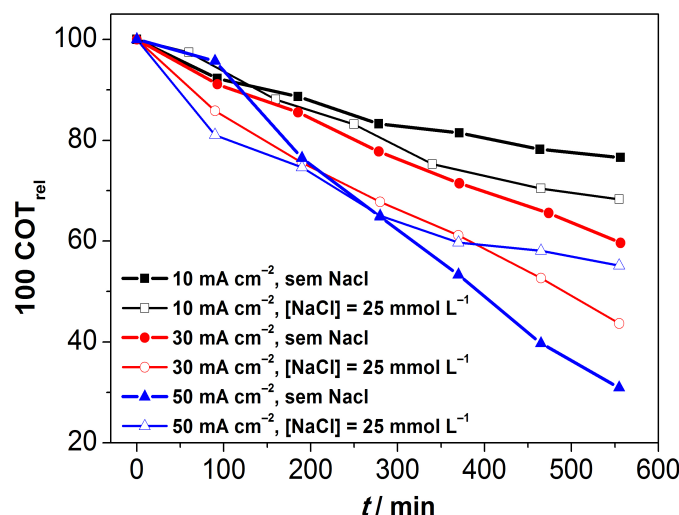


FIGURA 3.31: Decaimento do COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença e ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para $j = 10$ e 30 mA cm^{-2} , a presença de cloreto aumenta a velocidade de remoção de COT. Este efeito pode estar relacionado à oxidação dos componentes orgânicos pelas espécies de cloro ativo ou de espécies radicalares de cloro ou oxicloro, ou ainda devido às espécies de cloro promoverem uma limpeza da superfície do eletrodo mantendo sua área sempre ativa. Para 50 mA cm^{-2} , na presença de Cl^- na solução, inicialmente também se observa um aumento na velocidade de remoção do COT, seguido, no entanto, de uma diminuição após 300 min de eletrólise em relação à eletrólise na ausência de íons Cl^- . Tal comportamento pode estar relacionado à formação de espécies recalcitrantes ao longo da eletrólise nesta densidade de corrente. Os valores de $Q_{75\%}^{\text{COT}}$ e k_{ap}^{COT} (este último supondo uma equação cinética de pseudo-primeira

ordem) para as diferentes densidades de corrente estão listados na Tabela 3.13. Levando-se em conta a carga necessária para a remoção de 30% de COT da solução, mais uma vez a melhor condição seria $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

TABELA 3.13: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ e constante de velocidade $\{k_{ap} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de COT na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{30\%}^{\text{COT}}$	k_{ap}^{COT}
10	1,86	1,3
30	3,00	2,2
50	4,56	2,2

3.3.6.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

Os perfis de eficiência de corrente para a remoção da DQO (ϵ) ao longo de eletrólises de TBT na presença de íons Cl^- na solução são mostrados na Figura 3.32a. Novamente são observados baixos valores de ϵ para as três densidades de corrente analisadas, sendo que os valores mais altos são obtidos para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, o que é confirmado pelos valores de eficiência média listados na Tabela 3.14 para a remoção de 40% da DQO.

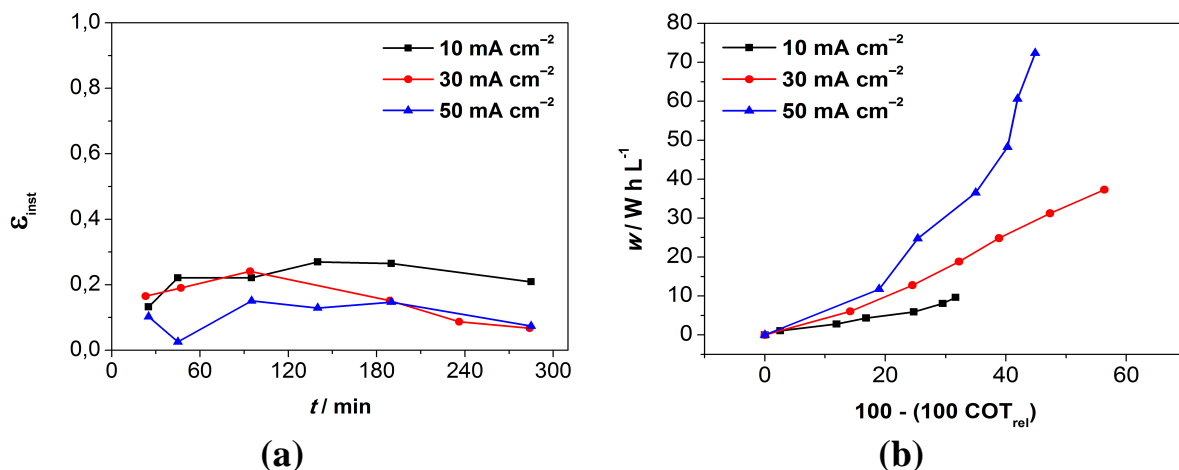


FIGURA 3.32: **(a)** Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e **(b)** consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em relação ao consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada (w), para a remoção de uma mesma porcentagem de COT, novamente w aumenta com o aumento da densidade de corrente, como fica claro analisando-se a Figura 3.32b ou os valores médios de w listados na Tabela 3.14 para a remoção de 30% do TOC. Utilizando $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, tem-se uma diminuição no valor de w de cerca de 50% e 73% em relação àqueles para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , respectivamente.

TABELA 3.14: Eficiência média de corrente para a remoção de 40% da DQO (ϵ_{40}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 30% do COT $\{\bar{w}_{30} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ϵ_{40}	E_{cel}	\bar{w}_{30}
10	0,21	4,25	8,22
30	0,12	5,20	16,7
50	0,082	6,20	30,5

3.3.7 – Comparação entre os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$ na degradação eletroquímica do TBT na presença e ausência de íons Cl^- na solução

A Figura 3.33 apresenta os decaimentos de $[\text{TBT}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} obtidos em eletrólises de TBT usando os dois eletrodos, na presença e ausência de íons Cl^- na solução e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na ausência de Cl^- na solução, a Figura 3.33a mostra que para a remoção da molécula de TBT, o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ apresenta um desempenho ligeiramente superior em relação ao eletrodo de DDB. Isto mostra que os dois eletrodos possuem poder oxidante semelhante para a oxidação da molécula de TBT. No entanto, comparando os decaimentos de DQO_{rel} e COT_{rel} (Figuras 3.33b e 3.33c), fica claro que, nestes casos, o eletrodo de DDB apresenta resultados muito superiores.

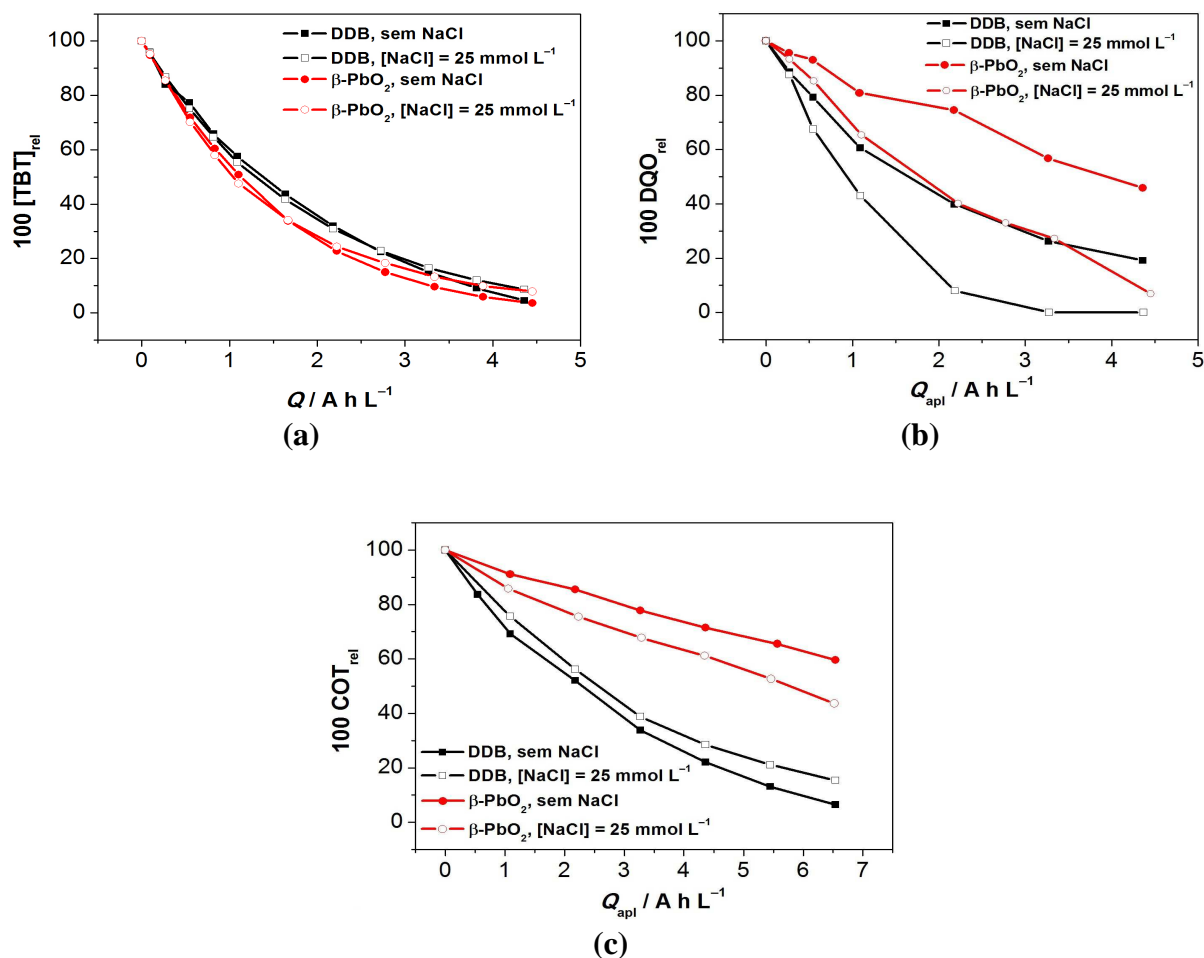


FIGURA 3.33: Comparação de desempenho entre os eletrodos de DDB e β -PbO₂ para a remoção de (a) [TBT], (b) DQO e (c) COT em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, na presença e ausência de íons Cl⁻ na solução (indicadas nas figuras) e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a remoção de DQO, para $Q = 4,35 \text{ A h L}^{-1}$, observa-se uma remoção de aproximadamente 55%, para o eletrodo de β -PbO₂, enquanto que para o eletrodo de DDB atingiu-se uma remoção de 80%. Já em relação à remoção de COT, para $Q = 6,55 \text{ A h L}^{-1}$, observa-se uma remoção de 40%, para o eletrodo de β -PbO₂, enquanto que para o eletrodo de DDB atingiu-se uma remoção de 94%. Diante destes dados, pode-se concluir que o eletrodo de

β -PbO₂, embora demonstre capacidade para remover a molécula de TBT semelhante e até levemente superior àquela do eletrodo de DDB, não é capaz de oxidar os intermediários gerados com o mesmo desempenho que o eletrodo de DDB, o que leva a um acúmulo de intermediários gerados, como infere-se a partir das curvas de decaimento de DQO e COT. Como já comentado anteriormente na Introdução desta tese, eletrodos que geram radicais hidroxila são capazes de mineralizar os componentes orgânicos da solução, mas o desempenho dos mesmos depende do tipo de interação entre os radicais e a superfície do eletrodo. A fraca adsorção (adsorção física) destes radicais com a superfície do eletrodo de DDB faz com que os mesmos estejam altamente disponíveis para a reação com as moléculas orgânicas. Já no caso do eletrodo de β -PbO₂, os radicais se encontram mais fortemente adsorvidos e, portanto, bem menos disponíveis para a reação com as moléculas orgânicas, o que também pode levar a uma oxidação mais seletiva, ocorrendo a oxidação preferencial da molécula de TBT em vez de a dos intermediários reacionais.

Na presença de íons Cl⁻ na solução, mais uma vez os dois eletrodos apresentam desempenho semelhante para a remoção de TBT, sendo o desempenho do eletrodo de β -PbO₂ novamente um pouco superior ao do de DDB. Já em relação às medidas de DQO, mesmo na presença de íons Cl⁻ na solução, o eletrodo de DDB novamente mostrou-se muito superior, ocorrendo remoção total da DQO para $Q = 3,3 \text{ A h L}^{-1}$, situação em que para o eletrodo de β -PbO₂ ainda restava cerca de 30% de DQO. Essa superioridade de desempenho apresentada pelo eletrodo de DDB repete-se em relação à remoção de COT: para $Q = 6,5 \text{ A h L}^{-1}$, foi possível remover 85%, enquanto que essa remoção cai a cerca de 60% quando se usou o eletrodo de β -PbO₂.

3.3.8 – Intermediários reacionais e rota de degradação eletroquímica do TBT

As análises de LC/MS/MS foram realizadas para determinadas alíquotas coletadas durante a eletrólise de uma solução de 100 mg L^{-1} de TBT preparada a partir de um padrão analítico. As propostas de estruturas moleculares foram baseadas nos espectros de MS-MS (mostrados no item B.2 do Apêndice), pela análise dos fragmentos obtidos. As estruturas destes intermediários, bem como o tempo de retenção e os principais fragmentos observados estão nas Tabelas B1, B2, B3 e B.4 do item B.1 do Apêndice.

Os valores de área dos picos obtidos a partir dos cromatogramas dos intermediários encontrados para a eletrólise com o eletrodo de DDB (na presença e ausência de íons Cl^- na solução) em função da carga por unidade de volume da solução eletrolisada são mostrados nas Figuras 3.34a e 3.34b, respectivamente.

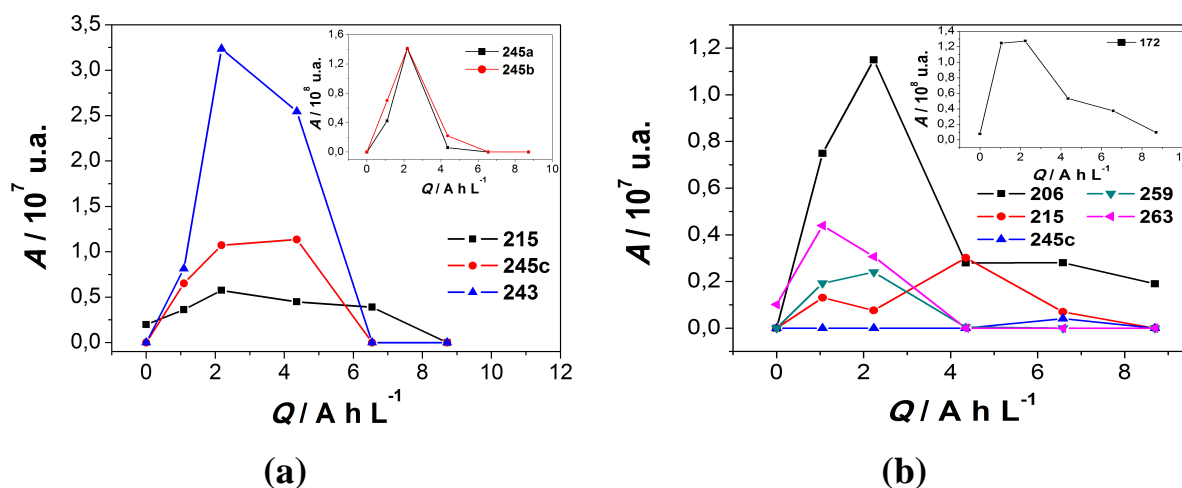


FIGURA 3.34: Área dos picos cromatográficos dos intermediários reacionais encontrados para a eletrólise com o eletrodo de DDB na (a) ausência e (b) presença de íons Cl^- na solução ($[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Primeiramente, analisando-se essas figuras de forma qualitativa, é possível concluir que os sinais dos intermediários aumentam inicialmente, diminuindo posteriormente, o que indica que esses intermediários também são degradados ao longo da eletrólise. Para o eletrodo de DDB, tanto na presença quanto na ausência de íons Cl^- na solução, poucos intermediários foram obtidos. Uma primeira possível explicação para essa presença de poucos intermediários pode ser o tipo de tratamento de amostra, de modo que algumas moléculas foram perdidas neste processo. Outra é o fato desse eletrodo não levar ao acúmulo de intermediários em concentrações suficientes para serem identificadas nas condições de análise utilizadas. Além disso, cabe ressaltar que estas análises se limitaram em detectar valores de $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ acima de 90 Da.

Na ausência de íons cloreto, alguns dos intermediários presentes ($[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 245 e 243) são iguais aos relatados por Silva et al. (2010)¹⁹. Neste trabalho, foi realizada a degradação de TBT utilizando o método foto-Fenton, que se baseia na formação de radicais hidroxila a partir de H_2O_2 e íons Fe^{2+} ; portanto, tem-se o mesmo oxidante atuante no processo de oxidação eletroquímica utilizando eletrodo de DDB, o que explica esta similaridade entre os intermediários observados. Uma proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise com o eletrodo de DDB na ausência de íons Cl^- na solução é mostrada na Figura 3.35.

De acordo com esta proposta, pode-se observar que a degradação do TBT inicia-se por três caminhos distintos. Observa-se a formação dos intermediários que apresentam $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 245, que correspondem a processos oxidativos muito provavelmente envolvendo o radical hidroxila devido a inserção de um grupo OH em diferentes posições da molécula de TBT. A partir da oxidação do intermediário de $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 245 (c), origina-se o intermediário $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 243, que apresenta uma carbonila. Ainda é possível observar a geração de um outro intermediário, o de $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 215 (a), possivelmente originado do intermediário de $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 245 (a), após a formação de uma

dupla ligação entre o carbono e o oxigênio proveniente do grupo OH, similarmente ao proposto por Silva et al.¹⁹. Deste modo a remoção de átomos de carbono da molécula de TBT, segundo esta proposta, ocorre a partir da introdução de grupos OH, seguida de uma sucessiva oxidação gerando ligações duplas do tipo C=O. Após estes passos iniciais, pelos dados de COT, é possível afirmar que, após outros processos de oxidação, ocorra a mineralização destes intermediários, levando à formação de CO₂, H₂O e espécies inorgânicas de nitrogênio.

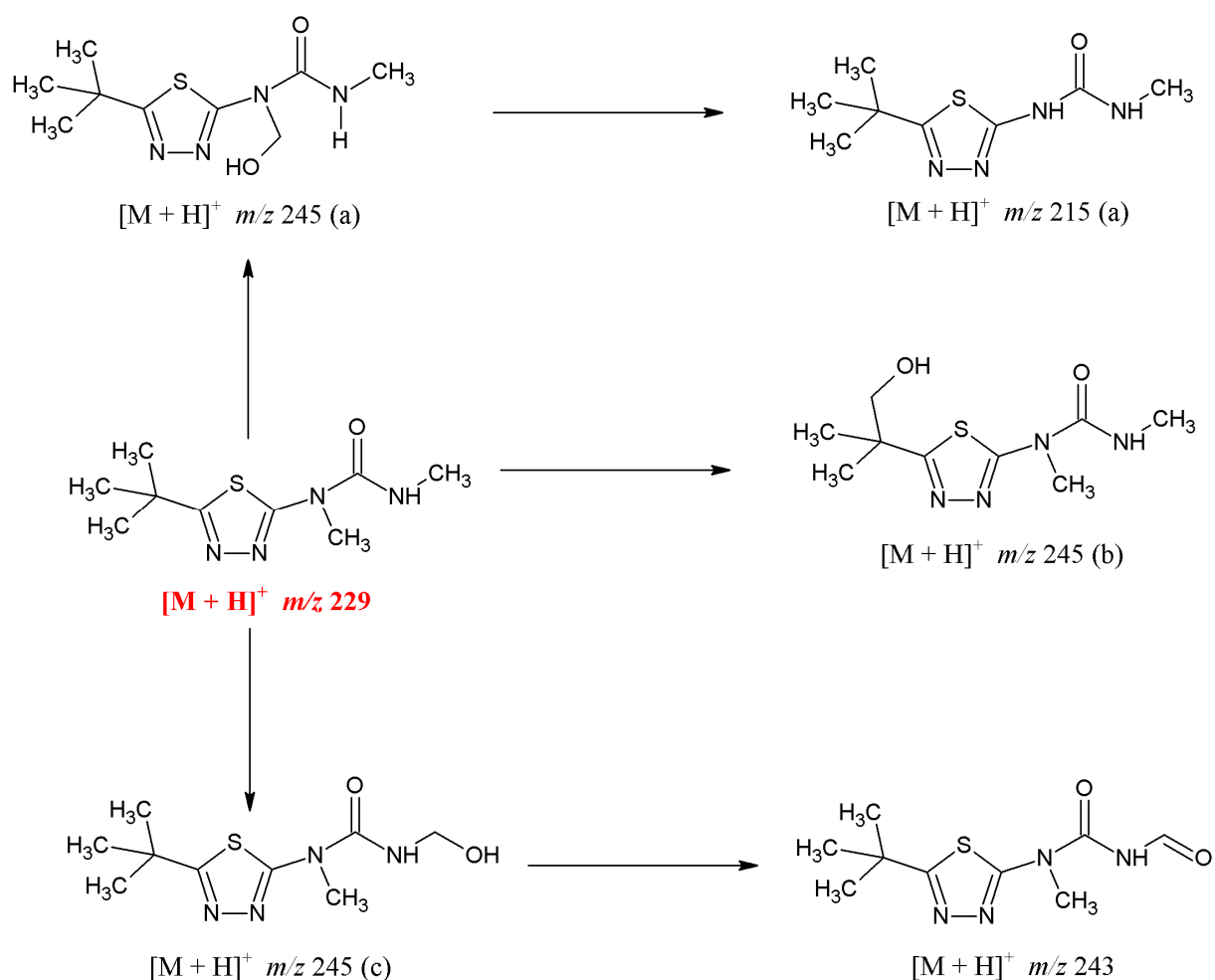


FIGURA 3.35: Proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise utilizando o eletrodo de DDB na ausência de íons Cl⁻ na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já para a eletrólise na presença de íons Cl^- na solução, é possível constatar um intermediário igual a um dos detectados anteriormente, o de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 215(a), e a presença de dois intermediários clorados (de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 206 e 263). Este último resultado confirma a suspeita de formação de organoclorados baseada na análise dos resultados de DQO, como discutido na seção 3.3.4.3. A partir dos intermediários observados, na Figura 3.36 é apresentada uma proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise com o eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução.

Conforme pode ser depreendido da Figura 3.36, propõe-se que a degradação da molécula de TBT ocorre via três diferentes rotas. Assim como observado para a eletrólise na ausência de íons Cl^- na solução, foi detectada a formação do intermediário de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 215 (a). Uma segunda rota leva à perda de um grupo $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$, formando o intermediário de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 172, a partir do qual é formado o intermediário clorado de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 206. Por outro lado, a molécula de TBT pode ser diretamente clorada, gerando o intermediário de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 263, o que não era esperado devido ao teste mostrado na Figura 3.16b, cujos resultados indicavam que nenhuma reação acontece entre a molécula de TBT e as espécies de cloro ativo no seio da solução. No entanto, cabe lembrar que espécies radicalares de cloro ou oxiclora adsorvidas na superfície do eletrodo de DDB durante a eletrólise também podem participar do processo de oxidação⁷⁵ e, portanto, podem ser a fonte de cloro presente nesse intermediário. Esse intermediário ($[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 263), posteriormente, após sucessivos passos de oxidação, perde um grupo $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$, levando à formação do intermediário também clorado de $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 206.

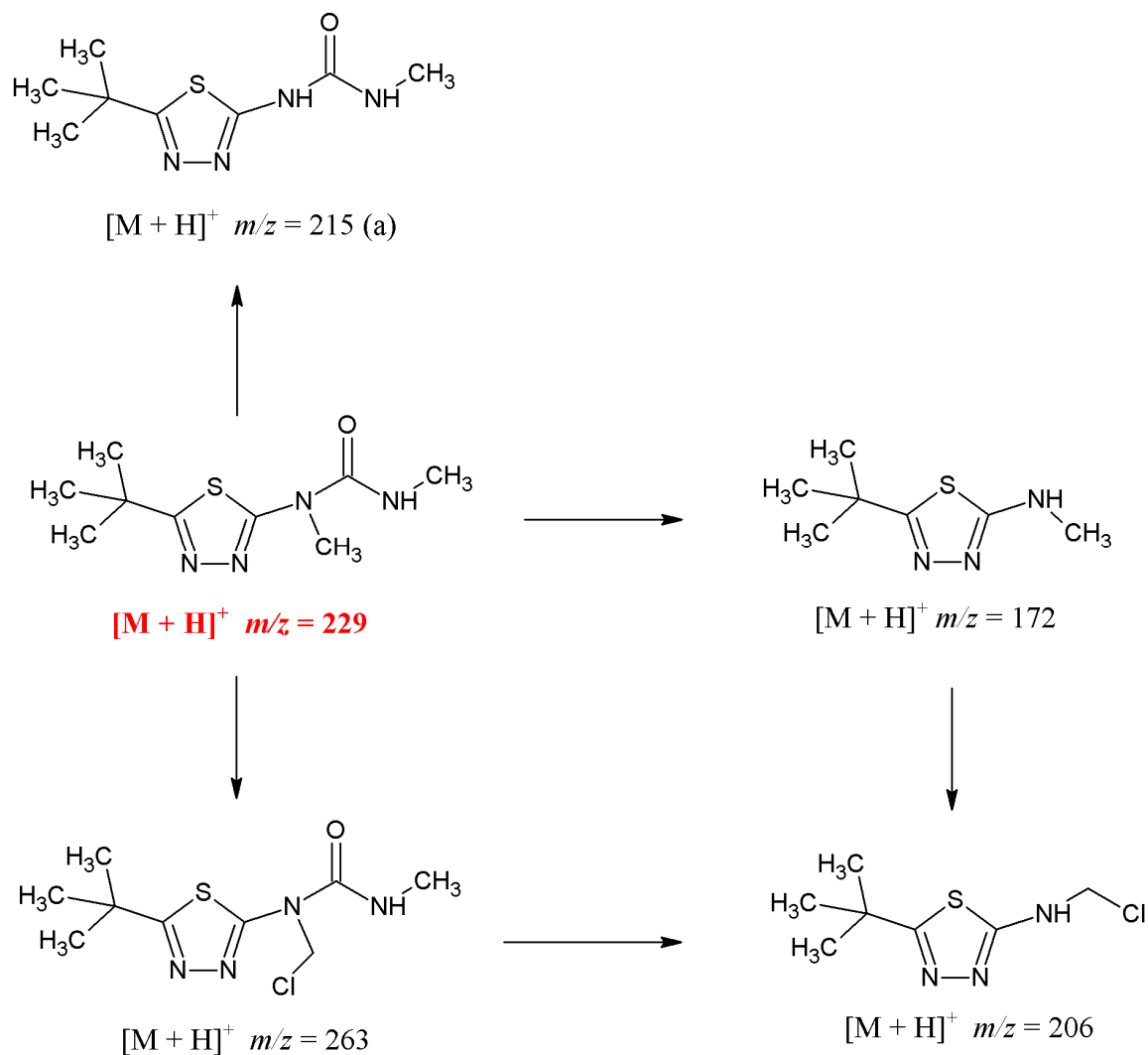


FIGURA 3.36: Proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise utilizando o eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução ($[NaCl] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[TBT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cabe ressaltar que para as eletrólises com eletrodo de DDB, tanto na presença quanto na ausência de íons Cl^- na solução, não foi possível comprovar a quebra do anel tiadiazólico, o que também ocorreu no trabalho de Silva et al. (2010)¹⁹. No entanto, através da diminuição da banda observada nos espectros de UV-vis, é possível constatar a quebra deste anel desde o início do processo oxidativo.

Em relação aos intermediários detectados para as eletrólises com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, as Tabelas 5.3 e 5.4 contidas no item 5.2 do Apêndice mostram as estruturas propostas, para a presença e ausência de íons Cl^- na solução durante a eletrólise, respectivamente. Cabe destacar o grande número de intermediários encontrados quando a eletrólise é realizada utilizando este eletrodo na ausência de íons Cl^- na solução. Isto evidencia um maior acúmulo de intermediários quando comparado à eletrólise realizada com o eletrodo de DDB, o que está de acordo com o observado com as medidas de DQO e COT, como discutido na seção 3.3.7.

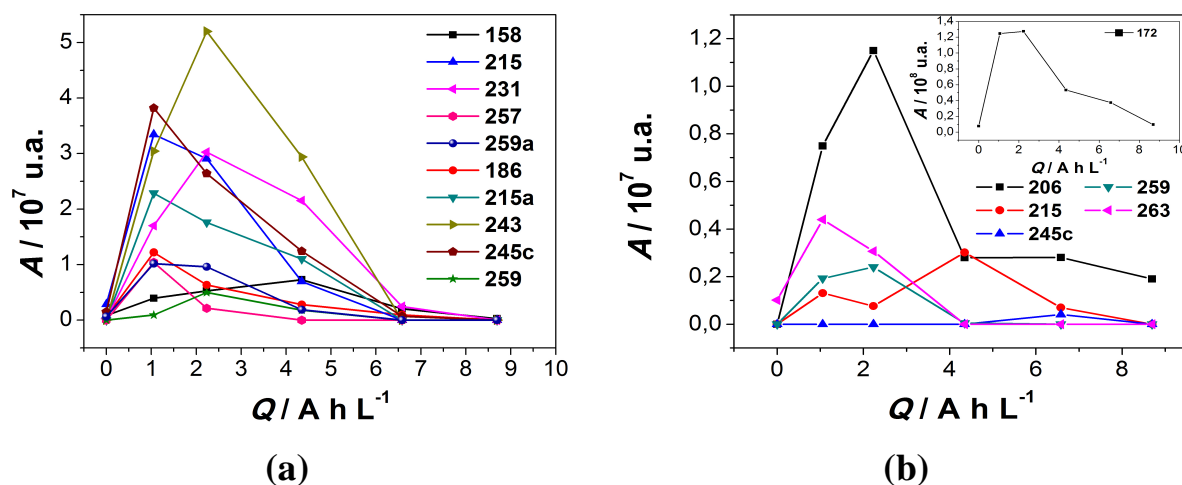


FIGURA 3.37: Área dos picos cromatográficos dos intermediários reacionais encontrados para a eletrólise com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na (a) ausência e (b) presença de íons Cl^- na solução ($[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para as eletrólises com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, a Figura 3.37 mostra a variação da área dos picos obtidos a partir dos cromatogramas dos intermediários em função da carga por unidade de volume da solução eletrolisada. É observado um comportamento semelhante ao obtido para o eletrodo de DDB, isto é, aumento de área e sua posterior diminuição, no entanto

com um maior acúmulo de intermediários para a eletrólise na ausência de íons Cl^- na solução, como fica claro pela comparação das Figuras 3.37a e 3.37b.

Na Figura 3.38 é mostrada uma proposta de possível rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na ausência de íons Cl^- na solução.

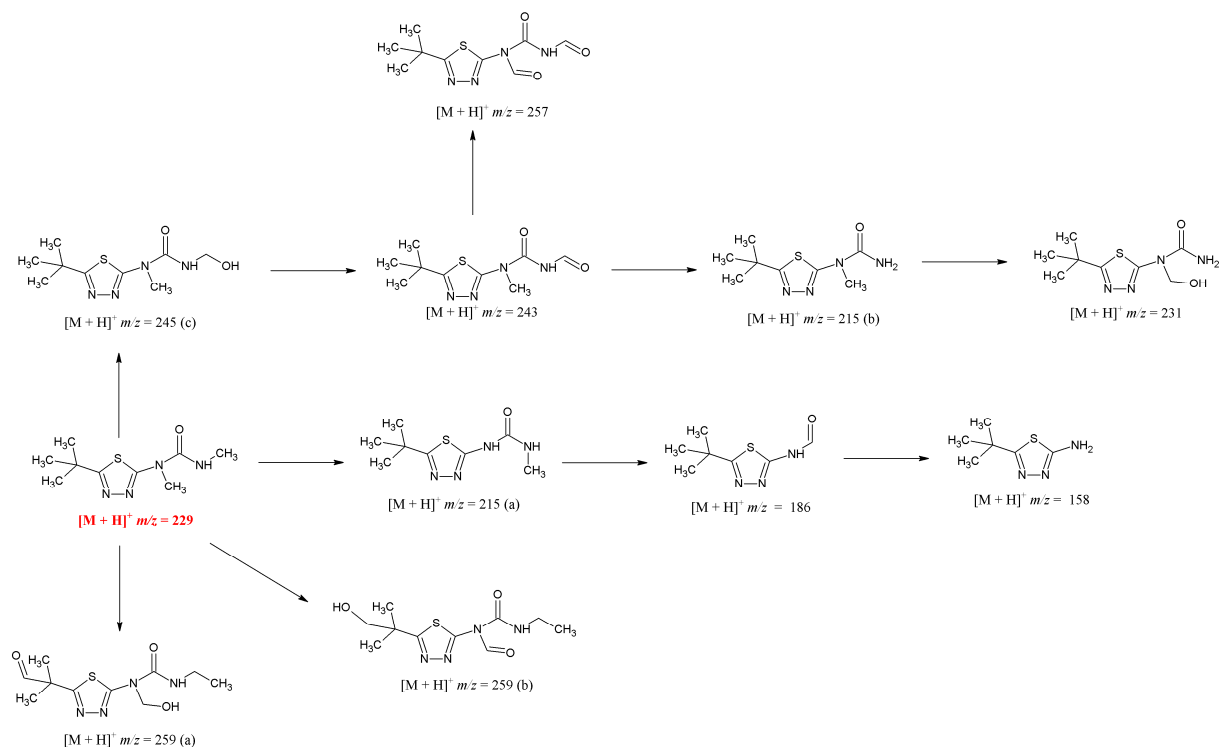


FIGURA 3.38: Proposta de rota de degradação inicial para a eletrólise de TBT utilizando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na ausência de íons Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir desta figura, é possível concluir que, utilizando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, a degradação inicial pode ocorrer novamente por quatro rotas diferentes. Semelhantemente ao ocorrido para a eletrólise com o eletrodo de DDB, observa-se a formação do íon de $[M+H]^+$ m/z 245 (c), seguida da formação do íon $[M+H]^+$ m/z 243. A partir deste íon, a proposta mostra dois possíveis caminhos, um deles levando à formação do intermediário $[M+H]^+$ m/z

257, após sucessivos passos oxidativos, e o outro levando à formação do intermediário $[M+H]^+$ m/z 215(b), seguida de uma introdução de grupo OH, levando ao intermediário $[M+H]^+$ m/z 231. A partir do íon de $[M+H]^+$ m/z 245(c) também é proposta a formação do íon $[M+H]^+$ m/z 215 (a), possivelmente após a formação de uma dupla ligação C=O (não detectada). Após passos oxidativos não observados, ocorre a formação do intermediário $[M+H]^+$ m/z 186, seguida da formação do intermediário $[M+H]^+$ m/z 158. As outras duas possíveis rotas de degradação levam à formação (a partir de intermediários não detectados) de íons de $[M+H]^+$ m/z 259, que apresentam ligações C=O em diferentes posições.

Para a eletrólise utilizando eletrodo de β -PbO₂ na presença de íons Cl⁻ em solução, uma proposta de rota de degradação inicial do TBT é apresentada na Figura 3.39.

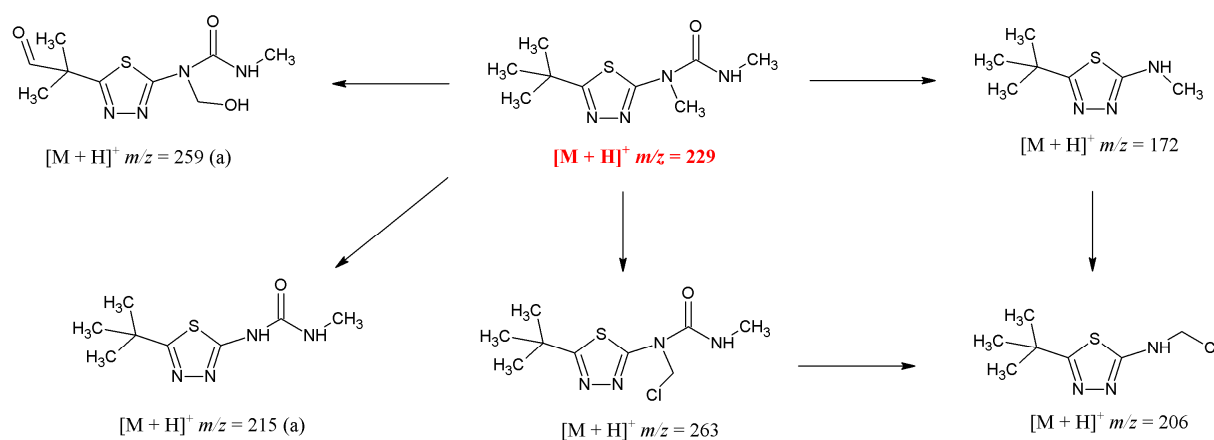


FIGURA 3.39: Proposta de rota de degradação inicial do TBT para a eletrólise utilizando o eletrodo de β -PbO₂ na presença de íons Cl⁻ em solução ([NaCl] = 25 mmol L⁻¹). Condições de eletrólise: $j = 30$ mA cm⁻²; $q_V = 6,5$ L min⁻¹; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $V = 0,5$ L; $\theta = 25$ °C.

Assim como anteriormente observado para a eletrólise usando o eletrodo de DDB na presença de íons Cl⁻ em solução, detectou-se a presença do

íon de $[M+H]^+$ m/z 263, correspondente à introdução de um átomo de cloro na molécula de TBT, além da formação do íon de $[M+H]^+$ m/z 215(a) e do íon de $[M+H]^+$ m/z 172, esta seguida da introdução de um átomo de cloro gerando o íon de $[M+H]^+$ m/z 206. Além disso, detectou-se também o íon de $[M+H]^+$ m/z 259 (a), o qual também foi observado para a eletrólise na ausência de íons Cl^- em solução.

De um modo geral, a partir dos intermediários observados e das rotas de degradação propostas para as diferentes eletrólises realizadas, pode-se concluir que existem semelhanças entre os resultados obtidos com os dois eletrodos, tanto na ausência quanto na presença de íons Cl^- na solução, sendo que em nenhum dos casos foi observada a quebra do anel tiadiazólico. Particularmente, quando se usou o eletrodo de β - PbO_2 , um número maior de intermediários foi identificado quando comparado ao obtido realizando eletrólise com eletrodo de DDB. Como já concluído a partir dos resultados de COD e COT desta tese, o uso do eletrodo de β - PbO_2 implica em uma oxidação mais seletiva, levando a um acúmulo de intermediários reacionais, facilitando, portanto, a identificação dos mesmos.

3.3.9 – Comparação com trabalhos da literatura sobre a degradação de TBT

Como já comentado na Introdução desta tese, existem alguns relatos sobre estudos da oxidação de TBT por diferentes métodos. Embora seja difícil realizar comparações entre esses trabalhos, devido a diferentes amostras (padrão ou comercial), métodos de tratamento e sistemas utilizados, a seguir é feita uma tentativa de comparação dos resultados obtidos neste trabalho com outros resultados de degradação eletroquímica.

Lanza e colaboradores (2012)¹⁷ realizaram a oxidação eletroquímica de TBT utilizando eletrodo tipo DSA em uma célula eletroquímica de um

compartimento, com agitação da solução. Eletrolisando 450 mL de uma solução de TBT 100 mg L⁻¹, preparada a partir de uma solução comercial, na ausência de íons Cl⁻ na solução e para $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, conseguiu-se a remoção de 20,4% de TBT e 12,9% de COT após 180 min de eletrólise, o que equivale ao consumo de uma energia específica (por unidade de massa de COT removido) de 23,4 kW h g⁻¹. Para a menor densidade de corrente utilizada (75 mA cm⁻²), na qual ainda observou-se alguma remoção de COT (6,3%) após o mesmo tempo de eletrólise, o consumo de energia específica associado caiu para 10,7 kW h g⁻¹. Nesta tese, na ausência de Cl⁻ na solução, mas para um valor de j de apenas 10 mA cm⁻², atingiu-se uma remoção de 80% de COT empregando o eletrodo de DDB em um sistema em fluxo com um reator do tipo filtro-prensa, com um consumo de energia específica de somente 0,23 kW h g⁻¹; já para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, o consumo energético foi de 0,63 kW h g⁻¹ para uma remoção de 20% de COT. Estes resultados refletem o poder oxidante muito superior dos eletrodos utilizados nesta tese (DDB e $\beta\text{-PbO}_2$) em comparação aos eletrodos tipo DSA.

Em outro trabalho de Lanza e colaboradores²³, foram relatados mais estudos sobre a degradação de TBT (na mesma célula eletroquímica e mesma concentração inicial de TBT), mas agora também utilizando eletrodos de DDB de diferentes dopagens com boro (30000 e 5000 ppm). Neste caso, com ambos os eletrodos também se alcançou uma remoção de aproximadamente 80% do COT inicial, mas para $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, o que equivale a um consumo de energia específica de cerca de 3,0 kW h g⁻¹ (30000 ppm) e 4,2 kW h g⁻¹ (5000 ppm). Estes consumos são mais de 10 vezes maiores que o obtido para o eletrodo de DDB em nosso trabalho, utilizando $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, um volume maior de solução (1,0 L) e mesma concentração inicial de TBT. Já para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, os autores relatam uma remoção de somente 10% (5000 ppm) e 5% (30000 ppm) de COT após 180 min de eletrólise, resultando em um consumo de energia específica de cerca 0,6 e 1,0 kW h g⁻¹, respectivamente. Ainda assim,

estes resultados são inferiores aos obtidos em nosso trabalho para o eletrodo de DDB ($0,23 \text{ kW h g}^{-1}$) e equivalente aos obtidos para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ ($0,63 \text{ kW h g}^{-1}$). Estes resultados indicam que a utilização do sistema em fluxo favorece significativamente o processo de degradação eletroquímica.

3.4 – Degradação eletroquímica do herbicida picloram (PCL)^d

3.4.1 – Caracterização das soluções de PCL preparadas a partir da formulação comercial

A fim de caracterizar a amostra comercial de PCL, foram obtidos cromatogramas de CLAE tanto para uma solução desta amostra como uma da de PCL padrão analítico (Sigma-Aldrich).

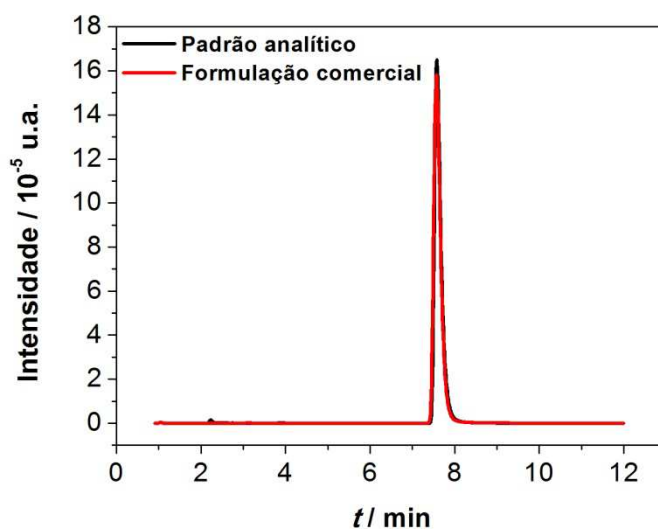


FIGURA 3.40: Cromatogramas de CLAE obtidos para soluções de PCL 100 mg L^{-1} , preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura).

^d Parte dos resultados apresentados nesta seção foram publicados no seguinte artigo: PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the herbicide picloram using a filter-press flow reactor with a boron-doped diamond or $\beta\text{-PbO}_2$ anode". *Electrochim Acta*, **179**: 588, 2015.

A Figura 3.40 mostra os cromatogramas obtidos para as soluções de ambas as amostras; assim como observado para a molécula de TBT, nenhum outro pico cromatográfico foi observado além do pico referente ao PCL, evidenciando que nenhuma outra espécie presente na amostra comercial absorve no comprimento de onda de 224 nm.

A Tabela 3.15 mostra algumas características da solução de PCL 100 mg L⁻¹, como os seus valores de DQO e COT.

TABELA 3.15: Valores de DQO e COT para soluções de PCL 100 mg L⁻¹, preparadas a partir de amostras padrão e comercial deste herbicida.

Amostra	DQO / (mg L⁻¹)	COT / (mg L⁻¹)
Padrão	43	31,3
Comercial	214	85,4

Os resultados mostram que os valores de DQO e COT obtidos para as amostras padrão e comercial são diferentes, sendo que a amostra comercial apresenta valores de DQO e COT bem mais altos que os observados para a amostra padrão. Isso indica que os ingredientes inertes desconhecidos, bem como o corante violeta genciana presente na amostra comercial conferem elevada carga orgânica à solução.

3.4.2 – Comportamento eletroquímico do PCL

Os voltamogramas expressos na Figura 3.41 mostram o comportamento eletroquímico de soluções de PCL preparadas a partir de amostras comercial e padrão. Novamente, assim como já comentado na seção 3.32, o perfil voltamétrico do eletrodo de DDB apresenta somente um pico, na região de 2 V, característico da presença de carbono sp². Já quando a molécula de PCL está presente, observa-se a diminuição deste pico e um aumento no

potencial para a oxidação da água; a diminuição do sinal ocorre mais fortemente quando se utiliza a amostra comercial para o preparo da solução, o que pode estar relacionado à possível adsorção de espécies orgânicas na superfície do eletrodo de DDB, diminuindo sua área ativa e também aumentando a resistência à transferência de carga. Por meio desta figura, é possível concluir que a molécula de PCL não é susceptível à oxidação direta sobre o eletrodo de DDB.

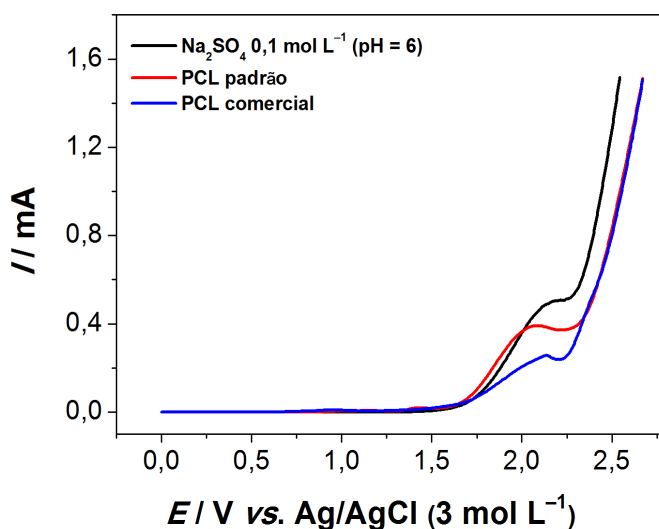


FIGURA 3.41: Voltamogramas lineares obtidas para soluções na ausência e na presença de PCL (100 mg L^{-1}) preparadas a partir do padrão analítico e da amostra comercial (indicados na figura). Condições: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.4.3 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de DDB na ausência de íons Cl^- na solução

A degradação eletroquímica do herbicida foi monitorada por meio de CLAE e espectroscopia no visível. A Figura 3.42a mostra os cromatogramas obtidos em diferentes tempos durante a eletrólise de uma solução de PCL 100 mg L^{-1} (sem controle de pH) e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. O pico referente à molécula de PCL ($t_r = 7,5 \text{ min}$) diminui ao longo da eletrólise, evidenciando a degradação

do herbicida, o qual é quase totalmente removido após 180 min de eletrólise. O inserto da mesma figura mostra uma ampliação do cromatograma na região de 2,0 a 5,5 min, para alguns tempos de eletrólise, sendo possível constatar a presença de alguns intermediários que absorvem em 219 nm. Já a Figura 3.42b mostra o comportamento da banda referente à molécula de corante presente na amostra comercial ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$). Fica claro que a coloração da solução diminui gradativamente, até sua total remoção após aproximadamente 75 min de eletrólise.

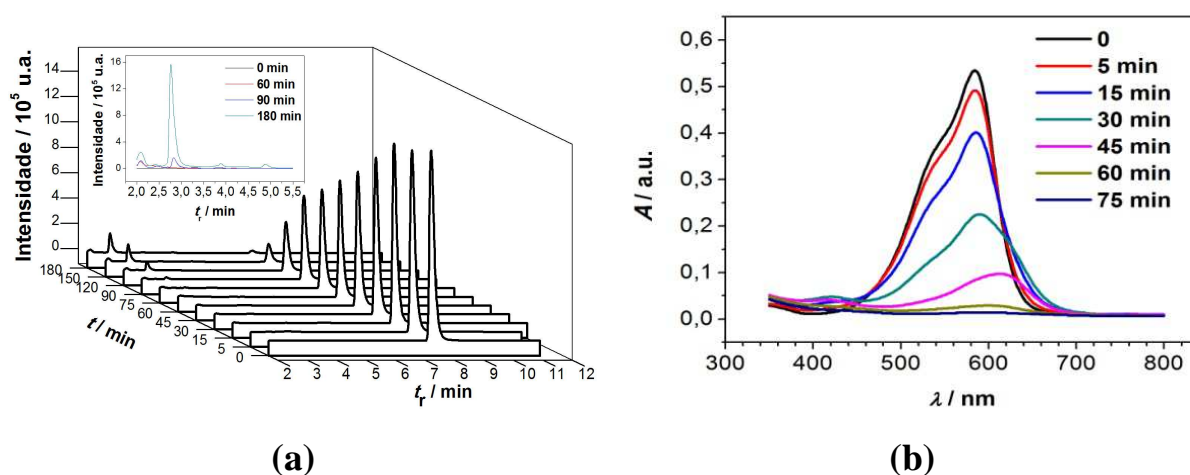


FIGURA 3.42: **(a)** Cromatogramas de CLAE e **(b)** espectros na região do visível obtidos durante a eletrólise de uma solução de PCL comercial em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.3.1 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.43 mostra o efeito do pH no decaimento de $[\text{PCL}]_{\text{rel}}$ e COT_{rel} . Fica claro que a mudança do pH, na faixa estudada, não leva a nenhuma diferença apreciável na remoção tanto da molécula de PCL como do COT, sendo que praticamente toda a remoção de PCL e de COT foi concretizada após 180 e 360 min de eletrólise, respectivamente. Como já comentado, segundo

Panizza e Cerisola⁴⁶, o efeito do pH depende das propriedades químicas da molécula estudada. Sabe-se que a molécula de PCL possui caráter ácido, sendo seu pK_a igual a 2,3; assim, em toda a faixa de pH estudada (3 a 10) o picloram se encontra em sua forma aniônica, o que pode explicar o fato de nenhum efeito do pH na eletrodegradação ter sido observado.

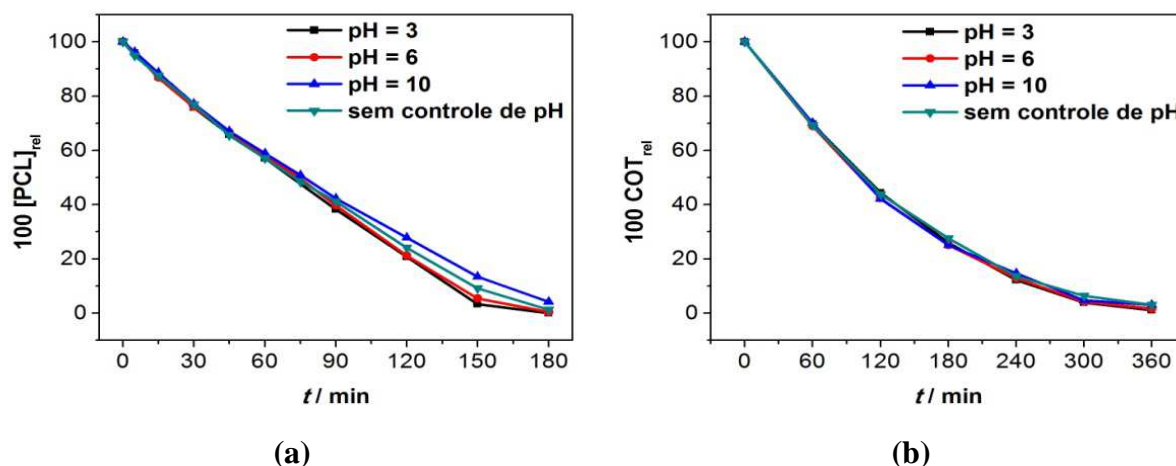


FIGURA 3.43: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL comercial e do (b) COT relativo durante a eletrólise de uma solução de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.3.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

O efeito da densidade de corrente no desempenho de remoção da molécula do herbicida é mostrado na Figura 3.44a. Analisando-se esta figura, primeiramente é possível constatar que todas as curvas experimentais apresentam decaimentos de $[\text{PCL}]$ mais rápidos que o da curva teórica construída através da Equação (27) (utilizando $V_m = 195,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para o cálculo do coeficiente de difusão – $D_{\text{PCL}} = 9,00 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), o que sugere uma contribuição de oxidação indireta no seio da solução. Além disso, outra constatação importante é que, até 90 min de eletrólise, as duas menores

densidades de corrente (10 e 30 mA cm^{-2}) apresentam a mesma velocidade de decaimento, quando, para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se um aumento dessa velocidade. Comportamento similar ocorre quando se utiliza 50 mA cm^{-2} , no entanto em menos de 30 min já é observada esta mudança da velocidade de decaimento de [PCL].

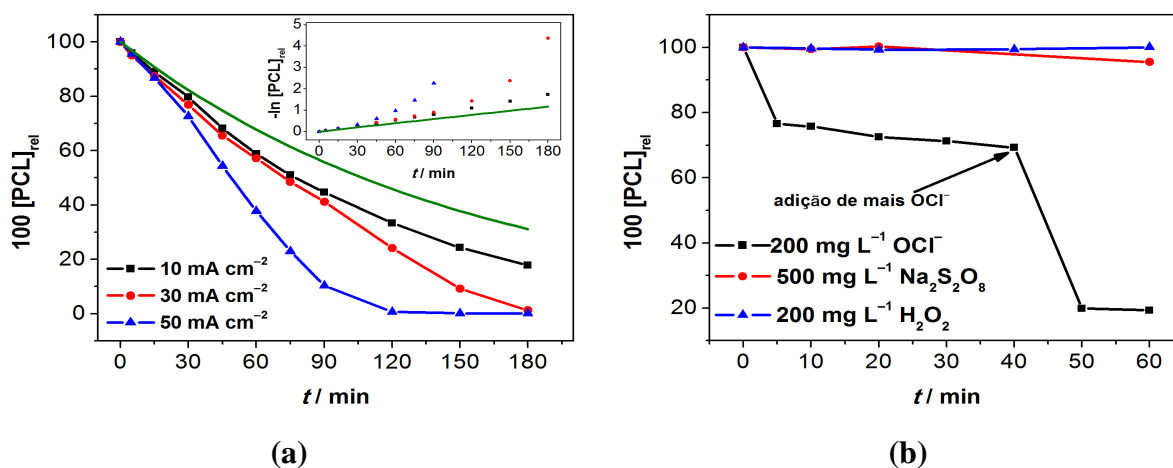


FIGURA 3.44: (a) Decaimento da concentração relativa de PCL comercial em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Concentração relativa de PCL comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo, na presença de diferentes oxidantes (indicados na figura).

Este incremento na velocidade de decaimento de [PCL] também fica evidente na inserção da Figura 3.44a, que mostra uma análise dos dados experimentais considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se uma boa linearidade ao longo de toda a eletrólise, comportamento típico de processos controlados por transporte de massa. Já para as maiores densidades de corrente, o processo só apresenta um mesmo comportamento durante um determinado tempo, a partir do qual os pontos experimentais fogem da linearidade. Isto sugere que ocorre uma mudança no

mecanismo de oxidação da molécula de PCL quando se utiliza diferentes densidades de corrente, sendo que isto pode ocorrer devido à possível ocorrência de oxidação indireta no seio da solução, como já comentado. Para checar esta possibilidade, foram feitos testes adicionando-se a uma solução de PCL 100 mg L⁻¹ alguns oxidantes que podem ser gerados ao longo da eletrólise – vide Figura 3.44b. Analisando-se esta figura, é possível concluir que, dentre as espécies testadas, apenas as espécies de cloro ativo são capazes de oxidar a molécula de PCL. Cabe ressaltar que na composição da molécula de PCL há três átomos de cloro e que a do corante violeta genciana também tem um átomo de cloro. Deste modo, mesmo sem adição inicial direta de Cl⁻ à solução, é possível que as espécies de cloro ativo sejam formadas a partir de átomos de cloro originados das moléculas orgânicas cloradas. Deste modo, a oxidação da molécula de PCL seguiria o seguinte mecanismo:



onde, R ou R' são produtos da oxidação via radical hidroxila ou cloro ativo, respectivamente, e R-Cl representa as moléculas de PCL e do corante violeta genciana.

Uma boa evidência indireta da possível ocorrência deste mecanismo pode ser observada na Figura 3.45, que mostra a concentração de íons Cl⁻ (determinada por cromatografia de íons) durante eletrólises de soluções de PCL comercial para diferentes densidades de corrente.

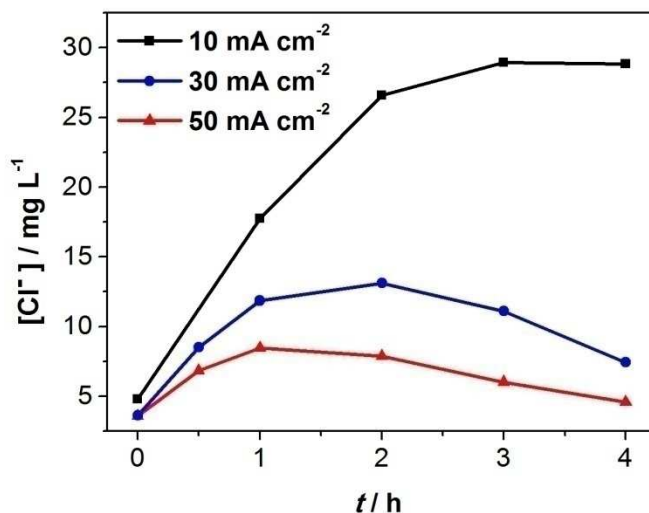


FIGURA 3.45: Concentração de Cl^- durante a eletrólise de uma solução de PCL comercial usando eletrodo de DDB, sem adição de Cl^- à solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para as três densidades de corrente utilizadas, observa-se a crescente presença de íons Cl^- durante a eletrólise. Para a menor densidade de corrente, observa-se um acúmulo deste íon ao longo do tempo de eletrólise, enquanto que, para as demais densidades de corrente testadas, ocorre sua formação seguida do seu consumo. Este comportamento pode indicar que, em maiores densidades de corrente, os íons Cl^- formados são consumidos, levando à formação de espécies de cloroativo, as quais, conseqüentemente, aumentam a velocidade de degradação de PCL, como observado na Figura 3.44a. Cabe ressaltar que, segundo Anglada et al.¹²⁰, em baixas densidades de corrente não há efeito de oxidação indireta, visto que o radical hidroxila reage preferencialmente com espécies orgânicas em vez de com íons Cl^- , o que pode explicar a ausência de qualquer mudança na velocidade de degradação de PCL para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

A Figura 3.46 mostra o efeito da densidade de corrente na remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e de Q_{apl} .

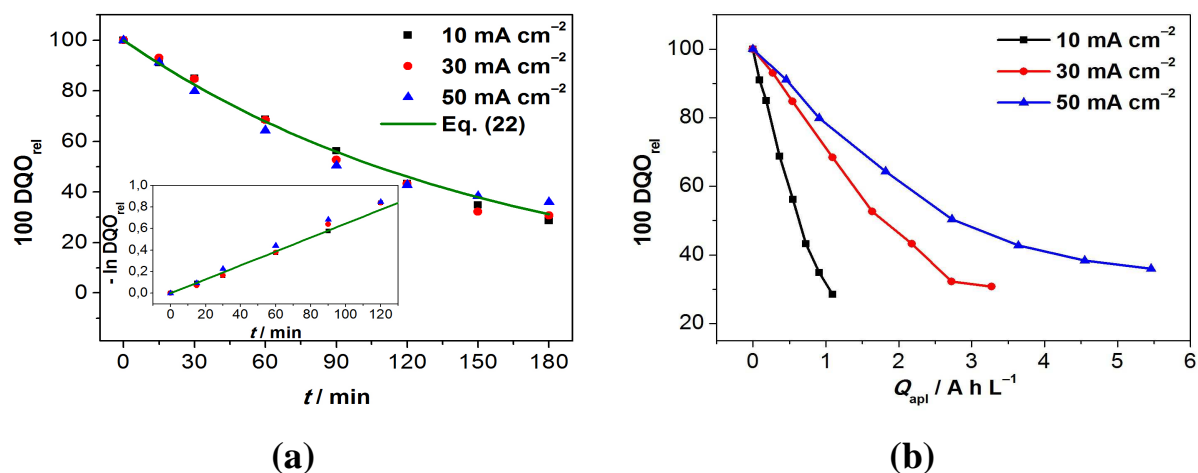


FIGURA 3.46: Decaimento da DQO relativa em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conforme pode ser depreendido dos dados apresentados na Figura 3.46a, o aumento da densidade de corrente não altera a velocidade de remoção da DQO, como também ocorreu para a remoção da molécula de TBT, o que evidencia um processo controlado por transporte de massa até a superfície do eletrodo. Além disso, analisando-se o inserto da mesma figura (que mostra os pontos experimentais e teóricos supondo uma cinética de pseudo-primeira ordem), mais uma vez é possível constatar que o modelo descrito por Kapalka et al.⁶⁵ também se aplica para a remoção da DQO da solução de PCL, o que também é corroborado pelos valores próximos de k_{ap}^{DQO} listados na Tabela 3.16. Cabe ressaltar que, de acordo com este resultado, é possível concluir que, embora a molécula de PCL sofra oxidação indireta, possivelmente por espécies

de cloro ativo, nenhum efeito desta oxidação é observado para a remoção da DQO. Em relação à dependência de DQO_{rel} com Q_{apl} (Figura 3.46b), como era de se esperar, maiores valores de densidade de corrente levam a um aumento no valor de Q_{apl} necessário para remoção da mesma porcentagem de remoção de DQO, como indicam os valores necessários para a remoção de 60% da DQO inicial listados na Tabela 3.16.

TABELA 3.16: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{apl} / (A \text{ h } L^{-1})\}$ e constante aparente de velocidade $\{k_{ap} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})\}$ para a remoção de PCL e DQO na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{PCL}$	$Q_{60\%}^{DQO}$	k_{ap}^{DQO}
10	1,03	0,80	1,2
30	2,33	2,36	1,3
50	2,38	4,21	1,2
Eq. 22	-	-	1,1

O efeito da densidade de corrente na mineralização da solução de PCL é mostrado na Figura 3.47. Neste caso, diferentemente do observado para a remoção da DQO, o aumento na densidade de corrente leva a um aumento da velocidade de remoção de COT. Outra observação importante é que a velocidade de remoção da COT para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} é maior do que a prevista pela curva teórica obtida pela Equação 22. Isto sugere que processos oxidativos indiretos no seio da solução podem estar ocorrendo e contribuindo para o aumento da velocidade de mineralização. Em relação à dependência de COT_{rel} com Q_{apl} (Figura 3.47b), novamente como era de se esperar, o uso de maiores densidades de corrente leva a um aumento do valor de Q_{apl} necessário

para a remoção da mesma quantidade de COT, como atestam os valores de Q_{apl} necessários para a remoção de 80% do COT inicial listados na Tabela 3.17.

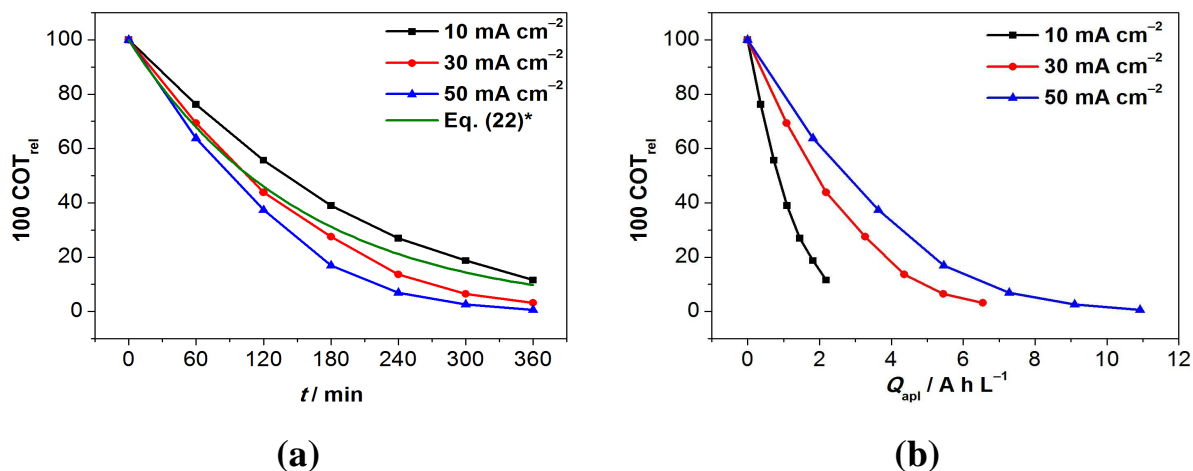


FIGURA 3.47: Decaimento da COT relativa em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Equação (22) modificada trocando-se DQO por COT.

TABELA 3.17: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 80% da COT inicial $\{Q_{80\%}^{COT} / (\text{A h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{80\%}^{COT}$
10	1,77
30	3,88
50	5,18

3.4.3.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

Valores de eficiência de corrente em função do tempo de eletrólise, calculados a partir dos dados de DQO, são mostrados na Figura 3.48a. Analisando-se estes dados, primeiramente nota-se que menores densidades de corrente levam a maiores valores de eficiência para o processo de remoção de DQO. Assim, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, atingiu-se uma eficiência média de 55%, enquanto que, para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , valores médios de apenas 17% e 11% foram observados, como mostram os dados listados na Tabela 3.18 abaixo.

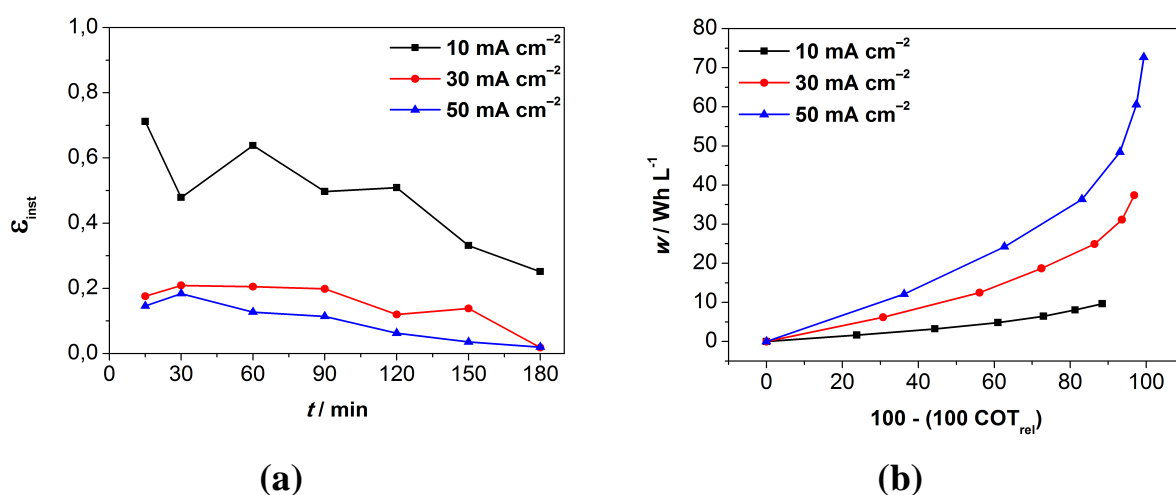


FIGURA 3.48: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas na figura). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em termos de gasto energético por unidade de volume da solução eletrolisada (w) para a remoção do COT, como seria de se esperar, a Figura 3.48b mostra que o aumento da densidade de corrente leva a um aumento considerável de w , o que fica bem claro pelos dados listados na Tabela 3.18, que

mostra os valores médios de w necessários para remoção de 80% do COT (\bar{w}_{80}). Comparando-se os valores de w obtidos para $j = 20$ e 50 mA cm^{-2} com aquele para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se aumentos do consumo energético de cerca de 190% e 350%, respectivamente.

TABELA 3.18: Eficiência média de corrente para a remoção de 60% da DQO (ϵ_{60}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{80} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para a remoção de 80% do COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na ausência de Cl^- e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$\epsilon_{60\%}$	E_{cel}	\bar{w}_{80}
10	0,55	4,43	7,61
30	0,17	5,72	22,0
50	0,11	6,66	34,5

3.4.4 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução

3.4.4.1 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.49 mostra o efeito da presença de Cl^- na solução, para diferentes valores de pH, na remoção da molécula de PCL bem como na remoção do COT. Analisando-se a Figura 3.49a, fica claro que a presença de íons Cl^- na solução leva a um aumento na taxa de remoção da molécula de PCL, para todos os valores de pH da solução; como comentado anteriormente, isto ocorre devido à geração de espécies de cloro ativo. Além disso, também fica claro que o pH da solução exerce forte influência na taxa de remoção de PCL, o que é ilustrado pelos diferentes valores de carga por unidade de volume da

solução eletrolisada necessários para a remoção de 85% da concentração inicial listados na Tabela 3.19.

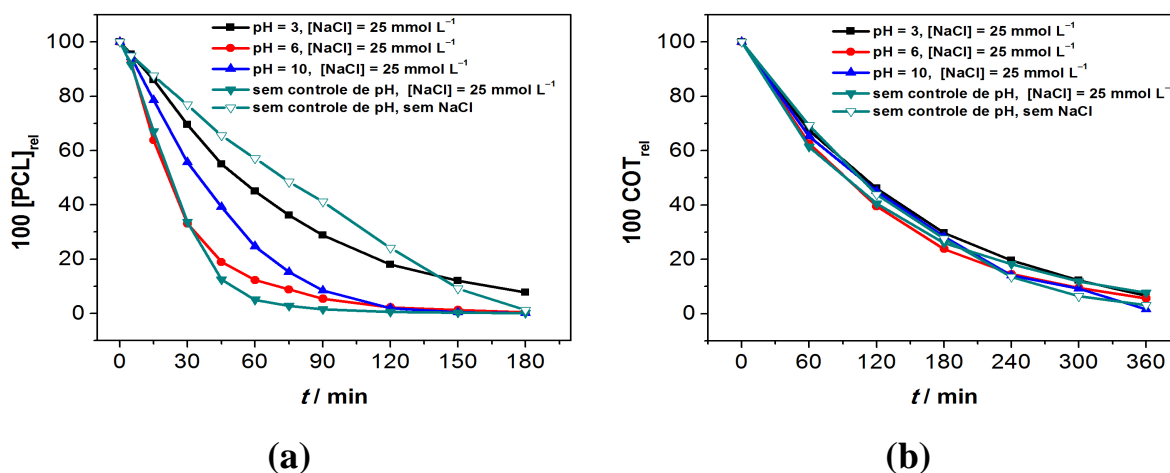


FIGURA 3.49: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL e do (b) COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença ou ausência de íons Cl⁻ na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 3.19: Carga por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 85% do PCL $\{Q_{85\%}^{\text{PCL}} / (\text{A h L}^{-1})\}$, na presença de NaCl na solução (25 mmol L⁻¹) e para diferentes valores de pH.

pH	$Q_{85\%}^{\text{PCL}}$
3	2,49
6	0,99
10	1,39
Sem controle	0,78

Como já discutido na seção 3.3.4.1, a(s) espécie(s) de cloro ativo presente(s) em solução (Cl₂, HOCl, OCl⁻) depende(m) fortemente do pH, como discutido por Cheng e Kelsall⁷³. Estas espécies de cloro ativo apresentam

diferentes poderes oxidantes, sendo mais oxidantes aquelas encontradas em meio ácido, Cl_2 ($E^0 = 1,36 \text{ V/EPH}$) e HOCl ($E^0 = 1,49 \text{ V/EPH}$), comparativamente ao íon OCl^- ($E^0 = 0,89 \text{ V/EPH}$), encontrado como espécie majoritária para $\text{pH} \geq 7,5$ ^{122,123}. Além disso, a solubilidade dessas diferentes espécies em solução também é diferente, principalmente pelo fato de Cl_2 ($\text{pH} = 3$) e HOCl ($\text{pH} = 3$ e 6) serem espécies gasosas, o que limita a solubilidade das mesmas em meio aquoso. Como consta na seção 3.3.4.1, quanto maior o pH da solução, maior é a quantidade de cloro ativo presente no meio eletrolítico. Para a remoção da molécula de PCL, a Figura 3.49a mostra que atinge-se a maior taxa de remoção do herbicida quando o pH da solução é igual a 6 ou não é controlado. Cabe ressaltar que, quando o pH não é controlado durante a eletrólise, ele permanece entre 4,5 e 7,5 durante os primeiros 60 min de eletrólise, período em que já é removido praticamente todo o PCL, como mostra a Figura 3.50. Nesta faixa de pH, as espécies predominantes são HOCl e OCl^- ; deste modo, embora a maior concentração de cloro ativo seja produzida em $\text{pH} = 10$, a presença da espécie HOCl mostra-se importante, possivelmente devido ao seu maior poder oxidante em relação à espécie OCl^- . O pior desempenho foi observado em $\text{pH} = 3$, possivelmente devido à menor concentração de cloro ativo atingida neste pH (vide Figura 3.15). Já em $\text{pH} = 10$, encontra-se um desempenho intermediário, o que mostra que somente a presença de OCl^- não é tão satisfatória.

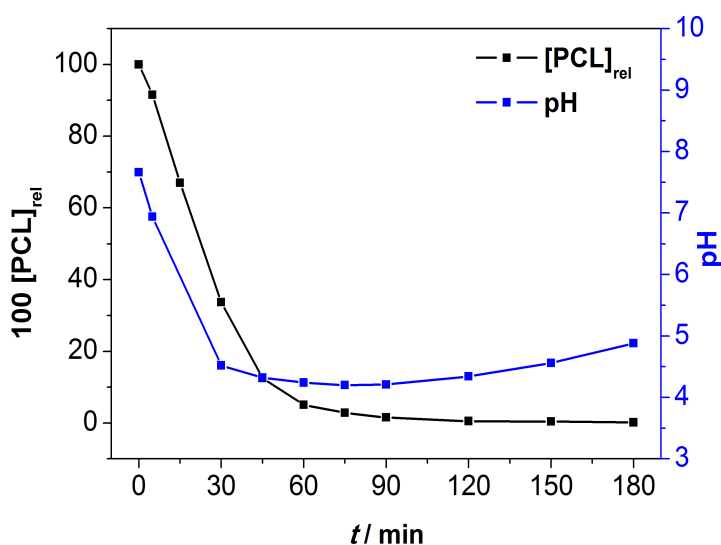


FIGURA 3.50: Decaimento da concentração relativa de PCL e variação do pH em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, na presença de íons Cl^- na solução e sem controle do pH. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em relação à remoção do COT (Figura 3.49b), observa-se que a presença de Cl^- na solução não tem nenhum efeito sobre a velocidade de mineralização da carga orgânica, independentemente do pH da solução. A partir deste resultado, pode-se inferir que, embora as espécies de cloro ativo promovam a oxidação inicial da molécula de PCL, tal processo não é determinante para o processo de mineralização, ou seja, a oxidação via cloro ativo promove apenas transformações iniciais na molécula, mas isso não afeta a velocidade de mineralização da carga orgânica da solução. Resultados semelhantes foram obtidos por Boudreau et al.¹⁰⁶, que estudaram a eletroxidação de sulfametoxazol na presença e ausência de Cl^- na solução, também utilizando eletrodo de DDB.

3.4.4.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

O efeito da densidade de corrente na degradação da solução de PCL na presença de íons Cl^- na solução pode ser visto na Figura 3.51, que mostra os perfis de remoção de $[\text{PCL}]_{\text{rel}}$, DQO_{rel} e COT_{rel} .

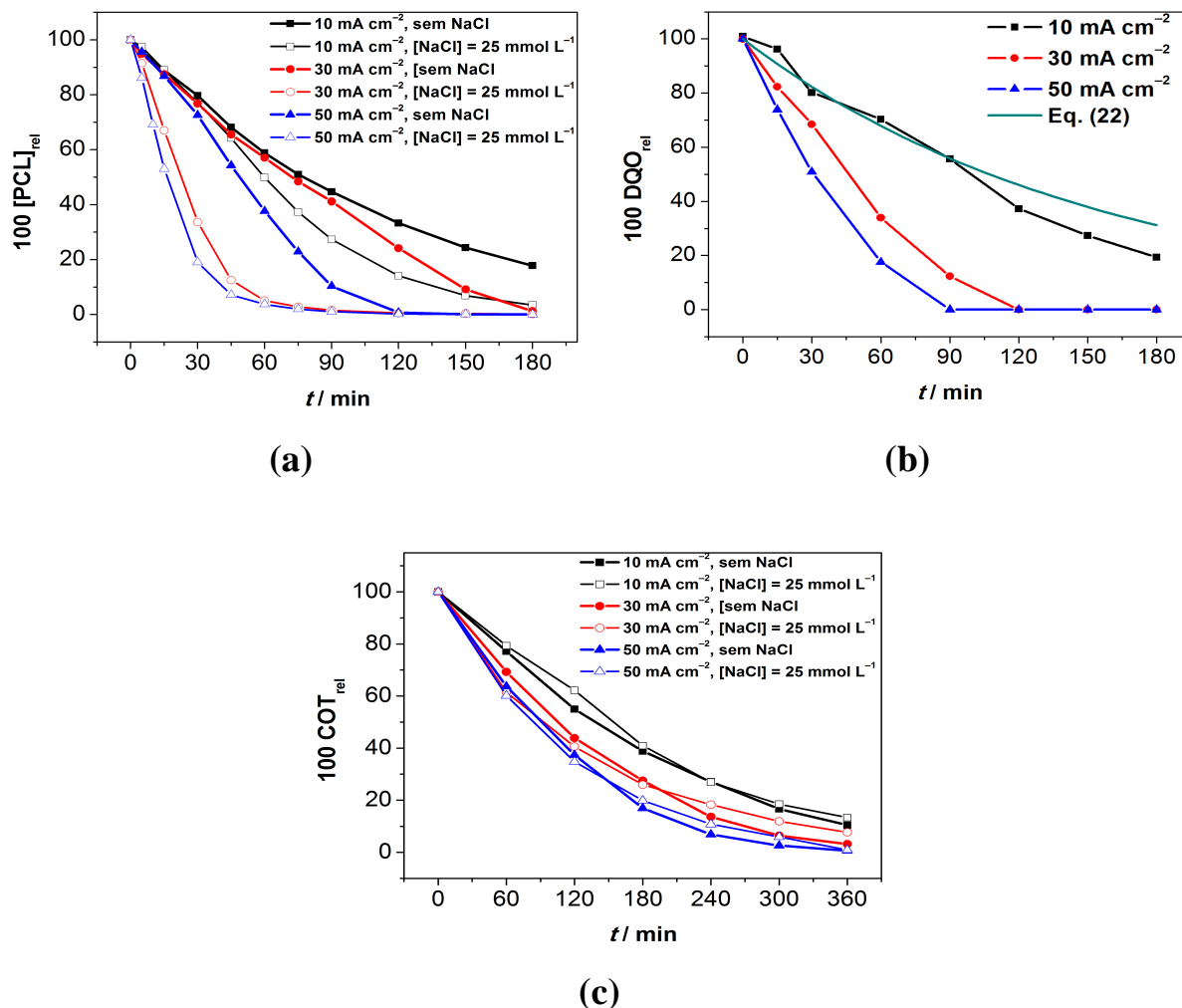


FIGURA 3.51: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL (na presença e ausência de íons Cl^- na solução), da (b) DQO relativa (somente na presença de íons Cl^- na solução) e do (c) COT relativo (na presença e ausência de íons Cl^- na solução) em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de DDB, para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 3.51a mostra os perfis de remoção de $[PCL]_{rel}$ comparativamente aos perfis obtidos na ausência de íons Cl^- na solução. Analisando-se esta figura, fica claro ambas a densidade de corrente e a presença de íons Cl^- na solução afetam a remoção da molécula de PCL. No entanto, na presença de íons Cl^- na solução, há pouca diferença entre os resultados obtidos para os dois maiores valores de densidade de corrente. Já para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, o efeito da presença de Cl^- na solução só torna-se apreciável após 45 min de eletrólise, o que indica que apenas após um determinado tempo de eletrólise há cloro ativo suficiente para afetar o processo de degradação.

Em relação ao decaimento de DQO_{rel} , para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, conforme pode-se depreender da Figura 3.51b, inicialmente não se observa diferença quando comparado ao previsto pela curva teórica obtida pela Equação (22). Já para tempos maiores de eletrólise (acima de 120 min), há um aumento da velocidade de decaimento de DQO_{rel} . Como já comentado para o caso da degradação da molécula de TBT, segundo alguns autores esse comportamento está associado ao uso de baixas densidades de corrente, próximas ou abaixo do valor de j_{lim}^0 , quando o radical hidroxila oxida espécies orgânicas preferencialmente ao íon Cl^- e, portanto, pouca quantidade de cloro ativo é formada^{52,120,124,125}. À medida que o valor de DQO diminui e, conseqüentemente, os valores de j_{lim}^0 também diminuem – vide Equação (2), os radicais passam a gerar quantidades mais significativas de cloro ativo, o que leva ao pequeno aumento na velocidade de decaimento da DQO. Já para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , a presença de íons Cl^- na solução causa um aumento significativo no decaimento da DQO desde o início da eletrólise.

Os valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q) necessários para a remoção de 90 e 80% da concentração inicial de PCL e da DQO, respectivamente, na presença de íons Cl^- na solução estão listados na Tabela 3.19. Analisando-se esses valores, fica claro que, embora o

aumento da densidade de corrente aumente a velocidade de remoção de PCL e da DQO, ele leva a um aumento do valor de Q de até cerca de 60%.

TABELA 3.20: Valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ para a remoção de PCL, DQO e COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{90\%}^{\text{PCL}}$	$Q_{80\%}^{\text{DQO}}$	$Q_{80\%}^{\text{COT}}$
10	0,83	1,08	1,74
30	0,92	1,45	4,11
50	1,27	1,76	5,48

Quanto à mineralização da carga orgânica da solução (Figura 3.51c), a presença de íons Cl^- na solução não causa nenhum efeito significativo sobre o decaimento do COT. Conseqüentemente, os valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 80% do COT inicial (listados na Tabela 3.20) se assemelham aos obtidos na ausência de Cl^- na solução (vide Tabela 3.17).

Para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , comparando-se os decaimentos de DQO e COT obtidos (Figuras 3.51b e 3.51c), pode-se inferir que, embora ocorra a total remoção de DQO após 120 min de eletrólise, ainda há quantidade apreciável de carbono orgânico na solução. Por exemplo, para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, apenas cerca de 60% do COT foi removido. A partir de tais resultados, pode-se inferir que possivelmente ocorre a formação de moléculas recalcitrantes à oxidação por íons dicromato, utilizados para a determinação dos valores de DQO; conseqüentemente, os valores de DQO obtidos para a eletrólise na presença de Cl^- na solução podem ser irrealis.

3.4.4.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

A eficiência de corrente instantânea para a remoção da DQO (ε) durante a degradação de PCL na presença de Cl^- na solução em função do tempo de eletrólise, bem como o consumo energético para a remoção de COT por unidade de volume da solução eletrolisada (w), para as diferentes densidades de corrente investigadas, são mostrados na Figura 3.52. Mais uma vez, menores densidades de corrente levam a maiores valores de ε , como mostra a Figura 3.52a.

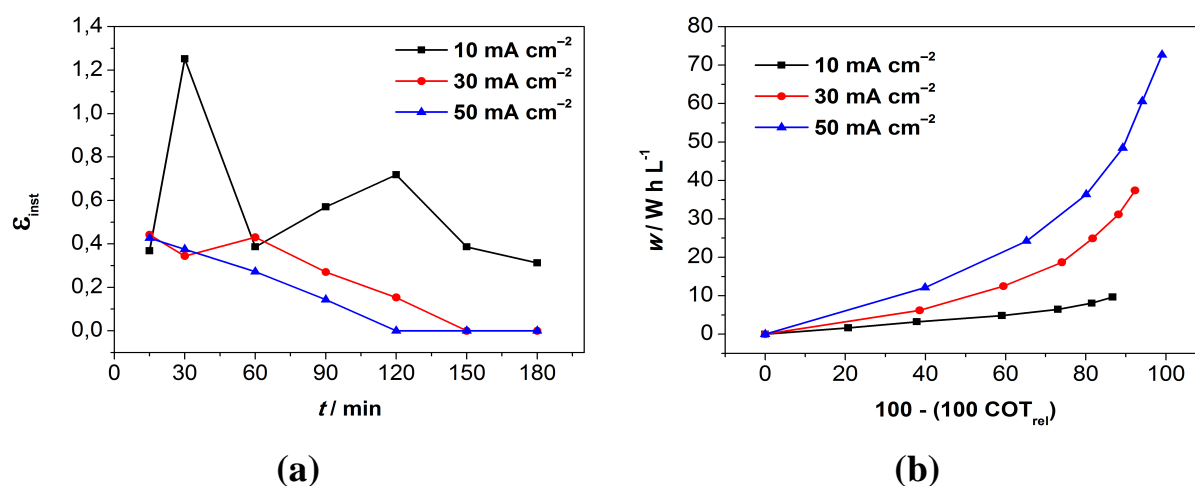


FIGURA 3.52: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conforme listado na Tabela 3.21, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, obteve-se um valor médio de ε de 53%, enquanto que para 30 e 50 mA cm^{-2} atingiu-se valores semelhantes: 37 e 38%, respectivamente. Cabe ressaltar que estes valores médios de ε são bem maiores do que os listados na Tabela 3.18

referentes a eletrólises na ausência de Cl^- na solução. No entanto, a presença de Cl^- na solução pode levar a resultados equivocados (superestimados) de remoção da DQO, o que leva a valores de ε irrealis.

TABELA 3.21: Eficiência média de corrente para a remoção de 80% da DQO (ε_{80}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 80% do COT $\{\bar{w}_{80} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de DDB, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ε_{80}	E_{cel}	\bar{w}_{80}
10	0,53	4,37	7,85
30	0,37	5,43	23,6
50	0,34	7,05	36,4

Em relação ao consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de COT (w), como esperado, maiores valores de densidade de corrente novamente levam a maiores valores de w , como mostrado a Figura 3.52b, o que fica claro pelos dados da Tabela 3.21, que mostra os valores médios de w necessários para remoção de 80% do COT (\bar{w}_{80}). Utilizando-se $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, obtêm-se uma economia energética de cerca de 78% quando comparado ao valor para a maior densidade de corrente utilizada. Comparando-se os valores de \bar{w}_{80} listados nas Tabelas 3.17 e 3.20, observa-se que eles são muito próximos, pois, como já discutido, a presença de íons Cl^- na solução não causa nenhum efeito significativo sobre o decaimento do COT.

3.4.5 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de β -PbO₂ na ausência de íons Cl⁻ na solução

A degradação eletroquímica do PCL utilizando o eletrodo de β -PbO₂ também foi monitorada ao longo da eletrólise por meio de CLAE e de espectroscopia no UV-Vis – vide Figura 3.53, em cuja legenda são explicitadas as condições de eletrólise. Assim como observado para o eletrodo de DDB, nos cromatogramas (Figura 3.53a) observa-se a diminuição do pico referente ao picloram; paralelamente, observa-se uma rápida diminuição da banda que confere coloração à solução (Figura 3.53b), sendo que esta banda some totalmente após 70 min de eletrólise.

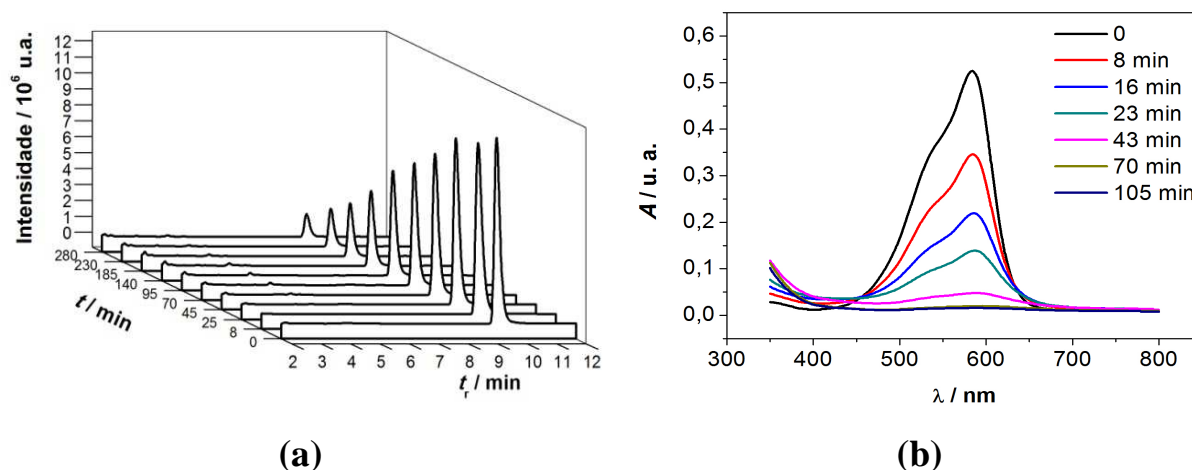


FIGURA 3.53: (a) Cromatogramas de CLAE e (b) espectros UV-vis obtidos durante a eletrólise de uma solução de PCL comercial em função do tempo de eletrólise usando o eletrodo de β -PbO₂, na ausência de Cl⁻ na solução. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5.1 – Efeito do pH da solução

O possível efeito do pH da solução na degradação da solução de PCL pode ser observado na Figura 3.54, que mostra o decaimento de $[PCL]_{rel}$ e DQO_{rel} em função do tempo de eletrólise. Para os dois parâmetros analisados, fica claro que o pH não afeta significativamente seus decaimentos, assim como foi observado para o eletrodo de DDB (a única diferença é que as velocidades de decaimento são menores, no caso do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$); tal resultado novamente sugere que, independentemente das estruturas moleculares presentes, ionizadas ou não, estas são igualmente degradadas. Analisando-se a figura, é possível notar que, após 280 min de eletrólise, cerca de 90% da concentração inicial de PCL foram eliminados, enquanto que, para a eliminação de cerca de 50% do COT, foram necessários 555 min de eletrólise.

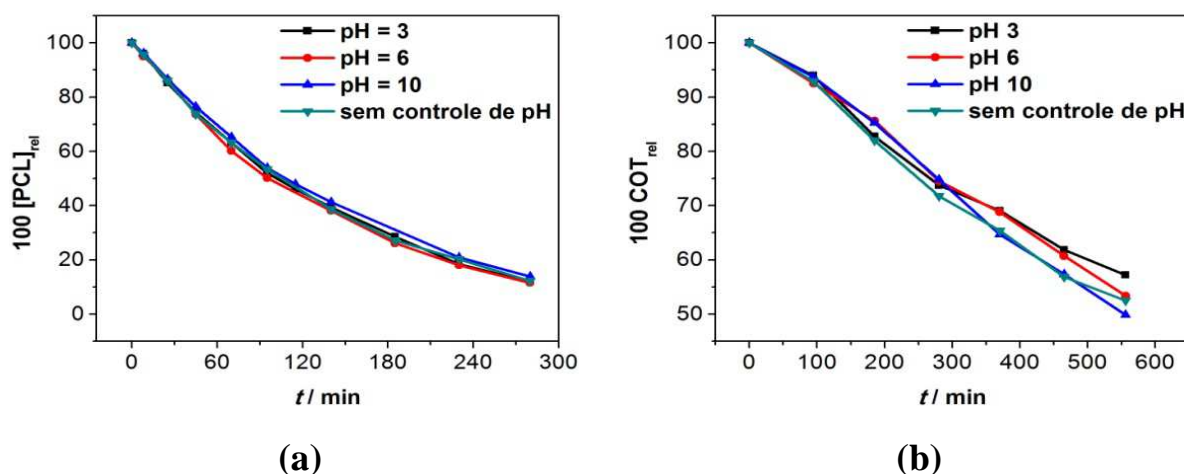


FIGURA 3.54: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL e do (b) COT relativo em função do tempo de eletrólise de uma solução de PCL comercial usando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

O efeito da densidade de corrente na degradação do PCL na ausência de Cl^- na solução é mostrado na Figura 3.55, em função do tempo de eletrólise e da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q). Conforme se pode depreender dos resultados mostrados na Figura 3.55a, o aumento da densidade de corrente leva a um aumento da velocidade de remoção de PCL, o que indica que o processo de degradação não é limitado unicamente pelo transporte de massa até a superfície do eletrodo. Diferentemente do ocorrido para o caso da eletrólise com o eletrodo de DDB, não é perceptível qualquer mudança no mecanismo de oxidação da molécula de PCL ao longo da eletrólise, sendo que os pontos experimentais se ajustam a uma cinética de pseudo-primeira ordem, como confirmado pelos resultados mostrados no inserto da Figura 3.55a (os valores obtidos para constante de velocidade estão listados na Tabela 3.21). Por outro lado, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, a velocidade de remoção é menor do que aquela prevista pela curva teórica obtida pela Equação 22, tornando-se maior somente para $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, o que sugere que processos oxidativos indiretos no seio da solução podem estar ocorrendo e contribuindo para o aumento da velocidade de mineralização somente para este valor mais alto de j .

Já em relação à análise em função de Q (Figura 3.55b), para se atingir uma mesma porcentagem de remoção de PCL, como esperado, um menor valor de Q é usado para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; entretanto, para $j = 30$ e 50 mA cm^{-2} , obteve-se desempenhos praticamente iguais, como também indicam os valores de Q necessários para a remoção de 70% do TOC listados na Tabela 3.22.

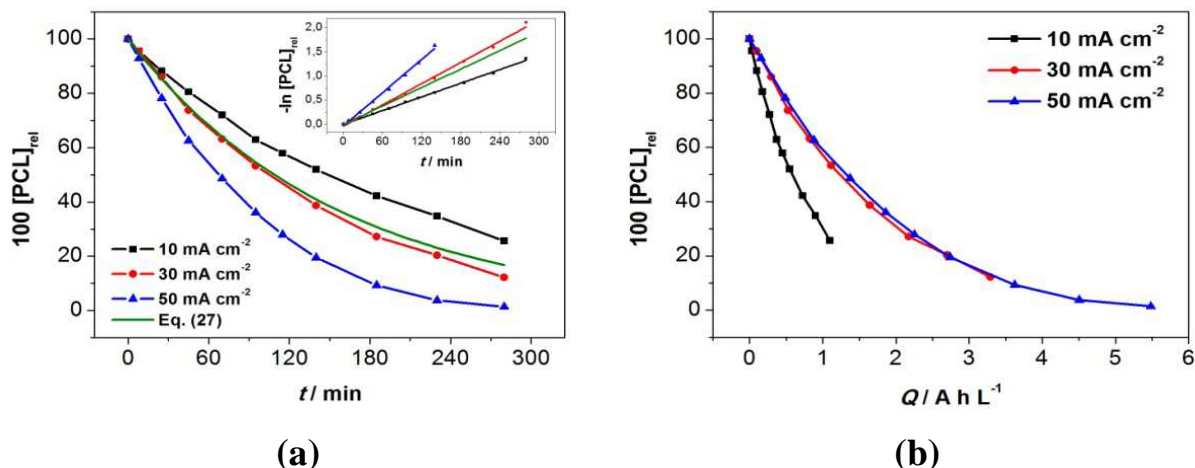


FIGURA 3.55: Decaimento da concentração de PCL em função do (a) tempo e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 3.22: Valores de constante aparente de velocidade $\{k_{\text{ap}} / (10^{-5} \text{ s}^{-1})\}$ e de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q_{\text{apl}} / (\text{A h L}^{-1})\}$ e para a remoção de PCL e COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução, para diferentes valores de densidade de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$k_{\text{ap}}^{\text{PCL}}$	$Q_{70\%}^{\text{PCL}}$	$Q_{30\%}^{\text{COT}}$
10	0,79	1,0	2,25
30	1,2	2,0	3,62
50	1,9	2,2	5,06

Em relação ao possível efeito da densidade de corrente sobre a remoção da DQO relativa (Figura 3.56a), claramente ocorre um aumento da velocidade de remoção de DQO_{rel} com o aumento da densidade de corrente. Nesta mesma figura é mostrada a curva teórica obtida pela Equação 22

($k_m = 4,5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$); claramente os decaimentos obtidos com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ não seguem o modelo proposto para o eletrodo de DDB, apresentando desempenho bastante inferior ao previsto pela curva teórica. Este resultado é razoável, pois, como já discutido, o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ possui menor poder oxidante que o eletrodo de DDB. Analisando-se em relação à carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Figura 3.56b), os decaimentos de DQO são semelhantes, isto é, independem da densidade de corrente aplicada; isto indica que o processo é limitado por transferência de carga. Para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se que praticamente não há remoção de DQO ($< 10\%$) após a aplicação de $1,1 \text{ A h L}^{-1}$, enquanto que para as maiores densidades de corrente, 30 e 50 mA cm^{-2} , obteve-se remoções de cerca de 28% (após $3,29 \text{ A h L}^{-1}$) e 43% (após $5,48 \text{ A h L}^{-1}$), respectivamente.

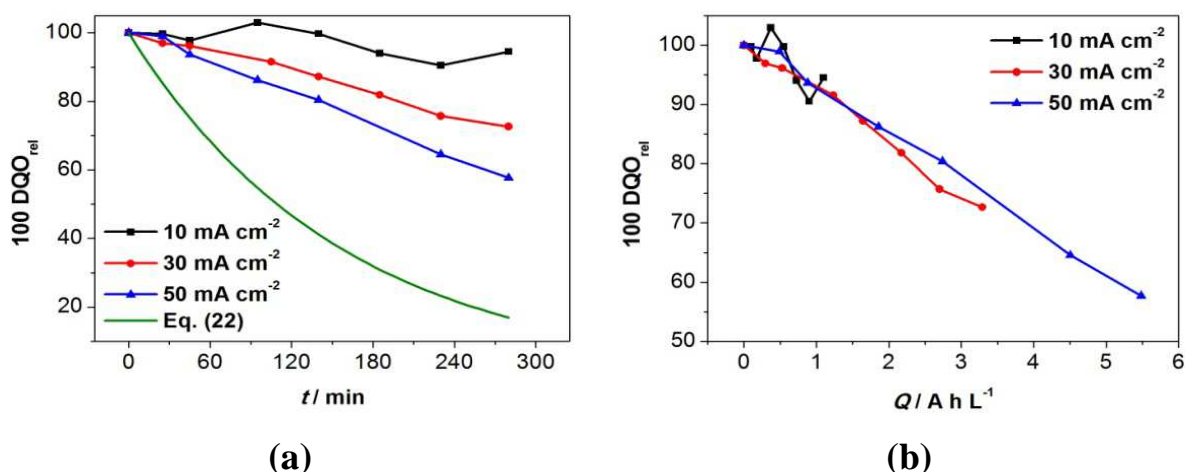


FIGURA 3.56: Decaimento da DQO em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, para eletrólises de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O efeito da densidade de carga na remoção do COT, em função do tempo de eletrólise e da carga aplicada por unidade de volume da solução

eletrolisada (Q), é mostrado na Figura 3.57. Analogamente ao que ocorreu para o decaimento de PCL_{rel} e DQO_{rel} , o aumento da corrente também leva a um aumento da velocidade de remoção de COT_{rel} (Figura 3.57a). Quando se analisa os decaimentos do COT_{rel} em função de Q , mais uma vez menores densidades de corrente levam a menores valores de Q para a mesma fração de remoção de COT, como mostra a Figura 3.57b e como também revelam os valores de Q necessários para a remoção de 30% do COT (listados na Tabela 3.22).

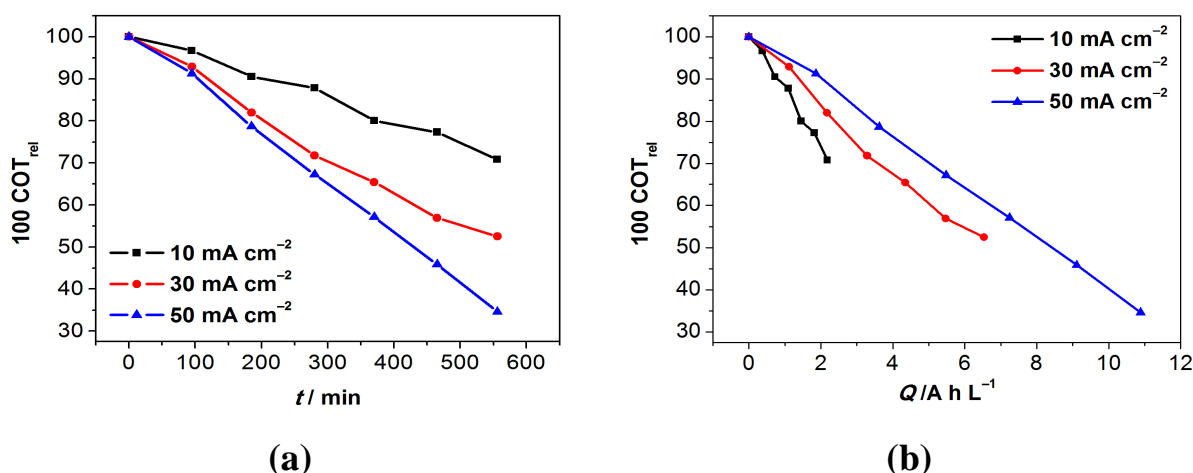


FIGURA 3.57: Decaimento de COT relativo em função do (a) tempo de eletrólise e da (b) carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

Conforme pode ser inferido dos dados apresentados na Figura 3.58a, a eficiência de corrente (ε) para a remoção de DQO é bastante baixa (independentemente da densidade de corrente utilizada), estando sempre abaixo de 20% ao longo das eletrólises; isto também é ilustrado pelos valores médios de ε para a remoção de 25% da DQO listados na Tabela 3.23 (cabe ressaltar que,

para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, como praticamente não houve remoção de DQO, este valor médio de ε não foi calculado).

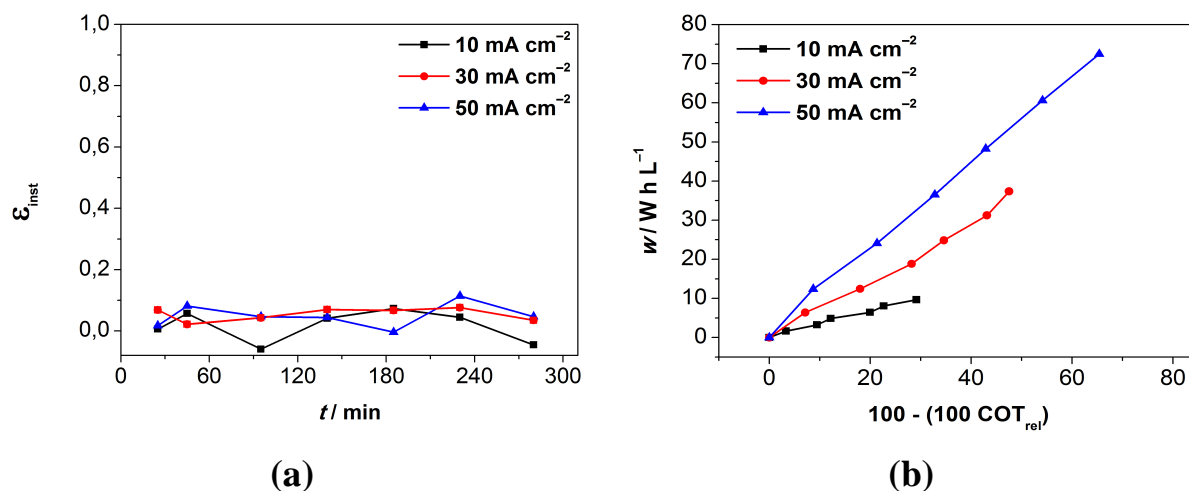


FIGURA 3.58: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já em relação ao consumo energético (w) associado à remoção de COT (Figura 3.58b), como esperado, ele depende fortemente da densidade de corrente utilizada. Assim, para se atingir um dado grau de mineralização, menores valores de w estão associados a menores valores de j , como ilustrado pelos valores de w para a remoção de 30% do COT listados na Tabela 3.22. Portanto, do ponto de vista energético, a condição mais econômica seria utilizar $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, pois, para remoção de 30% do COT, esta levaria a economias de cerca de 52% ou 71% em relação a $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ou 50 mA cm^{-2} , respectivamente.

TABELA 3.23: Eficiência média de corrente para a remoção de 25% da DQO (ϵ_{25}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada $\{\bar{w}_{30} / (\text{W h L}^{-1})\}$ para a remoção de 30% do COT na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ϵ_{25}	E_{cel}	\bar{w}_{30}
10	-	4,31	9,57
30	0,059	5,22	20,1
50	0,047	6,03	32,8

3.4.6 – Degradação eletroquímica do PCL usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na presença de íons Cl^- na solução

3.4.6.1 – Efeito do pH da solução

A Figura 3.53 mostra o decaimento da concentração de PCL e do COT da solução na presença de íons Cl^- na solução, para diferentes valores de pH, realizando a eletrólise com um eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$. Analisando-se a Figura 3.59a, pode-se concluir que, analogamente ao que ocorreu para TBT, o valor do pH exerce forte influência na velocidade de remoção de PCL e COT. Similarmente ao que ocorreu quando se usou eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução, os melhores desempenhos são obtidos para $\text{pH} = 6$ e quando seu valor não é controlado. Para este último caso, o pH apresenta o perfil mostrado na Figura 3.54; é possível observar que até 100 min de eletrólise, quando praticamente todo o PCL em solução já foi degradado, o pH varia entre 7,7 e 4, e portanto a espécie predominante muda de OCl^- a HOCl .

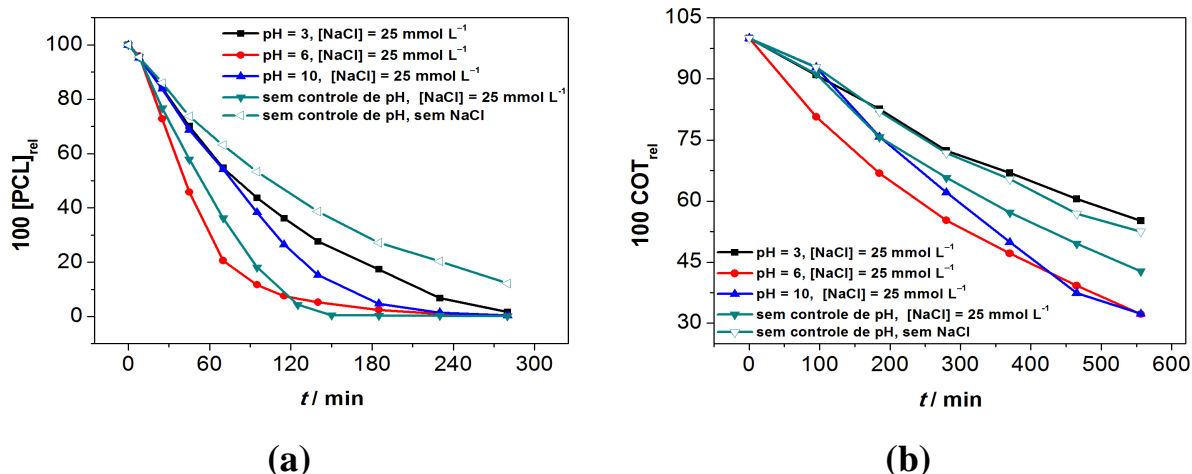


FIGURA 3.59: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL e do (b) COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na ausência e presença de Cl⁻ na solução e para diferentes valores de pH (indicados nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[NaCl] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

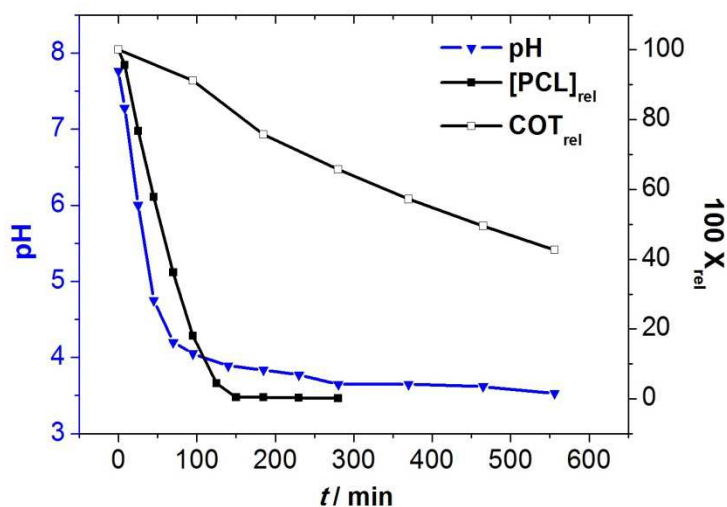


FIGURA 3.60: Variação do pH e decaimento de $[PCL]_{rel}$ e COT_{rel} em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de β -PbO₂, na presença de íons Cl⁻ na solução e sem controle de pH. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $[PCL]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já para a mineralização da carga orgânica da solução (Figura 3.59c), contrariamente ao que ocorreu quando se usou o eletrodo de DDB, agora a presença de íons Cl^- na solução tem um efeito significativo, dependendo do pH (em pH = 3, nenhum efeito significativo é observado). Os melhores resultados foram obtidos para pH = 6, seguido do pH = 10. Quando o pH não é controlado, como já comentado, este decai rapidamente para valores abaixo de 4 (Figura 3.60), aí permanecendo ao longo do resto da eletrólise, o que pode justificar o desempenho mais próximo ao obtido quando se utilizou pH = 3. Este efeito significativo na mineralização da solução causado pela presença de Cl^- mostra que a oxidação indireta via cloro ativo apresenta efeito mais significativo quando se utiliza eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$, o que pode indicar uma diferença no mecanismo de oxidação para os dois eletrodos testados.

3.4.6.2 – Efeito da densidade de corrente aplicada

A Figura 3.61 mostra o efeito da densidade de corrente na remoção de PCL, DQO e COT na presença de íons Cl^- na solução sem controle de pH, comparativamente aos resultados obtidos na ausência de íons Cl^- . Para os três parâmetros analisados, a presença de íons Cl^- na solução claramente contribui para o processo oxidativo, levando a um aumento de velocidade do processo de remoção de PCL, DQO e COT. Por outro lado, os valores de carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q) necessários para a remoção de diferentes frações de PCL (85%), DQO (55%) e COT (35%) na presença de íons Cl^- na solução estão listados na Tabela 3.24. Analisando-se estes valores, pode-se concluir que o aumento da densidade de corrente praticamente não afeta o valor de Q necessário para a remoção de PCL, ou seja, a velocidade de remoção de PCL aumenta proporcionalmente ao aumento da densidade de corrente. Já em relação à DQO e ao COT, o aumento da densidade de corrente afeta

consideravelmente o valor de Q necessário para a remoção de uma dada fração da DQO e do COT.

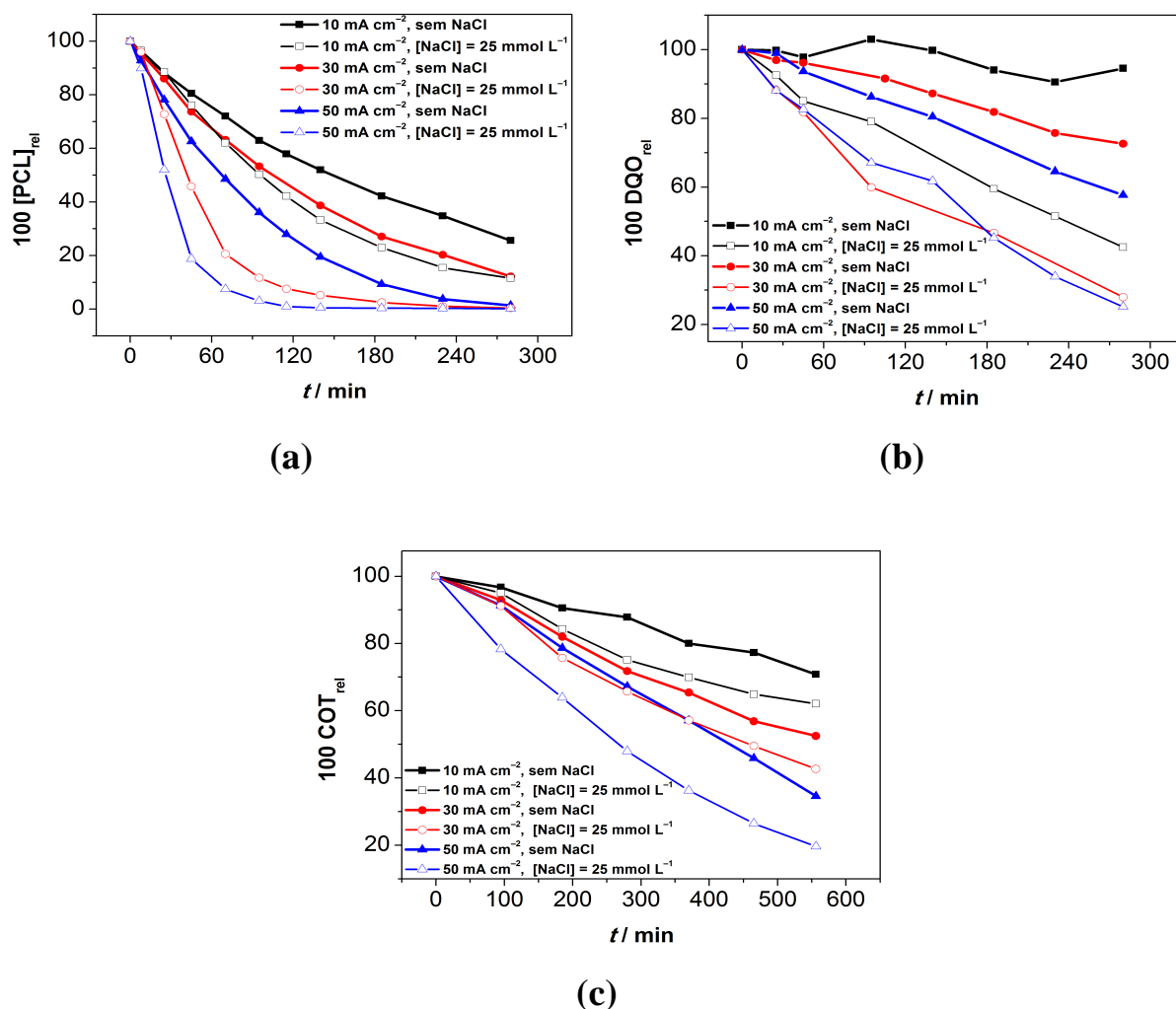


FIGURA 3.61: Decaimento da (a) concentração relativa de PCL, da (b) DQO relativa e do (c) COT relativo em função do tempo de eletrólise usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência e presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 3.24: Valores de carga por unidade de volume da solução eletrolisada $\{Q / (\text{A h L}^{-1})\}$ para a remoção de 85% da [PCL], 55% da DQO e 35% do COT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na presença de Cl^- na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	$Q_{85\%}^{\text{PCL}}$	$Q_{55\%}^{\text{DQO}}$	$Q_{35\%}^{\text{COT}}$
10	0,93	1,00	1,80
30	1,00	2,28	5,43
50	1,04	3,65	9,10

3.4.6.3 – Eficiência de corrente e consumo energético

A Figura 3.62 mostra os perfis de eficiência de corrente para a remoção da DQO (ε) e o consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada (w) para remoção do COT, para as densidades de corrente testadas em eletrólises de PCL na presença de íons Cl^- na solução. Analisando-se a Figura 3.62a, fica claro mais uma vez a obtenção de baixos valores de ε para todas as densidades de corrente utilizadas, o que é exemplificado pelos baixos valores médios de ε para a remoção de 25% da DQO listados na Tabela 3.25, o que evidencia que a maior parte da corrente aplicada é utilizada pra processos paralelos.

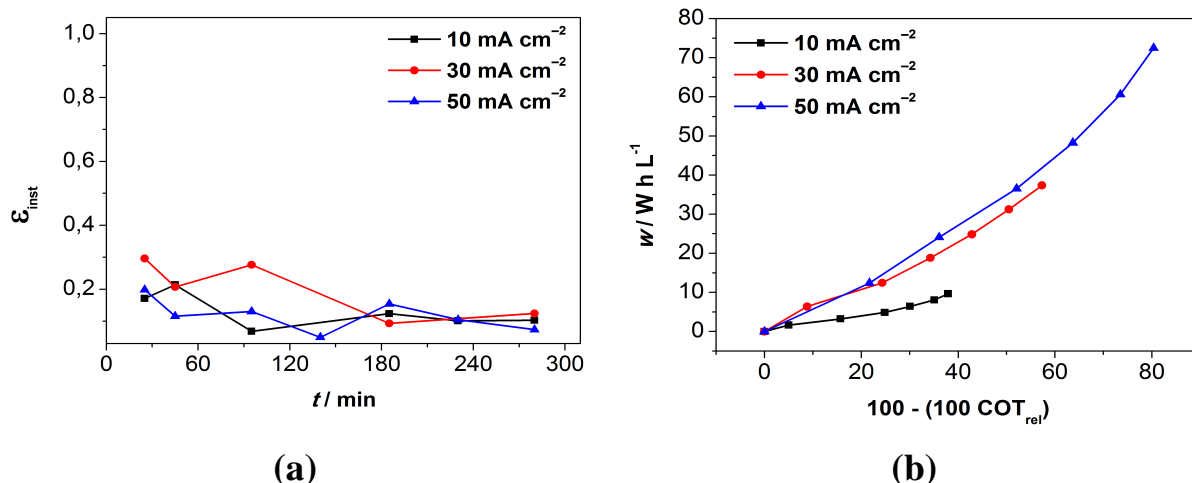


FIGURA 3.62: (a) Eficiência de corrente para a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise e (b) consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada em função da remoção de COT durante a eletrólise de PCL usando eletrodo de β -PbO₂, na presença de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente (indicadas nas figuras). Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 3.25: Eficiência média de corrente para a remoção de 25% da DQO (ϵ_{25}), potencial de célula médio ($E_{\text{cel}} / \text{V}$) e consumo energético médio por unidade de volume da solução eletrolisada para a remoção de 35% do COT $\{\bar{w}_{35} / (\text{W h L}^{-1})\}$ na degradação eletroquímica de PCL usando eletrodo de β -PbO₂, na presença de Cl⁻ na solução e para diferentes densidades de corrente $\{j / (\text{mA cm}^{-2})\}$.

j	ϵ_{25}	E_{cel}	\bar{w}_{35}
10	0,29	3,75	7,93
30	0,15	4,67	19,1
50	0,10	5,68	23,3

Em relação ao consumo energético por unidade de volume da solução eletrolisada (w) para a remoção de COT, o aumento da densidade de corrente leva a um aumento de w ; no entanto, como mostra a Figura 3.62b, para as duas maiores densidades de corrente, esse aumento não é tão considerável. Utilizando-se $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, obtém-se uma economia energética de cerca de 58%, em relação a $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, e de 66%, em comparação a $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$.

3.4.7 – Comparação entre os anodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$ na degradação eletroquímica de PCL na presença e ausência de íons Cl^- na solução

Os gráficos da Figura 3.63 mostram uma comparação entre os desempenhos dos dois anodos utilizados, na presença e ausência de Cl^- na solução, para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Primeiramente, uma análise da Figura 3.63a permite concluir que ambos os eletrodos apresentam desempenhos semelhantes em relação à remoção de PCL, mesmo na presença de íons Cl^- na solução, sendo o eletrodo de DDB só ligeiramente mais eficiente; isto indica que, para a molécula de PCL, os dois eletrodos apresentam poder oxidante semelhante. Este resultado se assemelha ao obtido anteriormente para a molécula de TBT, quando os dois eletrodos também apresentaram desempenhos bem similares.

Analisando a Figura 3.63b, pode-se concluir que o eletrodo de DDB proporciona um melhor desempenho quanto à remoção de DQO, tanto na presença quanto na ausência de íons Cl^- na solução. Na ausência de íons Cl^- na solução, após a aplicação de $3,28 \text{ A h L}^{-1}$, obtém-se uma remoção de 70% de DQO, utilizando o eletrodo de DDB, ou de apenas 28%, quando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ é utilizado. Já na presença de íons Cl^- na solução, após a aplicação de $2,18 \text{ A h L}^{-1}$ já se obtém a total remoção de DQO, utilizando o eletrodo de DDB, enquanto que mesmo após a aplicação de $3,28 \text{ A h L}^{-1}$, ainda restam 27% da DQO inicial, quando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ é utilizado. Cabe ressaltar que as

medidas de DQO na presença de íons Cl^- na solução podem levar a resultados irreais quanto à carga orgânica da solução.

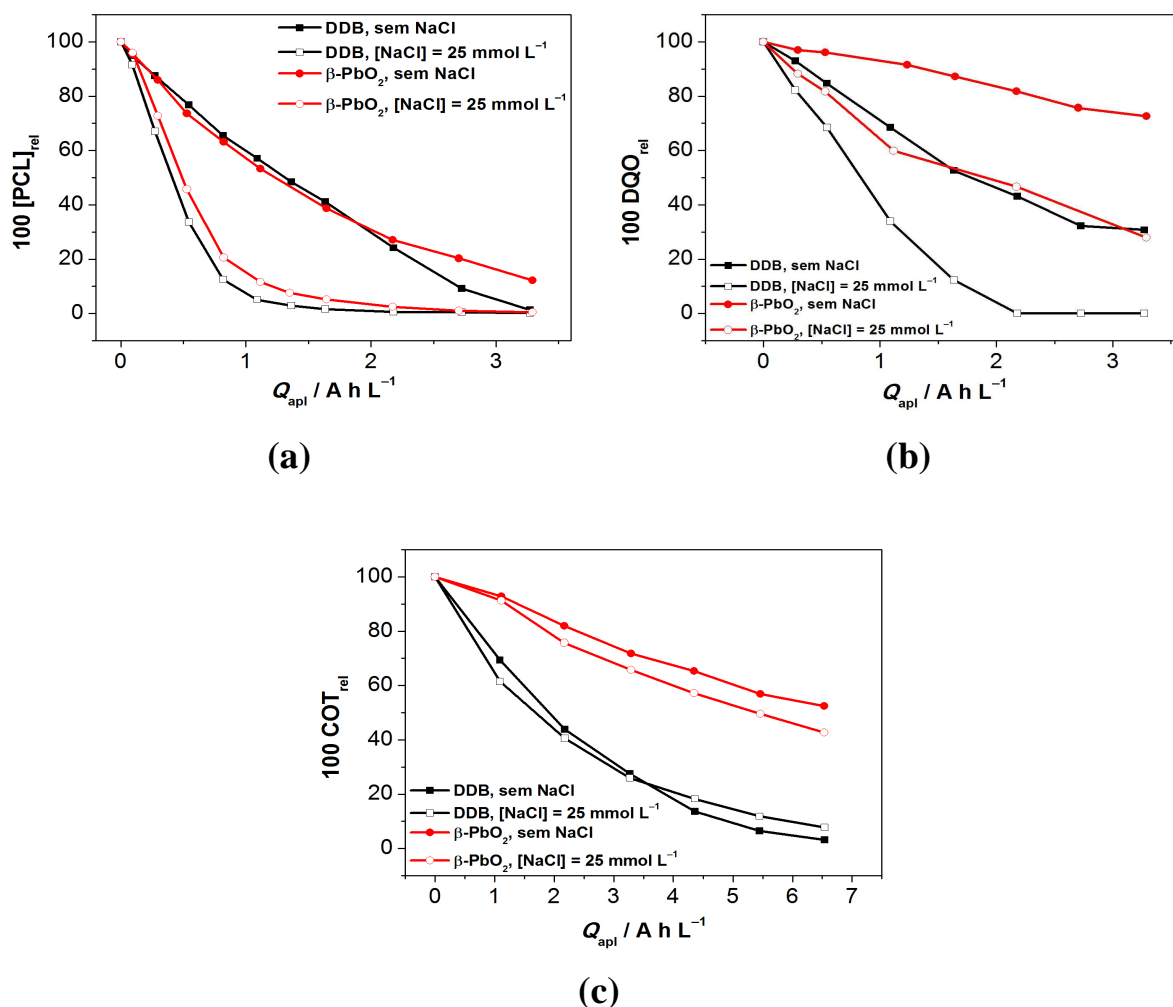


FIGURA 3.63: Comparação de desempenho entre os eletrodos de DDB e $\beta\text{-PbO}_2$ para a remoção de (a) [PCL], (b) DQO e (c) COT em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada, na presença e ausência de íons Cl^- na solução (indicadas nas figuras) e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Condições de eletrólise: $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já em relação à remoção de COT, analisando-se a Figura 3.63c fica claro que a adição de cloreto tem pouco efeito sobre o desempenho dos eletrodos, sendo que para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ observa-se um pequeno aumento

de velocidade na presença deste íon, o que pode indicar diferenças no mecanismo de oxidação. Para ambas as condições, com e sem cloreto em solução, o eletrodo de DDB apresenta resultados bem melhores. Na ausência de íons Cl^- na solução, após a aplicação de $6,55 \text{ A h L}^{-1}$, o uso do eletrodo de DDB leva a uma remoção de 93% do COT inicial, enquanto que com o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ este valor cai para apenas 48%. Na presença de íons Cl^- na solução, após a aplicação de $6,55 \text{ A h L}^{-1}$, utilizando-se o eletrodo de DDB obtém-se remoção de 92% do COT inicial, enquanto apenas 57% do COT inicial é removido como eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$. Estes desempenhos na remoção de DQO e COT mostram que o uso do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, assim como observado para a molécula de TBT, leva a um acúmulo de intermediários reacionais, diferentemente do que ocorre quando o eletrodo de DDB é utilizado.

3.4.8 – Comparação com trabalhos da literatura sobre a degradação de PCL

A seguir faz-se uma tentativa de comparação de resultados obtidos em trabalhos da literatura com os resultados obtidos neste trabalho.

Ozcan et al.²⁴ realizaram a degradação de uma solução de picloram ($[\text{PCL}]_0 = 241,46 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{COT}_0 = 73,14 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 0,15 \text{ L}$) utilizando o método eletro-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$), quando obtiveram a remoção de 27,25% do COT após a aplicação de $Q = 0,67 \text{ A h L}^{-1}$ (o que equivale a 0,5 h de eletrólise utilizando $I = 200 \text{ mA}$). Para a remoção de 80% do COT inicial, foi necessária a aplicação de cerca de $7,2 \text{ A h L}^{-1}$ (5,4 h de eletrólise utilizando $I = 200 \text{ mA}$). Nesta tese, para o eletrodo de DDB na ausência de Cl^- na solução, foi possível atingir 80% de remoção de COT para $[\text{PCL}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COT}_0 = 85 \text{ mg L}^{-1}$) após a aplicação de somente $1,77 \text{ A h L}^{-1}$. Já para o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, observou-se uma remoção de 30% após a aplicação de $2,25 \text{ A h L}^{-1}$. Cabe ressaltar que, embora a concentração de PCL seja bem maior no trabalho citado,

a concentração inicial de COT nesta tese é ainda maior que a apresentada no trabalho de Ozcan et al.²⁴; isto ocorre porque foi utilizada uma solução apenas contendo picloram, diferentemente do caso desta tese, quando se utilizou uma solução comercial contendo mais ingredientes. Comparando esses resultados, pode-se afirmar que o método eletroquímico utilizando eletrodos de DDB e β -PbO₂ foi mais eficiente para remoção do COT da solução quando comparado ao método eletro-Fenton.

Já Abravomic et al.³⁵ promoveram a oxidação de uma solução contendo padrão analítico de picloram ($[PCL] = 241,46 \text{ mg L}^{-1}$; $COT_0 = 72 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 0,04 \text{ L}$) utilizando fotocatalise na presença de TiO₂ Wackherr e Degussa P25. Observaram a total remoção do COT após 16 h de irradiação utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio ($P = 125 \text{ W}$) como fonte de radiação UV. Isto equivale a um consumo energético por unidade de massa de COT removido de $694,4 \text{ kW h g}^{-1}$, enquanto que nesta tese ($COT_{\text{inicial}} = 85 \text{ mg L}^{-1}$), utilizando o eletrodo de DDB com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, foram gastos somente $0,46 \text{ kW h g}^{-1}$ para a remoção de 97% do COT. No caso do eletrodo de β -PbO₂ também com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, obtém-se que, para uma remoção de 43% do COT, esse consumo foi de apenas $1,45 \text{ kW h g}^{-1}$. Esses dados também permitem concluir, mais uma vez, que o método eletroquímico é mais eficiente do ponto de vista energético.

4 – Conclusões e Perspectivas

A análise e discussão dos resultados obtidos nesta tese sobre a degradação eletroquímica dos herbicidas TBT e PCL usando anodos de DDB ou β -PbO₂, na presença ou ausência de íons Cl⁻ na solução, permitiram chegar a diversas conclusões, as quais serão resumidas a seguir.

Em primeiro lugar, cabe destacar conclusões referentes às eletrólises realizadas na ausência de íons Cl⁻ na solução. Claramente, neste caso, para ambos os eletrodos investigados, o método de degradação eletroquímica é capaz de levar à total remoção das moléculas dos herbicidas testados, bem como a uma considerável, quando não total, redução dos teores de DQO e COT das soluções (100 mg L⁻¹) preparadas a partir de formulações comerciais. Em geral, o processo de remoção das moléculas mostrou-se altamente dependente da densidade de corrente aplicada, embora, em alguns casos, para a remoção de DQO e COT utilizando o eletrodo de DDB na oxidação de TBT e para a remoção de DQO na oxidação de PCL, foi observada uma limitação pelo transporte de massa das espécies orgânicas até a superfície do eletrodo. Ressalte-se que menores valores de densidade de corrente levaram a processos de remoção mais lentos. No entanto, para a remoção de qualquer um dos parâmetros estudados, requereram menores valores de carga elétrica por unidade de volume eletrolisada, o que implica em maiores eficiências de corrente e menores valores de consumo energético. Especificamente para a eletrólise de PCL usando eletrodo de DDB, observou-se uma importante contribuição das espécies de cloro ativo (geradas a partir de íons Cl⁻ provenientes da própria amostra comercial) na velocidade de remoção do herbicida. Por outro lado, o pH da solução, na faixa estudada (3 a 10, ou quando não controlado), não teve nenhum efeito significativo na remoção de qualquer um dos parâmetros estudados. Cabe ainda destacar que, para a remoção das moléculas de TBT e PCL, os dois eletrodos testados apresentaram resultados semelhantes; no

entanto, o eletrodo de DDB apresentou resultados bem superiores na remoção da carga orgânica (DQO e COT).

Em segundo lugar, para as eletrólises realizadas na presença de íons Cl^- na solução, podemos concluir que para a remoção da molécula de herbicida em si, os resultados obtidos foram diferentes, pois para a solução contendo TBT nenhum efeito positivo foi observado na velocidade de remoção da molécula. Já para a solução contendo PCL, observou-se um apreciável aumento da velocidade de remoção da molécula do herbicida, mas com forte influência do pH da solução, sendo que maiores taxas de remoção foram obtidas quando o pH foi mantido em 6 ou não foi controlado. Por outro lado, para ambos os herbicidas, a presença de íons Cl^- na solução leva a um aumento considerável na remoção de DQO, mas não contribui significativamente para a remoção de COT, o que indica a possível geração de intermediários recalcitrantes à oxidação via íons dicromato.

Em terceiro lugar, cabe destacar as conclusões referentes à identificação de intermediários reacionais durante eletrólises de TBT, realizada por análises de LC/MS/MS, com decorrente proposição de etapas iniciais de degradação do TBT em cada caso. Para todas as diferentes condições de eletrólise investigadas, foi possível identificar alguns produtos de degradação da molécula de TBT, sendo que um número bem maior de intermediários foi detectado quando o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ foi utilizado. De forma geral, as etapas iniciais da degradação do TBT consistem na introdução de grupos OH em diferentes carbonos da molécula, seguida da formação de duplas ligações e perda de grupos CO_x , com conseqüente diminuição da massa molecular do intermediário reacional. Finalmente, cabe lembrar que, para as eletrólises realizadas na presença de íons Cl^- na solução, foi detectada a formação de intermediários clorados.

Finalmente, como possíveis estudos posteriores ou aprofundamentos das pesquisas desenvolvidas como parte desta tese, pode-se

citar a realização de um estudo mais aprofundado dos intermediários reacionais da eletrólise do TBT, para detectar um maior número de intermediários, principalmente aqueles de menor massa molecular, assim como a realização deste mesmo estudo para a molécula de PCL. Além disso, a realização de testes de toxicidade, muito pouco explorados em trabalhos de degradação eletroquímica, utilizando diferentes microorganismos a fim de avaliar do ponto de vista toxicológico a viabilidade do tratamento eletroquímico desses herbicidas, também seria de muita relevância para complementar este trabalho.

5 – Referências Bibliográficas

1. RICHARDSON, S. D. & TERNES, T. A. "Water analysis: emerging contaminants and current issues". *Anal. Chem.*, **83**: 4614, 2011.
2. RICHARDSON, S. D. "Water analysis: emerging contaminants and current issues". *Anal. Chem.*, **81**: 4645, 2009.
3. FARRÉ, M. L.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L. & BARCELÓ, D. "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment". *Trac-Trend. Anal. Chem.*, **27**: 991, 2008.
4. KUSTER, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J. & BARCELÓ, D. "Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)". *J. Hydrol.*, **358**: 112, 2008.
5. CALDAS, E. D. & SOUZA, L. "Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira". *Rev. Saúde Públ.*, **34**: 529, 2000.
6. RODRIGO, M.; OTURAN, N. & OTURAN, M. "Electrochemically Assisted Remediation of pesticides in soils and water: A Review". *Chem. Rev.*, **114**: 8720, 2014.
7. OLIVEIRA-SILVA, J. J.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; PEREZ, F.; SARCINELLI, P. N.; MATTOS, R. C. O. C.; & MOREIRA, J. C. "Influence of social-economic factors on the pesticide poisoning, Brazil". *Rev. Saúde Públ.*, **35**(2): 130, 2001.
8. RIGOTTO, R. M. & ROCHA, M. M. "Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública". *Cad. Saúde Pública*, **30**: 1, 2014.
9. PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. D. O. & MARCHEZAN, E. "Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento". *Quim. Nova*, **28**: 605, 2005.
10. ABDESSALEM, A. K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M. & OTURAN, M. A. "Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes". *Desalination*, **250**: 450, 2010.
11. DA SILVA, C. G. A. & COLLINS, C. H. "Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes". *Quim. Nova*, **34**: 665, 2011.

12. GHISELLI, G. & JARDIM, W. F. "Interferentes endócrinos no ambiente". *Quim. Nova*, **30**: 695, 2007.
13. POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S. & VACCA, A. "Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode". *Electrochim. Acta*, **49**: 649, 2004.
14. MUNEER, M.; QAMAR, M.; SAQUIB, M. & BAHNEMANN, D. "Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, protham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Chemosphere*, **61**: 457, 2005.
15. BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L.; DREOSI, S. A. C.; GOMES, M. A.; CERDEIRA, A. L. & DE CARVALHO, D. "High performance liquid chromatographic screening and gas chromatography-mass spectrometry confirmation of tebuthiuron residues in drinking water". *J. High Res. Chromatog.*, **22**: 239, 1999.
16. PATERLINI, W. C. & NOGUEIRA, R. F. P. "Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2, 4-D". *Chemosphere*, **58**: 1107, 2005.
17. ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. & LANZA, M. R. "Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA[®]". *Quim. Nova*, **35**: 1981, 2012.
18. SILVA, M.; TROVÓ, A. & NOGUEIRA, R. "Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH". *J. Photoch. Photobio. A*, **191**: 187, 2007.
19. SILVA, M. R.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B. & PUPO NOGUEIRA, R. F. "Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: iron complexation and initial intermediates". *Water Res.*, **44**: 3745, 2010.
20. TROVÓ, A. G.; VILLA, R. & NOGUEIRA, R. F. P. "Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas". *Quim. Nova*, **28**: 847, 2005.
21. NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A. D. & TROVÓ, A. "Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds". *Sol. Energy*, **79**: 384, 2005.
22. BAHNEMANN, W.; MUNEER, M. & HAQUE, M. "Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions". *Catal. Today*, **124**: 133, 2007.

23. ALVES, S.; FERREIRA, T.; SABATINI, N.; TRIENTINI, A.; MIGLIORINI, F.; BALDAN, M.; FERREIRA, N. & LANZA, M. "A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes". *Chemosphere*, **88**: 155, 2012.
24. ÖZCAN, A.; ŞAHİN, Y.; KOPARAL, A. S. & OTURAN, M. A. "Degradation of picloram by the electro-Fenton process". *J. Hazard. Mater.*, **153**: 718, 2008.
25. LEE, D.-J.; SENSEMAN, S. A.; SCIUMBATO, A. S.; JUNG, S.-C. & KRUTZ, L. J. "The effect of titanium dioxide Alumina Beads on the photocatalytic degradation of picloram in water". *J. Agr. Food Chem.*, **51**: 2659, 2003.
26. FERREIRA, E.; PROCÓPIO, S.; GALON, L.; FRANCA, A.; CONCENÇO, G.; SILVA, A.; ASPIAZU, I.; SILVA, A.; TIRONI, S. & ROCHA, P. "Weed management in raw sugarcane". *Planta Daninha*, **28**: 915, 2010.
27. MACIEL, G. M.; INÁCIO, F. D.; SÁ-NAKANISH, A. B. D.; HAMINIUK, C. W. I.; CASTOLDI, R.; COMAR, J. F.; BRACHT, A. & PERALTA, R. M. "Response of *Ganoderma lucidum* and *Trametes sp.* to the herbicide picloram: tolerance, antioxidants and production of ligninolytic enzymes". *Pestic. Biochem. Phys.*, **105**: 84, 2012.
28. PADOLEY, K.; MUDLIAR, S. & PANDEY, R. "Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options—an overview". *Bioresource Technol.*, **99**: 4029, 2008.
29. HALL, R.; GIAM, C. & MERKLE, M. "The photolytic degradation of picloram". *Weed Res.*, **8**: 292, 1968.
30. MOSIER, A. R. & GUENZI, W. D. "Picloram photolytic decomposition". *J. Agr. Food Chem.*, **21**: 835, 1973.
31. GEAR, J. R.; MICHEL, J. G. & GROVER, R. "Photochemical degradation of picloram". *Pestic. Sci.*, **13**: 189, 1982.
32. TEIXEIRA, S. C. G. & CANELA, M. C. "Degradation of Padron[®] by photochemical processes using artificial and sunlight radiation". *Quim. Nova*, **30**: 1830, 2007.
33. CHAMBERLAIN, E.; SHI, H.; WANG, T.; MA, Y.; FULMER, A. & ADAMS, C. "Comprehensive screening study of pesticide degradation via oxidation and hydrolysis". *J. Agr. Food Chem.*, **60**: 354, 2011.
34. RAHMAN, M. A. & MUNEER, M. "Heterogeneous photocatalytic degradation of picloram, dicamba, and floumeturon in aqueous suspensions of titanium dioxide". *J. Environ. Sci. Heal. B*, **40**: 247, 2005.

35. ABRAMOVIĆ, B.; ŠOJIĆ, D.; DESPOTOVIĆ, V.; VIONE, D.; PAZZI, M. & CSANÁDI, J. "A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram". Appl. Catal. B-Environ., **105**: 191, 2011.
36. VRANJEŠ, M.; ŠAPONJIĆ, Z. V.; ŽIVKOVIĆ, L. S.; DESPOTOVIĆ, V. N.; ŠOJIĆ, D. V.; ABRAMOVIĆ, B. F. & ČOMOR, M. I. "Elongated titania nanostructures as efficient photocatalysts for degradation of selected herbicides". Appl. Catal. B-Environ., **160**: 589, 2014.
37. SUN, Y. & PIGNATELLO, J. J. "Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water". J. Agr. Food Chem., **41**: 308, 1993.
38. PRATAP, K. & LEMLEY, A. T. "Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions". J. Agr. Food Chem., **42**: 209, 1994.
39. HUSTON, P. L. & PIGNATELLO, J. J. "Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction". Water Res., **33**: 1238, 1999.
40. REINHOLD, D.; VISHWANATHAN, S.; PARK, J. J.; OH, D. & MICHAEL SAUNDERS, F. "Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed". Chemosphere, **80**: 687, 2010.
41. MACIEL, G. M.; SOUZA, C. G. M. D.; ARAÚJO, C. A. V. D.; BONA, E.; HAMINIUK, C. W. I.; CASTOLDI, R.; BRACHT, A. & PERALTA, R. M. "Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst and *Trametes sp*". Chem. Eng. J., **215**: 331, 2013.
42. ORDAZ-GUILLÉN, Y.; GALÍNDEZ-MAYER, C. J.; RUIZ-ORDAZ, N.; JUÁREZ-RAMÍREZ, C.; SANTOYO-TEPOLE, F. & RAMOS-MONROY, O. "Evaluating the degradation of the herbicides picloram and 2, 4-D in a compartmentalized reactive biobarrier with internal liquid recirculation". Environ. Sci. Pollut. R., **21**: 8765, 2014.
43. KAPALKA, A., FÓTI, G., COMNINELLIS, C. "Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment" IN: Electrochemistry for the Environment. COMNINELLIS, C. & CHEN, G. (Eds.). New York, Springer, 2010. p. 1-2.
44. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". Chem. Rev., **109**: 6541, 2009.

45. AQUINO, J. M.; IRIKURA, K.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "A comparison of electrodeposited Ti/ β -PbO₂ and Ti-Pt/ β -PbO₂ anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86 dye". *Quim. Nova*, **33**: 2124, 2010.
46. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO₂ anodes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 6816, 2008.
47. ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; DA SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye". *Electrochim. Acta*, **54**: 2024, 2009.
48. KUSMIEREK, E.; CHRZESCIJANSKA, E.; SZADKOWSKA-NICZE, M. & KALUZNA-CZAPLINSKA, J. "Electrochemical discolouration and degradation of reactive dichlorotriazine dyes: reaction pathways". *J. Appl. Electrochem.*, **41**: 51, 2011.
49. FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C. & BRILLAS, E. "Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chemosphere*, **64**: 892, 2006.
50. AQUINO NETO, S. & DE ANDRADE, A. "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect". *Electrochim. Acta*, **54**: 2039, 2009.
51. MALPASS, G.; MIWA, D.; MACHADO, S.; OLIVI, P. & MOTHEO, A. "Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes". *J. Hazard. Mater.*, **137**: 565, 2006.
52. PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chem. Eng. J.*, **198-199**: 282, 2012.
53. MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T. & SHIRAKASHI, T. "Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode". *J. Hazard. Mater.*, **154**: 213, 2008.
54. HOU, Y.; QU, J.; ZHAO, X. & LIU, H. "Electrochemical incineration of dimethyl phthalate by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode". *J. Environ. Sci.*, **21**: 1321, 2009.

55. MURUGANANTHAN, M.; LATHA, S.; BHASKAR RAJU, G. & YOSHIHARA, S. "Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes". *Sep. Purif. Technol.*, **79**: 56, 2011.
56. DIRANY, A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N. & OTURAN, M. A. "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water". *Chemosphere*, **81**: 594, 2010.
57. CIRÍACO, L.; ANJO, C.; CORREIA, J.; PACHECO, M. & LOPES, A. "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **54**: 1464, 2009.
58. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. & SWAIN, G. "Electrochemistry and the environment". *J. Appl. Electrochem.*, **24**: 1077, 1994.
59. ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & VONG, Y. M. "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment". *J. Brazil. Chem. Soc.*, **17**: 227, 2006.
60. CONG, Y. & WU, Z. "Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride". *J. Phys. Chem. C*, **111**: 3442, 2007.
61. WU, D.; LIU, M.; DONG, D. & ZHOU, X. "Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals". *Microchem. J.*, **85**: 250, 2007.
62. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; QUIROZ, M. A.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S. & BATTISTI, A. D. "Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **50**: 949, 2004.
63. COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, **39**: 1857, 1994.
64. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.-A.; RODRIGO, M. & COMNINELLIS, C. "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: D79, 2003.
65. KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7, 2008.
66. MASCIA, M.; VACCA, A.; PALMAS, S. & POLCARO, A. M. "Kinetics of the electrochemical oxidation of organic compounds at BDD anodes: modelling of surface reactions". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 71, 2007.

67. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A. & RODRIGO, M. "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2143, 2009.
68. MASCIA, M.; VACCA, A.; POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RUIZ, J. R. & DA POZZO, A. "Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: experimental study and mathematical model". *J. Hazard. Mater.*, **174**: 314, 2010.
69. AQUINO NETO, S. & DE ANDRADE, A. "Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA[®] anodes in chloride medium: an AOX formation study". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1863, 2009.
70. RAJKUMAR, D. & KIM, J. G. "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment". *J. Hazard. Mater.*, **136**: 203, 2006.
71. SAYLOR, G. L.; CHEN, L. & KUPFERLE, M. J. "Using toxicity testing to evaluate electrochemical reactor operations". *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**: 494, 2012.
72. POLCARO, A.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S. & RODRIGUEZ RUIZ, J. "Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2083, 2009.
73. CHENG, C. & KELSALL, G. "Models of hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203, 2007.
74. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the Reactive Red 141 dye on a β -PbO₂ anode assessed by the response surface methodology". *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 324, 2010.
75. BONFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M.; LODI, G. & DE BATTISTI, A. "Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. II. Role of active chlorine mediation". *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 592, 2000.
76. BERGMANN, M. & ROLLIN, J. "Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes". *Catal. Today*, **124**: 198, 2007.
77. BERGMANN, M.; ROLLIN, J. & IOURTCHOUK, T. "The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes". *Electrochim. Acta*, **54**: 2102, 2009.

78. CANIZARES, P.; MARTÍNEZ, L.; PAZ, R.; SAEZ, C.; LOBATO, J. & RODRIGO, M. A. "Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes". *J. Chem. Technol. and Biot.*, **81**: 1331, 2006.
79. PLESKOV, Y. V. "Electrochemistry of diamond: A review". *Russ. J. Electrochem.*, **38**: 1275, 2002.
80. BUNDY, F.; HALL, H.; STRONG, H. & WENTORF, R. "Man-made diamonds". *Nature*, **176**: 51, 1955.
81. BARROS, R. D. C. M. D.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. D. S.; SERRANO, S. H. P. & FERREIRA, N. G. "Boron-doped CVD diamond films. Part I. History, production and characterization". *Quim. Nova*, **28**: 317, 2005.
82. POFERL, D. J.; GARDNER, N. C. & ANGUS, J. C. "Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, **44**: 1428, 1973.
83. FUJIMORI, N.; IMAI, T. & DOI, A. "Characterization of conducting diamond films". *Vacuum*, **36**: 99, 1986.
84. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**: 191, 2005.
85. HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVACKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y. & SWAIN, G. M. "Conductive diamond thin-films in electrochemistry". *Diam. Relat. Mater.*, **12**: 1940, 2003.
86. MARTIN, H. B., EATON, S. C., LANDAU, U. & ANGUS, J. C. "Electrochemical effects on diamond surfaces: wide potential window, reactivity, spectroscopy, doping levels and surface conductivity". IN: *Diamond electrochemistry*. FUJISHIMA, A. EINAGA, Y., RAO, T. N. & TRYC, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 26-43.
87. ANGUS, J. C. " Electrochemistry on diamond: history and current status". IN: *Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization and applications*. BRILLAS, E. & HUITLE, C. A. M. (Eds.). New Jersey, John Wiley and Sons, 2011. p. 3-13.
88. PANIZZA, M.; KAPALKA, A. & COMNINELLIS, C. "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis". *Electrochim. Acta*, **53**: 2289, 2008.

89. INIESTA, J.; MICHAUD, P.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A. & COMNINELLIS, C. "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **46**: 3573, 2001.
90. ZHU, X.; TONG, M.; SHI, S.; ZHAO, H. & NI, J. "Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes". *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 4914, 2008.
91. PRATAP, K. & LEMLEY, A. T. "Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor". *J. Agr. Food Chem.*, **46**: 3285, 1998.
92. BRILLAS, E.; CALPE, J. C. & CASADO, J. "Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes". *Water Res.*, **34**: 2253, 2000.
93. BRILLAS, E.; BOYE, B.; BAÑOS, M. Á.; CALPE, J. C. & GARRIDO, J. A. "Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method". *Chemosphere*, **51**: 227, 2003.
94. BRILLAS, E.; BAÑOS, M. Á. & GARRIDO, J. A. "Mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton". *Electrochim. Acta*, **48**: 1697, 2003.
95. BRILLAS, E.; BOYE, B.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. A.; ARIAS, C.; CABOT, P.-L. S. & COMNINELLIS, C. "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **49**: 4487, 2004.
96. BOYE, B.; BRILLAS, E.; MARSELLI, B.; MICHAUD, P.-A.; COMNINELLIS, C.; FARNIA, G. & SANDONÀ, G. "Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **51**: 2872, 2006.
97. FRIEDMAN, C. L.; LEMLEY, A. T. & HAY, A. "Degradation of chloroacetanilide herbicides by anodic Fenton treatment". *J. Agr. Food Chem.*, **54**: 2640, 2006.
98. DHAOUADI, A. & ADHOUM, N. "Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods". *J. Electroanal. Chem.*, **637**: 33, 2009.
99. OTURAN, M. A.; EDELAHI, M. C.; OTURAN, N. & AARON, J.-J. "Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process". *Appl. Catal. B-Environ.*, **97**: 82, 2010.

100. Da POZZO, A.; MERLI, C.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. & BRILLAS, E. "Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton". *Environ. Chem. Lett.*, **3**: 7, 2005.
101. POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M. & PALMAS, S. "Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines". *Electrochim. Acta*, **50**: 1841, 2005.
102. VERA, Y. M.; CARVALHO, R. J. D.; TOREM, M. L. & CALFA, B. A. "Atrazine degradation by *in situ* electrochemically generated ozone". *Chem. Eng. J.*, **155**: 691, 2009.
103. PANIZZA, M.; SIRÉS, I. & CERISOLA, G. "Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 923, 2008.
104. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; CERISOLA, G. & PANIZZA, M. "Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes". *J. Electroanal. Chem.*, **613**: 151, 2008.
105. SILVA, R. G. D.; AQUINO NETO, S. & ANDRADE, A. R. D. "Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA[®] compositions". *J. Brazil. Chem. Soc.*, **22**: 126, 2011.
106. BOUDREAU, J.; BEJAN, D.; LI, S. & BUNCE, N. J. "Competition between electrochemical advanced oxidation and electrochemical hypochlorination of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond anode". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**: 2537, 2010.
107. RAJKUMAR, D.; SONG, B. J. & KIM, J. G. "Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds". *Dyes Pigments*, **72**: 1, 2007.
108. ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCÍA-GARCIA, V. & MONTIEL, V. "On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater". *Chemosphere*, **66**: 2035, 2007.
109. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem Educ.*, **83**: 1204, 2006.
110. FENG, J. & JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: titanium substrates for pure and doped lead dioxide films". *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 3328, 1991.

111. MEDEL, A.; BUSTOS, E.; APÁTIGA, L. M. & MEAS, Y. "Surface activation of C-sp³ in boron-doped diamond electrode". *Electrocatalysis*, **4**: 189, 2013.
112. CHEN, X. & CHEN, G. "Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects". *Sep. Purif. Technol.*, **48**: 45, 2006.
113. WEBER, J. "Ionization of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, fluridone, metribuzin, and prometryn". *Weed Sci.*, **28**: 467, 1980.
114. POLCARO, A.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; POMPEI, R. & LACONI, S. "Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes". *Electrochim. Acta*, **52**: 2595, 2007.
115. SOUZA, F. L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; DE JESUS MOTHEO, A. & ANDRES RODRIGO, M. "Using a new photo-reactor to promote conductive-diamond electrochemical oxidation of dimethyl phthalate". *J. Chem. Technol. Biot.*, **89**: 1251, 2014.
116. CARLES JARA, C.; FINO, D.; SPECCHIA, V.; SARACCO, G. & SPINELLI, P. "Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters". *Appl. Catal. B-Environ.*, **70**: 479, 2007.
117. AQUINO, J. M.; RODRIGO, M. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C. & CAÑIZARES, P. "Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes". *Chem. Eng. J.*, **184**: 221, 2012.
118. CABEZA, A.; URTIAGA, A. M. & ORTIZ, I. "Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 1439, 2007.
119. BAKER, J. R.; MILKE, M. W. & MIHELIC, J. R. "Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals". *Water Res.*, **33**: 327, 1999.
120. ANGLADA, A.; URTIAGA, A. & ORTIZ, I. "Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes". *Environ. Sci. Technol.*, **43**: 2035, 2009.
121. ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; MANTZAVINOS, D. & DIAMADOPOULOS, E. "Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products". *Water Res.*, **45**: 828, 2011.

122. CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A. & SÁEZ, C. "The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters". *J. Hazard. Mater.*, **163**: 158, 2009.
123. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the Disperse Orange 29 dye on a β -PbO₂ anode assessed by the response surface methodology". *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**: 954, 2013.
124. AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode". *J. Hazard. Mater.*, **192**: 1275, 2011.
125. SCIALDONE, O.; RANDAZZO, S.; GALIA, A. & SILVESTRI, G. "Electrochemical oxidation of organics in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl". *Water Res.*, **43**: 2260, 2009.

Apêndice

A – Curvas Analíticas

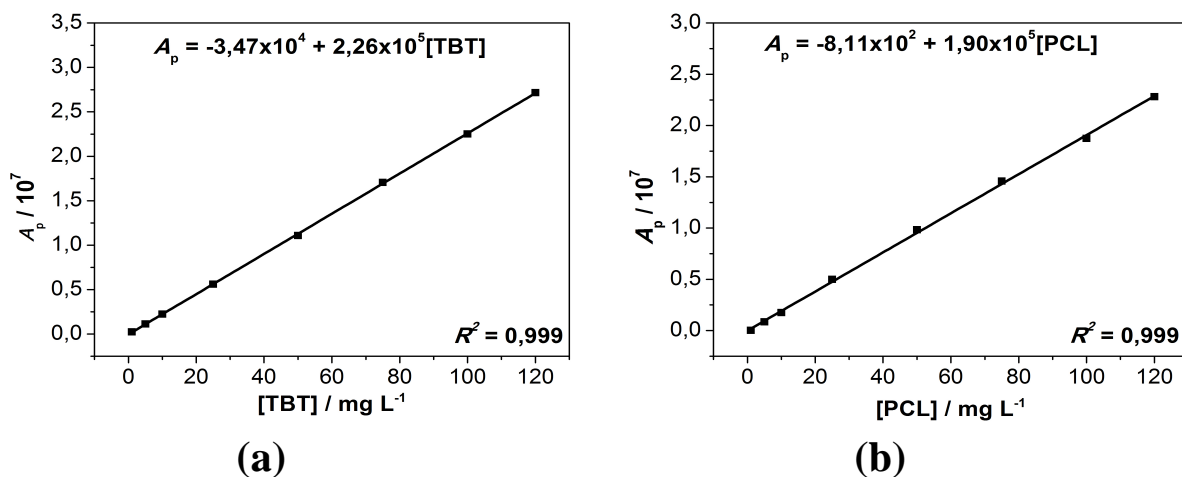


FIGURA A.1: Curvas analíticas utilizadas para o cálculo da concentração de (a) TBT e (b) PCL por medidas de CLAE.

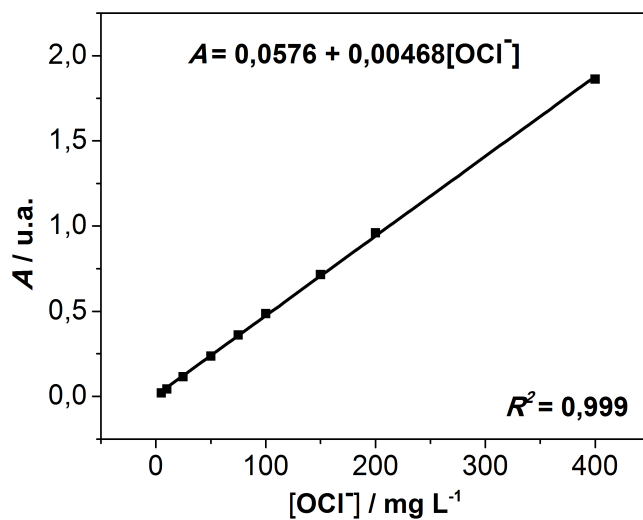


FIGURA A.2: Curva analítica utilizada para a determinação da concentração de cloro ativo eletrogerado.

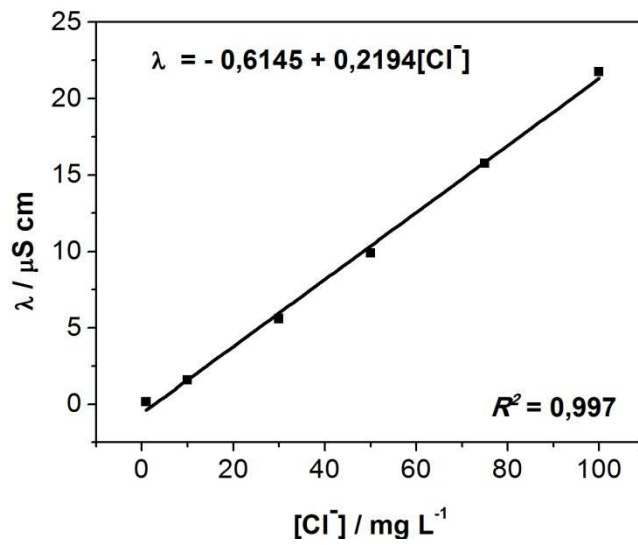


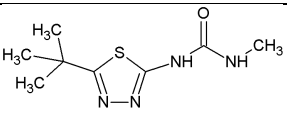
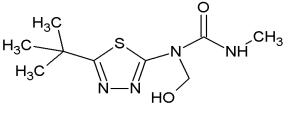
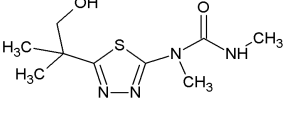
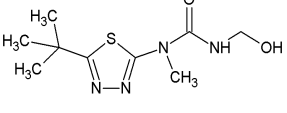
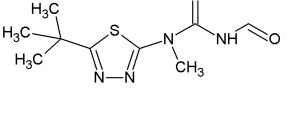
FIGURA A.3: Curva analítica utilizada para a determinação da concentração de íons Cl^- por cromatografia de íons.

B – Detecção de intermediários

B.1 – Intermediários encontrados

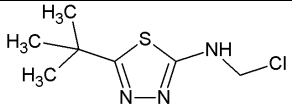
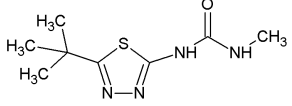
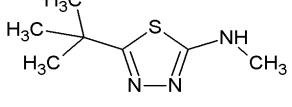
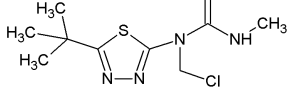
B.1.1 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de DDB na ausência de íons Cl⁻ na solução

TABELA B.1: Intermediários reacionais encontrados para a eletrólise de TBT utilizando eletrodo de DDB na ausência de íons Cl⁻ na solução, com respectivos tempo de retenção (min), íon molecular ([M-H]⁺ m/z), principais fragmentos encontrados ([M-H]⁺ m/z) e estrutura proposta. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Composto	Tempo de retenção	Íon molecular	Principais íons fragmentados	Estrutura proposta
215 (a)	4,41	215	102, 116, 158, 184	
245 (a)	2,45	245	214; 188; 156; 101	
245 (b)	2,94	245	188; 156; 146; 132	
245 (c)	3,40	245	116, 172, 215	
243	7,97	243	172; 116; 215	

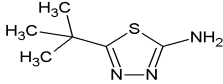
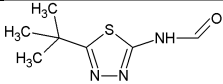
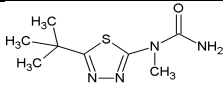
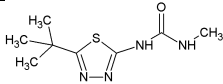
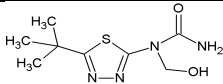
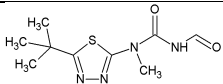
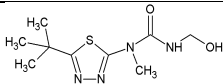
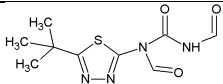
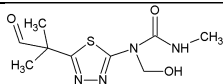
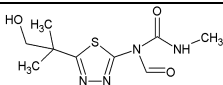
B.1.2 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução

TABELA B.2: Intermediários reacionais encontrados para a eletrólise de TBT utilizando eletrodo de DDB na presença de íons Cl^- na solução, com respectivos tempo de retenção (min), íon molecular ($[\text{M}-\text{H}]^+$ m/z), principais fragmentos encontrados ($[\text{M}-\text{H}]^+$ m/z) e estrutura proposta. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Composto	Tempo de retenção	Íon molecular	Principais íons fragmentados	Estrutura proposta
206	4,39	206	157; 142; 170	
215 (a)	4,38	215	102, 116, 158, 184	
172	2,81	172	116; 89	
263	8,36	263	206; 157; 142	

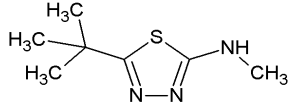
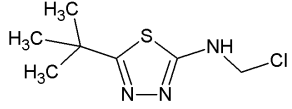
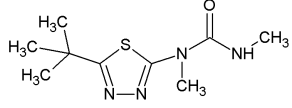
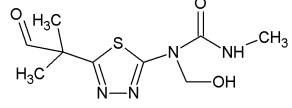
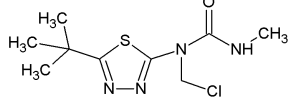
B.1.3 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de β -PbO₂ na ausência de íons Cl⁻ na solução

TABELA B.3: Intermediários reacionais encontrados para a eletrólise de TBT utilizando eletrodo de β -PbO₂ na ausência de íons Cl⁻ na solução, com respectivos tempo de retenção (min), íon molecular ([M-H]⁺m/z), principais fragmentos encontrados ([M-H]⁺m/z) e estrutura proposta. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; [TBT]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,1 mol L⁻¹, sem controle de pH; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Composto	Tempo de retenção	Íon molecular	Principais íons fragmentados	Estrutura proposta
158	2,33	158	116; 102	
186	4,91	186	102, 158	
215 (b)	3,88	215	172; 158; 116	
215 (a)	4,39	215	102, 116, 158, 184	
231	1,88	231	156, 174	
243	8,01	243	172; 116; 215	
245 (c)	3,42	245	215; 172; 116	
257	2,41	257	168	
259 (a)	2,42	259	202; 156	
259 (b)	6,62	259	227	

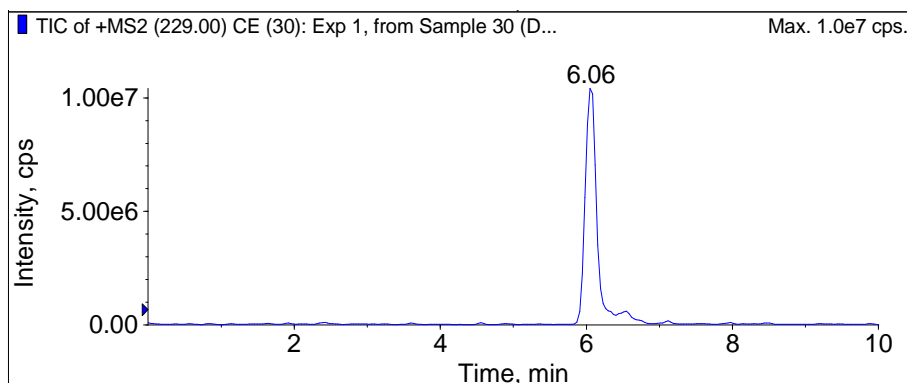
B.1.4 – Degradação eletroquímica do TBT usando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na presença de íons Cl^- na solução

TABELA 5.4: Intermediários reacionais encontrados para a eletrólise de TBT utilizando eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ na presença de íons Cl^- na solução, com respectivos tempo de retenção (min), íon molecular ($[\text{M}-\text{H}]^+ m/z$), principais fragmentos encontrados ($[\text{M}-\text{H}]^+ m/z$) e estrutura proposta. Condições de eletrólise: $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $q_V = 6,5 \text{ L min}^{-1}$; $[\text{TBT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sem controle de pH; $[\text{NaCl}] = 25 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0,5 \text{ L}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

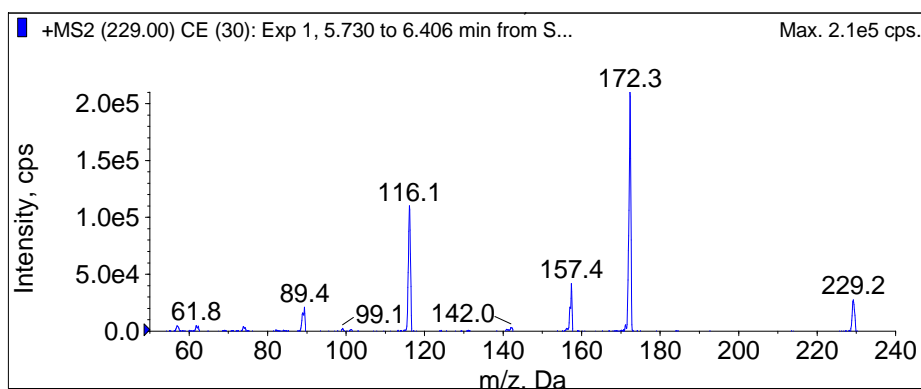
Composto	Tempo de retenção	Íon molecular	Principais íons fragmentados	Estrutura proposta
172	2,80	172	116; 89	
206	4,37	206	157; 142; 170	
215 (a)	4,43	215	158	
259 (a)	2,45	259	202; 156	
263	8,36	263	206; 157; 142	

B.2 – Propostas de mecanismos de fragmentação

A figura abaixo mostra o cromatograma de íon extraído da solução inicial contendo a molécula de TBT ($[\text{M}-\text{H}]^+ m/z$ 229), bem como seus fragmentos detectados por MS/MS.



(a)

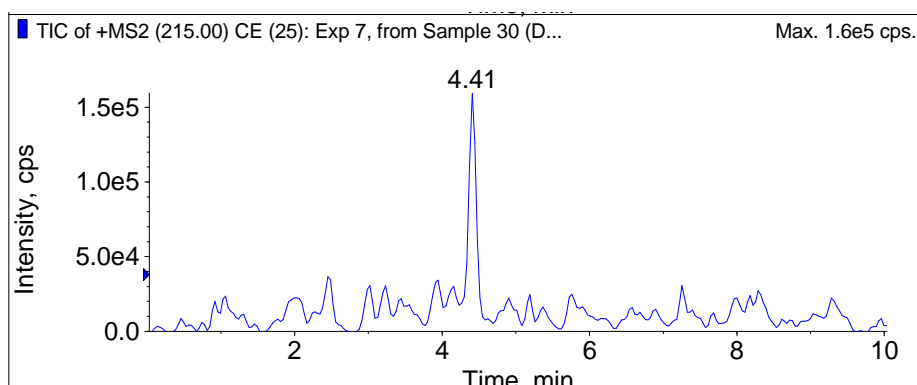


(b)

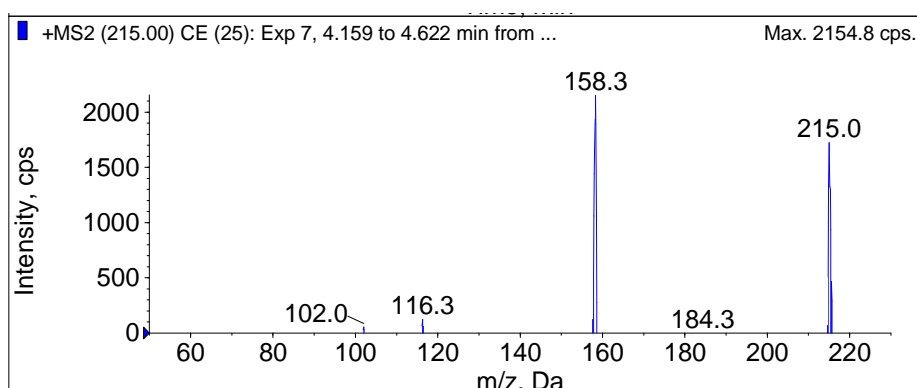
FIGURA B.4: (a) Cromatograma de íon extraído para a solução inicial de TBT e correspondente (b) espectro de íons fragmentos.

A seguir, para as diferentes eletrólises realizadas, são apresentados os cromatogramas de íon extraído e respectivos espectros de fragmentação (MS/MS) para cada um dos intermediários encontrados, bem como as correspondentes propostas de fragmentação.

Íon $[M-H]^+$ m/z 215 (a)



(a)



(b)

FIGURA B.5: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 215 (a).

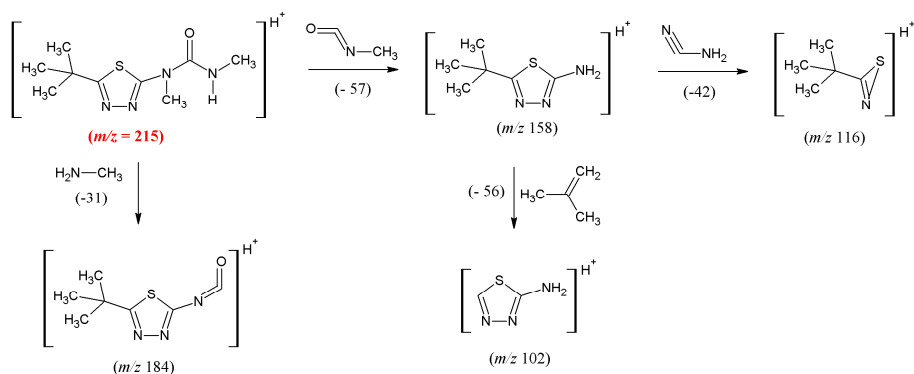
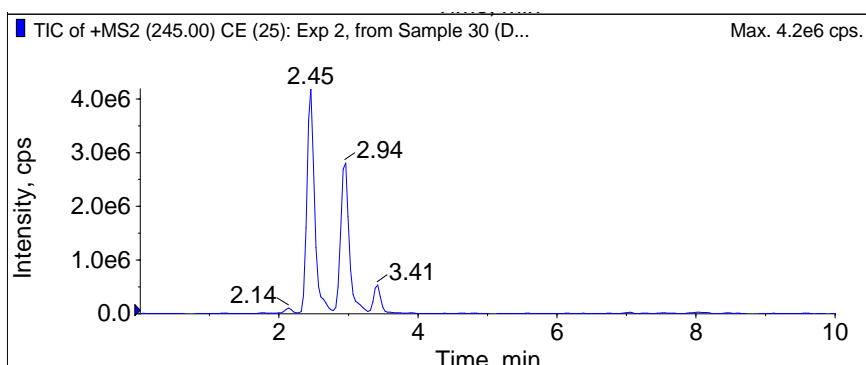
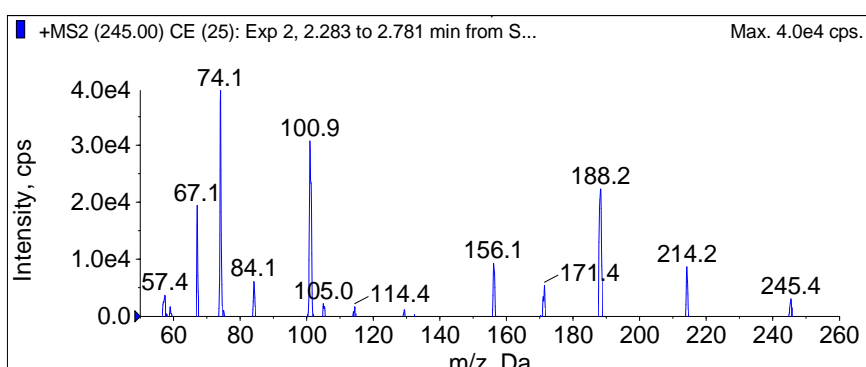


FIGURA B.6: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 215 (a).

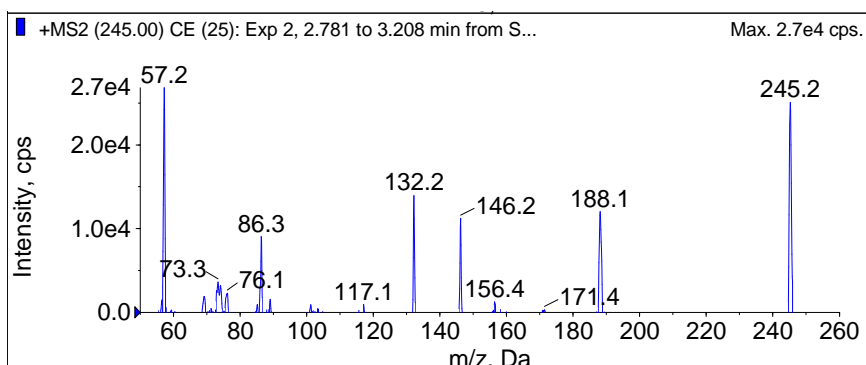
Íons $[M-H]^+$ m/z 245 (a, b, c)



(a)

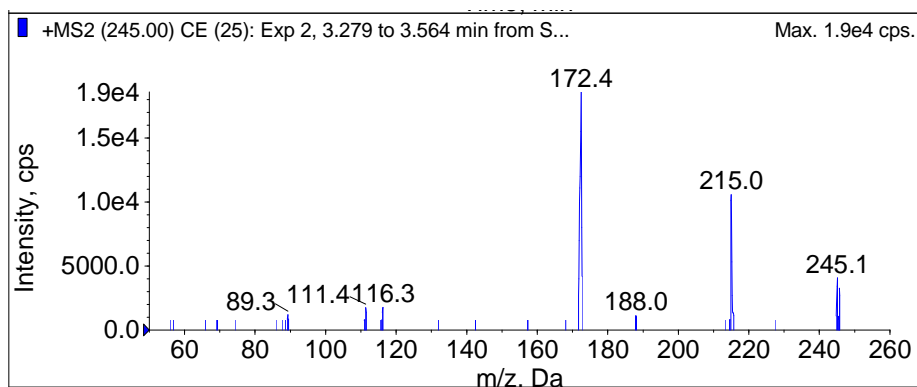


(b)



(c)

FIGURA B.7: (a) Cromatograma de íon extraído para os íons $[M-H]^+$ m/z 245 (a), (b) e (c), e espectros de fragmentação (MS/MS) para o íon (b) $[M-H]^+$ m/z 245 (a) ($t_r = 2,45$ min), (c) $[M-H]^+$ m/z 245 (b) ($t_r = 2,94$ min). Eletrólise com eletrodo de DDB, na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.1); alíquota coletada após $t_{eletr} = 1$ h.



(d)

FIGURA B.7 – Continuação: (d) $[M-H]^+$ m/z 245 (c) ($t_r = 3,40$ min). Eletrólise com eletrodo de DDB, na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.1); alíquota coletada após $t_{eletr} = 1$ h.

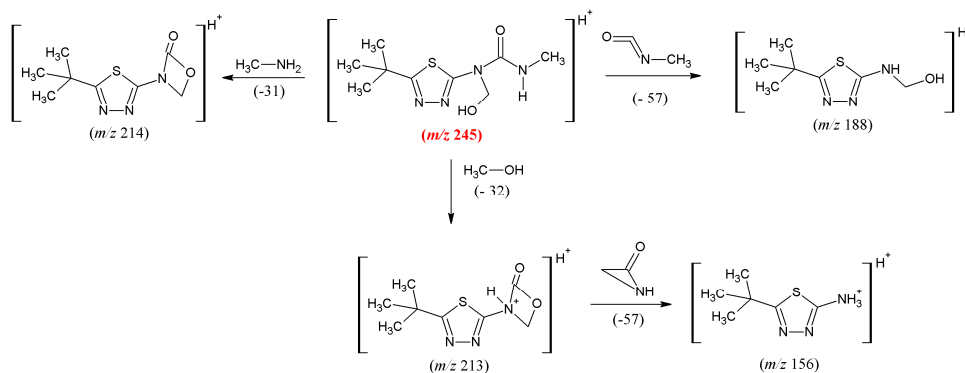


FIGURA B.8: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 245 (a).

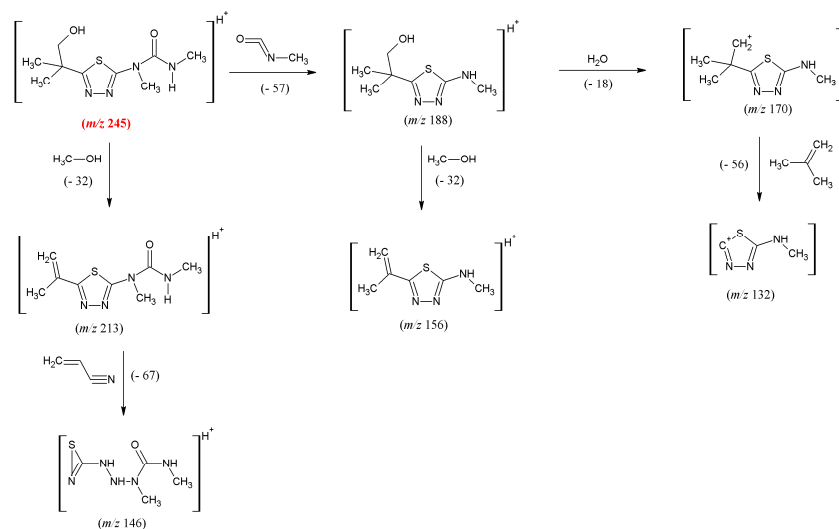


FIGURA B.9: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 245 (b).

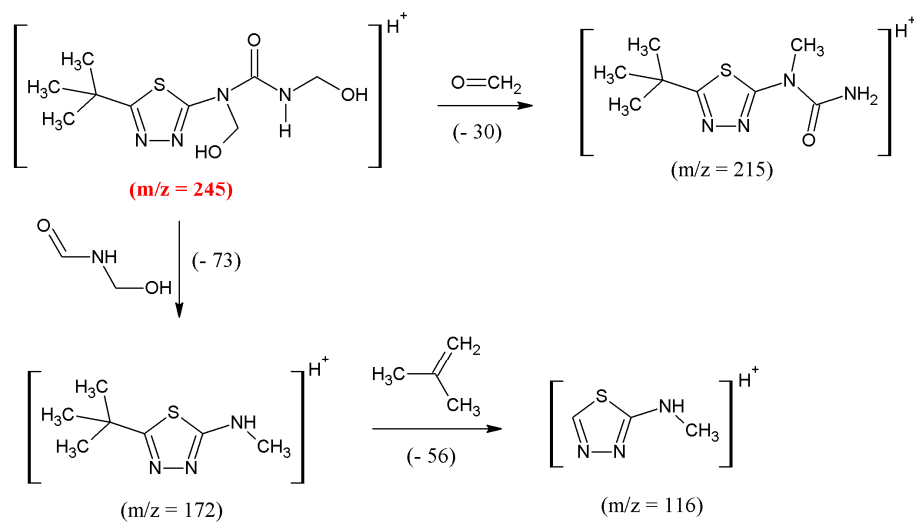
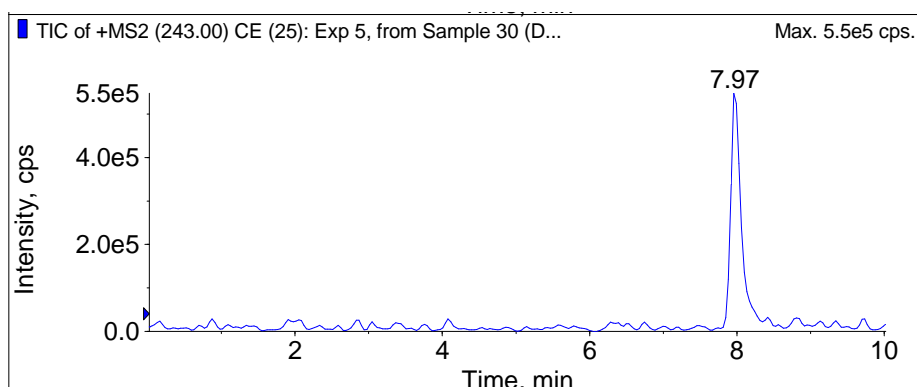
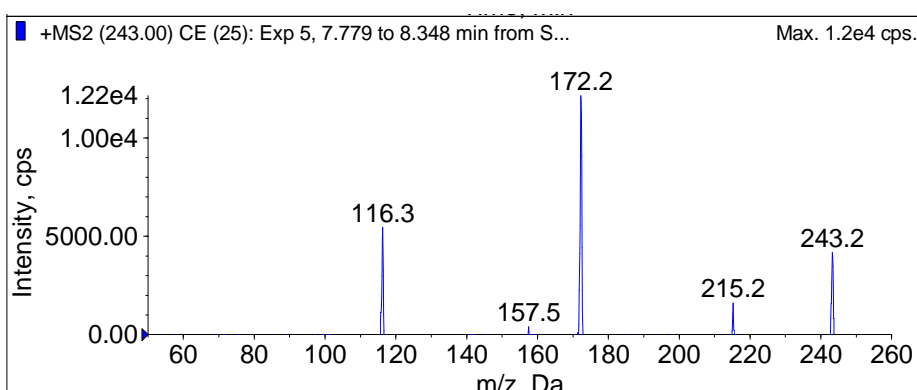


FIGURA B.10: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 245 (c).

Íon $[M-H]^+$ m/z 243



(a)



(b)

FIGURA B.11: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para o íon $[M-H]^+$ m/z 243. Eletrólise com eletrodo de DDB, na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.1); alíquota coletada após $t_{eletr} = 30$ min.

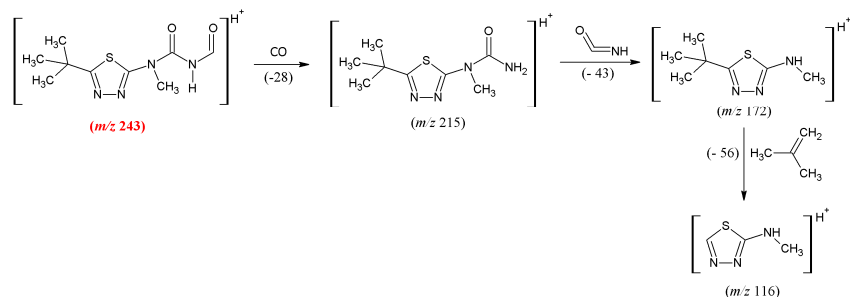
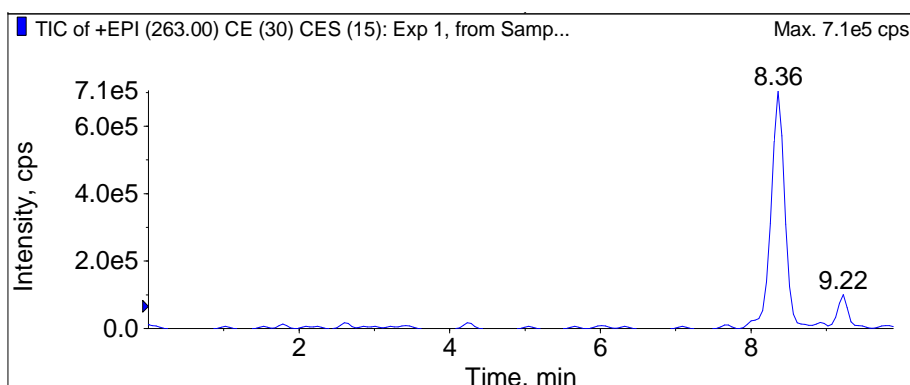
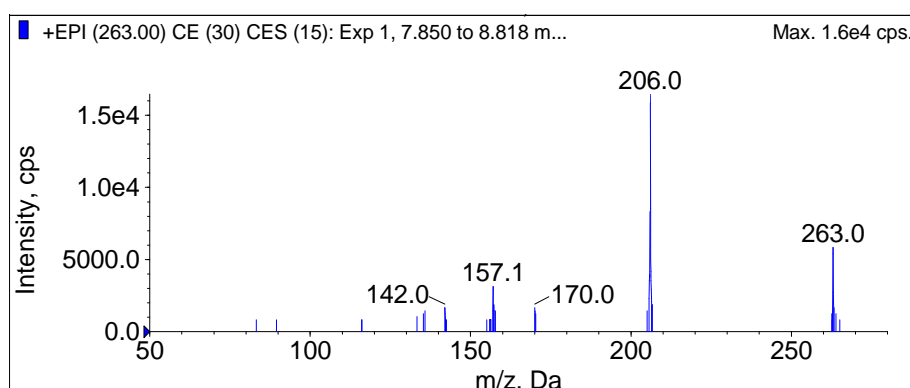


FIGURA B.12: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 243.

Íon $[M-H]^+$ m/z 263



(a)



(b)

FIGURA B.15: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 263. Eletrólise com eletrodo de DDB, na presença de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.2); alíquota coletada após $t_{\text{eletr}} = 1$ h.

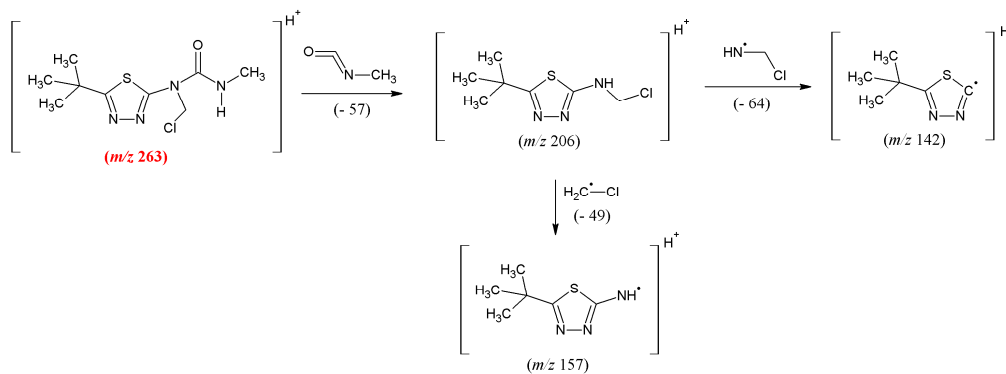
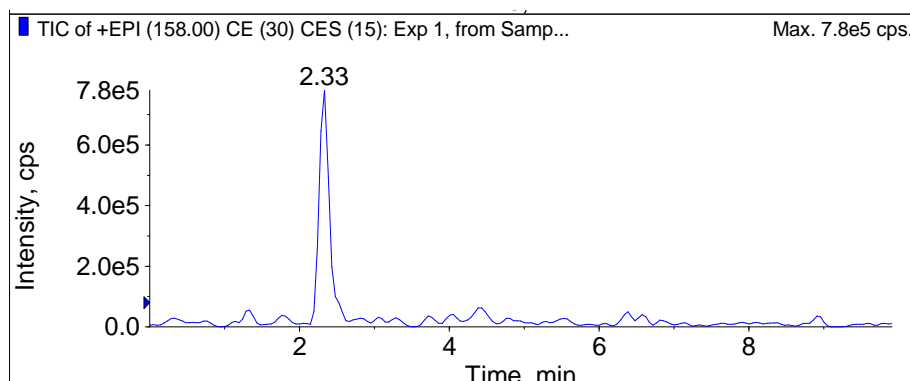
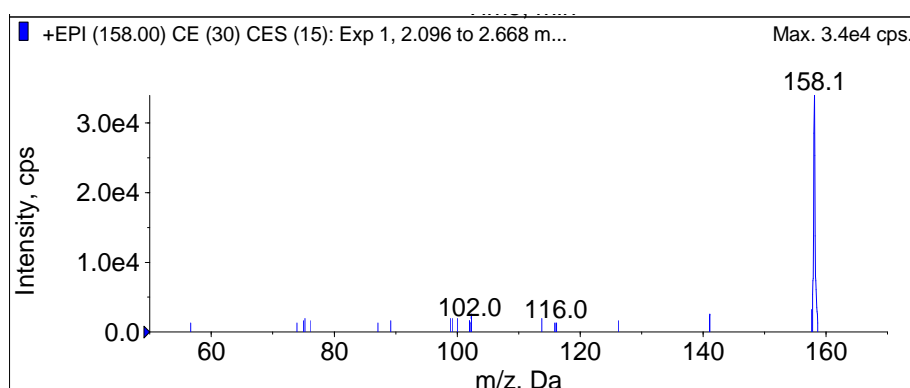


FIGURA B.16: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 263.

Íon $[M-H]^+$ m/z 158



(a)



(b)

FIGURA B.17: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 263. Eletrólise com eletrodo de β - PbO_2 , na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.3); alíquota coletada após $t_{\text{elétr}} = 95$ min.

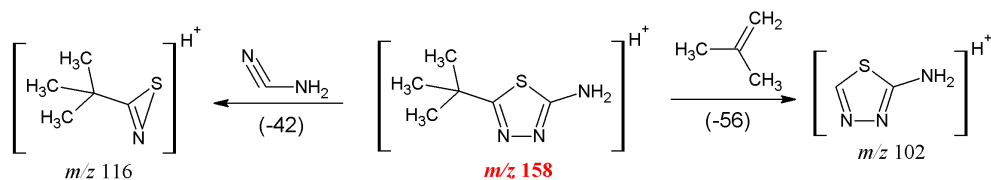
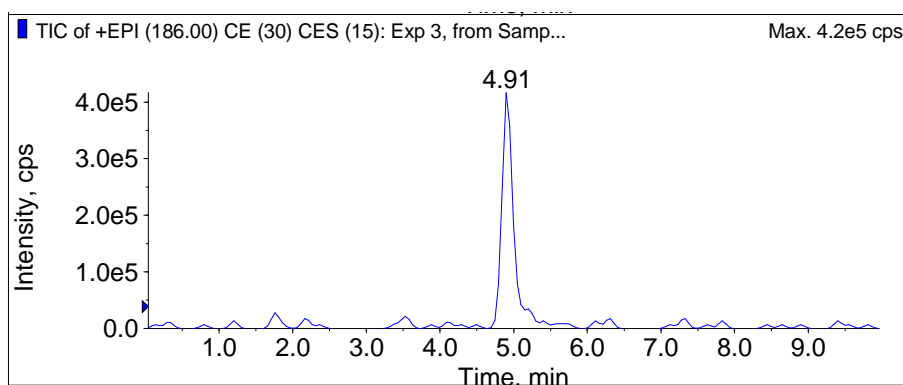
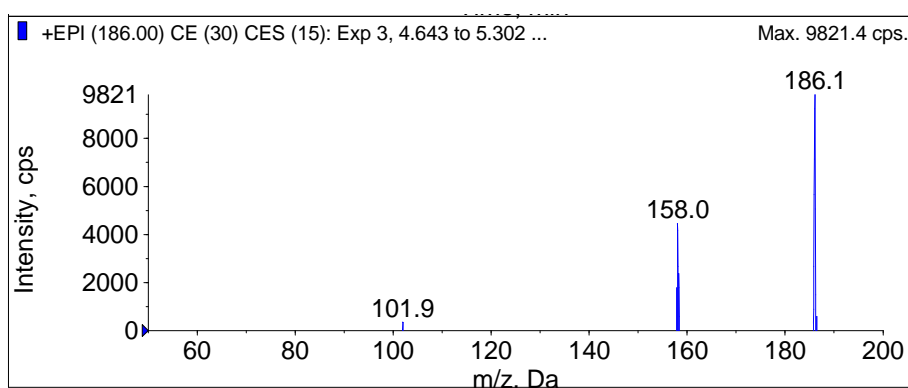


FIGURA B.18: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 158.

Íon $[M-H]^+$ m/z 186



(a)



(b)

FIGURA B.19: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 186. Eletrólise com eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.3); alíquota coletada após $t_{\text{eletr}} = 95$ min.

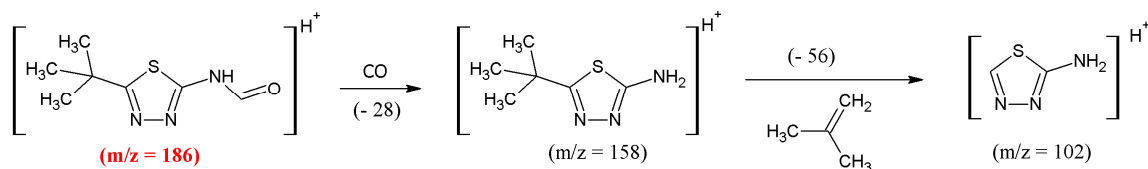
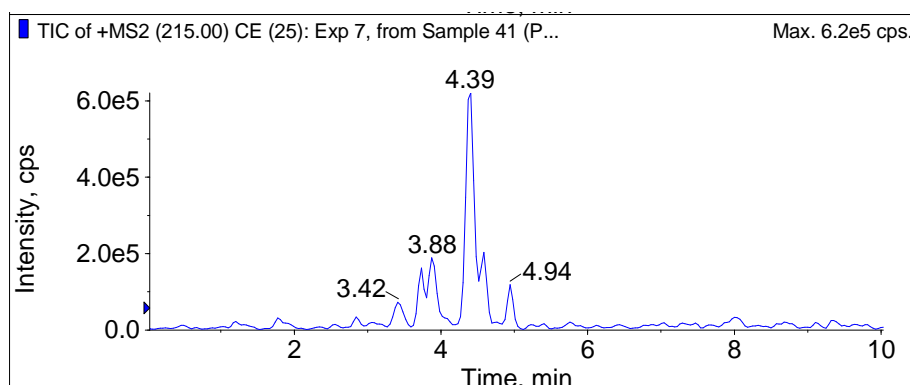
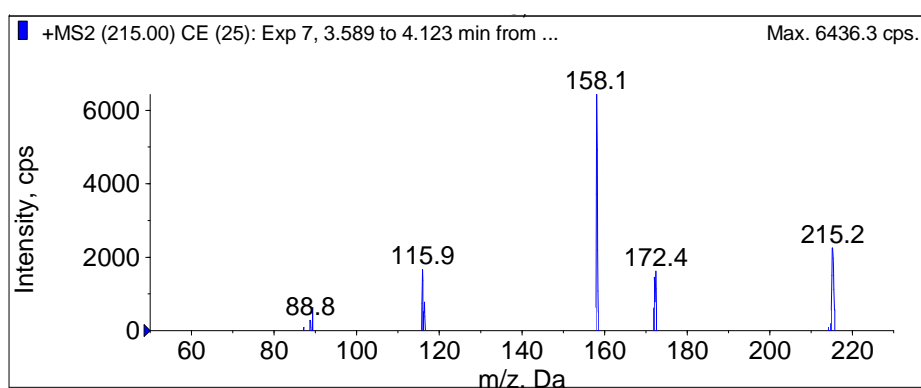


FIGURA B.20: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 186.

Íon $[M-H]^+$ m/z 215 (b)



(a)



(b)

FIGURA B.21: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 215 (b) ($t_r = 3,88$ min). Eletrólise com eletrodo de β - PbO_2 , na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.3); alíquota coletada após $t_{eletr} = 45$ min.

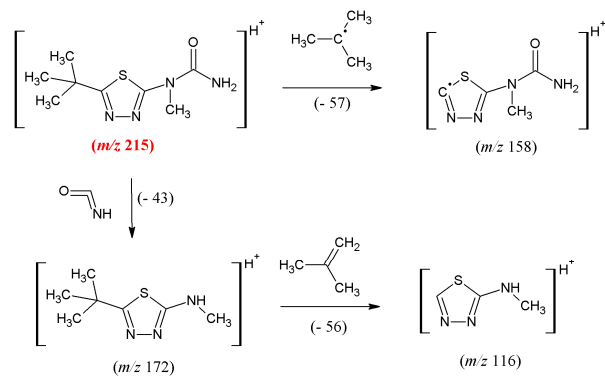
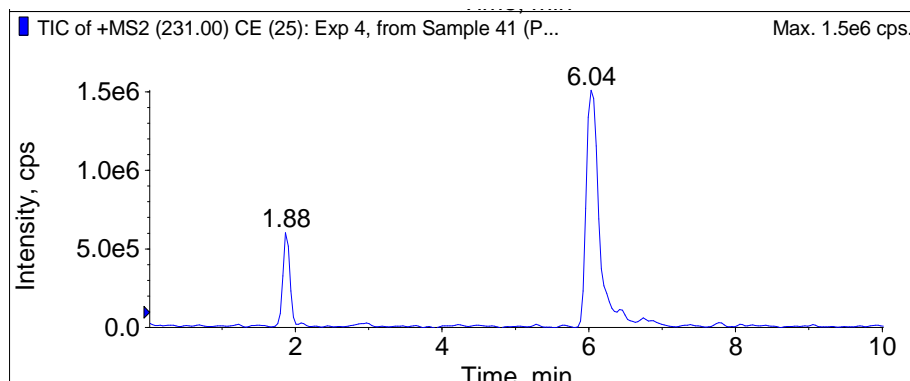
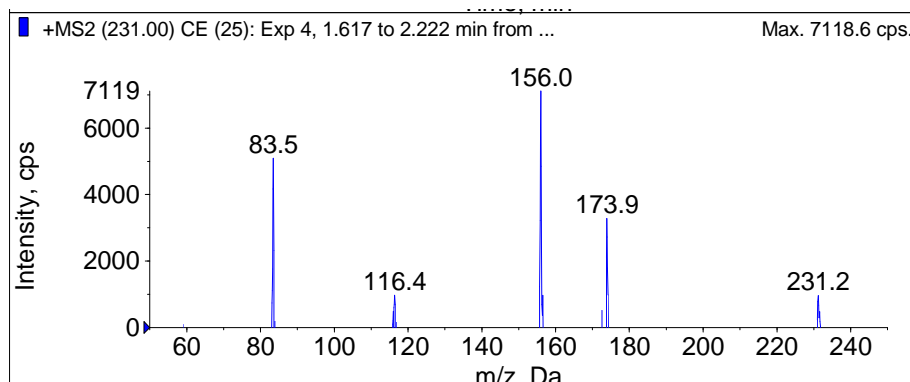


FIGURA B.22: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 215 (b).

Íon $[M-H]^+$ m/z 231



(a)



(b)

FIGURA B.23: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 231. Eletrólise com eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.3); alíquota coletada após $t_{\text{eletr}} = 45$ min.

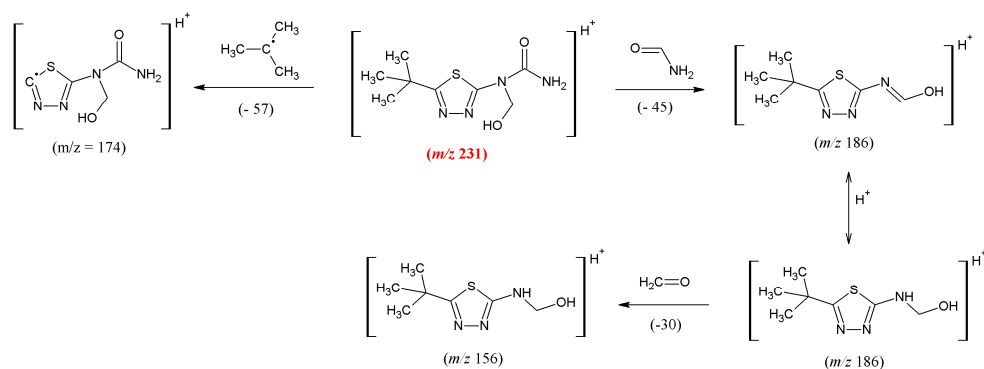
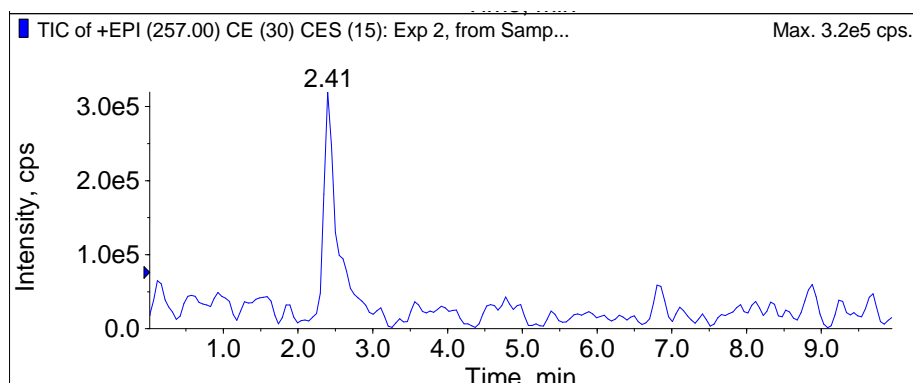
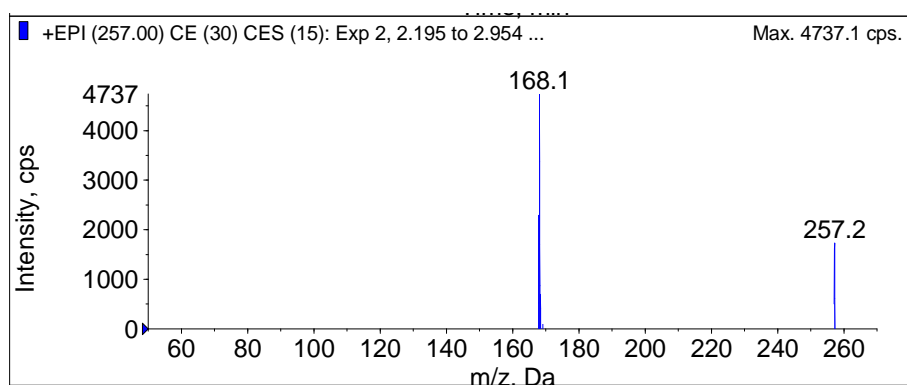


FIGURA B.24: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 231.

Íon $[M-H]^+$ m/z 257



(a)



(b)

FIGURA B.25: (a) Cromatograma de íon extraído e (b) espectro de íons fragmentos para $[M-H]^+$ m/z 257. Eletrólise com eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.3); alíquota coletada após $t_{\text{eletr}} = 95$ min.

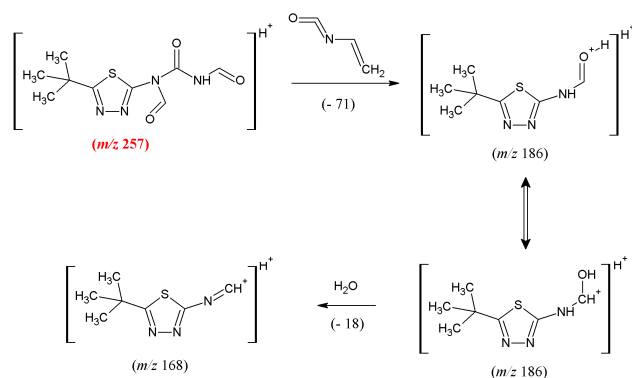
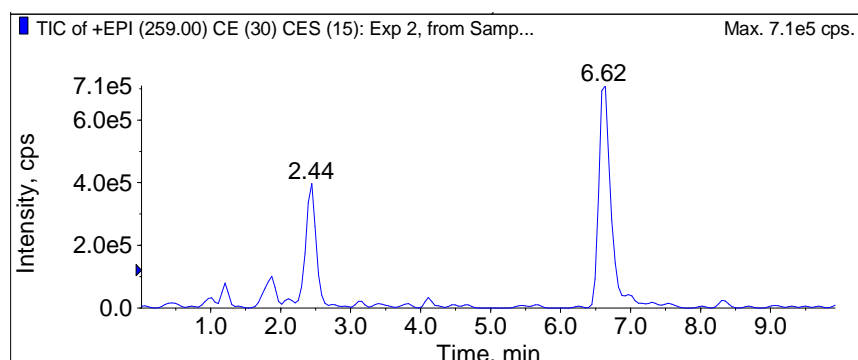
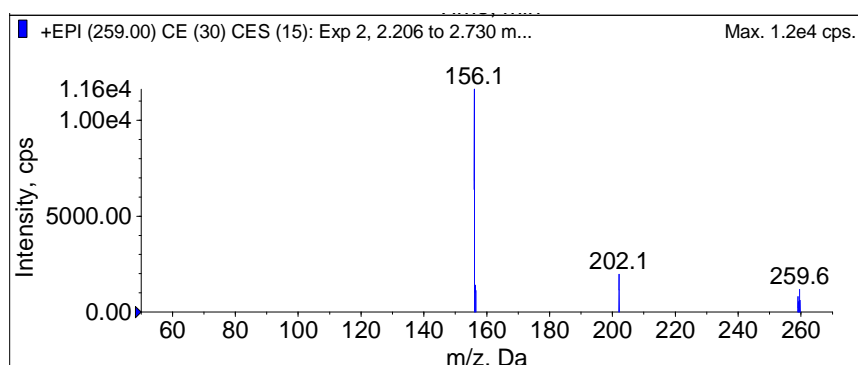


FIGURA B.26: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 257.

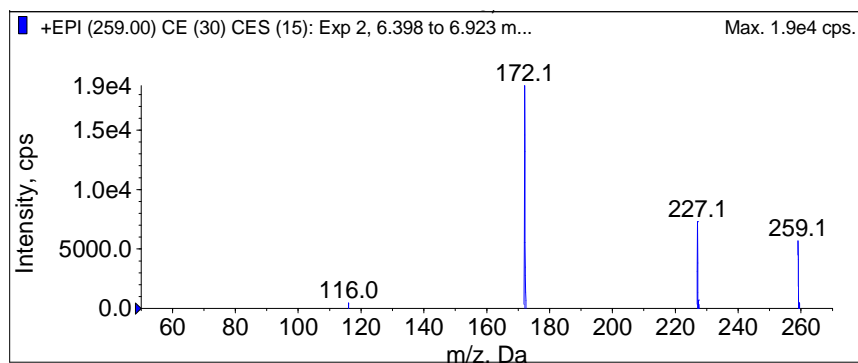
Íons $[M-H]^+$ m/z 259 (a e b)



(a)



(b)



(c)

FIGURA B.27: (a) Cromatograma de íon extraído para os íons $[M-H]^+$ m/z 259 (a) e (b), e espectros de íons fragmento para (b) $[M-H]^+$ m/z 259 (a) ($t_r = 2,44$ min) e (c) $[M-H]^+$ m/z 259 (b) ($t_r = 6,62$ min). Eletrólise com eletrodo de β - PbO_2 , na ausência de íons Cl^- na solução (condições indicadas na legenda da TABELA 5.3); alíquota coletada após $t_{elctr} = 95$ min.

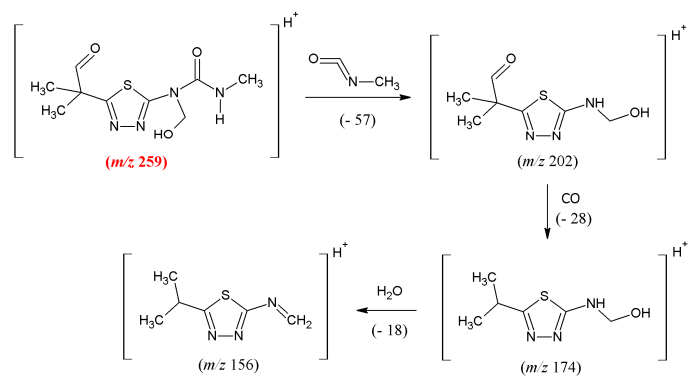


FIGURA B.28: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 259 (a).

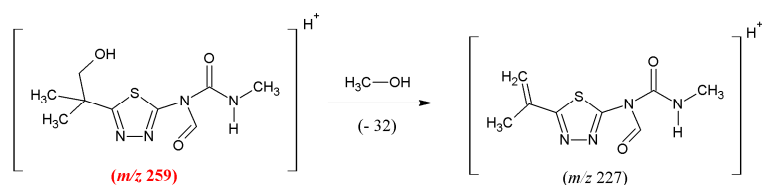


FIGURA B.29: Proposta de fragmentação do íon $[M-H]^+$ m/z 259 (b).

